

微晶硅薄膜的结构及光学性质的研究

郜小勇[†] 李 瑞 陈永生 卢景霄 刘 萍 冯团辉 王红娟 杨仕娥

(郑州大学教育部材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(2005 年 1 月 7 日收到, 2005 年 4 月 22 日收到修改稿)

借助 RF-PECVD 辅助 RTP 技术, 采用高沉积气压的技术路线制备了优质的微晶硅薄膜, 并利用拉曼光谱、反射谱和透射谱分别研究了微晶硅的晶化率和光学性质. 实验中发现微晶硅的吸收边出现了相对红移, 此相对红移可归结于薄膜晶化率的提高和带尾态密度的降低.

关键词: 微晶硅, 拉曼光谱, 快速热处理, 红移

PACC: 2852F, 3220F, 4225K, 4280Y

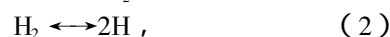
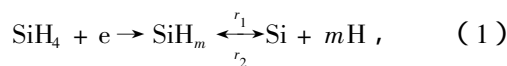
1. 引 言

微晶硅薄膜由于具有较高的电导率、高的吸收系数和无明显光致衰退现象, 又具有非晶硅薄膜易实现大面积制备、集成化的优点, 因而成为制备廉价硅薄膜太阳能电池的基础材料^[1]. 一般认为晶硅薄膜的晶粒越大, 其光电转换效率也越高. 但 Neuchaul 和 Julich 等小组认为结构介于微晶硅和非晶硅过渡区的薄膜具有较好的光电特性. 尽管微晶硅薄膜的晶粒尺寸只有 nm 或 μm 量级, 但由于制备微晶硅薄膜多采用低温工艺 ($T < 600^\circ\text{C}$), 易实现对微晶硅薄膜中引入的氧施主原子的钝化^[2]和晶界的钝化, 因而低温工艺制备的微晶硅薄膜太阳能电池可以获得接近 10% 的高效率^[3]. 目前国内外制备微晶硅薄膜的技术主要包括热丝化学气相沉积 (HW-CVD)^[4]、电子回旋共振化学气相沉积 (ECR-CVD)^[5]、甚高频等离子增强化学气相沉积 (VHF-PECVD)^[6] 和脉冲调制射频等离子增强化学气相沉积 (PM-RFPECVD)^[7] 等技术. 这些技术各有千秋, 能否满足微晶硅薄膜太阳能电池的工艺要求仍无定论. 虽然 RF-PECVD 技术的沉积速率偏低 ($< 0.1\text{nm/s}$) 且薄膜不易晶化 (晶化率 $< 50\%$), 但技术比较成熟且与其他技术兼容性好, 因而可能成为制备微晶硅薄膜最有发展潜力的技术之一. 本文利用 RF-PECVD 辅助 RTP 技术, 沿用低温工艺沉积路线, 制备了高质量的微晶硅薄膜, 并利用美国 Reinishaw 公司的 Reinishaw2000 型拉曼 (Raman)

光谱和日本 Shimadzu 公司的 UV-3150 型 IR-VIS-UV 分光光度计对其结构和光学性质作了深入研究.

2. 实 验

实验中所有的微晶硅薄膜样品均采用 RF-PECVD 系统辅助 RTP 制备. 其中射频电源的激发频率为 13.56MHz, 衬底为玻璃, 清洗采用丙酮和酒精, 并且作超声波处理; 反应气体和稀释气体分别为硅烷 (SiH_4), 氢稀释比 ($\text{H}_2/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$) 约为 97%; 背景真空为 $5.6 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 沉积气压为 133.3Pa. 实验中采用了高沉积气压, 利用等离子体间的多次碰撞不仅可以降低轰击衬底表面的离子能量, 减小对微晶硅薄膜的损伤, 而且可以增大薄膜的沉积速率. 利用硅烷生长微晶硅薄膜的原理如下:



其中 (1) 式中的 m 可取 1, 2, 3 等, m 的值取决于电子的能量^[8]. 由于产生 SiH_3 , SiH_2 , SiH 所需的临界能量分别为 8.75eV, 9.47eV 和 10.33eV^[9], 产生 SiH_3 所需的能量最小. 其次对 SiH_3 , SiH_2 , SiH 而言, SiH_3 与 SiH_4 通过插入反应形成高阶硅烷的反应速率最小^[10], 因此在 PECVD 工艺中, SiH_3 是主要的前导基团^[11]. r_1 , r_2 分别代表正反应和逆反应. SiH_4 与等离子体作用, 先形成活性基团 SiH_m , 然后 SiH_m 分解为硅, 此反应为正反应; 同时 H 基可轰击正反应形成

[†]E-mail: xygao@zzu.edu.cn

的硅膜,破坏硅膜中结合力较弱的 Si-Si,形成活性基团 SiH_m ,此反应为逆反应,也称为 H 基的原位刻蚀.由(1)和(2)式可知氢稀释比越大,薄膜的沉积速率越低.然而根据 H 原子的选择性刻蚀效应,大的氢稀释比有利于消除悬键和结合力较弱的 Si-Si 键,生成稳定的 Si-Si 键,并且有利于薄膜的晶化率和晶粒尺寸的增大.为了获得比较优质的微晶硅薄膜,试验中对两种因素作了折衷,选用了 133.3Pa 的沉积气压和 97% 的氢稀释比.

