

硅薄膜及其光学特性研究进展

邱美叶, 孔惠颖, 郑照轩, 孙康迅, 熊佳怡, 王 淼, 王 婧, 王 雅, 郭舒妍, 李再金*,
徐东昕, 乔忠良, 李 林, 曲 轶

海南省激光技术与光电功能材料重点实验室, 海南省院士团队创新中心, 海南师范大学物理与电子工程学院, 海南 海口

收稿日期: 2023年4月24日; 录用日期: 2023年6月20日; 发布日期: 2023年6月27日

摘 要

本文主要介绍了硅薄膜的分类, 及其硅薄膜制备的研究现状及进展。硅是最重要的半导体材料之一, 如今在太阳能电池和集成电路领域有着广泛的应用, 硅膜可分为非晶硅、多晶硅、单晶硅膜三类。非晶硅薄膜因其特殊的物性、易制备等特点, 在大面积太阳能电池、大屏幕LCD、平板电视等领域有着广阔的应用前景, 是目前国际上最受关注的领域之一。近年来, 随着薄膜制造工艺的进步, 氢化微晶硅、多晶硅等已被成功制造出来。该类薄膜具有比非晶硅、单晶硅更好的性能, 而且在很低的温度下大面积生长, 易于掺杂, 且导电性能好, 因此在太阳能电池、薄膜晶体管(TFT)等领域有重要的应用前景。

关键词

硅薄膜, 薄膜制备, 光伏

Research Progress of Silicon Thin Films and Their Optical Properties

Meiye Qiu, Huiying Kong, Zhaoxuan Zheng, Kangxun Sun, Jiayi Xiong, Miao Wang,
Jing Wang, Ya Wang, Shuyan Guo, Zaijin Li*, Dongxin Xu, Zhongliang Qiao, Lin Li, Yi Qu

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Academician Team Innovation Center of Hainan Province, College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: Apr. 24th, 2023; accepted: Jun. 20th, 2023; published: Jun. 27th, 2023

Abstract

This paper introduces the classification of silicon films, and the current status and progress of re-
*通讯作者。

文章引用: 邱美叶, 孔惠颖, 郑照轩, 孙康迅, 熊佳怡, 王淼, 王婧, 王雅, 郭舒妍, 李再金, 徐东昕, 乔忠良, 李林, 曲轶. 硅薄膜及其光学特性研究进展[J]. 材料化学前沿, 2023, 11(1): 18-31. DOI: 10.12677/amc.2023.111003

search on their preparation. Silicon is one of the most important semiconductor materials and today has a wide range of applications in solar cells and integrated circuits. Silicon films can be classified into three categories: amorphous silicon, polycrystalline silicon and monocrystalline silicon films. Amorphous silicon films have broad application prospects in large area solar cells, large screen LCDs, flat panel TVs and other fields due to their special physical properties and easy preparation, and are currently one of the most popular areas of international attention. In recent years, with the advancement of thin film manufacturing process, hydrogenated microcrystalline silicon and polycrystalline silicon have been successfully manufactured. The thin film has better performance than amorphous silicon, monocrystalline silicon, and it grows in a large area at a very low temperature, is easy to doping, and has good electrical conductivity, so in the solar cell, thin film transistor (TFT) and other fields has important application prospects.

Keywords

Silicon Thin Film, Thin Film Preparation, Photovoltaic

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从硅被发现以来, 由于它具有耐高温、储量丰富等特点, 已经取代了锗, 成为了电子工业领域中制作半导体的一种常见材料。它一般被用来制作晶体管、热敏电阻、光学二极管、光电探测器等元件[1]。

“光伏效应”的出现, 直接把太阳光转换成电能的太阳能电池问世, 单晶和多晶硅薄膜在太阳能电池中的应用也越来越多, 特别是在当前大力倡导新型能源替代传统能源的今天, 晶硅薄膜在光伏发电方面的应用有着非常广阔的前景[2]。从 20 世纪 80 年代开始, 微纳米技术的兴起, 推动了微纳米技术的发展, 推动了半导体器件和柔性电子的发展, 而在纳米级下, 电子元件的研究, 将会涉及到化学、电子、材料、物理等多个学科, 是电子产品发展的一个重要方向, 而硅薄膜, 将会在纳米级上大放异彩。每种硅薄膜制造方法都有自己的优势和劣势, 几种方法经常结合起来, 相互补充, 以获得性能更好的硅薄膜。

2. 我国光伏行业产业链

如图 1 所示一块完整的硅料需要经过多道工序才能制成硅片, 目前硅片是太阳能发电最主要的原材料, 而太阳能电池片则是光伏发电的主要载体。从目前光伏产业链的发展情况来看, 上游工业为太阳能电池板提供硅片及晶硅的原材料, 在国内它还可以被划分成两个部分, 分别是: 晶硅生产和晶硅提纯, 接下来的步骤有: 硅片生产、硅片切割、硅片制绒(增加电池对光的吸收)等。中间行业以晶硅电池为起点, 而晶硅电池的制造是光伏发电的关键环节。中国的太阳能电池中, 以单晶和多晶为主的单晶和多晶太阳能电池占据了超过 95% 的市场份额, 接下来就是电池部件的制造, 将电池组装起来, 这属于一种比较低端的劳动力密集行业。下游工业光伏系统主要从事太阳能电池、太阳能发电、太阳能路灯、太阳能照明、太阳能“光伏”等产业太阳能电池领域的研究与开发。

作为一种清洁能源的重要支撑产业, 光伏发电正有力地推动着世界能源结构的低碳化, 并将引领人类步入绿色零碳时代[3]。中国的光伏产业在过去的十几年里, 已经在国际上有了很大的发展, 并逐步成为全球“主力军”。而伴随着太阳能电池在全球范围内的普及, 中国更是一跃成为全球最大的光伏产品出口大国, 为“低碳社会”这一目标, 贡献出了一份“中国力量”。

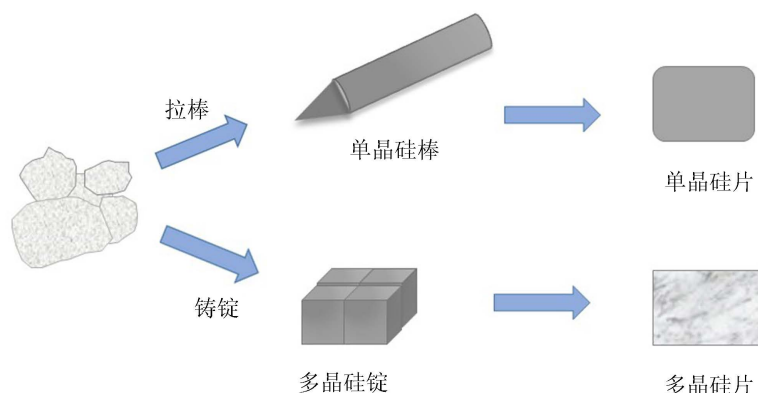


Figure 1. Wafer industry chain
图 1. 硅片产业链

当前,在我国太阳能光伏产业中,已经形成了一个相对完整的产业链结构,它主要是由晶硅与薄膜电池组成的,产业链划分为六个环节。截至 2021 年 10 月底,中国有 53,805 个光伏企业,其中大部分都是在光伏行业中下游,很少出现在光伏行业中的上游企业,如表 1 为我国光伏行业产业链。在全球范围内,当前的产业链中,六个环节中所涉及的企业数目逐级增加,光伏市场的产业链呈现出一种金字塔状结构。

