

YAG 激光频率对 a:H-Si 薄膜微晶化的影响

张竹青¹ 王强² 花国然¹ 周雨薇²

(¹南通大学机械工程学院, 江苏 南通 226019)

(²南通大学电子信息学院, 江苏 南通 226019)

摘要 研究了一种氢化非晶硅(a:H-Si)薄膜微晶化的激光控制工艺方法。在保持脉宽、激光功率和激光光斑大小一致的情况下,分别应用 4、8、10、12、15 Hz 频率 YAG 激光对 a:H-Si/晶体硅(c-Si)结构中的 a:H-Si 薄膜进行退火处理,探索了 YAG 激光脉冲频率对 a:H-Si 薄膜微晶化的影响。用 X 射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)对 a:H-Si 薄膜晶化后的物相结构和表面形貌进行了分析。实验结果表明,随着激光频率从 4 Hz 增加到 10 Hz,a:H-Si 薄膜晶化后的晶粒尺寸变大;随着激光频率从 10 Hz 增加到 15 Hz,a:H-Si 薄膜晶化后的晶粒尺寸逐步变小。脉冲频率为 10 Hz 激光退火后的 a:H-Si 薄膜的晶化晶粒平均尺寸最大,约 45 nm。a:H-Si 薄膜的表面电阻率随激光频率的增加总体呈下降趋势,晶化后晶粒尺寸最大的 a:H-Si 薄膜的表面电阻率最低。

关键词 激光技术;YAG 激光器;氢化非晶硅薄膜;激光脉冲频率

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.021406

Influence of YAG Laser Frequency on a:H-Si Thin Films Micro-Crystallization

Zhang Zhuqing¹ Wang Qiang² Hua Guoran¹ Zhou Yuwei²

(¹School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China)

(²School of Electronics and Information, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China)

Abstract The laser-controlled micro-crystallization technology for hydrogenated amorphous silicon a:H-Si thin films is studied. The a:H-Si thin films on crystalline silicon (c-Si) are annealed by YAG laser with the frequencies of 4, 8, 10, 12, 15 Hz, while keeping the laser power, pulse width and facula unchanged. The influence of laser frequency on a:H-Si thin film crystallization is studied. The analysis of a:H-Si thin film microstructure and surface morphology is conducted using X-ray diffractometer (XRD) and atomic force microscope (AFM). The results show that the grain size of the a:H-Si thin film becomes larger with the laser frequency increasing from 4 Hz to 10 Hz, and decreases with the laser frequency keeping increasing from 10 Hz to 15 Hz. The maximum average grain size reaches 45 nm in the film annealed by the 10 Hz YAG laser. The sheet resistance of the film generally decreases with the laser frequency in creasing, while the film with the largest grain size obtains the lowest sheet resistance.

Key words laser technology; YAG laser; hydrogenated amorphous silicon thin films; laser frequency

OCIS codes 140.3430; 140.3518; 140.3538

1 引言

太阳能电池是一种光电能量转换器件,可以将光能转换为电能并且在转换过程中没有任何污染物的排放,是最重要的清洁能源之一^[1,2]。自 20 世纪 50 年代开始,人们通过研发多种太阳能电池的结构和工艺制备方法来提高太阳能电池的效率,目前晶体硅电池的转换效率已经达到了 18%以上^[3,4]。硅基太阳能电池

收稿日期: 2012-09-12; **收到修改稿日期**: 2012-11-27; **网络出版日期**: 2013-01-11

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51205212)、江苏省自然科学基金(BK2008184)、南通大学研究生科技创新计划(YKC12064)和江苏省高校大学生创新训练计划(2012JSSPITP1512)资助课题。

作者简介: 张竹青(1987—),女,硕士研究生,主要从事太阳能电池及工艺方面的研究。E-mail: 512429768@qq.com

导师简介: 花国然(1964—),男,博士,教授,主要从事激光应用及海洋重型装备方面的研究。E-mail: huagr@ntu.edu.cn (通信联系人)