3. 结果与讨论

微晶硅薄膜的晶化率采用 Reinishaw2000 型拉曼(Raman)光谱仪测试.其中氦氛(He-Ne)激光器的波长为 632.8nm,激光的激发功率约为 10 mW.通常对包含非晶相和微晶相的硅膜而言,其拉曼光谱经过 Lorentzian 分解后会在 480cm^{-1} , 510cm^{-1} 和 520cm^{-1} 处出现特征峰.这三个特征峰分别对应非晶相、晶粒尺寸仅为几个 nm 的微晶相和成核的微晶相.微晶硅薄膜的晶化率可定义为^[12,13]

$$X_c = (I_{510} + I_{520}) / (I_{480} + I_{510} + I_{520}), \quad (3)$$

其中 I_{480} , I_{510} , I_{520} 分别对应三个特征峰的相对积分强度. Bustarret 等人^[14]曾经报道过,微晶硅薄膜的晶化率也可定义为

$$X_c = I_c / (yI_a + I_c), \quad (4)$$

其中 $y = \Sigma_c / \Sigma_a$ 称为散射因子.本试验中微晶硅薄膜的晶化率采用(3)式得到,而晶粒尺寸借助 XRD 光谱,利用谢乐(Scherrer)公式^[15]

$$d = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (5)$$

得到.其中 d , λ , β , θ 分别为晶粒的直径、入射的 x 射线的波长(0.154nm),衍射峰的半高宽(FWHM)和衍射角.

试验中制备的 as-dep 硅膜的拉曼散射谱如图 1 所示,其中 dash 线为 Lorentzian 拟合曲线.很明显 as-dep 的硅膜为氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜,其 480cm^{-1} 处的拉曼特征峰很明显.为了得到优质的微晶硅薄膜,我们将制备的氢化非晶硅薄膜进行 RTP (rapid thermal processor) 处理.图 2 为 RTP 的结构示意图.退火过程中采用高纯氮气做保护气体.研究发现在 750°C 以上经过短时间的 RTP 处理,氢化非晶硅薄膜很容易转变为优质的微晶硅薄膜.与传统的炉退火相比,RTP 所需的时间很短.RTP 工作的内在机理目前尚无定论,一般认为除了热效应外,光子的量子

效应也发挥着重要作用^[16].微晶硅薄膜的拉曼光谱如图 3 所示,其中 RTP 的温度为 800°C ,热处理时间为 3min.将得到的拉曼光谱分别在 480cm^{-1} , 510cm^{-1} 和 520cm^{-1} 处进行 Lorentzian 三峰拟合,拟合曲线如 dash 线所示.根据(3)式可得到微晶硅薄膜的晶化率为 95.9%.图 4 为微晶硅薄膜的 X 射线衍射谱(XRD).很明显 XRD 中出现了 Si(111)和(220)晶向的衍射峰,其中(111)晶向衍射峰的半宽高只有 0.1° 左右.通过(5)式计算可知,(111)晶向的晶粒的平均尺寸约为 42.2nm.

