

文章编号: 1001-3806(2013)02-0151-04

本征非晶硅薄膜的准分子激光晶化

段国平 陈俊领 周德让 韩俊鹤 黄明举*

(河南大学 物理与电子学院 河南省光电信息材料与器件重点学科开放实验室, 开封 475004)

摘要: 为了减低非晶硅薄膜太阳能电池的光致衰减效应和提高其光电转换效率, 用等离子体化学气相沉积系统制备了本征非晶硅薄膜, 用波长为248nm的KrF准分子激光器激光晶化了非晶硅表层, 用共焦显微喇曼测试技术研究了非晶硅薄膜在不同的激光能量密度和不同的频率下的晶化状态, 并用扫描电子显微镜测试晶化前后薄膜的形貌。结果表明, 随着激光能量密度的增大, 薄膜晶化效果越来越好, 能量密度达到 $268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时晶化效果最好, 此时结晶比约为76.34%;最佳的激光能量密度范围是 $204.99\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$, 这时薄膜表面晶化良好;在1Hz~10Hz范围内, 激光频率越大晶化效果越好;晶化后薄膜明显出现微晶和多晶颗粒, 从而达到了良好的晶化效果。

关键词: 激光技术; 微晶硅; 激光晶化; 多晶硅; 本征非晶硅

中图分类号: O484.4⁺¹ 文献标识码: A doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.02.004

Crystallization of amorphous silicon based on excimer laser

DUAN Guo-ping, CHEN Jun-ling, ZHOU De-rang, HAN Jun-he, HUANG Ming-ju

(Open Laboratory of Key Subject of Photo-electronics Information Material and Devices of Henan Province, School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: In order to reduce the "S-W effect" of amorphous silicon thin film solar cells and increase its photoelectric conversion efficiency, intrinsic amorphous silicon thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition were crystallized with KrF excimer laser. The crystalline effect of the crystallized films under different laser energy density and repeated frequency was characterized with Raman spectroscopy, the morphologies of the samples before and after the crystallization was studied by means of scanning electron microscope. It is shown that the crystallization effect became better with the increase of laser energy density, maximum value of crystallization rate was 76.34% when the energy density reached $268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$ and the optimum energy density range was from $204.99\text{mJ}/\text{cm}^2$ to $268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$ in which the surface of film was crystallized well. In the range of 1Hz~10Hz, the crystallization effect got better with the increase of laser repetition frequency. Microcrystalline and polycrystal particles appeared obviously after the crystallization so that a good crystallization effect was achieved.

Key words: laser technique; microcrystalline silicon; laser annealing; polycrystalline silicon; intrinsic amorphous silicon

引言

晶体硅太阳能电池的光电转换效率高, 技术较为成熟, 但其对硅原料的纯度要求高且使用量大, 对晶体硅浪费很多, 同时高纯度晶体硅制备工艺复杂且属于高耗能高污染行业, 所以生产成本居高不下, 不利于光伏发电技术的普及和应用。硅薄膜太阳能电池能够有效地利用硅材料, 有利于降低成本, 但缺点是一般真空技术生长的硅薄膜基本上都是非晶或多晶硅薄膜, 其光

电转换效率低且存在光致衰减。为了提高效率, 必须想办法使非晶硅薄膜晶化, 而且晶化程度越高、均匀性越好, 电池的效率越高。一般的热退火晶化技术由于玻璃基底的耐温程度低且速率太慢(一般需要数小时), 不能达到理想的晶化效果, 也不能实现太阳能电池单元的快速生产。利用激光的高能量能够达到快速均匀的晶化效果, 因此成为人们寄予厚望的晶化方法。而准分子激光晶化非晶硅薄膜高效快速, 并且准分子激光通常工作在紫外光区, 非晶硅薄膜对光子的吸收效率高并且只有几纳米深度, 宜采用廉价衬底, 如玻璃、不锈钢等, 这种对于制造低成本、大面积的高效太阳能电池有着非常高的应用价值^[1]。

本文中主要研究了硅基薄膜太阳能电池本征层的激光晶化。由于非晶硅薄膜的纯度对激光晶化有着很大的影响, 所以, 激光晶化的有源层采用了本征非晶硅薄膜。

基金项目: 河南大学省部共建自然科学基金资助项目 (SBCJ090513)

作者简介: 段国平(1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事硅基薄膜太阳能电池硅层的激光晶化研究。