已成为世界清洁能源的主要来源。但是,太阳能电池的效率还不能满足人们的需要,为了能更好地推广太阳能电池的应用,必须研究新型的制备工艺和电池结构,以提高电池效率。

日本三洋公司提出的异质结(HIT)电池结构以其 23% 的转换效率[日本产业技术综合研究所(AIST)测定]和良好的温度系数成为了进一步提高单晶硅太阳能电池性能的最具潜力的电池结构之一^[5,6]。制备高效的 HIT 电池的关键因素主要有两点:1) 高质量的氢化非晶硅(a:H-Si)薄膜,如果 a:H-Si 层中的缺陷密度高,必然导致电池的复合率增加,从而降低了电池的转换效率;2) 低损伤工艺,由于在等离子体增强化学气相沉积(PECVD)a:H-Si 薄膜时会对单晶硅衬底表面造成离子损伤,限制了开路电压的提高^[7,8],因此制备 a:H-Si 薄膜时必须控制和改善对衬底的损伤程度,提高电池的开路电压。

日本三洋公司的低等离子体/热损伤沉积技术虽然能制备高效的 HIT 电池,但由于设备昂贵、工艺要求高,难以获得广泛推广。因此,研究一种既能提高 a:H-Si 薄膜质量又能降低衬底损伤的技术显得十分重要。前人的研究表明,a:H-Si 薄膜的微晶化可以改善 a:H-Si 薄膜的光电特性,应用激光退火可以有效地进行 a:H-Si 薄膜的微晶化;高温的后退火有利于降低衬底所受的离子损伤^[9~13]。因此,本文应用 YAG 激光器对 PECVD 法制备的 a:H-Si/晶体硅(c-Si)样品进行快速热处理,以期达到既改善 a:H-Si 薄膜质量,又降低单晶硅表面损伤的目的。

2 实 验

2.1 a:H-Si 薄膜淀积

采用中国科学院微电子研究所的 HQ-1 型 PECVD 淀积仪进行 a:H-Si 薄膜的淀积。淀积气体为体积比为 95% SiH₄ 和 5% H₂ 的混合气体。所用衬底为单晶硅衬底。所用淀积气压为 5 Pa,衬底淀积温度为 250 °C,淀积时间为 60 min,淀积功率为 400 W。淀积 a:H-Si 薄膜厚度为 500 nm 左右。

2.2 薄膜退火

应用 YAG 激光器在氮气保护环境下保持激光功率不变,对单晶硅衬底上的 a:H-Si 薄膜进行退火。所用激光波长为 1064 nm,光斑为 1 cm²,处理薄膜面积为 1 cm²,功率密度为 2.388 J/cm²。分别应用频率为 4、8、10、12、15 Hz 的脉冲激光进行 a:H-Si 薄膜结晶实验。

2.3 薄膜测试

应用 Rigaku D/MAX3C X 射线粉末衍射仪(XRD)测试薄膜的结晶情况,测试条件为 40 kV,150 mA。应用 SmartSPM 原子力显微镜(AFM)测试薄膜的表面形貌。应用 DLSDY-4 四探针型测试仪测试薄膜表面的电阻率,测试电流为 100 mA。

3 结果与分析

3.1 不同激光频率退火后 a:H-Si 薄膜 XRD 分析

图1所示分别为单晶硅衬底上 a:H-Si 薄膜激光退火的 XRD 图。从图中可以看出,所有样品的衍射峰均位于 $2\theta=28.443^\circ$ 处,与(111)单晶硅衬底的特征衍射峰相同。这表明 a:H-Si 薄膜在 YAG 激光器的作用下结晶生长晶向与衬底晶向相同,说明在 YAG 激光作用后的 a:H-Si 薄膜应为外延生长。这是因为 a:H-Si 薄膜的禁带宽度为 1.8 eV 左右,而实验所采用的是波长为 1064 nm 的脉冲 YAG 激光器,a:H-Si 薄膜对于该波长的 YAG 激光是透明的,所以,激光透过薄膜首先被单晶硅衬底吸收,然后热能向上传输给薄膜,因此薄膜的生长是一种外延生长,其衍射峰位与衬底相同。

从样品的衍射峰强度来看,在激光频率为 0~8 Hz 时,随着激光频率的增大,a:H-Si 薄膜的衍射峰强缓慢增强;当频率到达 10 Hz 时,出现最强衍射峰;当频率进一步增大,达到 12~15 Hz 时,衍射峰强度逐渐下降。这说明 a:H-Si 薄膜的晶粒尺寸随着激光频率的增加先增加后减小。其原因在于 YAG 激光是一种脉冲激光,当脉宽一定(2 ms)时,薄膜从激光中获得的能量一定,随着频率的增加,两个脉冲间隔时间减小,在一个脉冲周期内薄膜所散失的能量减小,薄膜中原子的动能增加,促进了晶体的生长,所以在 4~10 Hz 的区间内,薄膜结晶度增加,晶粒增大。但是,当频率过高(10~15 Hz)时,由于薄膜中原子在一个激光脉冲周期内

