

文章编号: 1000-324X(2008)02-0369-04

石英衬底上柱状多晶硅薄膜的制备

张丽伟^{1,2}, 周伶俐², 李 瑞³, 李红菊¹, 卢景霄¹

(1. 郑州大学 教育部材料物理重点实验室, 郑州 450052; 2. 新乡学院, 新乡 453000; 3. 河南工业大学, 郑州 450001)

摘 要: 利用射频等离子体增强化学气相沉积法 (RF-PECVD) 在已经预沉积有非晶硅薄膜的石英衬底上低温沉积了 N/I 非晶硅薄膜, 对样品进行了两步快速光热 (RTP) 退火. 采用 Raman、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 等测试仪器对样品退火前后的结晶状况和微观形貌进行了分析. 结果表明, 该 N/I 非晶硅薄膜退火后的晶化率达到了 94% 左右, 断面形貌为柱状结构, 样品中的平均晶粒尺寸约 30nm, 晶粒团簇的尺寸最大约 1.5 μ m.

关 键 词: 快速光热退火; 柱状结晶; 多晶硅薄膜; 多晶硅薄膜太阳能电池

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Fabrication of Polycrystalline Silicon Films with Columnar Grains Structure on Quartz

ZHANG Li-Wei^{1,2}, ZHOU Ling-Li², LI Rui³, LI Hong-Ju¹, LU Jing-Xiao¹

(1. Key laboratory of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2 Xinxiang University, Xinxiang 453000, China; 3 Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: N/I silicon thin films were deposited on amorphous silicon thin film coated quartz substrate by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition(RF-PECVD)system at low temperature, and subsequently annealed by two-step rapid thermal processing (RTP). Through Raman scattering, X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscope(SEM) and transmittance electron microscope (TEM) measurement, the crystallization and morphologies of the sample were investigated. The results show that the crystallinity of the N/I silicon thin films reaches about 94% after being annealed. The cross sectional morphology of the N/I silicon thin films is of columnar grains and the average grain size of the sample is about 30nm while the biggest grain cluster is about 1.5 μ m in landscape orientation.

Key words: rapid thermal annealing; columnar grain; poly-Si thin film; poly-Si thin film solar cells

1 引言

多晶硅薄膜太阳能电池具有原材料丰富、无毒无害; 成本远低于晶硅电池^[1], 稳定性高于非晶硅薄膜电池, 低温时可在廉价衬底上制备, 容易形成均匀的大面积薄膜等优势, 是未来最具市场竞争力的太阳能电池^[2-4]. 目前, 由澳大利亚 Pacific Solar 推出的玻璃衬底上的多晶硅薄膜电池 (CSG,

Crystalline Silicon on Glass) 已经率先在德国 CSG 公司进入产业化阶段, 试产效率达到了 8%^[5]. 由此可见, 多晶硅薄膜太阳能电池走向市场已为时不远.

太阳能电池的质量与薄膜的制备技术密切相关. 多晶硅材料是由许多具有不同取向的小晶粒构成, 因而晶粒间界是多晶硅薄膜中不可避免的缺陷. 为了最大限度地降低晶粒间界带来的负面影响, “增大晶粒尺寸、提高晶化率和实现柱状结

收稿日期: 2007-02-02, 收到修改稿日期: 2007-06-07

基金项目: 国家重点基础研究 973 计划 (2006CB202601)

作者简介: 张丽伟 (1963-), 女, 博士. E-mail: zhanglw2004@126.com 通讯联系人: 卢景霄, 教授. E-mail: jxlu@zzu.edu.cn

晶”是人们在实验制备中希望达到的目标. 近年来, 研究硅薄膜制备技术的报道不少^[6-8], 而文献 [9] 报道的“中温工艺—先低温 (< 550°C) 沉积再中温 (< 1000°C) 退火”可兼顾廉价衬底和薄膜质量, 特别是“两步退火”法可进一步提高薄膜质量^[10,11], 是较理想的制备工艺之一.