Table 1. The industrial chain of photovoltaic industry in our country

表 1. 我国光伏行业产业链

	产业解读	产品大类	细分领域	国内主要企业
上游	该产业已经在国内为垄断行业	晶体硅原料:硅棒、硅锭、硅片	冶金级工业硅/硅矿、太阳能级多晶硅	江苏中能、特变电工、大全新能源、亚洲硅业等
中游	占市场的 95% 以上,属于劳动密集型的末端产业	光伏电池、光伏组件	单晶硅电池、多晶硅电池	夏普、天合光能、英利、晶科、阿特斯、中利腾辉等
下游	光伏产品及其应用	光伏系统及应用产品	光伏应用产品:支架、逆变器等	特变电工、江苏振发、浙江正泰、中海阳新能源、阳光电源、华为等

3. 硅薄膜的分类

硅膜是由硅元素构成的一种重要的薄膜,它被广泛地应用于各个领域[4]。根据晶体结构的差异,硅膜可以分为单晶硅膜、多晶硅膜和非晶硅膜,并且按照晶粒的尺寸可以分为微晶硅膜和纳米硅膜。

1) 单晶硅薄膜

单晶硅是各向异性的,具有完整的点阵结构。单晶硅的吸收光谱与太阳光的可见光波段高度吻合,具有高的光学吸收系数,且其制备技术成熟,太阳能转化效率高,因此在太阳能电池领域占有重要的地位[5]。但由于单晶硅的制造成本很高,因此,为了降低成本,节省材料,单晶硅薄膜开始被用于太阳能电池,开启了薄膜太阳能电池的研究时代[6]。

2) 多晶硅薄膜

多晶硅薄膜材料是硅晶圆的一种节省材料的替代品,可以通过廉价的大面积制造工艺实现高电子材料质量。多晶硅膜是由晶体颗粒按照一定的顺序和周期排列而成的一种薄膜,其内部有过渡区,也就是俗称的“晶界”[7]。当前,对多晶硅薄膜性质的研究发现,晶粒尺寸、晶界和择优取向对其性质有很大

的影响,此外,基底中的杂质和表面形貌也对其性质有很大的影响。从有关数据可以看出,大晶粒、小晶界、择优取向的柱状结构才能被称为高质量的多晶硅薄膜[8]。多晶硅薄膜太阳能电池不但具有传统晶硅太阳能电池的高转换效率,而且还具有较高的能量转化效率、材料毒性低、原料来源广泛的优势,而且还享有节省晶体硅资源、降低新型薄膜太阳能电池材料生产成本的优势。

3) 非晶硅薄膜

与单晶硅比较,非晶硅具有短程有序和长程无序的特征[9]。非晶硅中含有大量的以悬垂键为主的结构缺陷,是制约其工业应用的主要因素,而通过添加 H 元素可以有效地改善该缺陷,提高其光学性质,是目前国内外非晶硅材料的主要研究热点。自 Wronski 发明非晶硅太阳能电池以来,世界各地都对非晶硅薄膜进行了广泛的研究[10],并在此基础上,发现了各种不同性质的非晶硅薄膜,如非晶碳化硅(a-SiC:H)、非晶硅锗(a-SiGe:H)等。

4. 国内硅薄膜研究进展

在 20 世纪 50 年代,锗是半导体领域的主要元素,用于低电压、低频率,中等功率的晶体管和光检测器。但是,由于锗基半导体器件在高温和抗辐射方面的不足,60 年代末才被硅基半导体器件所替代,而由硅基材料制成的半导体器件,具有良好的耐高温和抗辐射性能,所以,硅基半导体成为了目前使用最广泛的一种半导体材料,超过 95%的半导体是由硅基半导体材料制成的[11]。

目前国内也已经开展对硅薄膜太阳能电池的研究,相对于国外研究较晚,而国内研究大多集中在硅半导体太阳能电池的研究,对其主要核心技术还是掌握在国外。近些年来,我国对非晶硅薄膜也有研究,在河北工业大学,通过等离子增强化学气相沉积(PECVD)技术实现了在 P 型硅层沉积时间要 12.5 min,而 N 型硅层沉积时间要 12 min,经过实验发现这种电池结构最好,它的转换效率达到 6.4% [12]。

2007 年,张晓丹等人[13]采用 PECVD 技术成功制备出了 6.3%的微晶硅薄膜太阳能电池。

2009 年,郭卫等人[14]在中国科学院电工所国家太阳能电池试验中心进行了初步的研究,得到了其开路电压达到 555.2 mV,短路电流达到 25.12 mA/cm²,光电转换效率达到 6.6%的结果。同年,陈涛等人[15]利用热丝化学气相沉积技术,在 1 μm 厚度的硅膜太阳能电池上,获得了 8%的光电转化效率。

2014 年,张晓丹等人[16]在南开电光实验室首次采用高压、高能离子辐照含锗的微晶硅,以提高其晶体的均匀性,并将其光谱响应范围扩大至 1300 nm。

2015 年,李旺等人[17]实现了在 PI 基底上镀制 n-i-p 结构的非晶硅薄膜,这个结构使得太阳能电池的转换效率达到 5.13%。同年,高宇等人[18]设计了一种新型的带隙梯度型氢化硅锗薄膜太阳能电池,利用高锗的层叠、梯度层、氢化微晶硅(μc-Si:H)层进行对比,获得了 6.53%的初始效率。

2016 年,黄建华等人[19]实现了利用低压化学气相沉积技术在 ITO 薄膜的玻璃基底上镀制了掺硼氧化锌(BZO)薄膜,该薄膜应用在非晶硅薄膜太阳能电池上,使得电池的转换效率提高 0.2%。

2017 年,陈科等人[20]提出了一种新型的两层余弦式共形光栅结构,其短路电流密度较平直结构和余弦式共形光栅分别增加了 79.5%和 8.5%,可为单晶硅膜太阳能电池的结构设计提供借鉴。

2018 年,唐鹿等人[21]利用具有高透过性的 BZO 薄膜,对其进行氢气热处理,获得了 16.8 mA/cm²、9.22%的单结非晶硅薄膜太阳能电池,并获得了一种简单、高效的单结非晶硅薄膜太阳能电池。

2020 年,肖亮等人[22]提出了一种在晶硅薄膜太阳能电池硅层中嵌入金属纳米颗粒的结构,利用金属纳米颗粒表面激发出的局域表面等离子共振效应提高晶硅薄膜太阳能电池对光的吸收,嵌入 Ag、Au、Cu、Al 四种纳米颗粒的情况下,在 0.45~1.1 μm 波段范围内,吸收率曲线均出现波动,且嵌入 Al 纳米颗粒时可以激发出更宽波段范围内的吸收峰,当 Al 纳米颗粒存在时硅层的光生电子密度整体分布最好,该研究对应用金属纳米颗粒提高晶硅薄膜太阳能电池效率上有一定的指导意义。

