

高压 PECVD 技术沉积硅基薄膜过程中 硅烷状态的研究^{*}

侯国付^{1) 2) 3)} 薛俊明^{1) 2) 3)} 孙 建^{1) 2) 3)} 郭群超^{1) 2) 3)} 张德坤^{1) 2) 3)} 任慧志^{1) 2) 3)}
赵 颖^{1) 2) 3)} 耿新华^{1) 2) 3)} 李乙钢⁴⁾

1) 南开大学光电子所, 天津 300071)

2) 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

3) 光电信息科学与技术教育部重点实验室(南开大学, 天津大学), 天津 300071)

4) 南开大学物理学院, 天津 300071)

(2006 年 1 月 23 日收到, 2006 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用高压射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)方法在不同功率下制备了一系列硅薄膜材料, 研究了材料晶化率和生长速度随功率变化的规律, 进而研究 PECVD 方法沉积硅薄膜过程中的硅烷反应状态, 并提出可以根据硅烷耗尽程度的不同将硅烷反应状态分为未耗尽、耗尽和过耗尽三种. 然后, 对不同硅烷反应状态下的材料结构、光电性能以及相应的电池进行了研究, 并指出适合于太阳电池本征层的高质量微晶硅材料应该沉积在硅烷耗尽状态.

关键词: 耗尽状态, 微晶硅, 光发射谱

PACC: 8115H, 8630J, 6855

1. 引 言

最近的研究结果表明, 微晶硅电池是继非晶硅电池之后最有竞争力的下一代薄膜光伏电池^[1-9]. 由于微晶硅是一种间接带隙的半导体材料, 所以其可见光波段的吸收系数相对于非晶硅较小, 这就需要增大电池本征层的厚度来吸收更多的太阳辐射. 为了缩短电池的制备周期, 从而提高产量和降低成本, 高速沉积高质量的本征微晶硅材料成为一个具有挑战性的热点课题^[3-6].

在各种可以高速沉积微晶硅的技术中, 由于等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)方法在工业领域广泛的应用, 基于该方法实现硅基薄膜高速沉积是最有潜力的途径, 也是目前研究最多的方法之一^[1-9]. 这种方法通常通过提高辉光功率来提高生长速率, 但是随之带来的粒子轰击问题将大大降低材料的质量^[1, 2]. 为了能够通过 RF-PECVD 方法高速制备优质微晶硅, Guo 提出高压耗尽 RF-PECVD 技

术^[3], 生长速率明显提高, 虽然基于此种技术得到了高质量的微晶硅材料和高效率的微晶硅电池^[4], 但是他们并没有对这种技术沉积硅薄膜的过程进行详细研究, 而之后的许多报道也多数是电池的性能和大面积组件等方面的结果^[5-8].

本文采用高压 RF-PECVD 方法在不同功率下制备了一系列不同功率的硅薄膜材料, 重点对该方法沉积硅薄膜过程中的硅烷反应状态进行了研究, 分析了不同硅烷反应状态下的材料结构和光电性能, 为高压 RF-PECVD 方法高速制备优质微晶硅具有重要的指导意义.

2. 实 验

本文中所有的样品均在线列式七室连续 RF-PECVD 系统中制备. 实验中固定样品的硅烷浓度、衬底温度和压力, 辉光功率从 36 W 增大到 86 W, 得到一系列的样品.

样品的光电导在光强 100 mW/cm² 室温条件下

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2006CB202602, 2006CB202603), 南开大学博士启动基金(批准号: J02033)和国家教育部光电信息技术科学重点实验室(批准号: 2005-18)资助的课题.

[†] E-mail: gfhou@nankai.edu.cn

测得,暗电导激活能在真空状态下测量,温度范围 20—200℃.样品 Raman 谱的测试采用英国 Renishaw 公司的 MKI2000 型显微 Raman 光谱仪,激发波长 633 nm,测得的 Raman 谱通过三峰高斯拟合,晶化率

(X_c)的计算公式为 $X_c = \frac{I_{520} + I_{500}}{I_{520} + I_{500} + I_{480}}$.样品的 X 射

线衍射谱的测试光源为 Cu 的 $K\alpha$ 线(0.154 nm),晶粒尺寸由(220)衍射峰通过 Scherrer 公式计算得到.

