

纳米硅薄膜的特殊性能及其应用前景

何宇亮 李正平 沈文忠*

(上海交通大学太阳能研究所 200240)

摘要 随着纳米技术的发展,在信息领域中重要的半导体硅材料已被研制成具有纳米结构的薄膜材料,称之为纳米硅薄膜(nc-Si:H)。经过近二十年的研究发现它具有一系列与其他硅材料不同的性能,具有很多新颖的特性。进入 21 世纪以来,纳米硅薄膜这一系列新颖性能在新型太阳能电池,耐高温微压力传感器以及各种半导体器件中逐渐显示出它的超出单晶硅元器件新颖性和特殊性,引起人们的注意,本文将对这方面工作进行介绍。

关键词 纳米硅;薄膜;太阳能电池;PECVD

The Special Properties and Potential Applications of Nanocrystalline Silicon Thin Films

He Yuliang Li Zhengping Shen Wenzhong*

(Institute of Solar Energy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Silicon thin film with nanostructure has been prepared as the development of nanotechnology, which is called nanocrystalline silicon thin film (nc-Si:H). Many novel properties of nc-Si:H, which are different with those of crystalline silicon material, have been discovered and researched over the past twenty years. In the 21 century, the applications of nc-Si:H in solar cells, pressure sensor which can endure high temperature and other semiconductor devices, have been attached importance because of their excellent performance which are better than those of monocrystalline silicon components. In the present paper, the related novel properties of nc-Si:H and their devices are introduced.

Keywords nanocrystalline silicon; thin film; solar cell; PECVD

1 引言

近 20 年来,纳米技术在国内外各行各业中迅速发展了起来。在电子信息领域中重要的半导体材料硅(Si)也已经实现了纳米化,成功研制成具有诸多特异性能的纳米硅薄膜(nc-Si:H),并用来研制具有特殊性能的各种二极管,耐高温微压力

传感器以及属于第三代的太阳能电池等。

国内外用来研制纳米硅薄膜的方法很多,各有其特点。作者认为,直到目前为止,能使用纳米硅薄膜制成正规器件的方法中 PECVD 方法最合适。它不仅能在工艺过程中人为控制生成的薄膜结构和物理性质,同时又能在整个制作过程中与当前的半导体平面工艺相融合。多年来,我们使用 PECVD 薄膜沉积技术制成了优质的纳米硅薄

收稿日期:2010-07-26

基金项目:科技部国家重大科学研究计划(纳米研究计划)(2010CB933702);上海市优秀学科带头人计划(08XD14022);上海市博士后基金(10R21414000)

作者简介:何宇亮(1934—),男,江苏南京人,教授、博导,主要研究方向为光电子薄膜和太阳能电池。E-mail: ylhe2008@163.com.

* 通讯作者:沈文忠(1968—),江苏苏州人,教授、博导,主要研究方向为凝聚态光谱与光电子物理、光伏科学与工程。

E-mail: wzshen@sjtu.edu.cn.

膜以及用它研制了一些新型的纳米硅器件综述如下。

2 纳米硅薄膜的微结构及其可控性

纳米硅薄膜是在 PECVD 系统中利用等离子体气相沉积技术在衬底材料上(硅片、石英片、玻璃、有机塑料膜等)生成的由大量细小(仅几个纳米大小)硅晶粒构成的薄膜。图 1 和图 2 为纳米硅薄膜的典型高分辨透射电镜照片(HREM)和扫描隧道显微照片(STM)。薄膜厚度可由生长时间控制。薄膜的结构由两个重要的结构参数 X_c (晶态比)及 d (平均晶粒大小, nm)来决定。而 X_c 和 d 两个参数可在工艺过程中人为的掌握工艺参数:沉积温度 T_s 、反应气体流量 P_s 、射频功率 W_s 、直流偏压 V_b 以及硅烷气稀释比 γ 来控制。结构参数 X_c 和 d 值直接影响到纳米硅薄膜的性质,比如电导率、光导率、光能隙 E_{opt} 以及量子输运特性的强弱。所以在纳米硅薄膜生长过程中,我们通过人为的调节各工艺参数来掌握薄膜材料的结构进而设计出所需要的器件性能来,这是其一大特色。



