



论文

太阳能电池用低掺杂率多晶硅薄膜的制备

王成龙*, 范多旺, 王成兵, 耿中荣, 马海林, 苗树翻

兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070;

兰州交通大学国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心, 兰州 730070

* E-mail: clwangee@163.com

收稿日期: 2009-06-24; 接受日期: 2009-12-24

摘要 通过铝诱导晶化非晶硅(Aluminum-Induced Crystallization, AIC)制备的多晶硅薄膜具有较高的铝掺杂浓度($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 不适宜作为薄膜太阳能电池的吸收层. 我们提出了 QCGE AIC 法, 即: 硅原子的快速扩散; 冷却成核; 晶粒的慢速生长; 铝原子的向外扩散. 通过精确控制 AIC 过程中退火温度及模式制备了掺杂率为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的高品质多晶硅薄膜. 二次离子质谱(Secundary-Ion-mass Spectroscopy, SIMS)结果表明: 制备多晶硅薄膜中铝残留浓度依赖于退火的温度模式; 霍尔效应测试结果表明: 制备多晶硅薄膜的掺杂率依赖于退火的温度和退火模式; 拉曼光谱表明: 通过 QCGE AIC 制备的多晶硅薄膜中包含有少量由小颗粒硅组成的区域.

关键词太阳能电池
多晶硅薄膜
低掺杂浓度
铝诱导晶化

通过晶化沉积在玻璃基底上的 a-Si 薄膜来制备多晶硅薄膜(Poly-Si Thin Film)在多晶硅薄膜太阳能电池(Poly-Si Thin Film Solar Cells)领域已受到越来越多的关注^[1]. 发展玻璃衬底多晶硅薄膜太阳能电池最有挑战性的工作之一, 就是如何在低温条件下制备晶体硅薄膜. 解决该问题的一个非常有潜力的方法就是先沉积 a-Si 薄膜, 再经后续的低温晶化. 如固相晶化 (SPC)^[2]、激光晶化 (Laser Crystallization, LC)^[3]、以及快速光-热晶化(RTP)等^[4]. 金属诱导晶化 (MIC)非晶硅技术也是一种可选的晶化技术, 当适当的金属层与非晶硅薄膜接触时, 非晶硅的晶化温度将会明显降低^[5]. 尤其是铝诱导晶化(AIC)法, 由于 Al/Si 体系不会形成稳定的硅铝化合物^[6], 从而成为在玻璃基底上制备高品质多晶硅膜的一种很有潜力的方法^[7]. Wang 等人报到了利用 Al/Si 体系制备多晶硅薄膜的晶化温度可以降低到 100℃ 以下^[8]. Nast 等

人首次报到了 AIC 的作用机制, 认为 AIC 过程即铝诱导层交换过程(Aluminum Induced layer exchange, ALILE)^[9]. 根据 AIC 法, 将 glass/Al/a-Si 叠层在低于 Al/Si 体系共熔温度 577℃ 下退火处理, 将会形成 glass/poly-Si/ Al(+Si)的叠层结构. 在退火过程中, 硅原子扩散到铝层中; 当浓度达到一定程度后在铝基体中成核; 已经成核的硅颗粒在源源不断扩散进来的硅原子的供应下, 在玻璃衬底与非晶硅层之间的铝层中向四面八方生长, 直至扩散到玻璃基底受到限制, 之后, 晶体硅沿着玻璃开始横向生长, 直至与相邻的硅颗粒相遇, 形成连续的多晶硅层. ALILE 制备多晶硅薄膜过程中的成核是由硅原子在铝基体中饱和所致, 因此制备的多晶硅具有高达 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的铝掺杂率^[10]. 但是这种高铝掺杂薄膜不适合做薄膜太阳能电池的吸收材料层. 所以, 如何降低这种方法制备薄膜的掺杂浓度是将多晶硅薄膜作为太阳能

电池吸收材料层的关键. 根据 Al/Si 系统相图(图 1), 从理论上说, 我们只要在 AIC 过程中设定恰当的退火参数, 如退火温度、退火时间以及退火温度模式, 就可以得到低掺杂甚至无掺杂的多晶硅薄膜.