获得的动能大大超过其回到晶体格点上所需的能量,不利于薄膜的结晶,因此,薄膜的结晶度下降,晶粒变小。

图2为根据Si(111)的衍射峰利用谢乐(Scherrer)公式计算所得 a:H-Si 表层晶粒平均尺寸与激光脉冲频率的关系。在 10 Hz 时,单晶硅衬底上 a:H-Si 薄膜晶粒尺寸达最大值,为 45 nm 左右。

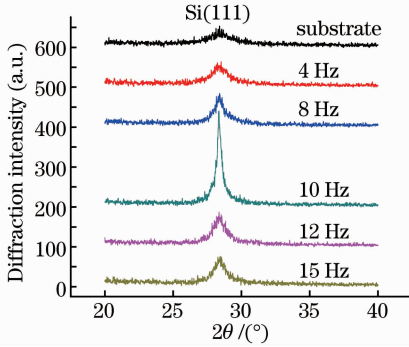


图1 a:H-Si/c-Si 在不同激光脉冲频率下的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of a:H-Si/c-Si annealed with different laser pulse frequencies

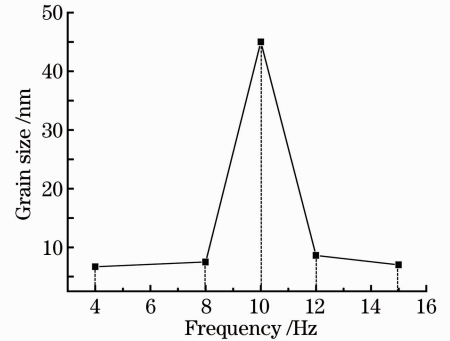


图2 晶粒平均尺寸随激光频率的变化趋势

Fig.2 Grain size changing with laser frequency

3.2 激光频率对于单晶衬底上 a:H-Si 薄膜晶化影响的 AFM

图3为不同频率的激光退火后 a:H-Si 薄膜的 AFM 图,其中图 3(a)为单晶硅衬底表面的 AFM。从图中可以看出,随着激光频率的增加,激光频率为 4 Hz 和 8 Hz 时,其晶粒均大于单晶硅衬底,且变化不大;当激光频率达到 10 Hz 时,晶粒尺寸达到最大;随着频率的进一步增大,晶粒尺寸减小,当频率为 12 Hz 和 15 Hz 时,晶粒尺寸均小于 10 Hz 激光处理的样品。晶粒尺寸变化趋势与 XRD 的衍射强度变化基本一致。