图 1 纳米硅薄膜的显微结构

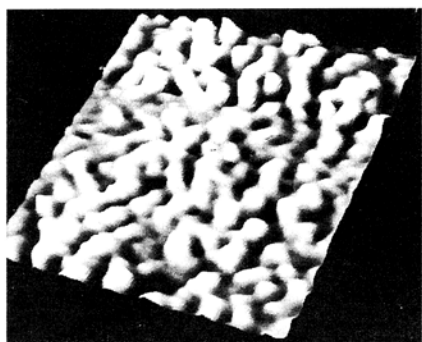


图 2 纳米硅薄膜中晶粒分布(STM)

从我们长期工作中总结出通过气相掺杂工作(掺磷或硼)不仅能决定它的导电类型 N 或 P, 还能控制其电导性由 $10^{-2} \sim 10^0$ 范围变化(图 3),

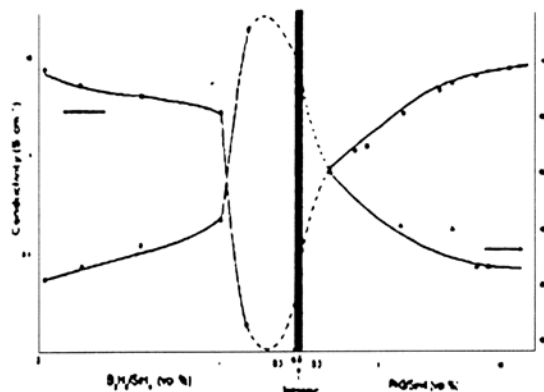
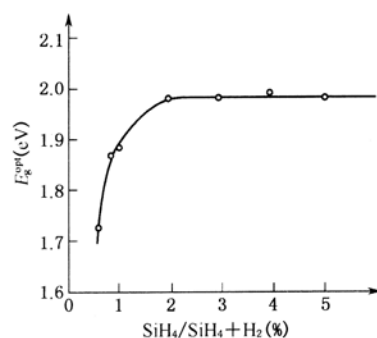
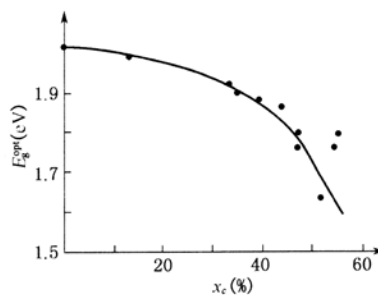


图 3 纳米硅电导率随掺杂(P、B)浓度的变化规律

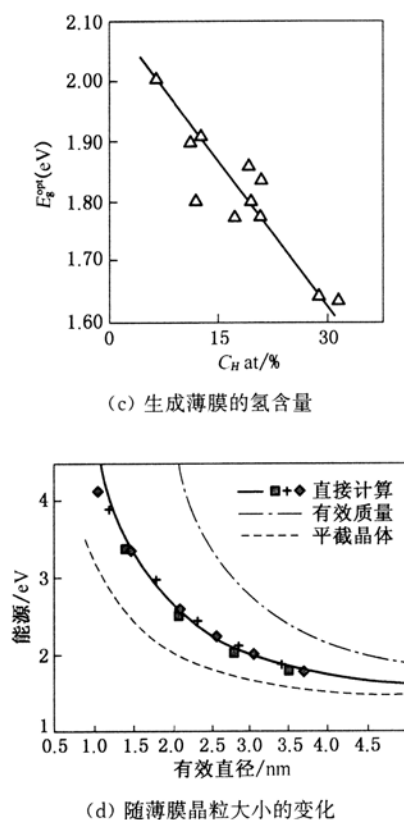
已完全能满足当前纳米硅器件设计的需要。在太阳电池领域中,光能隙 E_{opt} 是一重要的物理参数。已知,单晶硅(c-Si)和多晶硅(pc-Si)的光能隙值一般为 E_{opt} 约等于 1.10 eV 而非晶硅(a-Si:H)薄膜约为 2.05 eV,微晶硅(μ c-Si:H)和纳米硅薄膜(nc-Si:H)的光能隙值可通过人为调节有关工艺参数使之在 1.2 到 1.8 eV 范围内变化。这就大大地扩大了纳米硅薄膜在太阳电池应用中对太阳光谱(1.0 到 3.3 eV)的吸收范围。图 4 为我们工作中总结出来的光能隙 E_{opt} 随各工艺参数变化的规律,而这些工艺参数可以在生产过程中人为改变。



