

基片温度对微晶硅薄膜微观结构和光学性能的影响

程 华^{1,2} 王 萍² 崔 岩² 吴爱民³ 石南林¹

1. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016
2. 中国人民解放军装甲兵技术学院 长春 130117
3. 大连理工大学 大连 116024

摘 要 以 Ar+SiH₄ 作为反应气体, 采用电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积 (ECR-PECVD) 方法制备微晶硅薄膜, 研究了基片温度对薄膜微观结构、吸收系数、光学禁带宽度的影响。结果表明, 随着基片温度的升高, 薄膜的微观组织逐渐由非晶转化为微晶, 薄膜的粗糙度单调增大, 而 H 含量则单调减小。薄膜的光学吸收系数随基片温度的升高而增大, 禁带宽度由 1.89 eV 降低到 1.75 eV。

关键词 材料合成与加工工艺, 微晶硅薄膜, ECR-PECVD, 吸收系数, 光学带隙

分类号 TB321, O484

文章编号 1005-3093(2011)04-0408-05

Influence of Substrate Temperature on Microstructure and Optical Properties of Microcrystalline Si Films

CHENG Hua^{1,2} WANG Ping² CUI Yan² WU Aimin³ SHI Nanlin^{1**}

1. Institute of metal research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2. Armor technique institute of PLA, Changchun 130117

3. Dalian university of technology, Dalian 116024

Manuscript received December 16, 2010; in revised form April 23, 2011.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971772, E-mail:nlshi@imr.ac.cn

ABSTRACT Microcrystalline silicon films were deposited using Ar diluted SiH₄ gaseous mixture by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition (ECR-PECVD). The effects of the substrate temperature on microstructure and optical properties of microcrystalline silicon films were investigated. The results show that, with the increasing of the substrate temperature, the crystallinity and roughness increased, but the concentration of hydrogen decreased monotonously. Furthermore, the absorption coefficient of the films increased monotonously, and the optical bandgap changed from 1.89 eV to 1.75 eV with the substrate temperature ranging from 200 °C to 500 °C.

KEY WORDS synthesizing and processing technics, microcrystalline silicon film, ECR-PECVD, absorption coefficient, optical bandgap

光伏行业的快速发展以及 Si 原材料的短缺, 促进了薄膜硅太阳能电池的快速发展。由非晶硅和多晶硅组成的微晶硅克服了非晶硅和多晶硅的不足, 具有在光照条件下性能稳定和禁带宽度较低的优点, 且光电效率较高, 受到极大的重视。制备微晶硅薄膜的常用方法, 是使用 PECVD 设备并采用 SiH₄+H₂ 作为气源。但是, 在用该方法制备的微晶硅薄膜中大量的 H 引起“类受主”缺陷的产生, 从而使薄膜在使用过

程中出现“光致亚稳效应”, 使其稳定性降低^[1]; 另外, 薄膜中的氢在光照作用下扩散、H 逸出、产生新的复合中心和陷阱中心等, 即薄膜中 H 的键合方式、分布状态、含量和悬挂键密度在光照后都将发生改变, 从而影响薄膜的光电效应^[2]。

采用 SiH₄+Ar 作为反应气源可克服 H₂ 的不利影响, 快速沉积出 H 含量较低微晶硅薄膜^[3,4]。优化未掺杂的微晶硅薄膜使其具有较好的光学性能, 并作为薄膜电池的本征层, 能有效提高电池的光电转换效率。本文采用 SiH₄+Ar 作为反应气体, 使用 ECR-PECVD 设备在不同基片温度下制备微晶硅薄膜, 研究基片温度对薄膜的微观结构和光学性能的影响。

1 实验方法

用载玻片和单晶硅片作为衬底, 在 ECR-PECVD 系统中制备微晶硅薄膜。反应气体是 SiH_4/Ar 混合气体, 流量比为 $\text{SiH}_4:\text{Ar}=10:70$ ^[3], 沉积反应室的本底真空为 $6 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 微波功率为 600W ^[5], 基片温度分别为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