* 通讯联系人。E-mail: hmingju@163.com

收稿日期: 2012-07-10; 收到修改稿日期: 2012-08-14

1 实验方法

1.1 本征非晶硅薄膜的制备

本实验中采用等离子体化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)的工艺在普通玻璃上沉积了本征非晶硅薄膜,沉积衬底温度为 200°C ,沉积压强为 160Pa ,射频电源频率为 13.56MHz ,反应时通入气体流量 $3.33 \times 10^{-4}\text{m}^3/\text{s}$,射频功率为 30W ,沉积厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 。沉积前基底用标准的清洗工艺清洗后烘干。实验过程中通入高浓度的氢气稀释硅烷气体。

1.2 薄膜的处理

利用美国相干公司生产的型号为COMPexPro201的KrF准分子激光器使样品实现激光晶化,激光波长为 248nm ,脉宽为 25ns ,重复频率为 $1\text{Hz} \sim 10\text{Hz}$ 可调,光斑为 $24\text{mm} \times (6\text{mm} \sim 12\text{mm})$,经过石英凸透镜会聚后照射在非晶硅薄膜上,设定激光能量在 400mJ 的条件下,通过改变距离透镜的距离来改变激光能量密度,研究激光能量密度和激光重复频率 $1\text{Hz} \sim 8\text{Hz}$ 对非晶硅薄膜晶化的影响,晶化过程是在固定样品每次照射脉冲数为20次的条件下实现的,由于照射脉冲数对晶化效果的影响较小,且为了容易控制实验的操作及尽量减少激光对样品的损伤。

采用共焦显微喇曼光谱仪测试了样品处理前后的晶化效果;用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)测量了晶化前后样品的形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 激光能量密度对晶化效果的影响

对于脉冲激光晶化非晶硅薄膜,激光能量密度和频率都会对晶化效果产生重要的影响^[2]。首先改变激光能量密度来研究对样品晶化效果的影响,其次改变激光频率。对于样品的喇曼光谱,激光晶化的效果可以从3个方面来分析^[3]:(1)多晶硅峰位。越接近单晶硅峰位(520cm^{-1}),晶化效果越好;(2)峰值强度。峰值越强,峰越尖锐,晶化效果越好;(3)半峰全宽。半峰全宽越窄表示晶化效果越好。所以在峰位相同的情况下,可以用峰值强度与半峰全宽的比值大小来表示晶化效果。图1是不同激光能量密度的喇曼光谱图,从图1可以看出,a峰和b峰位于 513.91cm^{-1} ,c峰~g峰位都在 516.1cm^{-1} ,并且随峰强和半峰全宽的比值(相对强度)越来越大,峰的形状也越来越对称,这表明晶化效果越好^[4],当能量密度达到 $268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时晶化效果最好,而后比值开始减少,晶化效果也变差。相对强度随激光能量密度变化的关系如图2所

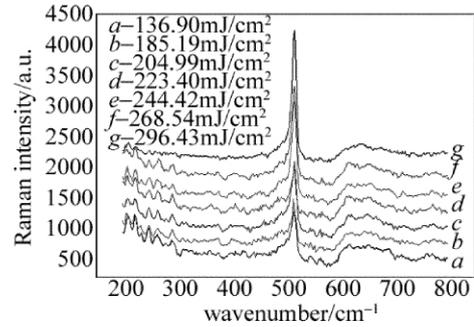


Fig. 1 Raman spectrum of the samples at different laser energy density

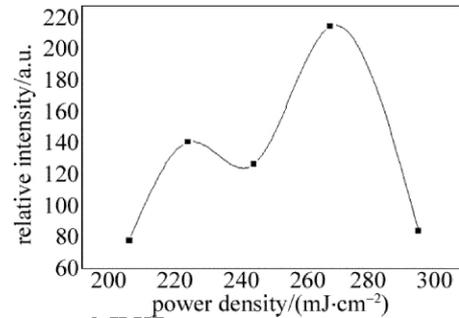


Fig. 2 Relation between relative intensity and laser energy density

示,从图2中可以看出,在能量密度为 $268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,相对强度最大,表明此样品的晶化效果也是最好的。可见,激光能量密度对本征非晶硅薄膜的晶化存在一个最佳值。

2.2 激光重复频率对晶化效果的影响

激光重复频率对晶化效果也会产生重要的影响^[5]。选用最佳激光能量密度为 $268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$,改变激光重复频率,分别采用 2Hz 、 4Hz 、 6Hz 和 8Hz 对样品晶化。图3是在不同激光重复频率下的喇曼光谱,从图3可以看出,峰值越来越强,峰越来越尖锐,通过计