(a) 生长中硅烷/氢稀释比



(b) 生成薄膜的晶态比

图4 纳米硅薄膜光能隙 E_{opt} 随工艺参数的变化规律

3 纳米硅薄膜在太阳电池应用中的特殊性能

大量的实验证实,纳米硅薄膜对太阳光谱的吸收范围和能力(吸收系数)明显的大于单晶硅和多晶硅,也在非晶硅和微晶硅之上(见图5)。所以,它是用来研究太阳电池的理想材料。

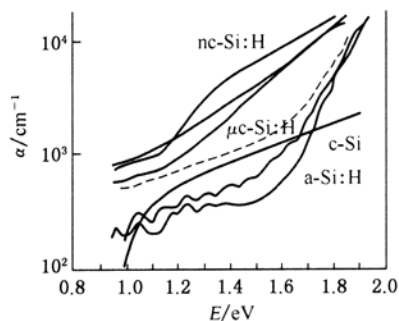


图5 纳米硅薄膜对太阳能光谱的吸收能力

然而,一个重要的事实是:太阳光谱的能量分布范围是 1.0~3.3 eV(红光到紫光),而硅材料(从单晶硅到非晶硅)的光能隙只有 1.0 到

2.1 eV。从通常的光生载流子激光原理看,所有的硅材料加起来也只能吸收太阳光谱中低能段(<2.0 eV)范围的光,而对高能段的阳光中(>2.0 eV)中的紫光和紫外光虽然也具有较好的吸收能力(见图6)却不能把它转化为光生载流子而消失掉(变成热),这是非常可惜的。当前进一步提高太阳能电池转换效率及其性能必须着重研究这一问题。

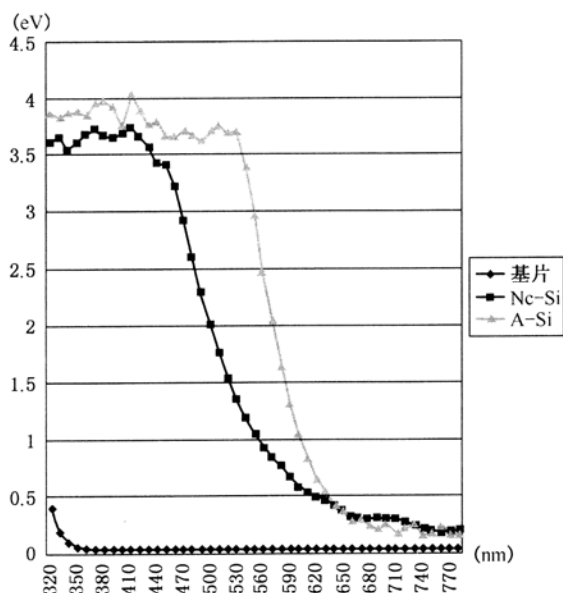


图6 纳米硅薄膜对光的吸收曲线

随着对纳米结构材料的深入认识,科学家们已经发现存在多重激子激光效应。即能把吸收到的一个高于光能隙 E_{opt} 能量的光子同时激发出几个电子空穴对来,这样就等于是把多出的光子能