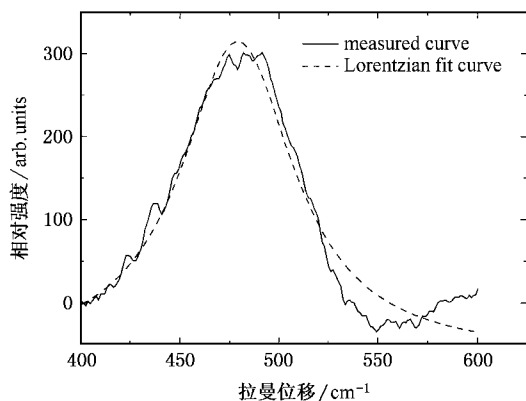


图 1 as-dep 的非晶硅薄膜的拉曼光谱

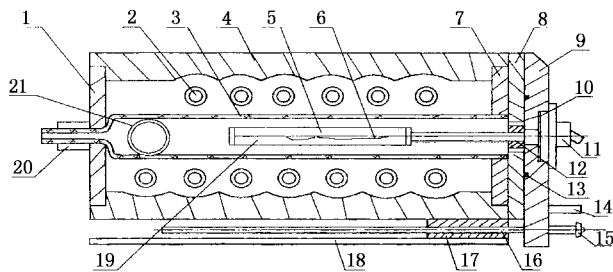


图 2 RTP 装置的结构示意图

1—后反光板,2—卤钨灯,3—石英盒,4—前反光板,5—石英支架,6—热电偶,7—前反光板,8—垫板

微晶硅薄膜作为制备硅薄膜太阳能电池的基础材料,具有优良的光学性质是必需的.比如要有大的吸收系数、接近 1.5 的光学带隙和无明显的光致衰退现象.但由于高纯的微晶硅薄膜过去很难制备,因此在这方面报道的不多或者报道的数据不一定可靠.针对这一点,利用日本 Shimadzu 公司的 UV-3150 型 IR-VIS-UV 分光光度计对微晶硅薄膜的反射率和透射率作了测量和分析,并根据反射谱和透射谱中出现的干涉峰,从理论上的得出了微晶硅薄膜的光学带隙和微晶硅的薄膜厚度,并与氢化非晶硅作了相

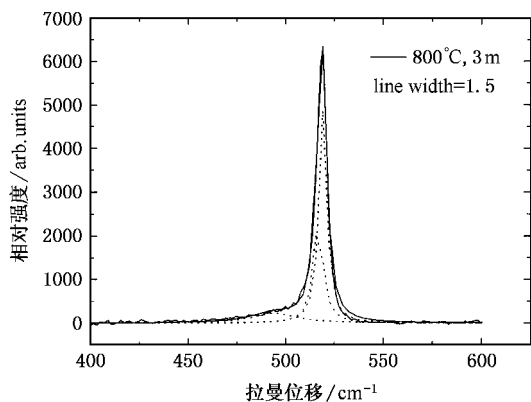


图3 微晶硅薄膜的拉曼光谱

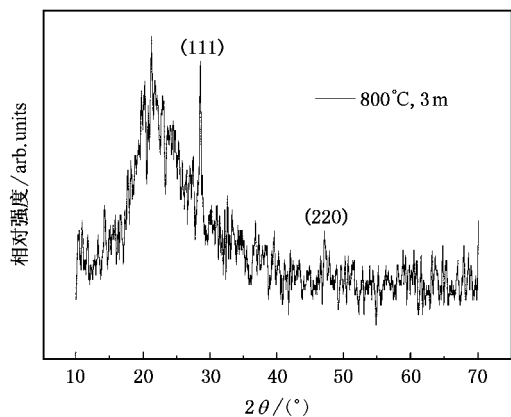


图4 微晶硅薄膜的 XRD

应对比.图5为非晶硅和微晶硅薄膜室温下的反射谱.其中测量的波长范围为300—2000nm.很明显微晶硅和氢化非晶硅的反射谱线均出现了明显的振荡,说明在长波段出现了明显的干涉效应.并且干涉峰的强度没有出现明显的弥散,说明实验制备的微晶硅和氢化非晶硅薄膜具有很高的质量.图6是微晶硅薄膜和氢化非晶硅薄膜的透射谱.很明显透射谱中也同样出现了尖锐的干涉峰.在646nm处,非晶硅薄膜的干涉峰开始消失,薄膜变得不再透明,揭示了带间跃迁的开始.室温下表征带间跃迁的光学带隙 E_0 约为1.9eV,位于可见光区;与氢化非晶硅薄膜相比,微晶硅薄膜的干涉峰在657nm处开始消失,吸收边出现明显的红移.其室温下表征带间跃迁的光学带隙 E_0 约为1.8eV;吸收边的红移从结构上主要归结于薄膜晶化率的提高,而薄膜晶化率的提高主要归结于RTP热处理.RTP减小了非晶硅薄膜中氢的含量,改善了薄膜中Si-Si键的稳定性,促进了非晶硅薄膜的晶化.此结论与相关文献报道的结果

一致^[17].从能带角度讲,薄膜晶化率的提高减小了带尾态密度,从而导致了吸收边的红移.根据干涉峰的周期

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1 = 1/7572 - 1/9528 = 1/2nd \quad (6)$$

来估算微晶硅薄膜的厚度.厚度的估算值为600nm,其中折射率 n 取标准值(在757.2—952.8nm波段,折射率 n 变化缓慢,约为2.6).