2022年,许烁烁等人[23]发明一种多层非晶硅薄膜制备方法,1)在低射频功率和低加热温度的条件下,利用PECVD工艺在硅片表面沉积第一层非晶硅薄膜;2)提高射频功率和加热温度,继续利用PECVD工艺在第一层非晶硅薄膜表面沉积第二层非晶硅薄膜;3)进一步提高射频功率,继续利用PECVD工艺在第二层非晶硅薄膜表面沉积第三层非晶硅薄膜,完成对多层非晶硅薄膜的制备。

中国在太阳能电池领域的发展滞后于国外20多年,近10多年来,国家对这一领域加大投入,但与国外相比还是存在较大差距。在未来的一段时间内,太阳能光伏发电将会在全球能源消费中占有很大的比重,逐步成为世界能源供给的主要来源,接下来工作就是继续加大对太阳能电池的研究工作,努力缩小与国外之间的差距,总而言之在未来太阳能电池有着巨大的发展前景。

5. 国外硅薄膜研究进展

国外对太阳能电池的研究非常早,1954年,Chapin D M等人[24]在贝尔实验室研制出了第一个晶硅太阳能电池,并在晶硅太阳能电池的两面各涂上一层金属,从而实现了晶硅太阳能电池的实际应用,从而开启了晶硅太阳能电池的新时代。

2000年,O. Vetterl等人[25]通过改变硅烷与氢的混合,找到了最好的无定形生长特性,在厚度为2 μm 的微晶硅太阳能电池中,其效率达到12%。

在2006年,Takatsuka H等人[26]已经成功生产出了世界上最大面积的高效非晶硅薄膜太阳能电池,面积为1.4 m \times 1.1 m,该太阳能电池能够产生高达8%的光电转换效率。

2008年,Sang-Kyun等人[27]制备出了具有异质结结构的非晶硅薄膜太阳能电池,该结构使得电池的转换效率达到12.5%,该结构是利用PECVD技术,用氢气稀释硅烷制备。

2009年,Fernando Villar等人[28]在低温下制备了一种非晶硅薄膜太阳能电池,它的光电转换效率达到4.6%,使用的技术是热丝化学气相沉积技术。同年,也在低温下利用热丝化学气相沉积技术,制备了双层的 $\mu\text{c-Si:H}/\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜,其转换效率为4.62%。在同一年,Smirnov V等人[29]对运行条件进行了优化,使其光电转化效率达到11.3%。Sobajima等人[30]引进了一种用于制造微晶硅薄膜的方法,使其沉积速率达到每秒8.1 nm/s,使光电转化效率达到6.3%。

2015年,Ishizaki K等人[31]对光子晶体在超薄硅片上的转化效率进行了实验,结果显示,其转化效率为8.7%。

2016年,Pham D P等人[32]在具有梯度带隙的 $\alpha\text{-SiGe:H}$ 有源层和在本征和n型掺杂的交界面上具有氢化微晶硅缓冲层的太阳能电池中,器件效率的显著改善为10.4%。

2017年,De Zoysa M等人[33]利用二维光子晶体的能量带边界构造,产生了许多共振图案,从而提高了600~1000 nm的吸收率,达到了22.6 mA/cm²的高活性区电流密度和接近9.1%的有效面积效率。

2018年,Rajanna P M等人[34]在不同SWCNT和非晶硅薄膜厚度的情况下,制作了太阳能电池,在1.5 G太阳光下,其效率为3.4%。Lee C L等人[35]将纳米球包覆的非晶硅太阳能电池用银和金进行包覆,从而将相对效率提高166%。Kwon J D等人[36]通过实验,发现在最优的工艺条件下,获得了4.6%的成膜率。同年,Sai H等人[37]试验了太阳光挥发性有机化合物,使其具有更高的效率,即12.5%。

2019年,Zahra Khezripour等人[38]采用了TiN纳米涂层,该装置提供了一个宽带的吸收增强,在裸硅层吸收较弱的近红外波段有相当大的改善。所提出的薄膜电池的短路电流和功率转换效率分别为26.46 mA/cm²和12.27%,证明了该设计对于提高薄膜光伏系统的性能是有帮助的。

2020年,Siddhartha Garud等人[39]争取以低材料用量获得高的太阳能电池效率:在玻璃上14 μm 多晶硅实现15%效率。

2021年,Maedeh Rassekh等人[40]金属纳米粒子局域等离子体共振附近的散射特别是贵金属的共振,

它们大多在电磁波谱的可见或红外部分，是提高薄膜太阳能电池光吸收的一种方法，采用时域有限差分(FDTD)方法研究了不同形状的铝纳米颗粒对硅薄膜太阳能电池吸收增强的影响。研究表明，与没有粒子的电池相比，使用这些粒子的等离子体太阳能电池的转换效率可以达到30%以上。

2023年，Wycliffe M等人[41]在FTO(100 nm)/TiO₂(5 nm)多层复合材料在可见光波长范围内具有最佳的透过率，平均透过率为0.82，平均反射率为0.33。这些多层薄膜在560 nm~877 nm区域的吸收非常低，几乎为零，这意味着在该区域，透射率非常高，薄膜具有非常低的反射率，这反过来意味着使用这些多层薄膜可以最小化硅异质结太阳能电池的反射损失，从而使硅太阳能电池的功率转换效率提高到28.74%。

综上可得，国外对太阳能电池的研究工作掌握了许多核心技术，不难发现薄膜电池在未来将具有广泛的发展前景，目前仍是各国研究人员的热点。

6. 硅薄膜太阳能电池

薄膜太阳能电池是通过在玻璃或柔性聚合物等基底上沉积厚度不超过20 μm的薄膜，然后在该薄膜上制作PN结(或PIN结)等形成的太阳能电池。主要类型有硅基薄膜、铜铟镓硒(CIGS)、碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)、砷化镓元素和有机薄膜等[42]，这些都是目前薄膜太阳能电池研究热点材料的。相对于晶硅电池而言，薄膜太阳能电池的优点是它的生产不会受到硅料市场供求状况的影响，而且它的生产成本更低，电池衰减相对较低，材料消耗更少，因此它更适合于光伏和建筑集成。

其中，硅基薄膜太阳电池具有如下优势。第一，材料省、成本低。第二，弱光性能好，发电量大。第三，高温的耐受性好。第四，其能量回收周期短[43]，适用面广。非晶硅(a-Si:H)太阳电池是目前发展最为成熟的一种薄膜太阳电池。第一个薄膜太阳电池是由Carlson和Wronski研制的p-i-n结构硅薄膜太阳电池[25]。非晶硅的长程无序结构阻碍了载流子的迁移和扩散，导致非晶硅的转化效率更低，目前所能获得最高转换效率为13.6% [44]。据Zeman等人[45]报道，在沉积a-Si过程中通过加入磷化氢或二硼烷气体，非晶硅的电导率可以提高几个数量级。

