

文章编号: 0254-0096(2018)01-0149-05

CO₂/SiH₄气体流量比对氢化硅氧(SiO_x:H)薄膜 微结构和光学特性的影响

刘小娇, 施光辉, 涂 晔, 刘洁青, 王书荣, 胡志华

(教育部可再生能源材料先进技术与制备重点实验室, 太阳能研究所, 云南师范大学, 昆明 650500)

摘 要: 采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法, 以不同的二氧化碳与硅烷气体流量比($R_c=[\text{CO}_2]/[\text{SiH}_4]=0.0.5.1.2$)和不同的衬底温度(200和250 °C)在高气压(220 Pa)和高功率密度(1 W/cm²)条件下制备了一系列的氢化硅氧(SiO_x:H)薄膜。运用Raman谱、XRD和紫外-可见光透射谱(UV-VIS)对材料的微结构和光学特性进行测试与分析。实验发现, 薄膜沉积速率高达0.60 nm/s; 同时, 随着掺入气体CO₂流量增加, 薄膜由微晶+非晶两相结构逐渐转化为非晶相; 在500~750 nm波长范围内, 氧的掺入使薄膜折射率下降(从3.67到2.65)、光学带隙增大(从1.52~2.26 eV)。

关键词: 氢化非晶硅氧; 光学带隙; 二氧化碳; 等离子体增强化学气相沉积(PECVD)

中图分类号: TB383.2

文献标识码: A

0 引 言

发展高效稳定的非晶硅基薄膜太阳电池, 掺杂窗口层和中间层对于其提高光电流具有至关重要的作用^[1]。因此改善掺杂层的质量, 是提高太阳电池光电转换效率的突破口之一。近几年, 氢化硅氧(SiO_x:H)薄膜材料作为窗口层和中间层被广泛的应用于非晶硅基薄膜太阳电池中。Fujikake^[2]等通过硼掺杂制备氢化非晶硅氧(a-SiO_x:H)薄膜材料, 将其应用于窗口层, 并且在面积为30 cm×40 cm的非晶硅太阳电池小组件上取得超过10%的光电转换效率。此外岳强等^[3]将氢化硅氧薄膜材料应用于p-i-n单结非晶硅太阳电池中, 能够使其光电转换效率相对提高10%。美国United Solar公司闫宝杰等^[4]采用a-Si/a-SiGe/nc-Si:H叠层太阳电池结构, 得到16.3%的最高光电转换效率。其中各子电池吸收层的光学带隙分别约为1.80、1.45和1.10 eV。

氢化硅氧(SiO_x:H)薄膜材料的光学、电学性能受其化学成分和微观结构的影响很大, 其中氧含量

对其特性有着决定性的作用。本文报道了在高功率强度(1 W/cm²)、高氢稀释比(200)条件下, 以二氧化碳为前驱气体, 研究不同二氧化碳与硅烷气体流量比($R_c=[\text{CO}_2]/[\text{SiH}_4]$)对氢化硅氧(SiO_x:H)薄膜微结构和光学性质的影响。

1 实 验

氢化硅氧薄膜采用一套四腔室等离子体增强气相化学沉积(PECVD)系统制备。反应气体是(SiH₄+CO₂+H₂), 二氧化碳与硅烷气体流量比($R_c=[\text{CO}_2]/[\text{SiH}_4]$)设定为从0.0、0.5、1.0到2.0。氢稀释比($R_H=[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$)设定为200。衬底温度(T_s)200和250 °C。等离子体激发频率为射频(RF)13.56 MHz, 电极间距为1.8 cm, 射频功率密度1 W/cm², 电极面积240 cm²。预抽本底真空 3×10^{-5} Pa, 工作压力为220 Pa。沉积时间30 min, 如表1所示。实验采用76.2 cm×25.4 cm的玻璃衬底, 装置玻璃衬底前, 分别用去离子水和无水乙醇超声波清洗15 min, 然后烘干10 min。