本工作在已开展的单层硅薄膜沉积与退火试验的基础上^[12-15], 针对 n-Si/i-Si 双层非晶硅薄膜结构 (简称非晶硅 N/I 结构) 的沉积与退火进行了研究. 其目的是通过“中温工艺”的“两步退火法”处理后, 使非晶硅 N/I 结构转变成成为具有“柱状结晶”特征的多晶硅薄膜. 为了减小硅薄膜和非硅衬底之间因晶格结构失配和热胀系数差异造成的薄膜应力, 在石英衬底上预沉积了一层非晶硅薄膜, 进而得到了非晶硅 N/I 结构, 并采用 Raman、XRD、SEM 和 TEM 等手段对此双层薄膜结构的结晶特性和形貌进行了表征.

2 实验

首先: 采用国产四室 RF-PECVD 系统, 在石英玻璃衬底上先沉积一层非晶硅薄膜, 进而在该非晶硅覆盖层上得到了非晶硅 N/I 结构. 在沉积过程中, 本底真空度优于 3×10^{-4} Pa; 工作气压保持 133.3 Pa; 电极间距大约为 3 cm; 射频功率为 50 W; 衬底温度为室温. I 层的反应气体是“ $H_2 + SiH_4$ ”混合气体, 硅烷浓度指 $SiH_4 / (H_2 + SiH_4)$ 的比值; N

层的反应气体是“ $PH_3 + H_2 + SiH_4$ ”混合气体, 磷烷浓度指 PH_3 / SiH_4 的比值. 沉积中的其他参数如表 1 所示.

其次采用国产 RTP-300 型退火炉^[16] 对以上非晶硅 N/I 结构进行了两步 RTP 退火处理, 具体参数如表 2 所示.

3 结果和讨论

3.1 SEM分析

图 1 为样品退火前后表面形貌和断面形貌的 SEM 图像. 比较图 1(a) 和 1(b) 可见, 表面颗粒的尺寸比退火前增大, 颗粒的最大尺寸已达到 $1.5 \mu m$ 以上. 图 1(c) 和 1(d) 是样品局部的断面形貌, 从图 1(c) 可观察到样品的断面已形成柱状结构, 并且可以看出表面形成颗粒团簇的地方, 柱晶之间的结构更紧密, 表面未形成团簇的地方, 柱与柱之间存在缝隙, 结构不够致密. 结合图 1(a) 和 1(b) 的形貌可知, 退火后薄膜中大颗粒增多, 因而柱之间缝隙减少, 结构更加致密. 图 1(d) 则显示了柱状结构团簇的宽度已达到 $1.5 \mu m$ 左右, 与图 1(b) 的表面形貌所表达的信息一致.

3.2 Raman分析

图 2 的 Raman 谱表征了样品退火前后的微观结构. 图 2(a) 是样品退火前的 Raman 散射谱, 该谱线只在非晶硅对应的特征峰位 $480 cm^{-1}$ 附近出现了一个非晶包, 而在晶体硅的特征峰位 $520 cm^{-1}$

表 1 样品在 PECVD 中的部分沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the sample in PECVD

PECVD condition	Coating layer		N layer		I layer	
	SiH ₄	Deposition	PH ₃	Deposition	SiH ₄	Deposition
	concentration	time/h	concentration	time/min	concentration	time/h
	3%	6	1%	40	3%	7

表 2 样品在 RTP 中的退火温度、退火时间、升温速率和降温速率等参数

Table 2 Annealing temperature, annealing time, heating rate and cooling rate of the samples in RTP

First step annealing			Second step annealing		
Heating rate	Annealing process	Cooling rate	Heating rate	Annealing process	Cooling rate
			26–300°C/15s;		900–800°C/5min;
26–300°C/15s;		550–400°C/10min;	300–400°C/20s;		800–700°C/5min;
300–400°C/20s;	550°C 2h	400–300°C/10min;	400–550°C/30s	900°C 9min	700–600°C/5min;
400–550°C/30s;		Natural cooling to 26°C	550–700°C/30s;		600–500°C/5min;
			700–900°C/30s		500–400°C/5min;
					Natural cooling to 26°C