3. 结果与讨论

3.1. 辉光功率对硅烷反应状态的影响

实验中功率从 36 W 增大到 86 W,生长速率和晶化率随功率的变化如图 1.根据材料的晶化率和生长速率随功率的变化趋势的不同,图 1 可分为三个明显变化的区域(见图 1):在 1 区,随功率从 36 W 增大至 56 W,生长速率快速增大,而晶化率增长缓慢且基本上小于 40%;在 2 区,随着功率由 56 W 增大到 71 W,生长速率变化不明显,而晶化率随功率的增大迅速增大;在 3 区,功率由 71 W 增大到 86 W,生长速率开始降低,而晶化率增长缓慢,在 76 W 达到最大后略微减小.

等离子体中反应前驱物 SiH_n 的多少决定了材料的生长速率,原子氢在微晶硅的形成过程中扮演着异常重要的角色,而减小粒子轰击对于提高晶化率、增大晶粒尺寸以及提高电学性能都是非常重要的^[1].在高压 RF-PECVD 沉积硅薄膜过程中,功率的变化使得硅烷处于不同的耗尽深度,在各个状态时的反应前驱物、原子氢浓度和粒子轰击作用等微观状态都会有相应的变化,最终导致材料宏观性质(晶化率和生长速率)的变化.根据晶化率和生长速率随功率的变化趋势的不同,我们将图 1 所示的 1 区、2 区和 3 区分别称为未耗尽区、耗尽区和过耗尽区.

1)在未耗尽区,功率的增大可以使更多的反应气体分解,生长速率增长较快,但是等离子体中硅烷没有耗尽,原子氢浓度相对于 SiH_n 基团并不占优势,所以晶化率有所增大但比较缓慢.

2)在耗尽区,硅烷的分解相对比较充分,功率的增大对硅烷分解的贡献很小,生长速率基本不变,但是由于硅烷分子很少,导致消耗原子氢的反应大大减弱^[3],再加上功率的增大能够分解更多的氢气,所以原子氢的浓度显著增大,最终晶化率迅速增大.

3)在过耗尽区,功率的增大使硅烷耗尽深度进一步增大,高功率分解氢气生成的过量原子氢的存在,使得对已经形成的薄膜刻蚀作用大大增强^[3],生长速率开始下降.同时,高功率带来的粒子轰击作用显著增强^[1],虽然气相反应的耗尽深度有利于微晶硅的形成,但粒子轰击作用对生长表面的破坏开始显现,气相反应与粒子轰击的相互平衡使得晶化率不再增加.可以预见,在更高功率下,晶化状况会有降低的趋势.虽然在耗尽区和过耗尽区可以得到相同的晶化率,但是过耗尽区时高能量粒子对薄膜表面的轰击作用,将使材料的缺陷态密度增加和质量降低,后面光暗电导率和激活能的测试将进一步证明这一点.

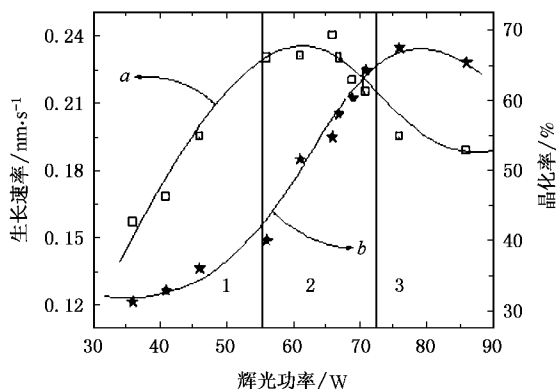


图 1 生长速率(曲线 a)和晶化率(曲线 b)随辉光功率的变化

3.2. 不同硅烷反应状态对材料结晶尺寸和取向的影响

X 射线衍射(XRD)是分析研究微晶硅材料结构的重要手段,它不仅能够表征晶化状况,而且能够表明晶化的取向,而结晶取向对微晶硅电池性能特别是电流密度有明显的影响^[9].与上述功率系列对应材料的 XRD 结果如图 2.

虽然图 2 中各衍射峰强度较弱,但还是能够明显看出样品存在(111)(220)和(311)三个衍射峰位置.三个峰强度都表现出相似的变化规律,即各峰强度先是随功率的增大逐渐加强,在高功率时又减弱.为了进一步表明各峰之间的相对变化,图 3(a)给出了(220)与(111)峰强度的比值(I_{220}/I_{111})和(311)峰强度与(111)峰强度的比值(I_{311}/I_{111})随功率的变化.可以看出, I_{220}/I_{111} 随功率的变化比较明显.上述结果表明:在合适的功率下材料的(220)取向显著增强.通过 Debye-Scherrer 公式可以计算(220)方向的