用 X 射线衍射 (XRD) 表征薄膜的择优取向, 用傅立叶红外光谱 (FTIR) 测定薄膜中 H 与 Si 的结合方式, 并比较不同微波功率下薄膜中的 H 含量。用 PE Lambda900 UV-VIS 分光光度计测量样品在 $200\text{--}800 \text{ nm}$ 光波段范围内的透射和反射特性。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的微观结构

图 1 表明, 基片温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜为非晶硅薄膜, 而随着基片温度由 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 薄膜逐渐晶化, 即薄膜的结晶度增大, 且择优取向也有显著的变化。基片温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜的择优取向

为 (111) 和 (220), 基片温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜的择优取向则变为 (111)。

傅立叶红外透射谱 (FTIR) 可用来测试薄膜中的 Si—H 键合方式, 也可以估计薄膜中的 H 含量, 吸收峰的积分强度面积越大, 表示以该键合方式存在的 H 含量越多^[6]。由图 2 可见, 各曲线的吸收峰都集中在 620 cm^{-1} 、 650 cm^{-1} 、 $850\text{--}890 \text{ cm}^{-1}$, 且不同基片温度的薄膜在 2100 cm^{-1} 附近均没有出现吸收峰。在 620 、 650 cm^{-1} 附近的吸收峰表示微晶表面的 Si—H 摇摆振动模式^[7,8], $850\text{--}890 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰表示晶界 Si—H₂ 弯曲振动模式^[9,10]。通过比较可知, 随着基片温度的提高, 各峰位吸收峰的强度逐渐降低, 即薄膜中的 H 含量随着基片温度的升高而逐渐减少。其原因是, 随着基片温度的提高薄膜中 H 的热脱附作用逐渐增强。因此, 薄膜中的 H 含量随着基片温度的升高而降低, 从而提高薄膜性能的稳定性。

图 3 表明, 随着基片温度的提高, 薄膜的平均晶粒尺寸逐渐减小。基片温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的薄膜, 其粗糙度分别为 2.95 nm 、 3.69 nm 、 3.99 nm 、 4.38 nm 。微晶硅薄膜作为太阳能