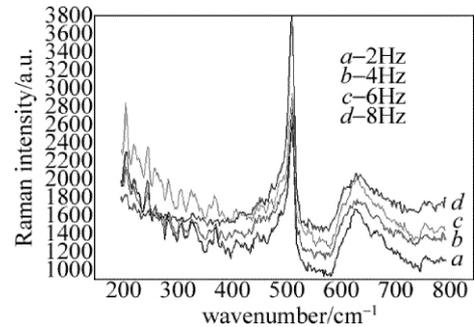


Fig. 3 Raman spectrum of the samples at different laser repeat frequency

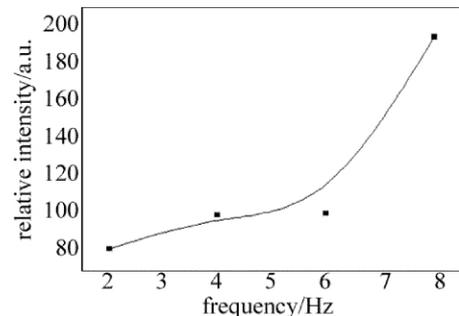


Fig. 4 Relation between relative intensity and laser repeat frequency

算相对强度,得到相对强度随激光频率变化的关系。图 4 是喇曼光谱的相对强度与激光频率的变化关系,从图中可以看出频率越大晶化效果越好。由于激光频率有限,很大频率的晶化效果很难实现。有文献报道,随着激光频率的进一步增大晶化效果可能变差^[6]。可见,激光重复频率对样品的晶化也有着重要的影响,并且存在一个最优值。

2.3 理论计算

人们对于晶粒尺寸的计算,一般可以采用下式^[7]来估算出晶粒的平均尺寸大小:

$$D = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta W} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中 D 为晶粒的平均尺寸, B 为一常数,对于 Si 采用的数值 $B \approx 2.24 \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$, ΔW 为纳米硅的喇曼多晶散射峰与晶体硅喇曼峰位(约 520cm^{-1})的偏移量的绝对值,本实验中晶化样品计算结果最大晶粒尺寸大约为 8.29nm 。

对于样品的结晶比,可以采用 Lorentzian 分峰拟合的方法用下式^[8,9]粗略地计算出来:

$$\chi_c = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \quad (2)$$

式中 χ_c 为样品的结晶比, I_{520} , I_{510} 和 I_{480} 分别指对应样品的 Raman 光谱在 520cm^{-1} , 510cm^{-1} 和 480cm^{-1} 处进行 Lorentzian 分解后 3 个波峰的相对积分强度。计算结果如图 5 和图 6 所示,结晶比随激光能量密度先变大后变小,达到 $268.54 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 时最大约为 76.34% ,在 $1 \text{Hz} \sim 10 \text{Hz}$ 范围内,结晶

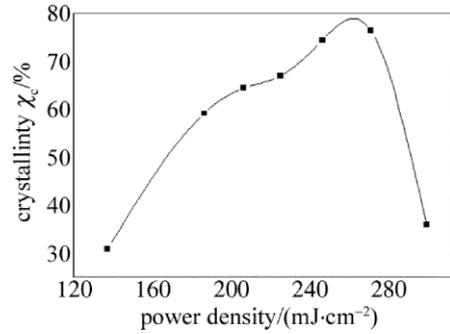


Fig. 5 Relation between crystallinity and laser energy density

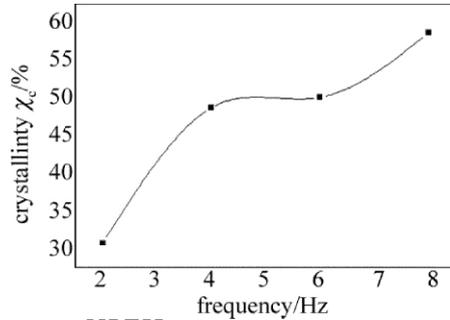


Fig. 6 Relation between crystallinity and laser repeat frequency

比随激光重复频率增大而增大,这与前面图 2、图 4 的结果一致。

2.4 样品形貌分析

晶化前后样品形貌发生了明显的变化,晶化前无颗粒状,晶化后有明显的颗粒,是微晶或是多晶^[10]。图 7a 是样品晶化前的 SEM 图,从图中可以看出,晶化前薄膜表面比较均匀平整,图 7b ~ 图 7e 是晶化后样品的 SEM 图,从图中可以看出,随着激光能量密度的增加,晶粒逐渐增大到一个最优值。