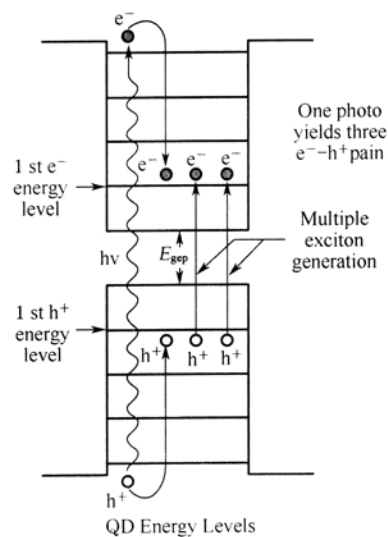


图7 多重激发过程示意图

量充分利用起来,其过程见图7。目前在PbSe、InAs等材料中已被观测到。显然,这种多重激子激光过程必须在具有量子过程的材料中才有可能实现。

硅纳米薄膜是由大量细小的(仅几个nm大小)硅晶粒密集的聚积在一起的构成的(图1和图2)。国内外大量的实验和理论工作皆已证实,这些小品粒就是量子点(Q. D.)。另一方面,当硅薄膜中的晶态比 X_c 值接近50%时各晶粒之间的无序界面厚度仅2~4个硅原子层,这样这些小品粒中的电子就有能力以电子隧穿的方式穿越于各小品粒(量子点)之间,构成单电子隧穿机制。在我们对纳米硅薄膜具有高电导率的研究中曾提出过一种热辅助量子隧穿机制(HQD模型)来说明在纳米硅薄膜中量子过程的存在。对于大于薄膜材料光能隙的光子被吸收后,除了激发出一对电子空穴对外,多余的能量都以热的形式耗散掉了。然而在存在量子过程的某些材料中,前一阶段研究比较多的是硫化物纳米材料(如PbS、PbSe等),曾观测到这种多重激子激光效应。近几年来,结合硅基薄膜太阳能电池的发展,人们逐渐把注意力转移到对硅基纳米材料中的多重激子效应的研究,以期达到改进太阳能电池性能的目的。

上海交通大学太阳能研究所多年前就曾利用这种纳米硅薄膜可控性能的特点研制出小面积的可变能隙纳米硅太阳能电池,其转化效率已达11.4%左右。目前正在研究该材料中的多重激子激发过程。

4 纳米硅/单晶硅异质结的特殊性能

第一代硅基太阳能电池是以片状单晶硅和多晶硅为基底材料的,它们是同质结太阳能电池结构,即以n型和p型侧具有同一的禁带宽度 E_g 。自20世纪90年代以来逐渐发展了异质结太阳能电池,其p-n结是由两种具有不同 E_g 值的半导体材料组成的。最早是把n型非晶硅薄膜沉积在p型单晶硅上构成a-Si:H/c-Si异质结太阳能电池。异质结太阳能电池与同质结相比具有如下优点:①有利于更宽太阳光谱的吸收,可提高电池的转换效率;②异质结具有更高的内建电场,加大了电子-空穴对在p-n结区内的转移速度,提高了注入效率;③可

使硅片厚度进一步减小,降低成本。随着人们对纳米硅薄膜材料认识的加深,近些年国内外开展了对nc-Si:H/c-Si异质结太阳电池(HIT)的研究,无疑是一项新的进展。

在我们对纳米硅/单晶硅异质结的研究中曾观测到在其交界面上存在二维电子气现象,电子在二维电子气层中具有极高的迁移率,低温下可达约 $5\,000\text{ cm}^2/\text{SV}$ ($\sim 10\text{ K}$),而在室温下为 $1\,400\text{ cm}^2/\text{SV}$ (约300 K)。无疑,这是纳米硅/单晶硅异质结界面的一个特殊性能。我们认为,这是可用来研判纳米硅高迁移率晶体管(HEMT)和高性能薄膜晶体管(TFT)的物理依据。另外,在我们对纳米硅/单晶硅异质结小功率微波二极管的研究中也发现一些新颖的特性。比如:

(1) 该种器件可在 $\sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下正常工作。

(2) 整流特性好,为硬击穿,反向漏电流可达 pA ($10\sim 10$ 安)。

(3) 反向开关时间 $t_r < 1.0\text{ ns}$ (10^{-9} 秒)。

(4) 由于在p-n结内氢的钝化作用,使其缺陷态密度仅 $8\times 10^9/\text{cm}^3$,所以噪音系数很小。

(5) 由于存在量子效应,其p-n结电容比单晶硅p-n结大10余倍,dC/dV值大4~6倍。

因此无疑纳米硅/单晶硅异质结器件属半导体器件中的高端产品,我们正在研究中。这一系列新颖的性能实用量子隧穿机制可以说明解释。

5 纳米硅薄膜的太阳能电池的发展前景

如果把纳米硅薄膜材料本身所具有的特殊性能及其在纳米硅/单晶硅异质结界面上的优质性能结合起来,使它在太阳能电池芯片上发挥作用将是可观的。由于第一代单晶硅太阳能电池成本高及第二代非晶硅薄膜太阳能电池存在着稳定性差以及转换效率低的特点。目前兴起的第三代太阳能电池是以纳米技术为核心的用以进一步提高电池的转换效率、稳定性及降低成本为目标的。显然,我们把具有特殊性能和工艺优越性的纳米硅薄膜应用到太阳能电池结构中去会是一件具有开创性的工作。

前一时期我们曾实用非晶硅/纳米硅叠层式p-i-n结构研制成太阳能电池芯片。为了提高非晶

硅层的稳定性,在 p 型非晶硅层中使之含有(20%~30%)的微晶粒,而 i 层(吸收层)采用变工艺参数的手段制成可变能隙纳米硅结构(E_{opt} 在 1.4~1.8 eV),使之扩大对太阳光谱的吸收,n 层为晶粒稍大的膜使其 E_{opt} 值接近于单晶硅(1.1 eV)。初步获得在 2 cm×4 cm 小面积的转换效率 η 约等于 11.4%,争取不久后能达到~15%。

对 HIT 型太阳能电池,近些年以 n 型非晶硅沉积在 p 型单晶硅衬底上为主,其转换效率已达~23%(日本三洋公司)。在国内河北工业大学实用 PECVD 法制成的 n-a-Si:H/I-a-Si:H/p-c-Si 的 HIT 电池的效率已达~13%。我们认为,如果采用具有优异性能的 nc-Si:H 取代 a-Si:H 制成 HIT 太阳能电池会呈现出更好的特性。中科院北京研究生院朱美芳课题组实用 HWCVD 法制作出 n-nc-Si:H/I-nc-Si:H/p-c-Si 单面 HIT 电池已获得转换效率达 17.27% 的结果(小面积 1.2 cm²)就是明证。

另一方面,纳米硅薄膜材料本身的性能仍需要不断提高。综前所述,纳米硅薄膜材料的最大特点是具有量子效用。纳米硅中的小晶粒(仅几

个纳米大小)已是量子点。目前采用 PECVD 法沉积成的纳米硅薄膜中大量小晶粒是随机生长,混乱分布的,且大小不均匀。如何使这些小晶粒(量子点)能通过人为的工艺手段使之大小比较一致,且分布趋于有序,那必能大大提高其量子效应,明显的改善薄膜质量。无疑,这正是我们努力的方向,一旦实现,目前还处于理想中的量子点太阳能电池也就可以实现了。

参考文献

- [1] 何宇亮,刘湘娜,王志超等. 纳米硅薄膜的研制. 中国科学 A 辑,1992,9:995-999
- [2] 何宇亮,王树娟. 力争促使纳米硅器件进入产业化. 纳米科技,2005,2(4): 2-5
- [3] Chen X Y, Shen W Z, He Y L. Enhanced of electron mobility in nanocrystalline silicon/crystalline silicon heterostructures. J. Appl. Phys., 2005, 97
- [4] 沈文忠. 面向下一代光伏产业的硅太阳能电池的研究新发展. 自然杂志,2010,32(3): 134-142
- [5] 彭英才,傅广生. 量子点太阳能电池的探索. 材料研究学报,2009,23(5): 449-457