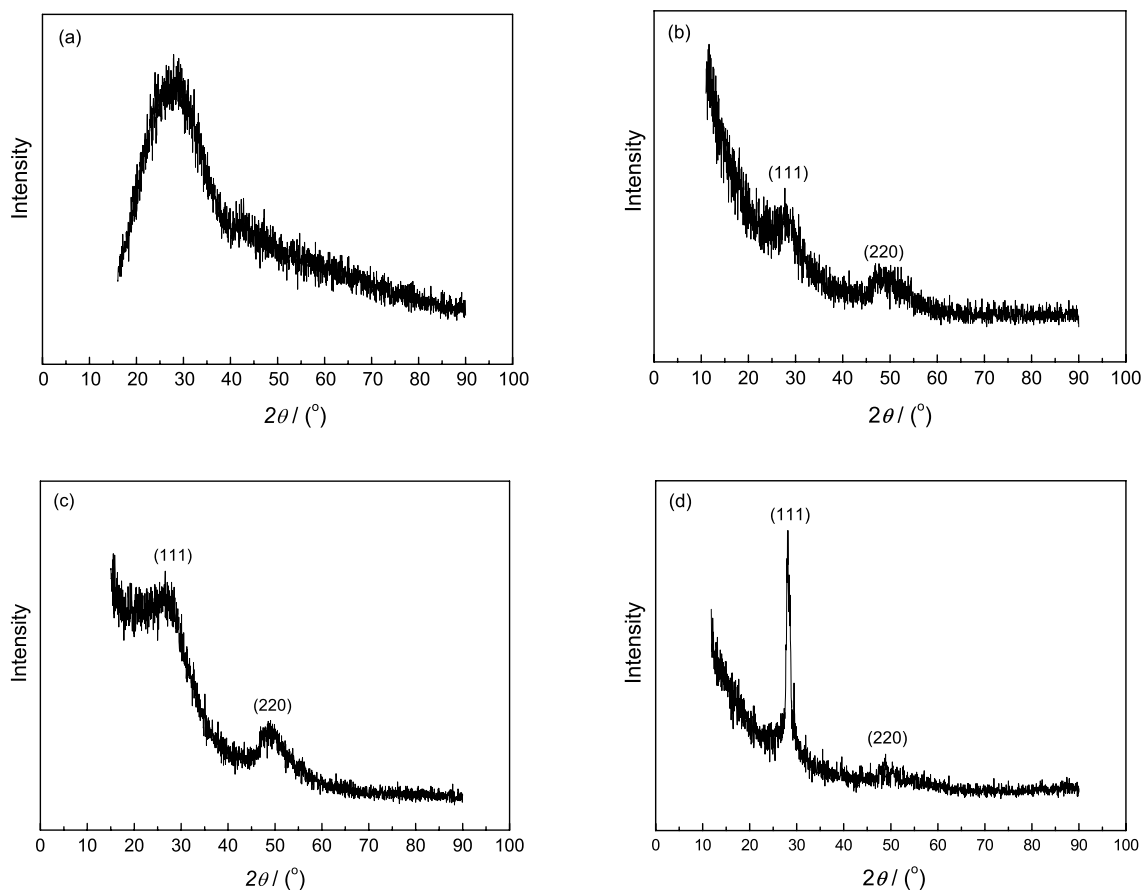


图 1 基片温度不同的微晶硅薄膜的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD spectra of films deposited on glass at different substrate temperature: T=200 °C; (b) T=300 °C; (c) T=400 °C; (d) T=500 °C

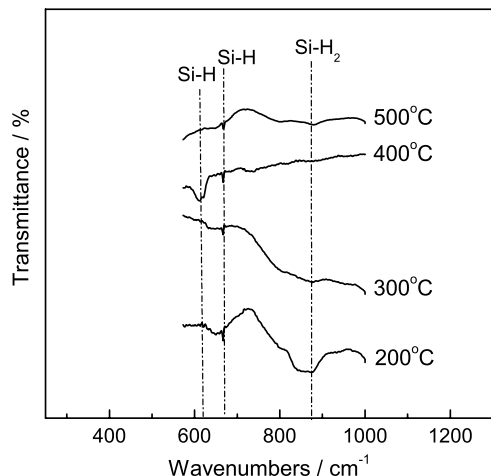


图2 不同基片温度微晶硅薄膜的红外透射谱

Fig.2 FTIR spectra from silicon films deposited at different temperature

电池的本征层时,表面粗糙度较大的电池光电性能更高^[11]。本征层的粗糙度较大,薄膜对太阳光的散射作用增强,减少了光的反射和透射损失,促进了本征层对太阳光的有效吸收,从而提高了太阳能电池的光电性能^[12,13]。因此,随着基片温度的升高,薄膜的粗糙度增大,且薄膜的晶粒也变得更细小,有利于提高薄膜的光电性能。

2.2 薄膜的光学性能

透射率 T 、反射率 R 和吸收系数 α 的关系为

$$T = (1 - R)^2 \exp\left(\frac{4\pi kd}{\lambda}\right) \quad (1)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (1)$$

其中 k 为消光系数, d 为膜厚。将不同基片温度下制备的薄膜的透过率和反射率代入 (1) 和 (2) 式,便可求出各薄膜光学吸收系数,如图 4 所示。比较各曲线可知,随着基片温度的升高薄膜的吸收系数逐渐增大。在可见光波段,非晶硅的吸收系数大于晶体硅的吸收系数。根据 XRD 分析结果,随着基片温度从 200 °C 提高到 500 °C,薄膜逐渐从非晶向微晶的转化,即这种微观组织的变化应该使薄膜的吸收系数逐渐减小。但是,本文的实验结果却表现出相反的趋势,这主要是由于薄膜中 H 含量随基片温度的变化。非晶硅薄膜中 H 含量对其光学性能有较大影响,当 H 含量增大时非晶硅薄膜的光学吸收系数将随之减小,反之亦然^[14]。在本文的实验中,虽然当玻璃基片温度升高到 300 °C 时薄膜微观组织便开始从非晶向微晶转化,但是即使基片温度提高到 500 °C 的薄膜仍以非晶为主。而由图 2 可知,随着基片温度的升高薄膜中的 H 含量呈现减小的趋势,因此薄膜的光学吸收系数呈现增大的趋势。由图 3 可知,随着基片温度的升