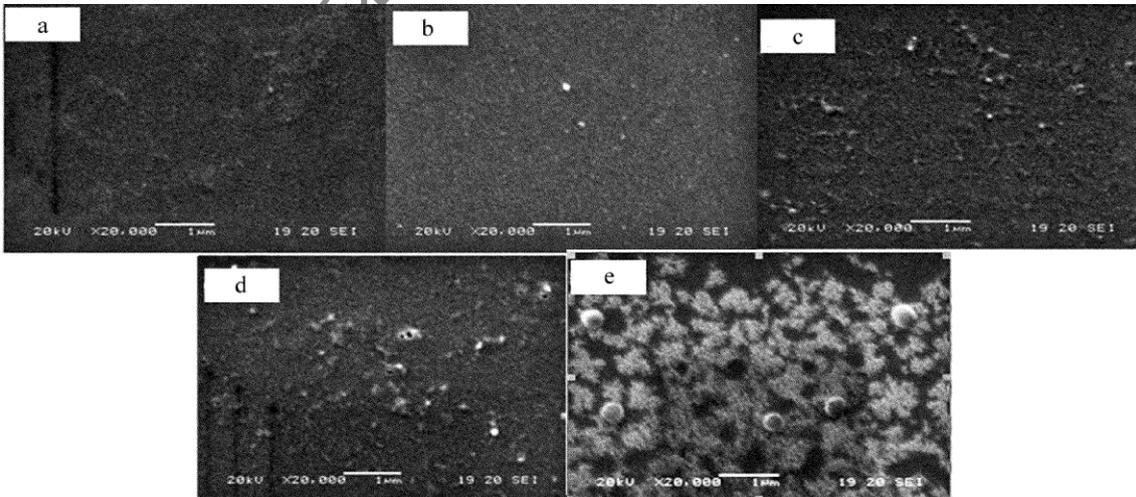


Fig. 7 SEM images of Si thin films surface before and after the laser scanning
a—0 b—136.9mJ/cm² c—204.99mJ/cm² d—223.40mJ/cm² e—268.54mJ/cm²

3 结论

利用 PECVD 制备了本征氢化非晶硅薄膜,利用

KrF 准分子激光器处理了非晶硅薄膜,采用共焦显微喇曼光谱仪和扫描电子显微镜测试了晶化前后的样品。结果显示:在照射 20 个脉冲条件下,激光能量密

度在 $204.99\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$ 范围,晶化效果较好,当达到 $268.54\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,结晶效果最好,结晶度最高约为 76.34%。样品多晶峰也越对称,最大晶粒尺寸约为 8.29nm; 样品结晶效果随激光重复频率变大而变得更好,结晶度也越大; 从 SEM 图像中可以看出,晶化后的样品出现了明显的微晶和多晶颗粒,并且存在在一个最佳效果。

感谢保定天威薄膜光伏有限公司提供的本征非晶硅薄膜。

参 考 文 献

- [1] CUI L W, CHENG H, WEN L Sh, *et al.* Crystallization behavior of amorphous silicon thin films induced by excimer laser irradiation [J]. *Vacuum*, 2009, 46(4): 5-7 (in Chinese).
- [2] DAI Y B, SHEN H Sh, ZHANG Zh M, *et al.* Raman spectroscopy analysis of excimer laser crystallized amorphous silicon films [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2001, 35(6): 947-950 (in Chinese).
- [3] DUAN G P, CHEN J L, HUANG M J, *et al.* Raman spectroscopic study on the crystallization of intrinsic amorphous silicon thin films with a 488nm continuous-wave laser [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, 40(11): 1657-1660 (in Chinese).
- [4] YU W, HE J, SUN Y T, *et al.* Raman spectra of nano-SiC thin film prepared by pulse Laser crystallization [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2004, 31(1): 514-515 (in Chinese).
- [5] AZUMA H, TAKEUCHI A, ITO T, *et al.* Pulsed KrF excimer laser annealing of silicon solar cell [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2002, 74(1/4): 289-294.
- [6] FONG S C, CHAO H W, CHANG T H, *et al.* Microwave-crystallization of amorphous silicon film using carbon-overcoat as susceptor [J]. *Thin Solid Films* 2011, 519(13): 4196-4200.
- [7] ZHOU Y. *Material analysis method* [M]. Beijing: China Machine Press 2003: 57 (in Chinese).
- [8] LIU G H, DING Y, ZHU X H, *et al.* Preparation and characterization of hydrogenated microcrystalline silicon films by HW-MWECR-CVD [J]. *Acta Physics Sinica*, 2006, 55(11): 6147-6151 (in Chinese).
- [9] SRNIT C, van SWAAIJ R C M M, DONKER H, *et al.* Determining the material structure of microcrystalline silicon from raman spectra [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(5): 3582-3587.
- [10] HUANG J, WU Zh Y. Study of PECVD preparing and laser annealing a-SiC:H films [D]. Xiamen: Xiamen University, 2009: 45-48 (in Chinese).

版权所有 ©

《激光技术》编辑部