收稿日期: 2015-12-16

基金项目: 国家科技部国际科技合作专项(S2012ZR0054)

通信作者: 胡志华(1963—), 男, 博士、教授、硕士生导师, 主要从事薄膜太阳电池技术、光伏组件系统开发与应用方面的研究。
hutoledo@gmail.com

表 1 PECVD 制备条件参数

Table 1 PECVD condition for deposition

$T_s/^\circ\text{C}$	R_c	功率密度/ $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	H_2/SiH_4 比	压强/ Pa	沉积 时间/min
200	0.0	1000	200	220	30
	0.5				
250	1.0				
	2.0				

微结构测试包括聚焦微区 Raman (Renishaw in Via) 谱测试和 X 射线衍射仪 (Ultima IV) 测试。光学特性主要通过 (UV-VIS) 分光光度计获得透射谱 (测试波长范围 200~2000 nm) 并采用胡志华等^[5] Swanepoel^[6] 工作基础上发展起来的 (UV-VIS) 透射谱数据处理方法, 计算得到薄膜厚度 d 、薄膜折射率 n 、光吸收系数 α (运用有效单谐振子模型拟合长波段折射率^[7] 并将其外推到短波吸收边并结合透射率计算得到), 光学带隙由 Tauc 作图法^[8] 确定。Tauc 作图法运用的计算公式如式 (1) 所示:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = A_0(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中, α ——吸收系数; $h\nu$ ——光子能量; A_0 ——与能量无关的常数; E_g ——为光学带隙。

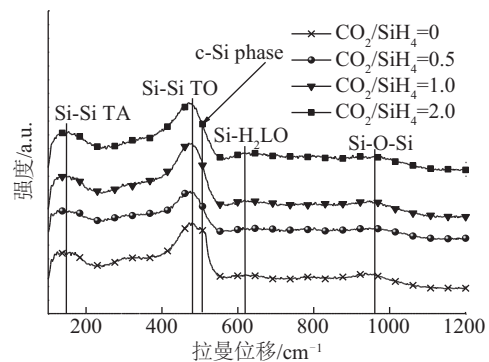
2 分析与讨论

图 1a 是衬底温度为 250 °C 条件下不同二氧化碳气体流量比 [$R_c=(\text{CO}_2/\text{SiH}_4)$] 条件下制备薄膜的 Raman 谱。当 $R_c=0$ 时, 反应气体中只有硅烷和氢气, 所得薄膜为氢化硅薄膜。从相应薄膜的 Raman 谱中在波数 506 cm^{-1} 处可观察到有明显的结晶峰, 表明在相应沉积条件下得到的是氢化微晶硅薄膜, 也就是所谓的两相结构 (结晶相+非晶相); 随着二氧化碳气体的引入, 在同样的波数位置观察不到明显的结晶峰, 表明氧的进入抑制了薄膜的晶化, 薄膜已经逐渐转化为非晶相。拉曼谱数据处理显示, 随着 CO_2/SiH_4 气体流量比的增加, 薄膜材料的微晶相逐渐减少, 而非晶相逐渐增多。波数在 100~600 cm^{-1} 范围内, $\text{SiO}_x:\text{H}$ 薄膜材料的拉曼散射峰与非晶硅极为相似, 其中 150 和 480 cm^{-1} 附近的散射峰分别对应于类非晶的 TA 和 TO 模式, 620 和 960 cm^{-1} 附近的散射峰分别对应类非晶的 Si-H 弯折模和 Si-O-Si 的伸展模^[9-11]。为获得 $R_c=0$ 时氢化