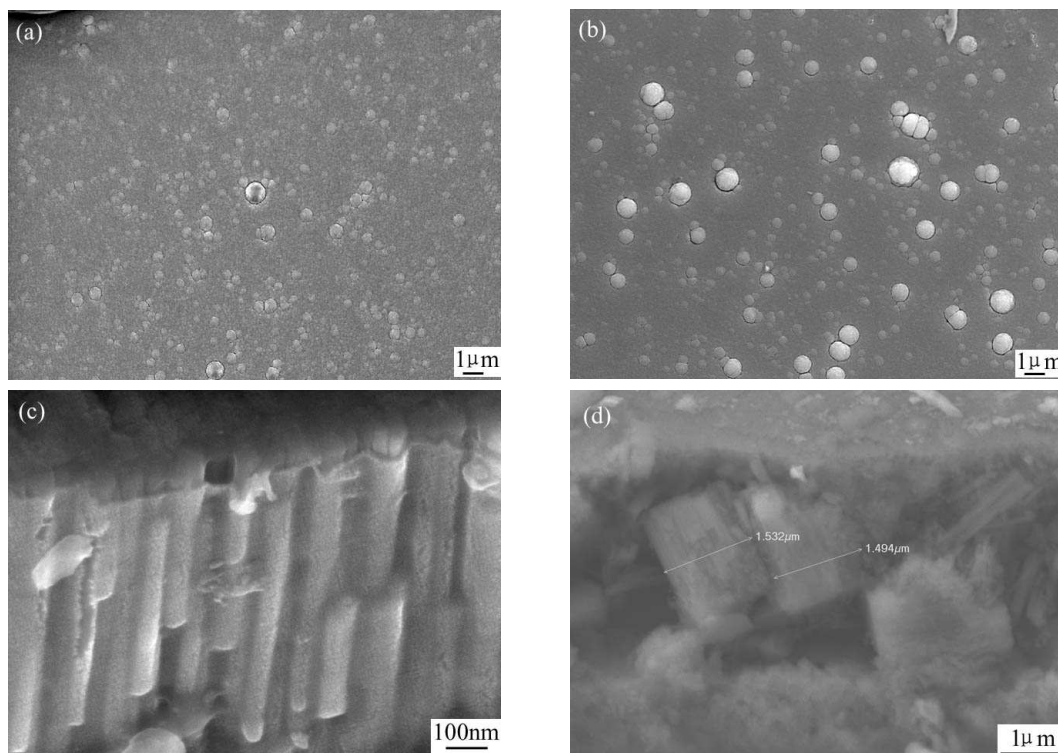


图 1 样品退火前后的 SEM 形貌照片

Fig. 1 SEM images of the composite film before and after annealed

(a) Surface morphology before annealed; (b) Surface morphology after annealed; (c) Cross-sectional image after annealed; (d) Cross-sectional image of damaged sample after annealed

处未有峰值出现, 说明该样品在退火前处于非晶状态. 图 2(b) 表征的是样品经表 2 条件退火后的 Raman 谱线, 可见, 在非晶硅的特征位置 480cm^{-1} 处的包已完全消失, 而在晶硅特征峰位 520cm^{-1} 附近出现了一个很强的结晶峰, 采用 Gauss 三峰拟合法估算, 其晶化率已达到 94% 左右, 说明退火后的样品已发生了晶化. 另外, 退火后的 Raman 峰位在 519cm^{-1} 处, 而不在硅的特征峰位 520cm^{-1} 处, 可以认为是退火后该样品内部仍然存在应力, 并且样品表面存在小尺寸颗粒造成的.