6.1. 物理气相沉积技术

物理气相沉积(PVD)镀膜技术包括真空蒸发、溅射、电弧等离子体沉积、离子沉积和分子束外延，这里将介绍其中最常见的方法。相应的真空沉积设备包括真空蒸发设备、真空溅射设备和真空离子镀膜机。PVD技术[46]是一种将原料(固态或液态)表面气化成气态或部分离子化的分子或离子的真空状态下的一种低压气体(或等离子体)过程，由此在基质表面上形成一层特殊的膜。这指的是使用物理方法，物理蒸气沉积是主要的表面处理方法之一。

1) 射频溅射

由于通常使用的交流电源在射频波段，所以交流溅射设备配置的是交流电源而不是直流电源。这就是所谓的射频溅射，如图2为射频溅射示意图。在2000年，Ehara等人[47]通过使用Ar作为溅射气体的射频溅射制备的，薄膜被沉积在玻璃和铝箔上，这些铝箔被放置在硅靶直径100 mm，纯度99.999%的上方20 mm处，沉积是在500 W~13.56 MHz的射频功率下进行的，溅射时间3~10小时。溅射压力范围从0.1~0.6 Torr，并使用皮拉尼仪进行监测，在薄膜的沉积过程中，没有Ar被供应到室中或在沉积过程中排空。由于射频等离子体的能量，基片的温度上升到150℃，由于薄膜不均匀，所以无法确定薄膜的厚度，实验结果表明，气体压力对膜层结构有很大的影响，当气体压力超过26.6 Pa时，膜层中会出现纳米晶硅，当气体压力小于26.6 Pa时，膜层中会出现非晶硅。

由于通常使用的交流电源在射频波段，所以交流溅射设备配置的是交流电源而不是直流电源。在直流溅射装置中，采用绝缘靶时，正离子会在靶上累积并携带正电，使靶板的电势上升，电极间的电场逐

渐降低, 辉光放电消失, 溅射终止。在直流电源替代交流电源以前, 不能采用直流溅射技术来制备绝缘介质薄膜。因为正负循环的交变电流, 在正半周时, 正负循环的电子会流向靶面, 将累积的正电荷中和, 形成负偏压; 负极性则在负半循环期间, 正负离子会被吸引到靶面, 与靶面发生碰撞, 形成溅射。由于离子的质量大于电子, 其移动速度低于电子, 因此不能如电子一样迅速地聚集在目标表面, 因此, 靶表面的电位增长较慢, 并且具有负偏压, 因此, 射频溅射装置还能对导体靶材进行溅射。Gao J 等人[48]利用中频双磁控溅射对纳米晶硅薄膜进行了研究, 通过对衬底附件的等离子体性质进行调节, 获得了(111)择优取向的薄膜, 沉积速率可达 30 nm/min。Amrani 等人[49]为了促进对氢化纳米晶硅薄膜的光电子特性的理解, 进行了一项详细的研究。样品是在 H_2 (70%) 和 Ar (30%) 混合气体下, 在三种不同的总压力(2、3 和 4 Pa)和不同的基片温度(100°C、150°C 和 200°C)下, 通过射频磁控溅射晶体硅靶材而制作的。结果清楚地表明, 在 2 Pa 下沉积的薄膜是无定形的, 而在 3 Pa 和 4 Pa 下则观察到纳米晶体结构。Bouizem 等人[50]对两个系列的氢化硅薄膜是通过射频磁控溅射(RFMS)在相对较低的生长温度($T_s = 100^\circ\text{C}$)下沉积的, 以便使用对高温敏感的新一代基材。通过光学传输(OT)测量、傅里叶变换红外光谱和光谱椭圆仪(SE)技术, 仔细研究了 H_2 稀释的 Ar 对光学和结构特性的影响。结果表明, 在 Ar (40%) 和 H_2 (60%) 的混合气体周围存在一个阈值稀释, 即使在低沉积温度下也会发生结晶。无定形结构和结晶结构之间的差异被 OT 和红外吸收结果很好地揭示出来, 并被 SE 结果强烈证实。建议通过 RFMS 在等离子体中生产硅晶体作为生产纳米晶体的手段。Kim W 等人[51]采用射频磁控溅射技术, 进行了沉积纳米晶硅薄膜的研究工作, 发现反应气体的分解程度、残余的气体分子对纳米晶硅结构的形成有影响。

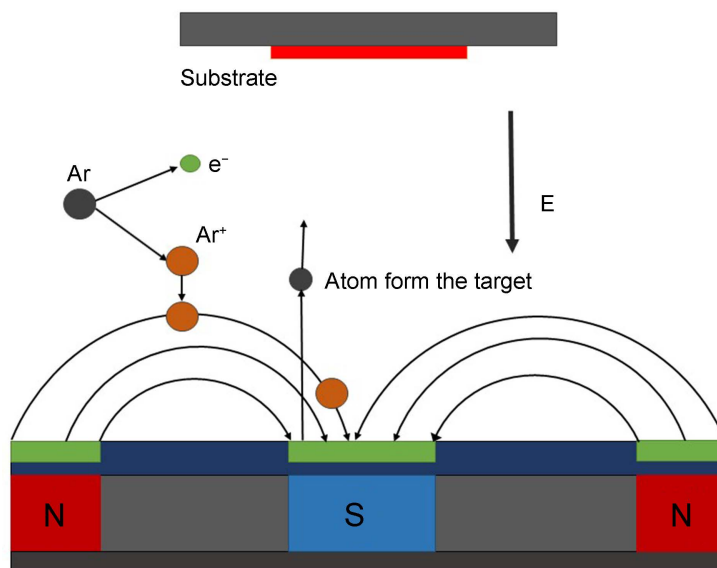


Figure 2. Radio-frequency sputtering diagram

图 2. 射频溅射示意图

2) 磁控溅射

溅射法按其特性可分为: 直流(DC)溅射、射频(RF)溅射、磁控溅射、反应溅射、中频溅射与脉冲溅射, 如图 3 为磁控溅射示意图。多种溅射方式的组合, 可实现 DC 磁控溅射、RF 磁控溅射和反应磁控溅射等多种溅射方式。利用 RF 磁控溅射法制备无氢硅基薄膜, 通过改变基片温度、真空腔压力等条件, 系统研究无氢硅基薄膜的物相结构、形貌, 揭示其微观缺陷的产生机制。在 2009 年, 袁珂等人[52]用拉曼光谱、光学显微镜和透射电子显微镜研究了不同基片温度和腔体压力对射频磁控溅射沉积的未掺杂硅

薄膜的相结构形态的影响。拉曼光谱、光学显微镜和透射电子显微镜检测了不同基片温度和磁控溅射对未掺杂的硅薄膜相结构形态的影响,测量结果表明,430℃时观察到微晶相,平均结晶尺寸为2.8 nm。腔室的杂质和基片的表面微观缺陷导致了薄膜中空隙的密集分布,这是因为基片温度低,腔室压力高。Cherng J S 等人[53] [54]制备的氢化纳米晶硅(nc-Si: H)薄膜是通过脉冲直流磁控溅射方法在 H₂/Ar 混合物环境下制备的。利用掠入射 X 射线衍射、拉曼光谱和电导率测量,系统地研究了 H₂ 浓度对薄膜结构和电气性能的影响。在检测到任何结晶性之前,大约 70%的阈值 H₂ 浓度是必要的。沉积率随着 H₂ 浓度的增加而单调地下降,而电导率则随着结晶大小而变化。这些 nc-Si: H 薄膜的异常低的电导率水平是由于异常高的缺陷密度,这可归因于脉冲直流等离子体的增强离子轰击和来自目标的氧污染。