微晶硅薄膜结晶状况, 对薄膜的 Raman 光谱在 470 和 506 cm^{-1} 进行了 Gaussian 分峰处理, 如图 1b 所示, 利用 X_c 晶化率公式 (2) 算出氢化微晶硅薄膜的晶化率, $X_c=13.45\%$ 。

$$X_c = \frac{I_c + I_b}{0.9 \times I_a + I_b + I_c} \quad (2)$$

式中, I_a ——峰值分布在 470~475 cm^{-1} 非晶硅 TO 模式积分面积; I_b ——峰值分布在 506~512 cm^{-1} 两相结构积分面积; I_c ——峰值分布在 519~522 cm^{-1} 晶化硅积分面积; 0.9 ——修正系数。



a. 拉曼谱

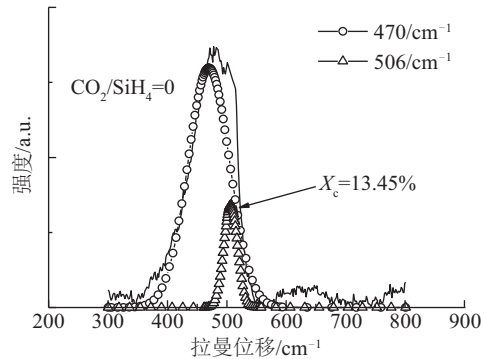
b. $R_c=0$ 时拉曼谱分峰拟合

图 1 衬底温度 250 °C 和不同 CO_2/SiH_4 气体流量比条件下制备 $\text{SiO}_x:\text{H}$ 薄膜的拉曼谱 & $R_c=0$ 时拉曼谱分峰拟合

Fig. 1 Raman spectra of films prepared at $T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$ with different CO_2/SiH_4 gas flow ratios & peak fitting of Raman spectrum of thin film prepared without CO_2

图 2 是不同二氧化碳气体流量比 [$R_c=(\text{CO}_2/\text{SiH}_4)$] 的 $\text{SiO}_x:\text{H}$ 薄膜材料的 XRD 衍射谱。非晶衍射峰基本上都出现在约 22.5° 附近的低衍射区。随后衍射强度逐渐平滑衰减, 强度略有一些波动; 在衍射角 80° 之后, 衍射强度起伏就很小, 属于平滑区^[12]。从薄膜材料的 XRD 图 2a 和 2b 观察可知, 当 $R_c=0$ 时, 20° 附近出现 Si (111) 衍射峰, 在 50°

附近出现 Si(220)衍射峰;当氧掺入材料中,Si(111)和 Si(220)处的衍射峰都没有出现明显的变化,且 Si(220)处强度略有减弱,即材料呈现出典型的非晶态,与拉曼谱共同印证氧的引入使非晶相增多。说明在较高二氧化碳气体流量比和高辉光功率条件下,导致材料硅晶体结构遭到氧的破坏,表现出短程有序长程无序性,造成材料从微晶态转变成非晶态,其中氧元素对材料的微观结构起决定性作用。

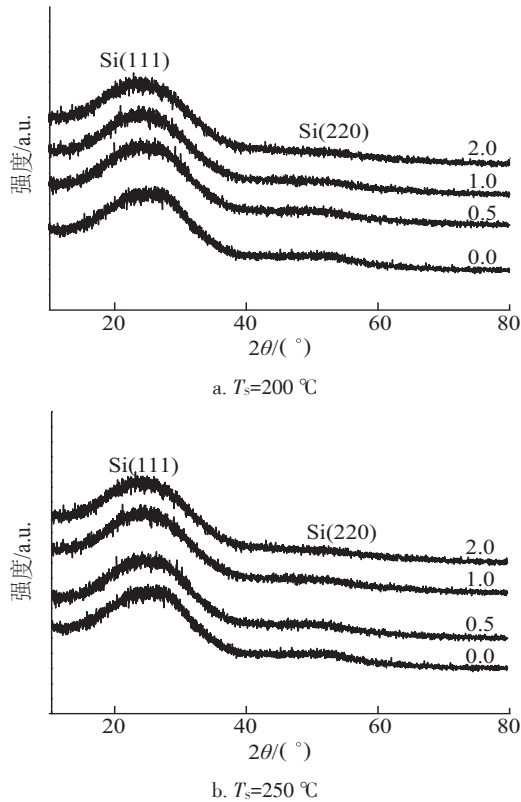
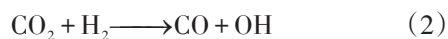


