

# 拉曼光谱表征无定形硅和微晶硅

Tim Deschaines, Joe Hodkiewicz, Pat Henson, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA

## 摘要

沉积在玻璃或碳化硅上的硅广泛用于生产光伏电池，无定形和微晶硅的比例与分布对于电池性能很关键，因此这两种成分的检测非常重要。拉曼光谱是非常适合这种应用的技术，因为这两种形式的硅会产生极易分辨的不同拉曼光谱，并可采用比尔定律方法进行定量分析，同时可里采用拉曼成像技术给出晶体硅与无定形硅空间分布的详细信息。经证实，过高的激发激光功率会将无定形硅转化为晶体硅，因此必须严格限制激光照射到样品功率大小。特别是某个分析方法必须在多个生产工厂内与多个仪器上重复使用时，配备激光功率调节器的Thermo Scientific DXR 显微拉曼光谱仪是此类应用的最佳选择。

## 介绍

使用广泛的光伏电池技术将硅沉积在玻璃或碳化硅上，尽管早期的面板由晶体硅或无定形硅制造，而两种材料的结合可以扬长避短。最佳性能取决于所制造电池中两种形式硅能否达到预定比例和分布，因此监测这两种硅可确保所制造太阳能电池成本低，效率高并且寿命长。

拉曼光谱尤其适合此应用，硅-硅键为对称结构，可产生强拉曼散射。晶体硅具有高度一致的键角和键长，排列有序，可形成拉曼锐峰，其特征强散射带位于 $521\text{cm}^{-1}$ ；无定形硅结构相对无序，键角，键能，键长以及摇摆键范围大，可能的态分布会导致很宽的 $480\text{cm}^{-1}$ 拉曼峰，与晶体硅区别明显。

拉曼光谱可用于定量分析薄层沉积内的无定形和晶体硅的相对含量。通过沉积硅区域成像，可监测两种形态硅空间分布的均匀性。本应用文献显示了典型结果，并讨论了利用拉曼光谱测量无定形硅与晶体硅的优点以及如何解决潜在的困难。

## 实验

采用DXR显微拉曼光谱仪采集所有光谱，该光谱仪配备532nm激发激光，全范围光栅和马达驱动平台，并以Thermo Scientific OMNIC 8软件包驱动，OMNIC™ AtIps™ 成像软件用于采集和分析成像数据。

## 结果

### 晶体硅VS无定形硅

图1显示了样品的典型硅光谱，包括从纯晶体硅到包含无定形硅的一系列样品。晶体硅样品位于 $521\text{cm}^{-1}$ 的强散射带与无定形硅以 $480\text{cm}^{-1}$ 为中心的宽带区别

明显，由于光谱的显著差异，基于 $521\text{cm}^{-1}$ 和 $480\text{cm}^{-1}$ 处峰高度比，通过简单的比尔定律计算可估计两种形式硅的相对含量。

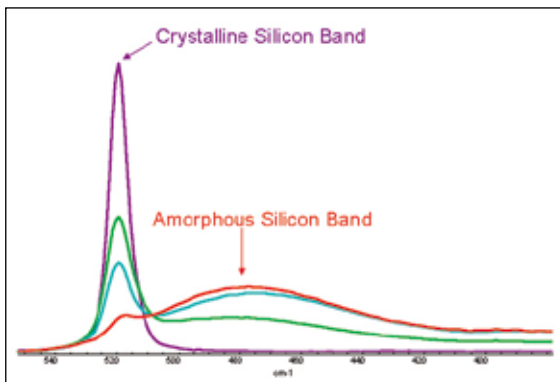


图1：硅样的拉曼光谱，包括从纯晶体硅到包含无定形硅的一系列样品。光谱显示了晶体硅在 $521\text{cm}^{-1}$ 的窄峰和无定形硅以 $480\text{cm}^{-1}$ 为中心的宽峰。利用配备532nm激发激光的DXR显微拉曼光谱仪采集光谱。

### 无定形硅和晶体硅的空间分布

拉曼成像对于沉积硅结晶区域的监测是一种非常优异的方法，它可获取这些区域变化的信息。将样品装载到自动平台上并在样品表面以特定间隔逐点采集拉曼光谱，通过分析光谱可确定不同种类硅的空间分布。图2显示了沉积硅表面30微米线成像图。图像中间的 $521\text{cm}^{-1}$ 的强拉曼峰说明该位置有小范围的结晶硅，成像样品的剩余部分表明位 $480\text{cm}^{-1}$ 的宽拉曼带是无定性硅的特征峰。