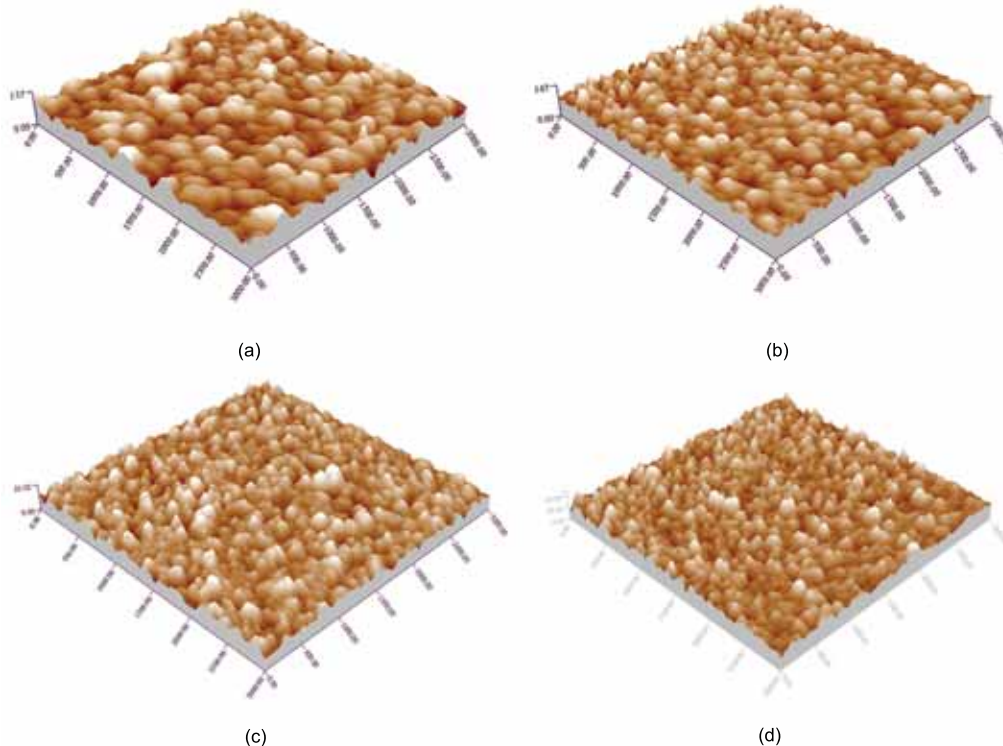


图3 不同基片温度薄膜表面的 AFM 形貌照片

Fig.3 AFM images of μ -Si deposited at different substrate temperature: (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C

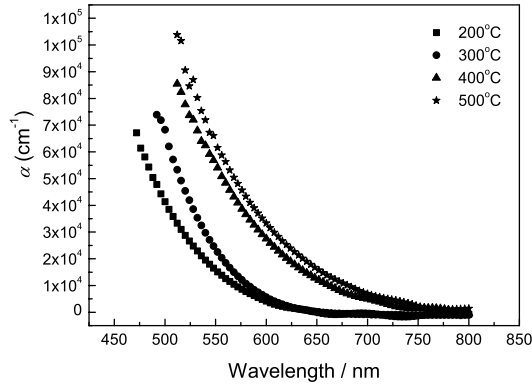


图 4 不同基片温度下制备薄膜的吸收系数曲线

Fig.4 Optical absorption coefficient spectra of films deposited at different substrate temperature