磁控溅射沉积通常用于半导体加工、光学涂层,甚至一些硬涂层,如 TiN,有适当的基底偏压或额外的等离子体源。因为磁控溅射通常是在几个 mTorr 的 Ar 背景下进行的,密集的等离子体被限制在阴极表面附近,大部分溅射的原子以宽角度分布的中性粒子被传送到基片上。所谓的准直磁控溅射沉积(CMSD),给这些溅射的中性粒子以方向性,使用一个几何准直器,通过一个小的长孔过滤器减去非角度的中性粒子。多年来,CMSD 已被成功地用于半导体工业的超大规模集成,最高可达 64MDRAM 的金属化[55]。

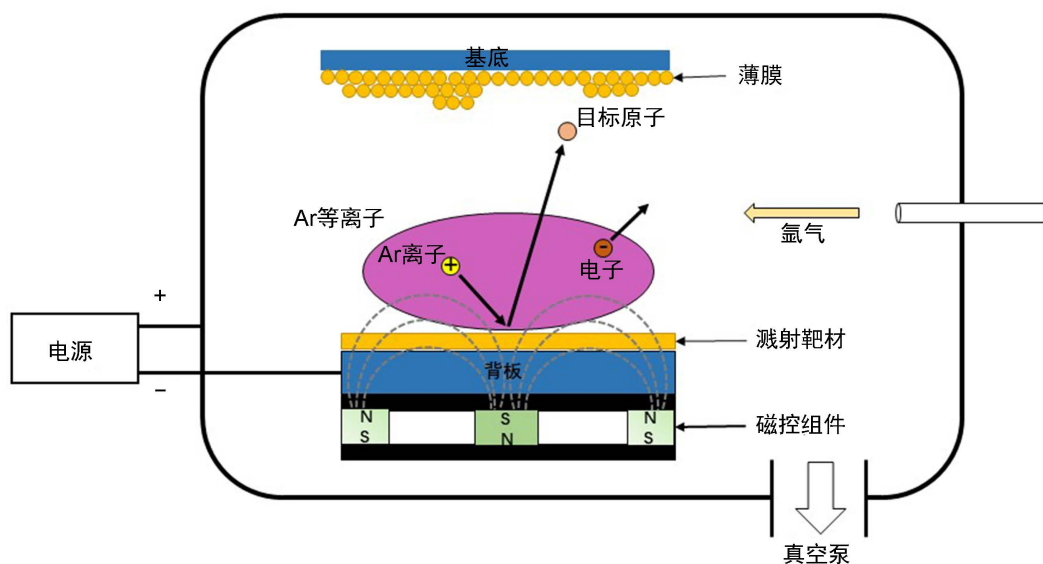


Figure 3. Magnetron sputtering diagram

图 3. 磁控溅射示意图

3) 离子辅助沉积

离子束辅助沉积是基于真空蒸发沉积镀膜,它是在电子束加热蒸发镀膜过程作为一种辅助技术,利用电子束热蒸发后的膜物质分子被置于玻璃衬底上,可以使膜层的生长结构得到改善,膜的聚合程度得到提高,并且离子束对基材表面具有清洁功能。离子束辅助沉积镀膜使得所制得的薄膜在光学、机械,以及使用寿命和耐腐蚀性等环境因素等性能上有所提高。电子束加热蒸发薄膜涂层有以下三个优点,如图 4 为电子束热蒸发示意图。首先,电子束加热对于一些高熔点的材料是有优势的,使得薄膜涂层过程的蒸发率明显提高。其次,电子束蒸发镀膜设备开始工作时,先将薄膜材料放在坩埚中,这样可以防止材料被污染,保证薄膜层的质量。最后,是这种电子束蒸发镀膜的蒸发速率可以被控制,一定程度上使得膜层的致密度变好,同时也方便维修。

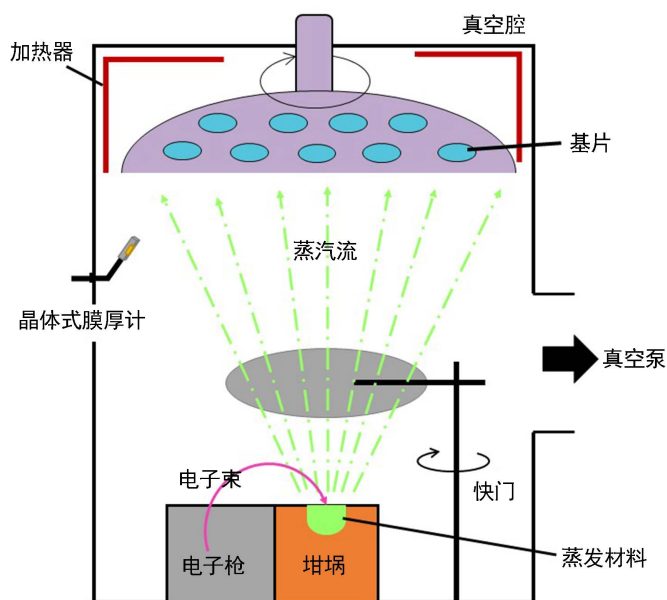


Figure 4. Schematic diagram of electron beam thermal evaporation
图 4. 电子束热蒸发示意图

6.2. 化学气相沉积技术

通过化学反应在基材表面形成薄膜，使用一种或多种含有薄膜元素的气相化合物或单体，这种方法是一种化学过程称为化学气相沉积技术(CVD)。CVD法是近年来发展起来的一种新型的无机材料制备方法。CVD技术已被应用于物质的纯化，新晶体的开发，以及各种单晶、多晶和非晶态的薄膜的制备。

如图5中说明了CVD的基本工艺，也就是，它主要由三个步骤组成，即，汽相输送，汽相反应，以及除去副产品。CVD技术是当前集成电路中应用最为广泛的薄膜材料制备技术，可用于大多数金属和合金薄膜材料的制备。

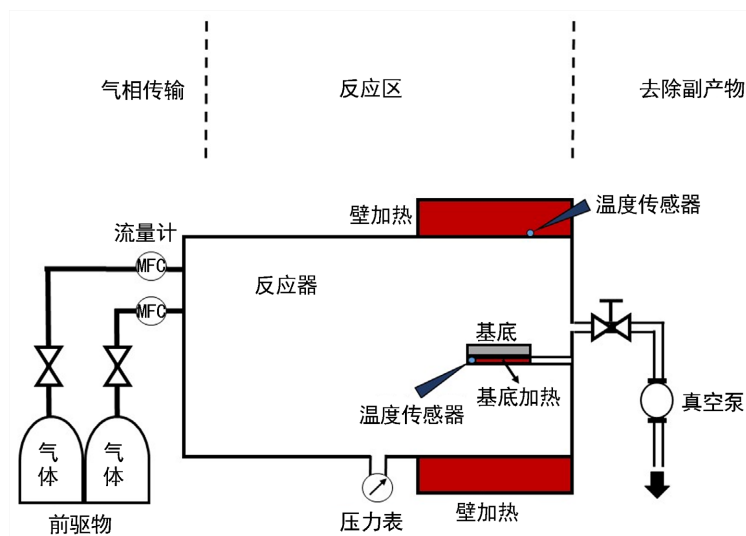


Figure 5. Schematic diagram of the basic process of preparing thin films by CVD
图 5. CVD 制备薄膜的基本过程示意图