图2 在200和250℃不同CO₂/SiH₄气体流量比条件下制备SiO_x:H薄膜的XRD衍射谱

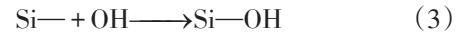
Fig. 2 XRD diffraction spectra of films prepared as T_s at 200 and 250 °C with different CO₂/SiH₄ gas flow ratios

相关理论研究[13]表明:随着 CO₂/SiH₄ 流量比的增加,可以使非晶硅的价带下移,表现为材料的带隙展宽。以 CO₂为反应氧源时,CO₂需要借助于原子氢分解,并以 OH 基团进入薄膜。非晶硅氧材料的沉积过程可分为以下3个阶段^[14]:

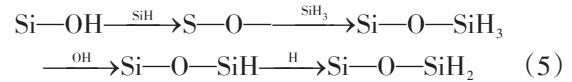
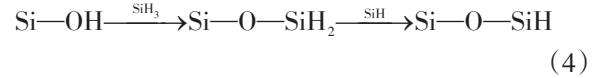
1)CO₂在原子H的作用下生成OH基团:



2)OH基团与已有的Si—悬键或打断Si—Si弱键与Si结合,生成Si—OH基团:



3)Si—OH基团在其他OH基团或SiH₃基团作用下,生成Si—O—SiH_x基团从而进入薄膜:



从上面反应式可看到,增大 R_c 可提高反应气中 CO₂ 的含量,使阶段1)中的反应式(1)更多地向右进行,生长前驱物中OH基团含量增大,从而提高了薄膜中的氧含量,最终表现为薄膜材料的光学带隙展宽。

图3给出了样品透射谱的比较,直观地反映了不同CO₂/SiH₄流量比条件下所制备薄膜的光学禁带宽度。光学带隙随掺氧量的增大而展宽的原因是随着材料中氧含量的增加,材料光学带隙的增加源于氧原子较高的电负性^[15],Si—O键自身较Si—Si键具有更高的键能,而另一方面与O相连的Si—Si键在O的作用下也会具有较无O情况下更高的键能,从而使晶格整体的键能提高,造成了非晶硅氧材料光学带隙的展宽。

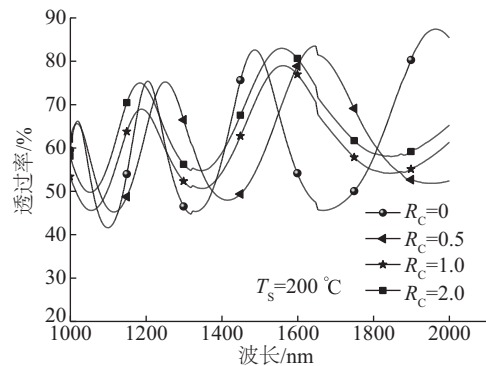


图3 不同CO₂/SiH₄气体流量比条件下制备的SiO_x:H薄膜透射谱

Fig. 3 Transmission spectra of thin films prepared with different CO₂/SiH₄ gas flow ratios

用有效单谐振子模型拟合长波段折射率^[7]和Tauc作图法^[8]模型对测试结果进行拟合计算,得到样品的折射率谱、禁带宽度、生长速率等数据,如图4和表2所示。测试拟合结果表明,随着CO₂/SiH₄流量比的提高,薄膜在整个测试波长范围内的折射率不断降低。表2可以看出,在200℃时,二氧化碳流量比 R_c =(CO₂/SiH₄)从0增加到2.0,生长速率 R_c 从0.50 nm/s升至0.55 nm/s,同时随着衬底温