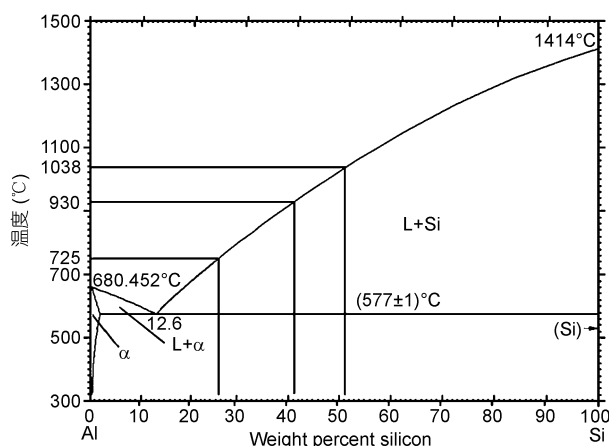


图 1 Al/Si 系统相图

本文将在不同的退火温度和温度模式(简称为 QCCE, 即: 硅原子的快速扩散; 冷却成核; 晶粒的慢速生长; 铝原子的向外扩散)下研究了非晶硅的 AIC 过程, 试图制备完全晶化且具有低掺杂浓度的多晶硅薄膜.

1 实验

1.1 薄膜制备

实验中用康宁玻璃(Corning 1737F glass)作为实验薄膜制备基底, 玻璃的蠕变温度为 666°C. 基底玻璃用 120°C 的硫酸溶液($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$)清洗 20 min, 在去离子水中清洗, 再用 70°C 的 Kern1 缓蚀剂($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:4:20$)进一步清洗 10 min. 利用直流磁控溅射法(靶面积 100 mm × 1200 mm, 功率 60 kW, Ar 气压力分别为 0.3~0.5 Pa 和 1~2 Pa, 基底温度 300 K)分别沉积 400 和 450 nm 的铝层 a-Si 层, 沉积时, 沉积速率分别为 5 和 2.5 nm/s. 在沉积非晶硅薄膜之前, 将已经沉积的铝膜在氧气气氛中 500°C 下氧化 30 min, 在 Al/a-Si 之间生成一层 Al_2O_3 缓冲层^[7].

1.2 退火处理

用管式退火炉在 N_2 气氛保护下对 Glass/Al/a-Si 样品在不同条件下退火处理. 样品 A 在 400°C 下退火

1 h; 样品 B 在 500°C 下退火 1 h; 样品 C 则按照如图 2 所示的 $T_a(t_a)$ 温度模式退火.

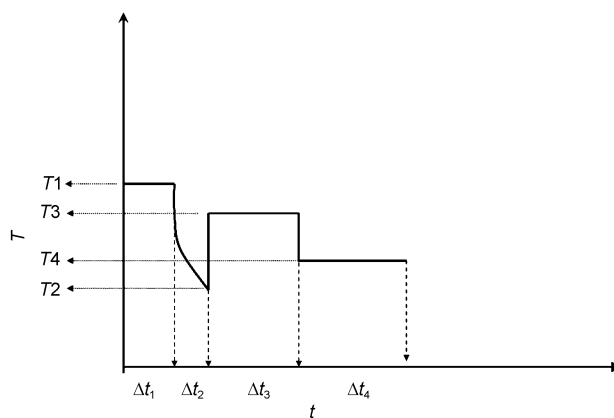


图 2 样品 C 退火的温度曲线 $T_a(t_a)$

该退火过程包含了硅原子在 T_1 温度下向铝层中快速扩散 Δt_1 时间; 扩散进入铝层中的硅原子在 T_2 温度下 Δt_2 时间间隔内冷却; 然后让样品在温度 T_3 ($T_3 < T_1$) 下使多晶硅颗粒缓慢生长 Δt_3 ; 最后, 样品在较低的温度 T_4 下放置一段时间 Δt_4 , 使铝原子从多晶硅中“外逸”到 Glass/Al/a-Si 的表面. 为了测试制备的多晶硅膜的特征, 我们用标准铝浸蚀溶液(80% phosphoric acid + 5% nitric acid + 5% acetic acid + 10% DI water)将 glass/poly-Si 表层的铝膜腐蚀掉, 得到裸露的多晶硅薄膜.