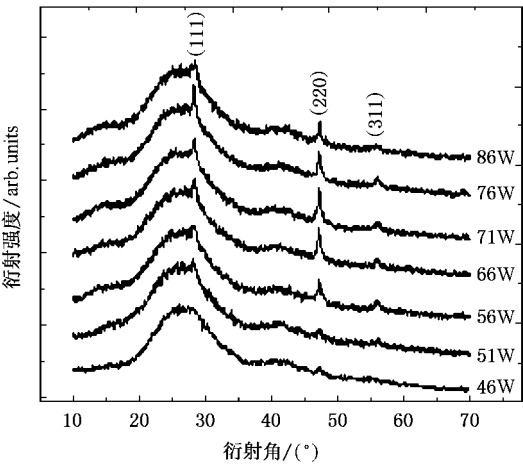


图2 不同功率时硅薄膜的 XRD 衍射谱

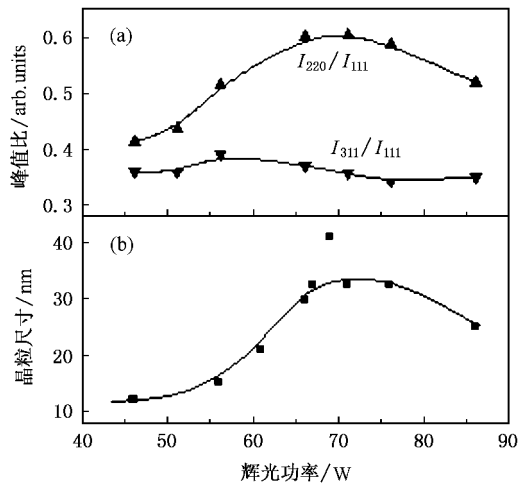


图3 I_{220}/I_{111} 和 I_{311}/I_{111} 比值随功率的变化 (a) 及样品(220)方向的晶粒尺寸随功率的变化 (b)

晶粒尺寸,结果如图 3(b)所示.随功率的增大晶粒尺寸先是增大,在功率大于 66 W 后趋于饱和,并在 86 W 时有所减小,在功率大于 66 W 之后样品的晶粒尺寸都大于 30 nm. Kroll 等人研究认为 (220) 择优取向能够增大材料的表面粗糙度,提高本征层对光的吸收,最终能够提高电池的短路电流密度^[9].因此,从 XRD 的 (220) 取向来说,功率在 66—76 W 之间沉积的材料合适作为电池的本征层.

3.3. 不同硅烷反应状态对材料电学输运特性的影响

图 4 所示为微晶硅光、暗电导以及光敏性随功率的变化.随功率的增大,暗电导由 $\sim 10^{-8}$ S/cm 增大到 $\sim 10^{-6}$ S/cm,上升了大约两个量级,而同时光电导基本上没有变化,保持在 $\sim 10^{-4}$ S/cm,因此材料的光敏性随功率的增大而减小.

由图 1 知道,功率从 36 W 增大到 76 W 时,材料的晶化率增大,功率大于 76 W 后晶化率有所减小.实际上,材料的电学特性是材料内部非晶成分、微晶粒等组分共同作用的结果.

在未耗尽区 (36—56 W),等离子体中存在较多没有被分解的硅烷分子,这些硅烷的存在通过硅烷的消耗反应使原子氢浓度较小,氢对非晶成分的刻蚀和反应前驱物的迁移能力都较弱,材料的晶化程度较低,非晶成分对电学特性的影响占主导地位,暗电导较低而光敏性较大.

在耗尽区 (56—71 W),随着功率的增加,不但硅烷分解加剧,原子氢的浓度也增加,大量原子氢的存在对于形成微晶硅薄膜起着关键作用,结果材料的晶化率和晶粒尺寸随功率的增大而迅速增大,薄膜的导电机制主要由微晶相决定,暗电导增大而光敏性减小.

在过耗尽区 (71—86 W),材料晶化率的变化很小,但是高功率带来的粒子轰击作用显著增强,容易造成对薄膜表面的损伤,从而在材料中形成微空洞和缺陷态,降低材料的电学性能.