度的升高薄膜生长速率也相应提高。

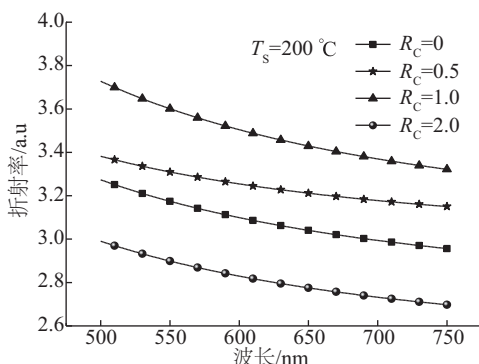


图4 200 °C衬底温度和不同CO₂/SiH₄气体流量比条件下制备薄膜折射率变化图

Fig. 4 Refractive index variation of thin films prepared with different CO₂/SiH₄ gas flow ratios as T_s at 200 °C

图5是250 °C样品的Tauc图。对比表2数据可以看出,在相同的衬底温度下,随着CO₂/SiH₄气体流量比增加,光学带隙增加;而在CO₂/SiH₄气体流量

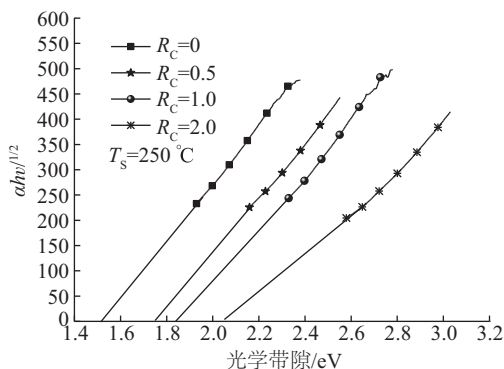


图5 衬底温度为250 °C时薄膜的Tauc图

Fig. 5 Tauc's plot of thin films prepared as T_s at 250 °C

表2 计算所得性能参数

Table 2 Calculated parameters

$T_s/^\circ\text{C}$	$R_c/\%$	$R_c/\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$	d/nm	E_g/eV
200	0	0.50	893	1.78
	0.5	0.51	927	1.85
	1.0	0.52	930	2.15
	2.0	0.55	990	2.26
250	0	0.49	890	1.52
	0.5	0.50	893	1.75
	1.0	0.57	1030	1.82
	2.0	0.60	1079	2.06

注: T_s —衬底温度; R_c —沉积速率; d —薄膜厚度; E_g —带隙宽度。

比相同时,光学带隙有所减小。如200 °C时, $R_c=(\text{CO}_2/\text{SiH}_4)=2.0$,光学带隙达到最大值 $E_g=2.26\text{ eV}$,当衬底温度升高到250 °C时,光学带隙会出现减小的情况。这是因为随着衬底温度的升高,大量的氢原子释放,使薄膜中氢含量降低,导致薄膜光学带隙减小。

3 结 论

Raman谱和X射线衍射谱分析表明,CO₂气体的引入抑制了硅结晶,薄膜由微晶+非晶两相结构向非晶单一相转变;薄膜的生长速率随着CO₂/SiH₄气体流量比的增大而逐渐增大;薄膜的折射率随着CO₂/SiH₄气体流量比的增大而减小;薄膜光学带隙 E_g 随着CO₂/SiH₄气体流量比的增大而逐渐展宽。

[参考文献]