1) 光化学气相沉积(光 CVD)

光 CVD 是一种化学气相沉积系统,参与化学反应的源气体分子选择性地吸收光子,通过反应性分子如气相光解、表面光解、光敏反应和基底表面加热,可以使光在高温下成为源,形成高质量的材料薄膜。因此,在 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的基底温度下可以形成薄膜。由于反应气体分子发生分解所需的能量来自吸收的光子,使用光谱宽度极窄的激光器作为光源,只允许某些气体分子吸收光子并发生所需的反应裂解,从而提高薄膜形成过程的稳定性和可重复性。

2) 热丝化学气相沉积(HWCVD)

在 HWCVD 技术过程中,在温度较高的地方会发生气体的分解,而在较低的温度范围内,则会产生一层膜。反应包括气体分解、运输、吸附、核和聚合。因为该工艺要求温度很高,所以不能用便宜的基质来制造像玻璃这样的薄膜。然后,对热化学气相沉积技术进行了进一步的完善,并以此为基础,开发了 HWCVD。由 Matsumura [56]制备的硅薄膜是通过一种新的无等离子体低温沉积技术——HWCVD 方法沉积的,在这种方法中,沉积气体通过与放置在衬底附近的加热催化剂的反应分解。实验发现,当气体压力大于该临界气体压力时,在低于 450°C 的衬底温度下,采用 HWCVD 方法可以很容易地获得晶粒尺寸约为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的多晶硅薄膜。Konagai 等人[57]用 HWCVD 法生长多晶和非晶硅薄膜,生长速率为 $0.3\sim 3.0\ \text{nm s}^{-1}$ 。研究发现,当衬底温度为 $175^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 时,灯丝温度为 $2800^{\circ}\text{C}\sim 2100^{\circ}\text{C}$ 时,无需氢稀释即可得到多晶硅薄膜。用 PH_3 和 B_2H_6 进行了价态控制。到目前为止, n 型和 p 型多晶硅薄膜的高电导率分别达到了 13 和 $4\ \text{Scm}^{-1}$ 。沉积速率为 $0.4\sim 1.0\ \text{nm s}^{-1}$ 的上盖型多晶硅和非晶硅太阳能电池在 $\text{am}1.5$ 光照下的效率分别为 1.6% 和 4.3% 。通过分析,作者发现薄膜中含有高浓度的 O 和 C 原子,其量级为 $10^{20}\sim 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$,这限制了当前电池的性能。

HWCVD 还可结合其它技术进行应用。如射频辅助 HWCVD 或热丝辅助 PECVD,充分发挥了 HWCVD 与 PECVD 各自的优势。由 Feng Y 等人[58]把钨丝引入 PECVD 系统作为催化剂,这种技术因此命名为“热丝辅助 PECVD”(HW-PECVD)。在恒定的沉积压力、气体流量比和催化剂位置下,热丝温度对多晶硅薄膜结构特性的影响已经通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼散射和傅立叶变换红外(FTIR)光谱进行了表征。与传统的 PECVD 相比,使用高热丝温度时,晶粒尺寸、结晶体积分数和沉积率都得到了提高。最好的多晶硅薄膜表现出优先(220)取向,半峰全宽为 0.28 。

3) PECVD

目前,制备的硅膜大多用 PECVD 工艺,在 PECVD 工艺中,离子轰击对硅膜生长的影响主要取决于工艺条件。已有研究表明,在 PECVD 过程中,离子对硅的影响占 70% [59]。通过调控离子能量可以提高晶体的结晶性,特别是在高沉积率下。气体压力,激发频率以及电极的形状决定了离子的能量。离子在等离子体中的浓度依赖于电子的浓度,而电子的温度则决定了离子的动能。在较高的激发频率下,电子密度越高,电子温度越低。通常所用的电源频率为 $20\sim 110\ \text{MHz}$,而在 $50\sim 110\ \text{MHz}$ 之间,则是制作纳米硅膜的最佳电源频率。

通过 PECVD 沉积的非晶硅的表面反应概率值在 0.3 和 0.4 之间,表明生长过程中存在更多的反应性自由基。离子对生长的贡献在 $4\%\sim 5\%$ 之间。在 HWCVD 和 PECVD 中,微晶硅的沉积通过不同的生长前体发生。这两个过程中,硅烷在 H_2 中被强烈稀释,然而,这两个过程中的生长前体是完全不同的。在 HW 中,自由基负责生长,它们的表面反应概率比 a-Si:H 沉积的情况要大[60]。在 PECVD 中,微晶和多晶硅的沉积主要由离子作为主要的生长前体,而表面反应的概率较低或与 a-Si:H 沉积的生长前体相当,在微晶硅的形成和生长过程中应考虑离子对生长的巨大贡献。在 2022 年,许烁烁等人[23]发明一种多层非晶硅薄膜制备方法,利用不同射频功率驱动 PECVD 技术完成对非晶硅薄膜的制备。

6.3. 总结

硅膜的沉积方法有很多种,而制备的方法也因所用的材料而异。由于硅膜的种类不同,所采用的工艺条件也不相同,所获得的硅膜质量也不相同。目前,硅基薄膜的制备主要采用直流磁控溅射、脉冲直流磁控溅射、高频磁控溅射等技术,而采用低频或超高频激励磁控溅射技术对硅基薄膜进行结构调控的报道较少。磁控溅射有两大优势,增加离子密度以提高溅射速度;减少撞击在基片上的电子数量,以降低因电子撞击基片而产生的温升,这就是为什么这种技术在薄膜技术中占主导地位的原因。通过以上几种不同的生长工艺的不断完善,以及新型的生长工艺的不断涌现,有望使硅薄膜的生长工艺更上一层楼,进而促进整个半导体工业及相关产业的发展。

7. 展望

当今世界上的资源越来越匮乏,在资源逐渐减少的情况下,研究者发现太阳能是未来资源利用的一大研究热点,因此,当太阳能电池出现的时候,就引起了人们的关注,由于薄膜技术的发展,与传统的太阳能电池板相比,利用硅基薄膜制备的太阳能电池在转换效率上和生产成本上都比其占优势,对硅材料的消耗也低。由此,硅基薄膜太阳能电池不仅在学术界受到欢迎,在商业界也同样受到关注,而硅基薄膜中的多晶硅薄膜材料成本低,可以由低的成本制造获得高的转换效率,但是对于多晶硅薄膜的制备技术还需进一步研究,因为生产大型的、高纯度的多晶硅薄膜的过程复杂。目前硅基薄膜太阳能电池的一个发展方向是,在技术上不断优化大颗粒高纯度多晶硅的生产,进一步提高硅的产量,另一方面,非晶硅薄膜太阳能电池具有高吸光率、低成本、低光照效应等优点,而非晶态及微晶硅薄膜太阳能电池存在着光退化的问题。微晶硅薄膜太阳能电池的光谱响应范围很广,可以很好地抵抗光老化,但是在生产过程中,其沉淀速率很低。因此,必须通过技术手段降低非晶硅薄膜太阳能电池的不良效应,并通过相应的技术手段来降低非晶硅薄膜太阳能电池的性能和耐用性。最后,对化学机制的研究可以提高微晶硅薄膜的沉积率,加速微晶硅薄膜电池的工业生产,总而言之,硅薄膜的发展仍然是未来的研究热点。