高薄膜的粗糙度增大,也促进本征层对太阳光的有效吸收^[12,13]。

薄膜样品的光学带隙和光子能量满足 Tauc 方程

$$\alpha(\nu) = \begin{cases} B(h\nu - E_g)^2/h\nu & h\nu \geq E_g \\ 0 & h\nu < E_g \end{cases}$$

$$\Delta E_g = (\varepsilon_c - \varepsilon_v) \frac{\Delta V}{V_0} \quad (4)$$

因此,随着 H 含量的减少薄膜的禁带宽度变小^[15,16]。

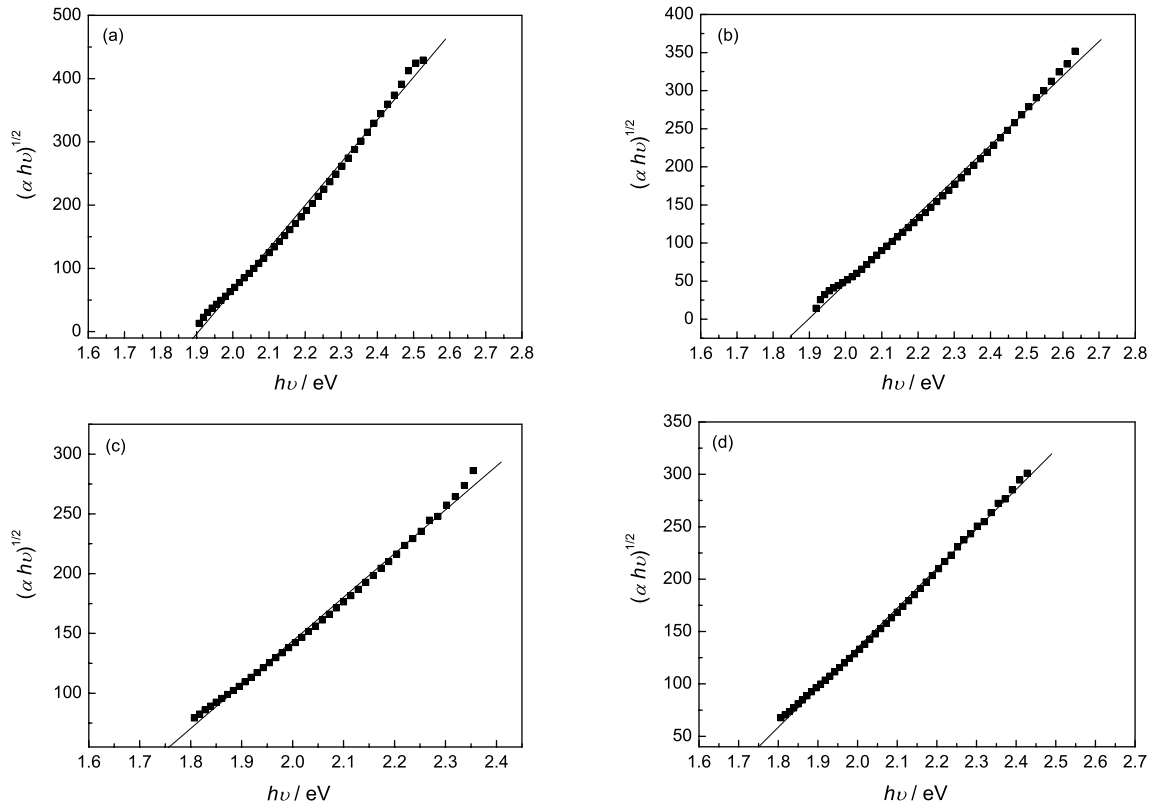


图 5 不同基片温度薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系

Fig.5 $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ curves of films deposited at different substrate temperature (a) 200 °C (b) 300 °C (c) 400 °C (d) 500 °C

3 结 论

对于用 ECR-PECVD 制备的微晶硅薄膜, 随着基片温度的升高薄膜的微观组织逐渐由非晶转化为微晶; 薄膜中的 H 含量呈单调减小的趋势; 薄膜的粗糙度随着基片温度的升高而增大, 而晶粒则变得细小。薄膜的光学吸收系数随着基片温度的升高而逐渐增大, 禁带宽度则随着基片温度的升高而逐渐减小。即改变基片温度即可得到具有不同微观组织结构和光学性能的微晶硅薄膜。