- [1] Zhu Feng, Zhao Ying, Zhang Xiaodan, et al. Change of material properties in the process from P-a-SiC:H to P- $\mu\text{c-Si:H}$ [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(2): 152—155.
- [2] Fujikake S, Ohta H, Sichanugrist P, et al. a-SiO:H films and their application to solar cells[J]. Optoelectron. Devices Technol, 1994(4): 379—380.
- [3] 岳强, 张晓丹, 郑新霞, 等. n型微晶硅氧薄膜在非晶硅太阳能电池中的应用[A]. 中国光伏大会暨展览会[C], 南京, 2010.
- [3] Yue Qiang, Zhang Xiaodan, Zheng Xinxia, et al. Application of n-type hydrogenated microcrystalline silicon oxide in amorphous silicon thin film solar cells [A]. PV Conference and Exhibition of China[C], Nanjing, 2010.
- [4] Yan Baojie, Yue Guozhen, Sivec L, et al. Innovative dual function nc-SiO_x:H layer leading to a>16% efficient multi-junction thin-film silicon solar cell[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(11): 860.
- [5] 胡志华, 廖显伯. 非晶硅碳(a-SiC:H)薄膜光学常数的透射谱表征[J]. 半导体学报, 2005, 26(1): 34—37.
- [5] Hu Zhihua, Liao Xiaobo. Transmission spectrum characterization of amorphous silicon carbon (a-SiC:H) thin film optical constant[J]. Journal of semiconductor, 2005, 26(1): 34—37.
- [6] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon[J]. Journal of Physics E Scientific Instruments, 1983, 16(12): 1214—1222.

- [7] Hu Zhihua, Liao Xianbo, Diao Hongwei, et al. Amorphous silicon carbide films prepared by H₂, diluted silane-methane plasma[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 264(1-3): 7—12.
- [8] Ley L. Photoemission and optical properties [J]. Topics in Applied Physics, 1984, 56(4): 61—168.
- [9] He L, Inokuma T, Kurata Y, et al. Vibrational properties of SiO and SiH in amorphous SiO_x:H films ($0 \leq x \leq 2.0$) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 185(3): 249—261.
- [10] Watanabe H, Haga K, Lohner T. Structure of high-photosensitivity silicon-oxygen alloy films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, 164-166(Part 2): 1085—1088.
- [11] Haga K, Watanabe H. A structural interpretation of Si-O-Si vibrational absorption of high-photoconductive amorphous a-SiO_x:H films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 195(1-2): 72—75.
- [12] Wang G G, Shui M, Yue L H. Structural studies by X-ray diffraction and physico-chemical properties of non-crystalline silica [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(10): 991—996.
- [13] Samanta A, Das D. Optical, electrical and structural properties of SiO:H films prepared from He dilution to the SiH₄ plasma [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(21): 215404.
- [14] Iftiqar S M. The roles of deposition pressure and rf power in opto-electronic properties of a-SiO:H films [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998, 31(14): 1630.
- [15] Das D, Iftiqar S M, Barua A K. Wide optical-gap a-SiO:H films prepared by RF glow discharge [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 210(2-3): 148—154.

EFFECT OF CO₂/SiH₄ GAS FLOW RATIO ON THE STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF SiO_x:H THIN FILMS

Liu Xiaojiao, Shi Guanghui, Tu Ye, Liu Jieqing, Wang Shurong, Hu Zhihua

(Key Laboratory of Advanced Technology & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, The Research Institute of Solar Energy, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: In this paper, a series of hydrogenated silicon oxide (SiO_x:H) thin films were prepared by using plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique with different carbon dioxide/silane gas flow ratios ($R_c=[\text{CO}_2]/[\text{SiH}_4]=0, 1, 0.5, 2$) and different substrate temperatures of 200 and 250 °C, and high press of 220 Pa, high power density of 1 W/cm². Raman spectroscopy, X-ray diffraction spectrum and ultraviolet visible light transmission spectrum (UV-VIS) were deployed to detect the microstructure and optical properties of as-prepared samples. It was found that, with the inclusion and increase of carbon dioxide and gas flow, the deposition rate increases; the films transform from crystalline into amorphous phase; At the range of 500-750 nm wavelength, The refractive index decrease from 3.67 to 2.65 and the optical band gaps widen from 1.52 to 2.26 eV.

Keywords: hydrogenated silicon oxide; optical band gap; carbon dioxide; PECVD