1.3 性能表征及掺杂浓度测试

用 X-射线掠角(1°)衍射(PhilipsX, Pert MPDXRD, Cu-K α , 45kV, 40 mA)和 Raman 散射光谱(Jobin Y von HR800, 532 nm)表征样品的晶化程度; 用二次离子质谱(Secondary-Ion-Mass Spectroscopy, SIMS)和霍尔效应仪来测量制备样品中铝的残留浓度和掺杂率(空穴率)以及样品的霍尔迁移率.

2 结果与讨论

图 3 给出了样品 A, B 和 C 的 XRD 光谱. 从样品的 XRD 光谱中可以看出, 所有样品的 XRD 光谱均在 $2\theta = 28.5^\circ$ 处有主衍射峰, $2\theta = 48^\circ$ 处有一个相对强度较弱的肩峰, 它们分别对应多晶硅的(111)和(220)晶面. 样品的 XRD 光谱表明, 在不同退火处理方式下得到的样品均为高品质的晶体硅, 并且制备的样品

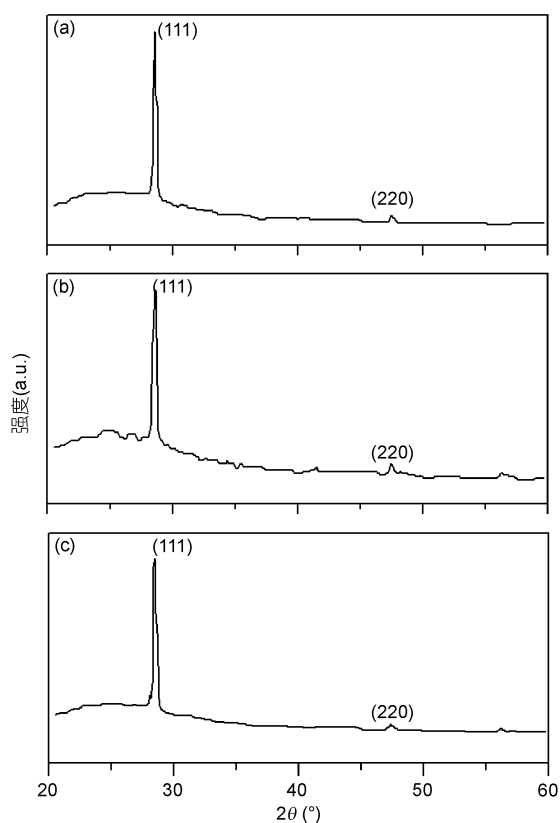


图 3 样品的 XRD 光谱

(a) 退火温度为 400°C, 退火时间为 1 h; (b) 退火温度为 500°C, 退火时间为 1 h; (c) 退火方式为 QCGE

为在(111)晶向上择优取向生长的多晶硅薄膜。

图 4 给出了样品 A, B 的 Raman 光谱, 图 5 给出了样品 C 的 Raman 光谱. 可以看出, 样品 A 和样品 C 的 Raman 光谱均在 521 cm^{-1} 处出现了尖锐对称的散射峰, 该峰与晶体硅(c-Si)的 Raman 光谱极为相似. 样品 B 的 Raman 散射峰则相对较宽, 并且峰位落在 516 和 520 cm^{-1} 之间. 样品 B 散射峰型的加宽可能是由于在该退火方式下制备的多晶硅中包含有小颗粒区域的原因. 同时, 所有样品的 Raman 散射光谱均未在 480 cm^{-1} 处出现非晶硅的典型散射峰, 这也说明了我们制备的所有多晶硅薄膜已经完全晶化。