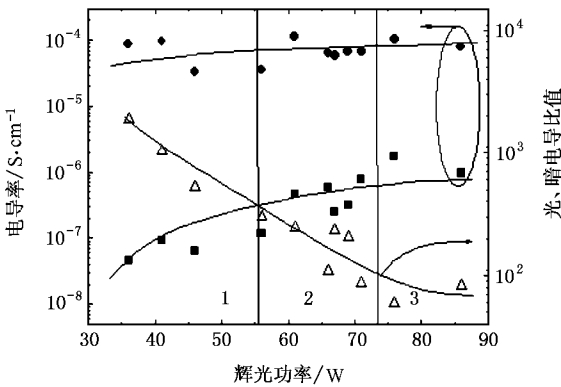


图4 功率对硅薄膜光、暗电导和光敏性的影响

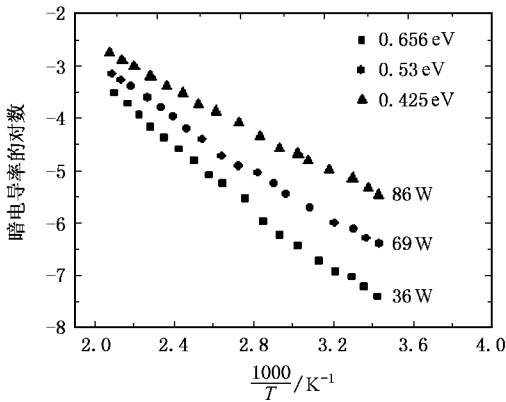


图5 不同功率时硅薄膜暗电导与温度的关系

在图 1 所示的 3 个不同区域各选择一个典型样品测试了其暗电导随温度的变化,如图 5,根据相应曲线计算出的激活能也在图中标出.可以看出,随着功率的增大激活能减小.功率 36 W 时在未耗尽区沉积的材料晶化率为 31.2%,非晶成分较多,相应的激活能达 0.656 eV.功率 86 W 时在过耗尽区沉积的材料晶化率为 65.4%,激活能只有 0.425 eV.激活能偏小的原因一方面是材料的光学带隙随晶化率的增大而减小,相应的激活能也随之减小;另一方面,高功率时粒子轰击作用强,缺陷态密度高,很容易使材料呈现弱 n 型特征,导致激活能的降低.功率为 69 W 时在耗尽区沉积的材料晶化率 60.3%,激活能等于 0.53 eV,表明微晶硅材料良好的本征特性.

3.4. 不同硅烷反应状态对电池性能的影响

在上述的研究中,当固定压力不变时,功率的大

小就决定了硅烷是否处于耗尽状态以及耗尽的深度.本节在 532 Pa 压力下研究不同本征层辉光功率对电池性能的影响,结果如图 6,电池厚度在 0.7—0.8 μm 之间.

由图 6 可以看出,在本实验的功率范围内开路电压 V_{oc} 变化很小,填充因子 F_F 逐渐变大,而短路电流密度 J_{sc} 则是先增大后减小.压力的增大能够显著减小粒子的轰击作用,p/i 界面轰击的减弱使得 F_F 增大.功率在 61 W 到 71 W 之间时本征层生长在耗尽区,晶化率改变不大,但光电性能显著改善, J_{sc} 也随之增大,但是功率为 76 W 时,硅烷处于过耗尽状态,轰击作用开始显现,最显著的就是 J_{sc} 降低较快,反映本征材料的恶化.在本征层辉光功率 71 W 的基础上,经过对窗口层以及电池厚度的初步优化,单结微晶硅电池的效率达到 5%(其中 $V_{oc} =$

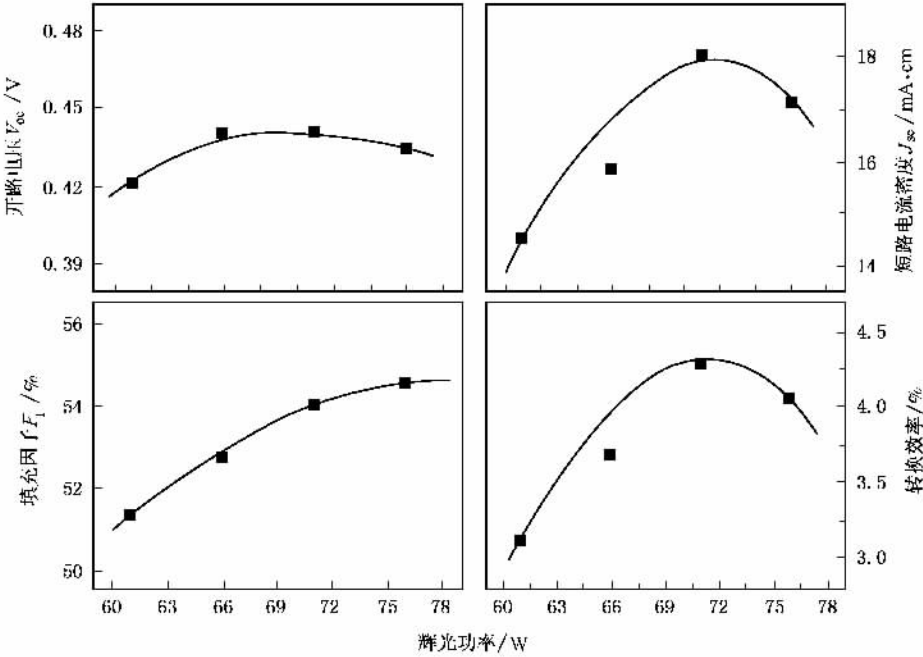


图 6 本征层压力为 532 Pa 时微晶硅电池性能参数随功率的变化

0.45V, $J_{sc} = 19.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $F_F = 0.57$).