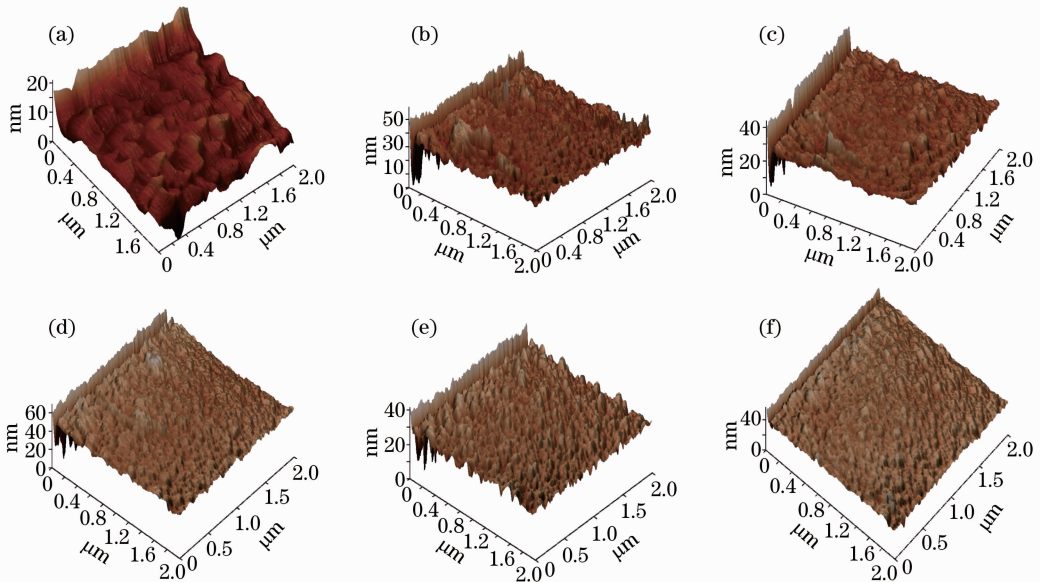


图3 a:H-Si/c-Si 在不同激光脉冲频率下的 AFM 形貌。(a)衬底;(b) 4 Hz;(c) 8 Hz;(d) 10 Hz;(e) 12 Hz;(f) 15 Hz

Fig.3 AFM images of a:H-Si/c-Si annealed with different laser pulse frequencies. (a) Substrate; (b) 4 Hz; (c) 8 Hz; (d) 10 Hz; (e) 12 Hz; (f) 15 Hz

3.3 表面电阻率测试

图4为 a:H-Si 薄膜表面电阻率的测试结果。从图4可以看出,随着激光频率的增加,薄膜的表面电阻率总体呈现下降的趋势;当激光频率为 10 Hz 时,a:H-Si 薄膜的表面电阻最低。Lu 等^[14]提出的晶界陷阱模型认为薄膜中的电路是由许多单晶硅小晶粒串联而成的,晶粒间界是厚度为 δ 的无定形硅,存在高密度的悬挂键和缺陷形成的载流子陷阱。在外加偏压远小于 $\frac{2k_0 TN_q}{q}$ (N_q 为串联晶粒数) 的条件下,微晶硅薄膜的电阻

率可表示为

$$\rho(T) = \frac{\sqrt{2\pi m_k k_0 T}}{q^2 L N_A} \exp\left(\frac{qV_B}{k_0 T}\right),$$

式中 L 为平均晶粒尺寸, V_B 为势垒高度, m_k 为空穴有效质量, k_0 为玻尔兹曼常数, q 为电子电荷, N_A 为有效掺杂浓度, T 为电阻温度。由(1)式可见,影响硅电池的电阻温度特性的主要参数是晶界势垒高度、有效掺杂浓度和平均晶粒尺寸^[15]。

a:H-Si 薄膜激光退火后,形成的晶粒平均尺寸随激光频率的变化如图 2 所示,10 Hz 激光退火后,晶粒尺寸最大,相应样品的薄膜表面电阻率最低,这与 Lu 等^[14]的模型一致。但是,12、15 Hz 的激光退火后的薄膜电阻率持续下降,原因在于衬底单晶硅的表面电阻率约为 $0.10 \sim 0.15 \Omega/\square$,当激光频率增加时,衬底所吸收的热能增加,这使得更多的杂质从衬底向薄膜扩散。因此,虽然 12 Hz 和 15 Hz 激光退火薄膜的样品的晶粒尺寸与 4 Hz 和 8 Hz 的薄膜样品的晶粒尺寸相当,薄膜电阻率仍然下降。薄膜表面电阻率的下降有利于降低 HIT 电池的串联电阻,提高电池的转换效率。

4 结 论

HIT 电池具有高转换效率和良好的温度系数,其结构中 a:H-Si 薄膜质量成为了影响电池性能的主要因素之一。提高 a:H-Si 薄膜质量的一个有效途径就是将 a:H-Si 薄膜微晶化。本文通过应用 YAG 激光器对 a:H-Si 薄膜进行微晶化处理,探索了 YAG 激光脉冲频率对单晶硅衬底上的 a:H-Si 薄膜晶化的影响。实验表明,在保持脉宽、激光功率和激光光斑大小一致的情况下,随着激光频率的增加,a:H-Si 薄膜晶化后的晶粒尺寸先变大后变小。在 10 Hz 激光处理后,a:H-Si 薄膜晶化后的平均晶粒尺寸最大,为 45 nm 左右。这说明通过控制 YAG 激光脉冲频率可以达到控制 a:H-Si 薄膜微晶化程度的目的。随着激光频率的增加,薄膜的表面电阻率总体下降,薄膜微晶化后,晶粒尺寸最大的样品,表面电阻率最低。