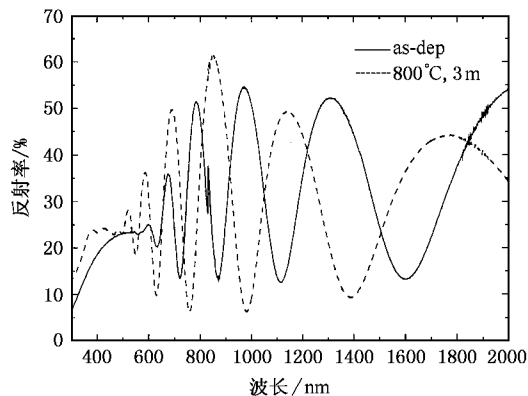


图5 微晶硅和非晶硅薄膜的反射谱

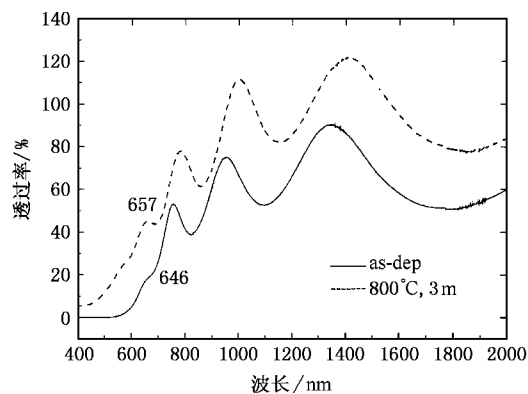


图6 微晶硅和非晶硅薄膜的透射谱

4. 结 论

借助RF-PECVD系统辅助RTP工艺,采用高沉积气压的技术路线制备了优质的微晶硅薄膜.通过对as-dep和RTP的硅膜样品的拉曼光谱分析,发现as-dep和RTP的样品分别为氢化非晶硅和微晶硅薄膜.其中微晶硅薄膜的晶化率高达95.9%;氢化非晶硅和微晶硅薄膜的反射谱和透射谱均出现了明显的干涉效应,并且干涉峰的强度无明显弥散,证明氢化非晶硅和微晶硅薄膜样品具有高的质量;氢化非晶硅和微晶硅的光学带隙分别为1.9eV和1.8eV,

均位于可见光区. 微晶硅吸收边的相对红移归咎于薄膜晶化率的提高和带尾态密度的降低 ; 利用干涉

峰的周期估算出微晶硅薄膜的厚度约为 600nm.

- [1] Kondo 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78** 543
- [2] Nasuno Y , Kondo M , Matsuda A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2330
- [3] Nasuno Y , Kondo M , Matsuda A 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 303
- [4] Zhu M , Guo X , Chen G , Han H , He M , Sun K 2000 *Thin Solid Films* **360** 205
- [5] Rath J K 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **76** 431
- [6] Graf U , Meier J , Kroll U , Bailat J , Droz C , Vallat-Sauvain E , Shah A 2003 *Thin Solid Films* **427** 37
- [7] Biebericher A C W , Van der Weg W F , Rath J K 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 156
- [8] Takagi T , Hayashi R , Ganguly G , Kondo M , Matsuda A 1999 *Thin Solid Films* **345** 75
- [9] Perrin J , Leroy O , Bordage M C 1996 *Contrib. Plasma Phys.* **36** 3
- [10] Kawasaki H , Ohkura H , Fukuzawa T , Shiratani M , Watanabe T , Yamamoto Y , Suranuma S , Hori M , Goto T 1997 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **36** 4985
- [11] Matsuda A 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1) 365
- [12] Jana M , Das D , Barua A K 2002 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **74** 407
- [13] Kaneko T , Onisawa K T , Wakagi M , Kita Y , Minemura T 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 4907
- [14] Bustarret E , Hachicha M A , Brunel M 1978 *Appl. Phys. Lett.* **52** 1675
- [15] Warren B E 1990 *X-ray Diffraction* (New York : Dover Publications Inc) p 253
- [16] Singh R , Fakhreddin M , Poole K F 2000 *Applied Surface Science* **168** 198
- [17] Kondo M , Matsuda A 2004 *Thin Solid Films* **457** 97

Study of the structural and optical properties of microcrystalline silicon film

Gao Xiao-Yong[†] Li Rui Chen Yong-Sheng Lu Jing-Xiao Liu Ping Feng Tuan-Hui Wang Hong-Juan Yang Shi-E

(The Key Laboratory of Materials Physics (Zhengzhou University) , Ministry of Education ,

Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)

(Received 7 January 2005 ; revised manuscript received 22 April 2005)

Abstract

Using high-deposition-pressure technique , high-quality microcrystalline silicon film was prepared by radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) combined with rapid thermal treatment. The volume fractions of the amorphous and microcrystalline phases and optical properties of microcrystalline silicon were carefully studied by Raman spectra , reflectance spectra and transmittance spectra. The results show a red shift of the absorption edge of microcrystalline silicon , which can be due to the increase in the volume fractions of the amorphous and microcrystalline phase and decrease in the band tail states.

Keywords : microcrystalline silicon , Raman spectra , rapid thermal treatment , red shift

PACC : 2852F , 3220F , 4225K , 4280Y