综合上述关于材料结构特征和电学性能的研究,以及不同本征层功率系列电池的结果,可以得出,在耗尽区(56—71 W)可以得到高质量的微晶硅材料,相应的参数为:暗电导在 $\sim 10^{-7} \text{ S}/\text{cm}$ 量级,光敏性大于 10^2 量级,激活能大于 0.5 eV,晶化率在 60%左右,晶粒尺寸在 $\sim 30 \text{ nm}$ 左右.

4. 结 论

研究了高压条件下本征微晶硅材料生长速率、结构特征和光电性能随辉光功率的变化规律.结果表明,随着功率的增大,耗尽程度逐渐增强,反之,则耗尽程度逐渐减弱.根据上述研究结果,将等离子体中硅烷状态分为未耗尽状态、耗尽状态和过耗尽状

态 根据对材料结构特征和光电性能的研究 , 以及电 应该沉积在耗尽状态范围内的结论 .
池性能的研究 , 可以得出高质量本征微晶硅材料的

[1] Matsuda A 1983 *J. Non-crystalline Solids* **59&60** 767

[2] Guo L , Lin R 2000 *Thin Solid Films* **376** 249

[3] Guo L , Kondo M , Fukawa M , Saitoh K , Matsuda A 1998 *Jpn . J. Appl . Phys .* **37** L1116

[4] Matsui T , Matsuda A , Kondo M 2004 *Mat . Res . Soc . Symp . Proc .* **808** A8.1

[5] Rech B , Roschek T , Repmann T , Müller J , Schmitz R , Appenzeller W 2003 *Thin Solid Films* **427** 157

[6] Roschek T , Repmann T , Muller J , Rech B , Wagner H 2003 *J. Vac . Sci . Technol . A* **20** 492

[7] Yan B J , Yue G Z , Banerjee Z , Yang J , Guha S 2004 *Mat . Res . Soc . Symp . Proc .* **808** A9.41

[8] Nasuno Y , Kondo M , Matsuda A 2001 *Appl . Phys . Lett .* **78** 2330

[9] Kroll U , Meier J , Torres P , Pohl J , Shah A 1998 *J. Non-Crystalline Solids* **227&230** 68

Research on silane depletion status during the deposition of silicon thin films by high-pressure PECVD^{*}

Hou Guo-Fu^{1 2 3 †} Xue Jun-Ming^{1 2 3} Sun Jian^{1 2 3} Guo Qun-Chao^{1 2 3} Zhang De-Kun^{1 2 3}
Ren Hui-Zhi^{1 2 3} Zhao Ying^{1 2 3} Geng Xin-Hua^{1 2 3} Li Yi-Gang⁴

1 ❶ Institute of Photoelectronics , Nankai University , Tianjin 300071 , China)
2 ❷ Tianjin Key Laboratory of Photoelectric Thin Film Devices and Technique 300071 , China)
3 ❸ Key Laboratory of Optoelectronic Information Science and Technology , Chinese Ministry of Education , Tianjin 300071 , China)
4 ❹ Institute of Physics , Nankai University , Tianjin 300071 , China)
(Received 23 January 2006 ; revised manuscript received 5 July 2006)

Abstract

In this paper a series of hydrogenated silicon thin films were prepared by high-pressure radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition(RF-PECVD) using various plasma powers. The influence of plasma power on Raman crystallinity and deposition rate was investigated to study the silane depletion level during the deposition of silicon thin films. Based on these results the status of silane depletion were classified as un-depleted , depleted and over-depleted status. Additionally , the structural and opto-electrical properties were also investigated for those materials deposited under different silane depletion status. The results demonstrated that the $\mu\text{c-Si:H}$ films , which are deposited at depleted status , have good opto-electrical properties and are suitable for application as intrinsic layers in solar cells.

Keywords : depletion status , microcrystalline silicon , optical emission spectroscopy
PACC : 8115H , 8630J , 6855

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB202602 , 2006CB202603) , the Starting Project of Nankai University (Grant No. J02033) and the Key Laboratory of Optoelectronic Information Technical Science , Ministry of Education of China (Grant No. 2005-18) .

† E-mail : gfhou@nankai.edu.cn