晶粒尺寸的大小与 Raman 散射峰的半高宽 FWHM (Full Width At Half Maximum, FWHM) 成反比^[11]. 据此, 可以推测样品 B 的晶粒尺寸大概在 20~30 μm (FWHM=7 cm^{-1}), 对于样品 A 和样品 C, 则晶粒尺寸相对较大, 大约在 30~60 μm (FWHM 值分别是 4.5 和 6 cm^{-1}). 比较样品 A 和 C 的 Raman 光谱, 对于样品

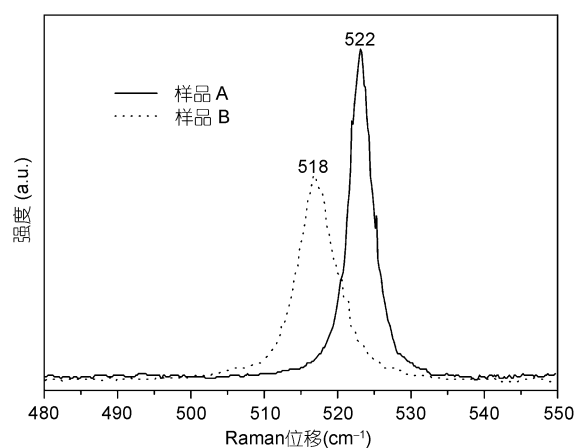


图 4 样品 A 和 B 的 Raman 散射光谱

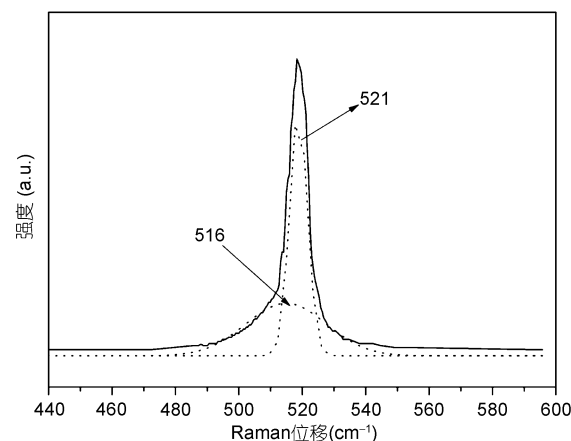


图 5 样品 C 的 Raman 散射光谱

C, 除了在 510 cm^{-1} 到 516 cm^{-1} 范围内出现一个凸起外, 其 Raman 光谱与样品 A 峰型十分相似. 用 Multi-peaks Gaussian 软件拟合样品 C 的 Raman 光谱, 我们会发现可以将样品 C 的 Raman 光谱很好的分解为两个 Raman 光谱, 两个散射峰的中心值分别为 516 cm^{-1} 和 521 cm^{-1} 处. 然而, 峰位在 516 cm^{-1} 处的 Raman 光谱的强度要远小于在 521 cm^{-1} 的强度, 根据文献[12], 510 cm^{-1} 肩峰对应由小晶粒尺寸(Nano-crystallization)组成的区域, 说明我们用 QCGE 方法制备的多晶硅样品 C 中包含少量的小颗粒区域. 这可能是由于在 Δt_1 阶段硅原子快速扩散到铝层中的形成较多晶核所致。

我们用 Raman 光谱中 480, 510 和 521 cm^{-1} 处的强度值定量计算制备样品的晶化率 X_c , 根据文献[13], 样品的晶化率为

$$X_c = (I_m + I_c) / (I_a + I_m + I_c), \quad (1)$$

其中 X_c 为样品的晶化率, I_a , I_m 和 I_c 为样品在 480, 510 和 521 cm^{-1} 处的 Raman 散射峰强度, 分别表示样品中非晶硅、纳米晶和多晶硅的相对分量.

根据(1)式, 通过 QCGE 制备的样品 C 具有很高的晶化率(>98%).

为了研究制备样品中铝残留的浓度 c , 多晶硅膜中铝的掺杂浓度(空穴浓度) p , 还有霍尔迁移率 μ_{Hp} , 我们用二次电子质谱(SIMS)和霍尔效应仪在室温下进行了测量. 表 1 给出了样品 C(QCGE)的 c , p 和 μ_{Hp} , 同时表 1 也给出了样品经过在后续热退火处理(Post Additional Heat Treatment, PHT, 500°C, 30 min)后的 c , p 和 μ_{Hp} 值.