3.3 XRD分析

图 3 为样品的 X 射线衍射图谱. 谱线 a 是样品退火前的 XRD 结果, 谱线 b 是样品经表 2 条件退火后的 XRD 结果. 可以看出, 谱线 a 没有晶硅的特征峰出现, 说明样品在退火前没有发生晶化 (与图 2 的 Raman 测试结果一致); 退火后的谱线 b 分别在 28.3° 、 47.3° 和 56.3° 处出现了硅的特征峰, 这三个特征峰位正好对应了 Si(111)、Si(220) 和 Si(311) 三个晶向, 说明样品退火后已发生晶化 (与图 2 的 Raman 测试结果一致), 根据三峰的半高宽 (FWHM), 可由 Scherrer 公式^[17] 计算出三个晶面的平均晶粒尺寸分别为: $D_{(111)} \approx 27\text{nm}$, $D_{(220)} \approx 25\text{nm}$

和 $D_{(311)} \approx 21\text{nm}$.

3.4 TEM分析

图 4(a) 是样品局部的断面形貌图像, 可观察到样品断面具有柱状结构, 通过对图 4(a) 箭头处进行高分辨率的观察, 看到了样品的晶格结构 (图 4(b)), 说明样品退火后已形成柱状结晶. 此表征结果再次验证了用 SEM 对样品的表征结果.

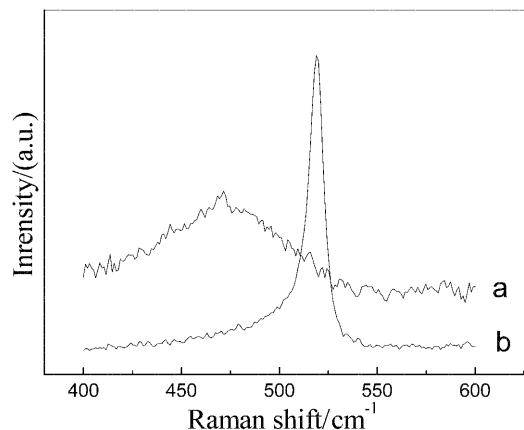


图 2 样品退火前后的 Raman 图谱

Fig. 2 Raman spectra of the sample before and after annealed

(a) Before annealed; (b) After annealed

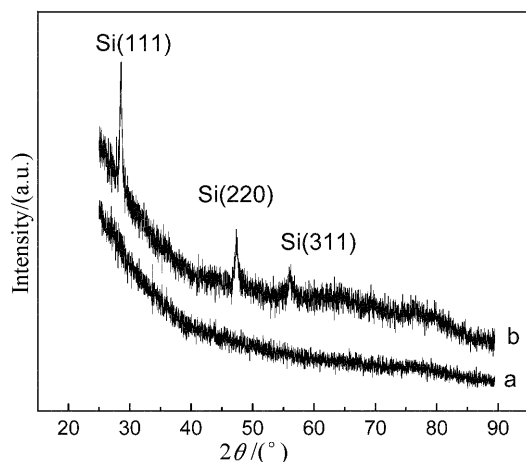


图3 样品退火前后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the composite films before and after annealed