基金项目

项目资助信息:海南省自然科学基金高层次人才项目(622RC671)、海南省自然科学基金项目(120MS031)和国家自然科学基金项目(62174046, 62064004, 61964007, 61864002)。

参考文献

- [1] 李保强, 陈金, 刘文迪, 等. 半导体用钨硅薄膜的制备技术及应用研究进展[J]. 中国钨业, 2020, 35(3): 48-55.
- [2] 肖华鹏. 基于等离子激元结构柔性非晶硅薄膜太阳能电池的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2015: 2-13.
- [3] 于世海, 黄思佳. “一带一路”倡议下我国光伏产品出口策略与前景研究[J]. 广西质量监督导报, 2021(2): 191-195.
- [4] 刘莉. PECVD 制备掺杂纳米硅薄膜的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南师范大学, 2016: 1-10.
- [5] 唐彬, 袁明权, 彭勃, 等. 单晶硅各向异性湿法刻蚀的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2013, 50(5): 327-333.
- [6] 孙乃忠, 秦虎, 刘树军. 太阳能电池材料发展和前景[J]. 新材料产业, 2014(8): 56-59.
- [7] 陆学斌. 多晶硅纳米薄膜压阻特性及其压力传感器应用研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 1-20.
- [8] Merkel, J.J., Sontheimer, T., Rech, B., *et al.* (2013) Directional Growth and Crystallization of Silicon Thin Films Prepared by Electron-Beam Evaporation on Oblique and Textured Surfaces. *Journal of Crystal Growth*, **367**, 126-130. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.12.037>
- [9] 王圣旭, 游藩, 孙启利, 等. 单晶硅与非晶硅薄膜光伏组件的光电特性研究[J]. 电源技术, 2015, 39(12): 2665-2668.

- [10] 徐慢, 夏冬林, 杨晟, 等. 薄膜太阳能电池[J]. 材料导报, 2006(9): 109-111.
- [11] 严银. CVD 法硅薄膜制备工艺及硅薄膜与 PDMS 基底键合的探究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2020: 1-15.
- [12] 王锐, 薛俊明, 俞远高, 等. NIP 型非晶硅薄膜太阳能电池的研究[J]. 光电子激光, 2007(5): 511-514.
- [13] 张晓丹, 张发荣, 赵颖, 等. 1 nm/s 高速率微晶硅薄膜的制备及其在太阳能电池中的应用[J]. 半导体学报, 2007, 28(2): 209-212.
- [14] 贾士亮, 张维佳, 刘浩, 等. 纳米硅薄膜太阳能电池的绒面结构研究[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(3): 30-34.
- [15] Chen, T., Wang, H., Huang, Y., *et al.* (2009) Microcrystalline Silicon Carbide Thin Films Grown by HWCVD at Different Filament Temperatures and Their Application in n-i-p Microcrystalline Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films*, **517**, 3513-3515. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.029>
- [16] Zhang, X.D., *et al.* (2014) Microcrystalline Silicon-Germanium Solar Cells with Spectral Sensitivities Extending into 1300 nm. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, **126**, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.029>
- [17] 李旺, 刘石勇, 刘路, 等. PI 衬底 n-i-p 结构非晶硅薄膜太阳能电池的制备[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(9): 2350-2353, 2358.
- [18] Cao, Y., Zhou, J., Wang, Y., *et al.* (2015) Band Gap Grading in Microcrystalline Silicon Germanium Thin Film Solar Cells. *Journal of Alloys & Compounds*, **632**, 456-459. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.224>
- [19] 黄建华, 刘怀周. ITO/BZO 复合薄膜制备及在非晶硅薄膜太阳能电池的应用[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(2): 515-519.
- [20] 陈科, 吴睿, 郑红梅, 等. 余弦光栅硅薄膜太阳能电池光吸收分析[J]. 光子学报, 2017, 46(4): 47-53.
- [21] 唐鹿, 薛飞, 郭鹏, 等. 氢退火的 BZO 前电极对非晶硅薄膜太阳能电池性能的影响[J]. 发光学报, 2018, 39(6): 838-843.
- [22] 肖亮, 朱群志. 嵌入金属纳米颗粒提高晶硅薄膜太阳能电池吸收率[J]. 光散射学报, 2020, 32(3): 266-273.
- [23] 许烁烁, 彭宜昌, 杨彬, 等. 一种多层非晶硅薄膜的制备方法及其太阳能电池[P]. 中国, CN202111152795.4. 2022.
- [24] Chapin, D.M., Fuller, C.S. and Pearson, G.L. (1954) A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, **25**, 676-677. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>
- [25] Vetterl, O., Finger, F., Carius, R., *et al.* (2000) Intrinsic Microcrystalline Silicon: A New Material for Photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **62**, 97-108. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00140-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00140-3)
- [26] Takatsuka, H., Yamauchi, Y., Kawamura, K., *et al.* (2006) World's Largest Amorphous Silicon Photovoltaic Module. *Thin Solid Films*, **506**, 13-16. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.011>
- [27] Kim, S.-K., *et al.* (2008) Effect of Hydrogen Dilution on Intrinsic a-Si: H Layer between Emitter and Si Wafer in Silicon Heterojunction Solar Cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, 298-301. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.09.007>
- [28] Villar, F., Antony, A., Escarré, J., *et al.* (2009) Amorphous Silicon Thin Film Solar Cells Deposited Entirely by Hot-Wire Chemical Vapour Deposition at Low Temperature (150 °C). *Thin Solid Films*, **517**, 35-75. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.074>
- [29] Smirnov, V., Das, C., Melle, T., *et al.* (2009) Improved Homogeneity of Microcrystalline Absorber Layer in Thin-Film Silicon Tandem Solar Cells. *Materials Science & Engineering B*, **159**, 44-47. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.10.050>
- [30] Sobajima, Y., Nishino, M., Fukumori, T., *et al.* (2009) Solar Cell of 6.3% Efficiency Employing High Deposition Rate (8nm/s) Microcrystalline Silicon Photovoltaic Layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 980-983. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.042>
- [31] Ishizaki, K., De Zoysa, M., Tanaka, Y., *et al.* (2015) Improved Efficiency of Ultra-Thin c-Si Solar Cells with Photonic-Crystal Structures. *Optics Express*, **23**, 1040-1050. <https://doi.org/10.1364/OE.23.0A1040>
- [32] Pham, D.P., Kim, S., Park, J., *et al.* (2016) Silicon Germanium Active Layer with Graded Band Gap and c-Si: H Buffer Layer for High Efficiency Thin Film Solar Cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **56**, 183-188. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.08.011>
- [33] De Zoysa, M., Ishizaki, K., Tanaka, Y., *et al.* (2017) Enhanced Efficiency of Ultrathin (Similar to 500 nm)-Film Microcrystalline Silicon Photonic Crystal Solar Cells. *Applied Physics Express*, **10**, Article ID: 012302. <https://doi.org/10.7567/APEX.10.012302>
- [34] Rajanna, P.M., Gilshteyn, E., Yagafarov, T., *et al.* (2018) Enhanced Efficiency of Hybrid Amorphous Silicon Solar