表 1 样品 A, B, C 以及经过 PHT 的 c , p , μ_{Hp} 值

样品	情形	c (cm^{-3})	p (cm^{-3})	μ_{Hp} (cm^2/Vs)
A	Bare film	3.1×10^{19}	1.4×10^{18}	66
	PHT	3.2×10^{19}	2.7×10^{18}	60
B	Bare film	3.0×10^{19}	2.3×10^{18}	65
	PHT	2.9×10^{19}	2.8×10^{18}	62
C	Bare film	5.1×10^{17}	2.0×10^{16}	86
	PHT	5.3×10^{17}	2.3×10^{16}	84

从表 1 中我们可以看出, 无论是铝浓度 c 还是铝掺杂浓度 p , 样品 C(QCGE)都是最低的. 相对于相同掺杂水平的单晶硅 100 cm^2/Vs 的霍尔迁移率, 样品 C 的霍尔迁移率 Hp 较低(86 cm^2/Vs), 这可能是因为通过 QCGE 制备的多晶硅样品中的小颗粒及其缺陷造成的.

尽管如此, 相对于样品 A(60 cm^2/Vs)和 B(62 cm^2/Vs), 样品 C 的霍尔迁移率是最高的. 我们在 QCGE 过程中, 在 Q 阶段($T_1=500^\circ\text{C}$, $\Delta t_1=10$ min), 大量非晶硅原子通过 Al/a-Si 界面快速扩散到 Al 层中; 在 C 阶段($T_2=40^\circ\text{C}$, $\Delta t_2=30$ min), 有大量的晶核形成; 在颗粒生长的 G 阶段($T_3=375^\circ\text{C}$, $\Delta t_3=40$ min), 较低的退火温度使硅原子低速扩散, 降低了使硅颗粒生长的硅原子的供应速率. 低温促使生成较大的硅晶粒和低的铝残留浓度, 因为在此阶段的低温影响了非晶硅原子通过缓冲层的速率, 因此会延迟枝状硅颗粒的形成, 此延长的时间使得铝原子有更多的机会从多晶硅中被“排挤”扩散出去^[14]; 最后一个阶段 E($T_4=375^\circ\text{C}$, $\Delta t_4=60$ min), 铝原子尽可能多的从多晶硅层中向外扩散. 通过上述方法, 我们能得到具有

$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 低掺杂浓度的高品质多晶硅薄膜.

显然, 我们也应注意到不是所有残留在多晶硅中的铝原子都是有电活性的. 样品 A 的多晶硅膜中铝浓度 c 和铝的掺杂浓度(空穴浓度) p 分别为 $3.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (此处以 A 为例, 其他的样品都有同样的趋势). 有趣的是当样品在 400°C 下完全晶化, 将扩散到表面的金属铝层腐蚀之后, 裸露薄膜经过 500°C 的 PHT 处理, 原来 $1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的空穴浓度 p (即掺杂浓度)将增加到 $2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 该数值和通过常规 AIC 在 500°C 退火制备的样品 B 铝掺杂浓度接近. 对于样品 C, 直接经过 QCGE 制备和经过 PHT 处理的多晶硅薄膜的掺杂浓度基本没有发生变化.

为了理解上述的现象, 有必要区分以下 3 种铝原子^[15]:

- (i) 具有电活性的且在取代位置上的铝原子 (Al^-);
- (ii) 在取代位置上但是是电中性的铝原子(Al^0);
- (iii) 在晶界处或者是在缝隙位置上的非取代铝原子(Al^X).

在高载流子浓度下 Al^0 需要 50 meV 的能量才能被激活而具有电活性^[16]. 所有被激发的原子在室温下保持离子状态是不可能的. 因此, 除在取代位置上且具有电活性的铝原子(Al^- , Al^0)外, 大部分在取代位置上的铝原子并不会对自由载流子浓度有贡献. 观察到的载流子浓度在 PHT 处理后上升的现象说明在热处理前, 铝原子已经渗入到裂缝或者是晶界位置. 很明显, 这些 Al^X 原子能够在 500°C 热处理下被激活, 从而占据取代位置并且提高空穴载流子的浓度. 这部分 Al^X 原子应该在取代位置的铝原子的总的浓度中, 因为 Al^- , Al^0 , Al^X 之和为 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 因此含量要明显的高于空穴率. 但是随着后续的热处理, 掺杂率有所上升.