(a) Before annealed; (b) After annealed

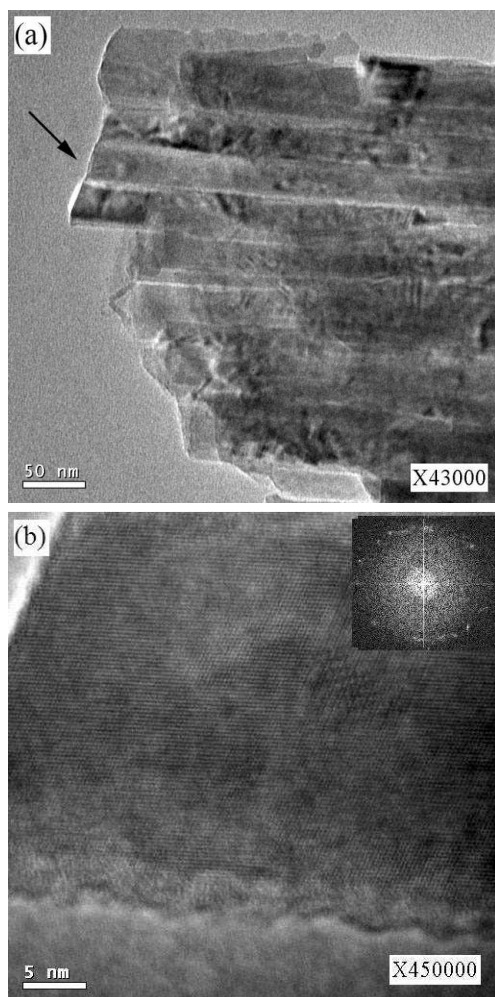


图4 样品退火后的 TEM 断面形貌照片

Fig. 4 TEM images of the samples before and after annealed

(a) Cross-sectional; (b) Lattice structure

通过以上各种测试手段对样品性能的表征可以证明, 本实验制备的样品退火后已形成了柱状结

构的多晶硅薄膜, 其晶化率达 94% 左右. 由 Scherrer 公式根据 XRD 的测试信息估算的平均晶粒尺寸为 30nm 左右, 而 SEM 中显示的颗粒团簇^[17] (包含了小单晶、小单晶边界以及小单晶之间的非晶成分) 的尺寸为 1.5 μm 左右.

4 结论

采用国产四室 RF-PECVD 系统在室温下制备了非晶硅 N/I 薄膜, 利用 RTP-300 型快速光热退火炉对样品进行了两步 RTP 退火, 晶化为多晶硅薄膜. 该多晶硅薄膜具备下列特征: (1) 晶化率达到了 94%; (2) 形成了柱状的多晶结构; (3) Si(111) 晶向的平均晶粒尺寸为 30nm 左右, 而最大颗粒团簇的表面直径则达到了 1.5 μm 以上.

参考文献

- [1] 王宗畔, 董贵元, 杨连华, 等. 中国太阳能光伏进展. 成都: 西南交通大学出版社, 2006, 119–121.
- [2] Green M A. *Solar Energy*, 2003, **74**: 181–192.
- [3] Cuevas A, Macdonald D. 15th international Photovoltaic Science and Engineering Conference, Shanghai China, 2005. 521–524.
- [4] Widenborg P I, Armin G A. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **242**: 270–282.
- [5] Armin G. A. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **287**: 386–390.
- [6] Kondo M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **78**: 543–566.
- [7] Matsuyama T, Terada N, Baba T, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **198–200**: 940–944.
- [8] CzigaÂny Zs, RadnoÂczi G. *Thin Solid Films*, 1999, **347**: 133–145.
- [9] JIN Rui-Min, LU Jing-xiao, FENG Tuan-hui, et al. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, **35** (1): 104–106.
- [10] Terry M L, Straub A, Inns D, et al. Conference Record of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005. 971–974.
- [11] 董会宁, 杜开瑛, 谢茂浓. 四川大学学报 (自然科学版), 1995, **32** (1): 95–97.
- [12] 卢景霄, 张宇翔, 王海燕, 等. 太阳能学报, 2006, **27** (5): 444–449.
- [13] 张丽伟, 卢景霄, 李 瑞, 等. 人工晶体学报, 2005, **34** (5): 940–943.
- [14] 张丽伟, 赵新巢, 卢景霄, 等. 人工晶体学报, 2006, **35** (5): 1159–1162.
- [15] Zhang Li-wei, Lu Jing-xiao, Li Rui, et al. 15th international Photovoltaic Science and Engineering Conference, Shanghai China, 2005. 792–793.
- [16] 冯团辉, 卢晶霄, 张宇翔, 等. 人工晶体学报, 2005, **34** (2): 353–358.
- [17] 李青山, 张金朝, 宋 鹏, 等. 华东理工大学学报, 2002, **28** (2): 184–224.