参 考 文 献

- 1 F. Khan, S. N. Singh, M. Husain. Effect of illumination intensity on cell parameters of a silicon solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(9): 1473~1476
- 2 T. C. Cheng, C. H. Cheng, Z. Z. Huang *et al.*. Development of an energy-saving module via combination of solar cells and thermoelectric coolers for green building applications[J]. *Energy*, 2011, **36**(1): 133~140
- 3 R. Cariou, M. Labrune, P. R. Cabarocas. Thin crystalline silicon solar cells based on epitaxial films grown at 165 °C by RF-PECVD[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(8): 2260~2263
- 4 Wang Xuemeng, Zhao Ruqiang, Shen Hui *et al.*. Laser surface texturation of multicrystalline silicon for solar cell[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(1): 011401
王学孟, 赵汝强, 沈 辉 等. 用于太阳能电池的多晶硅激光表面结构化研究[J]. 激光与光电子学进展, 2010, **47**(1): 011401
- 5 L. Zhao, C. L. Zhou, H. L. Li *et al.*. Design optimization of bifacial HIT solar cells on p-type silicon substrates by simulation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(6): 673~681
- 6 T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata *et al.*. Development status of high-efficiency HIT solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(1): 18~21
- 7 Xiong Shaozhen, Zhu Meifang. *Solar Energy Foundation and Application*[M]. Beijing: Science Press, 2009. 164~172
熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009. 164~172
- 8 Wu Dingyun, Peng Yufeng, Zhao Jichang *et al.*. Analyses of structure parameters of amorphous silicon film photovoltaic cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, **48**(9): 093102
吴定允, 彭玉峰, 赵纪昌 等. 非晶硅薄膜光伏电池结构参数分析[J]. 激光与光电子学进展, 2011, **48**(9): 093102

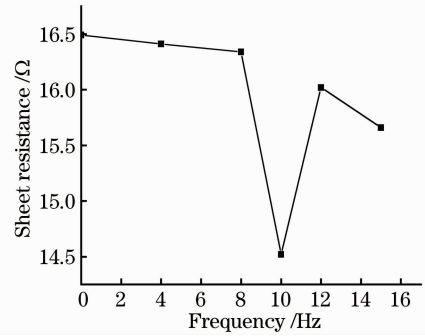


图 4 a:H-Si 薄膜表面电阻率与激光退火频率的关系
Fig. 4 Relationship between sheet resistance and laser annealing frequency on a:H-Si

- 9 R. Biswas, A. S. Kuar, S. Sarkar *et al.*. A parametric study of pulsed Nd:YAG laser micro-drilling of gamma-titanium aluminide[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2010, **42**(1): 23~31
- 10 J. Y. Ding, L. Q. Zhang, Z. F. Zhang *et al.*. Frequency splitting phenomenon of dual transverse modes in a Nd:YAG laser[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2010, **42**(2): 341~346
- 11 Yin Xianhua, Zhang Guowen, Zhou Shenlei *et al.*. Criteria study of laser induced damage[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(1): 011404
尹宪华, 张国文, 周申蕾 等. 激光损伤机理判断研究[J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**(1): 011404
- 12 Luo Le, Zhao Shumi, Qiu Jihong *et al.*. Influence of the substrate temperature upon the diamond-like carbon films deposited by pulsed laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2063~2067
罗 乐, 赵树弥, 仇冀宏 等. 衬底温度对脉冲激光沉积类金刚石薄膜的影响[J]. 中国激光, 2010, **37**(8): 2063~2067
- 13 Chen Chuanzhong, Wang Diangang, Xu Ping *et al.*. Microstructure of laser cladding hydroxyapatite bioceramic gradient coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(8): 1021~1024
陈传忠, 王佃刚, 徐 萍 等. 激光熔覆 HA 生物陶瓷梯度涂层的微观组织结构[J]. 中国激光, 2004, **31**(8): 1021~1024
- 14 N. C. C. Lu, S. Member, L. Gerzberg *et al.*. Modeling and optimization of monolithic polycrystalline silicon resistors[J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1981, **28**(7): 818~830
- 15 Ma Tieying, Li Tie, Liu Wenping *et al.*. Influence of annealing on TCR of phosphor-doped amorphous silicon by PECVD [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2007, **36**(2): 448~452
马铁英, 李 铁, 刘文平等. 退火对 PECVD 制备的掺磷硅薄膜及其电阻温度系数影响的研究[J]. 人工晶体学报, 2007, **36**(2): 448~452