3 结论

本文通过 QCGE AIC 法在玻璃基底上制备了具有 $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 低掺杂浓度的多晶硅薄膜. 霍尔测量表明通过 500°C 的额外热处理可以提高最初退火温度在 400°C 下的多晶硅膜铝掺杂浓度, 表明多晶硅薄膜中铝掺杂浓度依赖于制备过程中退火温度和退火模式. Raman 光谱表明通过 QCGE AIC 法制备的多晶硅样品中包含有少量由小颗粒硅组成的区域.

致谢 作者感谢兰州大学物理学院张福甲教授和中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室孙硕博士的有益讨论.

参考文献

- 1 Fortunato G. Polycrystalline silicon thin-film transistors: A continuous evolving technology. *Thin Solid Films*, 1997, 296: 82—90[DOI]
- 2 Bergmann R B, Oswald G, Albrecht M, et al. Solid-phase crystallized Si films on glass substrates for thin film solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1997, 46: 147—155[DOI]
- 3 Ishikawa K, Ozawa M, Oh C H, et al. Excimer-laser-induced lateral-growth of silicon thin-films. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: 731—736[DOI]
- 4 Zhang Y X, Lu J X, Yang S E, et al. Polycrystalline silicon films prepared by rapid photo-thermal annealing. *Semicond Optoelectr*, 2005, 2: 128—130
- 5 Zhonghe J, Gururaj A, Bhat M Y, et al. Nickel induced crystallization of amorphous silicon thin films. *J Appl Phys*, 1998, 84: 194—200[DOI]
- 6 Haque M S, Naseem H A, Brown W D. Interaction of aluminum with hydrogenated amorphous silicon at low temperatures. *J Appl Phys*, 1994, 75: 3928—3938 [DOI]
- 7 Schneider J, Schneider A, Sarikov A, et al. Aluminum-induced crystallization: Nucleation and growth process. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 972—975[DOI]
- 8 Wang C L, Fan D W, Sun S, et al. Low-temperature (<100°C) poly-Si thin films fabrication on glass. *Chin Phys Lett*, 2009, 26: 01802—01806
- 9 Nast O, Wenham S R. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. *J Appl Phys*, 2000, 88: 124—132[DOI]
- 10 Qi G J, Zhang S, Tang T T, et al. Experimental study of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon thin films. *Surf Coat Technol*, 2005, 198: 300—303[DOI]
- 11 Malinowska D D, Grigorov V, Dimitrova M N, et al. Investigation of structural properties of poly-Si thin films obtained by aluminium induced crystallization in different atmospheres. *Thin Solid Films*, 2006, 501: 358—361[DOI]
- 12 Ray S, Mukhopadhyay S, Saha S C. Properties of polycrystalline silicon films prepared from fluorinated precursors. *Thin Solid Films*, 1999, 337: 7—11[DOI]
- 13 Pihan E, Slaoui A, Rocai Cabarrocas P, et al. Polycrystalline silicon films by aluminium-induced crystallisation: Growth process vs. silicon deposition method. *Thin Solid Films*, 2004, 451-452: 328—333[DOI]
- 14 Schneider J, Heimbürger T R, Klein J. Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon: Influence of temperature profiles. *Thin Solid Films*, 2005, 487: 107—112[DOI]
- 15 Nast O, Brehme S, Pritchard S, et al. Aluminum-induced crystallization of silicon on glass for thin-film solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2001, 65: 385—392[DOI]
- 16 Nast S, Brehme D, Neuhaus S R, et al. Polycrystalline silicon thin films on glass by aluminum-induced crystallization. *IEEE Trans Electr Dev*, 1999, 46: 2062—2068[DOI]