- Cells Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Polymer Composite Thin Film. *Nanotechnology*, **29**, Article ID: 105404. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa647>
- [35] Lee, C.L., Goh, W.S., Chee, S.Y., *et al.* (2018) Augmentation of Power Conversion Efficiency of Amorphous Silicon Solar Cell Employing Poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid) Nanospheres Encapsulated with Gold Nanoparticles. *Journal of Materials Science*, **53**, 5183-5193. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1889-5>
- [36] Kwon, J.D., Yang, J., Park, J.S., *et al.* (2018) Effects of Helium Concentration on Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells Deposited by Atmospheric-Pressure Plasma Deposition at 13.3kPa. *Thin Solid Films*, **650**, 32-36. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.061>
- [37] Sai, H., Matsui, T., Kumagai, H., *et al.* (2018) Thin-Film Microcrystalline Silicon Solar Cells: 11.9% Efficiency and Beyond. *Applied Physics Express*, **11**, Article ID: 022301. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.022301>
- [38] Khezripour, Z., Mahani, F.F. and Mokhtari, A. (2020) Performance Improvement of Thin-Film Silicon Solar Cells Using Transversal and Longitudinal Titanium Nitride Plasmonic Nanogratings. *Optical Materials*, **99**, Article ID: 109532. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109532>
- [39] Garud, S., Trinh, C.T., Abou-Ras, D., *et al.* (2020) Toward High Solar Cell Efficiency with Low Material Usage: 15% Efficiency with 14 μm Polycrystalline Silicon on Glass. *Solar RRL*, **4**, Article ID: 2000058. <https://doi.org/10.1002/solr.202000058>
- [40] Rassekh, M., Shirmohammadi, R., Ghasempour, R., *et al.* (2021) Effect of Plasmonic Aluminum Nanoparticles Shapes on Optical Absorption Enhancement in Silicon Thin-Film Solar Cells. *Physics Letters A*, **408**, Article ID: 127509. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127509>
- [41] Isoe, W.M., *et al.* (2023) Optical Modelling of TCO Based FTO/TiO₂ Multilayer Thin Films and Simulation in Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cell. *Scientific African*, **20**, e01678.
- [42] Kant, N. and Singh, P. (2022) Review of Next Generation Photovoltaic Solar Cell Technology and Comparative Materialistic Development. *Materials Today: Proceedings*, **56**, 3460-3470. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.116>
- [43] Kondo, M. and Matsuda, A. (2001) Low Temperature Growth of Microcrystalline Silicon and Its Application to Solar Cells. *Thin Solid Films*, **383**, 1-6. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01789-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01789-2)
- [44] Han, G., Zhang, S., Boix, P.P., *et al.* (2017) Towards High Efficiency Thin Film Solar Cells. *Progress in Materials Science*, **87**, 246-291. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.02.003>
- [45] Zeman, M. (2006) Advanced Amorphous Silicon Solar Cell Technologies. In: Poortmans, J. and Arkhipov, V., Eds., *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, 173-236. <https://doi.org/10.1002/0470091282.ch5>
- [46] 俞叶, 赵占平. 国内 PVD 技术应用与研究现状[J]. 中小企业管理与科技, 2017(4): 183-184.
- [47] Ehara, T., Ikoma, T., Akiyama, K., *et al.* (2000) Electron Paramagnetic Resonance Studies on Microcrystalline Silicon Prepared by Sputtering Method. *Journal of Applied Physics*, **88**, 1698-1700. <https://doi.org/10.1063/1.373875>
- [48] Gao, J., Lin, Z., Xiao, J., *et al.* (2012) Nanocrystalline Silicon Thin Films Grown by a MF Twin Magnetron Sputtering System with Two Solenoid Coils. *Materials Letters*, **68**, 367-369. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.009>
- [49] Amrani, R., Benlekehal, D., Baghdad, R., *et al.* (2008) Low-Temperature Growth of Nanocrystalline Silicon Films Prepared by RF Magnetron Sputtering: Structural and Optical Studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 2291-2295. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.044>
- [50] Bouizem, Y., Kefif, K., Sib, J.D., *et al.* (2012) Optical and Structural Properties of Hydrogenated Silicon Films Prepared by rf-Magnetron Sputtering at Low Growth Temperatures: Study as Function of Argon Gas Dilution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 854-859. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.077>
- [51] Kim, W., Lee, J., Lee, J., *et al.* (2004) Structural Changes in Nanocrystalline Silicon Deposited by rf-Magnetron Sputtering. *Applied Physics A*, **79**, 1813-1817. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2178-5>
- [52] 袁珂, 郝会颖, 黄强, 等. 射频磁控溅射硅薄膜的制备与结构研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3): 69-71.
- [53] Cherng, J.S., Chang, S.H. and Hong, S.H. (2012) Effects of Hydrogen Atmosphere on Pulsed-DC Sputtered Nanocrystalline Si: H Films. *Materials Research Bulletin*, **47**, 3036-3039. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.108>
- [54] Cherng, J.S., Chang, S.H. and Hong, S.H. (2013) Nanocrystalline Silicon Films Directly Made by Pulsed-DC Magnetron Sputtering. *Surface & Coatings Technology*, **229**, 18-21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.057>
- [55] Joo, J. (2000) Ionization Enhancement in Ionized Magnetron Sputter Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, **18**, 23-29. <https://doi.org/10.1116/1.582153>
- [56] Matsumura, H.M.H. (1991) Formation of Polysilicon Films by Catalytic Chemical Vapor Deposition (Cat-CVD) Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, **30**, L1522. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L1522>
- [57] Konagai, M., Tsushima, T., Kim, M.K., *et al.* (2001) High-Rate Deposition of Silicon Thin-Film Solar Cells by the

-
- Hot-Wire Cell Method. *Thin Solid Films*, **395**, 152-156. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01244-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01244-5)
- [58] Feng, Y., Zhu, M., Liu, F., *et al.* (2001) Structural Evaluation of Polycrystalline Silicon Thin Films by Hot-Wire-Assisted PECVD. *Thin Solid Films*, **395**, 213-216. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01270-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01270-6)
- [59] Hamers, E., Morral, A., Niikura, C., *et al.* (2000) Contribution of Ions to the Growth of Amorphous, Polymorphous, and Microcrystalline Silicon Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **88**, 3674-3688. <https://doi.org/10.1063/1.1289523>
- [60] Kondo, M., Yamasaki, S. and Matsuda, A. (2000) Microscopic Structure of Defects in Microcrystalline Silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **266**, 544-547. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00870-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00870-4)