参 考 文 献

- 1 N.H.Nickel, N.M.Johnson, J.Walker, Hydrogen induced generation of acceptorlike defects in polycrystalline silicon, *Physical Review Letters*, **75**(20), 3720(1995)
- 2 G.Tureban, Y.Catherine, B.Grolleau, Mass spectrometry of a silane glow discharge during plasma deposition of a-Si:H films, *Thin Solid Films*, **67**, 309(1980)
- 3 Cheng Hua, Wu Aimin, Shi Nanlin, Wen Lishi, Effect of Ar on polycrystalline Si films deposited by ECR-PECVD using SiH₄, *Journal of Material Science and Technology*, **24**(5), 690(2008)
- 4 Cheng Hua, Wu Aimin, Xiao Jinqun, Shi Nanlin, Wen Lishi, Effect of substrate temperature on the growth of polycrystalline Si films deposited with SiH₄+Ar, *Journal of Material Science and Technology*, **25**(3), 489(2009)
- 5 CHENG Hua, ZHANG Xin, ZHANG Guangcheng, LIU Ruhong, WU Aimin, SHI Nanlin, The preparation of microcrystalline Si films deposited by ECR-PECVD using SiH₄+Ar, *Chinese Journal of Materials Research*, **24**(5), 547(2010)
(程 华, 张 昕, 张广城, 刘汝宏, 吴爱民, 石南林, 用等离子增强化学气相沉积制备微晶硅薄膜, *材料研究学报*, **24**(5), 547(2010))
- 6 LI Shibin, WU Zhiming, ZHU Kuipeng, Effect of substrate temperature on the optical properties of a-Si:H films by RF-PECVD, *Acta Phys. Chim. Sin.*, **23**(8), 1252(2007)
(李世彬, 吴志明, 朱魁鹏, 衬底温度对 RF-PECVD 法制备微晶硅薄膜光学性能影响, *物理化学学报*, **23**(8), 1252(2007))
- 7 Madhusudan Jana, Debajyoti Das, A.K. Barua, Promotion of microcrystallization by argon in moderately hydrogen diluted silane plasma, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **74**, 407(2002)
- 8 Debajyoti Das, Madhusudan Jana, A.K.Barua, Heterogeneity in microcrystalline-transition state: Origin of Si-nucleation and microcrystallization at higher rf power from Ar-diluted SiH₄ plasma, *Journal of Applied Physics*, **89**, 3041(2001)
- 9 M.Zhu, Y.Cao, X.Guo, Microstructure of poly-Si thin films prepared at low temperatures, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **62**, 109(2000)
- 10 Wen-Chu Hsiao, Chuan-Pu Liua, Ying-Lang Wang, Thermal properties of hydrogenated amorphous silicon prepared by high-density plasma chemical vapor deposition, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 648(2008)
- 11 E.Vallat-Sauvain, U.Kroll, J. Meier, Microstructure and surface roughness of microcrystalline silicon prepared by very high frequency-glow discharge using hydrogen dilution, *Journal of Non-crystalline Solids*, **266-269**, 125(2000)
- 12 M.Vaneeek, Optical properties of microcrystalline materials, *Journal of Non-crystalline Solids*, **227-230**, 967(1998)
- 13 N.Beck, J.Meier, J.Fric, Enhanced optical absorption in microcrystalline silicon, *Journal of Non-crystalline Solids*, **198-200**, 903(1996)
- 14 Wataru Futako, Kunihiro Yoshino, Charles M. Fortmann, Wide band gap amorphous silicon thin films prepared by chemical annealing, *Journal of Applied Physics*, **85**, 812(1999)
- 15 O.Vetterl, A.Groß, T.Jana, Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **299-302**, 772(2002)
- 16 Purabi Gogoi, Pratima Agarwal, Structural and optical studies on hot wire chemical vapour deposited hydrogenated silicon films at low substrate temperature, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 199(2009)