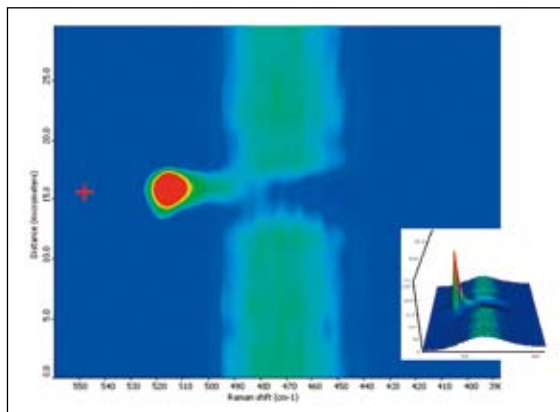


图2：沉积硅样品表面的30微米线图，利用OMNIC AtIps成像软件以2微米间隔采集数据。在此图中，拉曼位移为x轴，光斑在硅样品上移动距离为y轴，拉曼强度以颜色标识（高强度为红色；低强度为蓝色）。数据显示约15微米处出现晶体硅区域，该区域为成像数据的三维视图。

## 关键词

- DXR 显微拉曼光谱仪
- 无定形和微晶硅
- 化学成像
- 激光功率控制
- 拉曼成像
- 拉曼光谱
- 太阳能电池

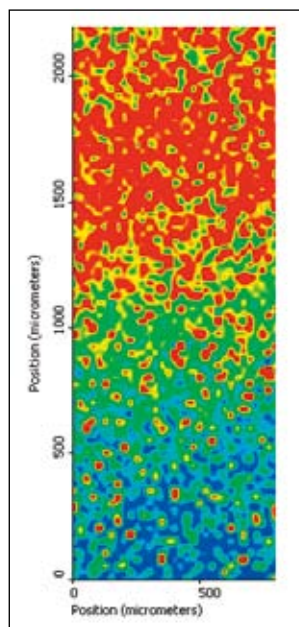


图3显示晶体硅和无定形硅之间的二维 (x, y) 拉曼成像图。在此例中, OMNIC Atlus软件将光谱数据显示为两种硅含量分布的空间化学图像, 分布数据是利用 $521\text{cm}^{-1}$ 和 $480\text{cm}^{-1}$ 处的峰高度比进行计算。该图显示了两种硅类型之间的梯度变化, 可用于生产中的质量控制

图3: 玻璃上沉积硅样品 $750 \times 250$ 微米面积的二维成像图, 以25微米间隔采集数据点。通过计算图中每点 $521\text{cm}^{-1}$ 和 $480\text{cm}^{-1}$ 处的峰高度比, Atlus用于生成化学图像, 并以颜色标记结果, 红色代表晶体硅区域, 而蓝色代表无定形硅。成像样品区域也包括混合材料区, 以黄色到绿色的中间色表示。

## 利用拉曼光谱分析硅的注意事项

### 激光功率

图4中的结果表明, 如果激发激光的功率超过一个阈值, 无定形硅会转化为晶体硅。用于这些实验结果测量的DXR显微拉曼光谱仪具有激光能量调节器, 可利用激光功率反馈控制装置严密控制到达样品的激光功率, 这点非常重要, 因为即使这些激光的额定功率相同, 不同激光功率输出差异很大。使用没有配备激光功率调节器的仪器时, 用户必须小心进行, 特别是将分析方法从一台仪器转移到另一仪器时; 使用配备高亮度532nm激光激发的DXR显微拉曼光谱仪, 小于4mW的功率水平没有观察到无定形硅向晶体硅的转化。在为此应用开发分析方法时, 推荐在较低照射到样品的激光功率水平上测试, 以避免这种转化。

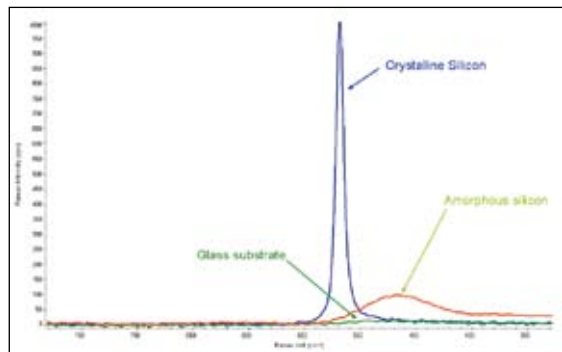


图4: 激发激光功率对无定形硅的影响。通过DXR显微拉曼光谱仪激光功率调节器控制到达样品的532 nm激发激光功率, 从1mW逐渐增加到10mW。结果表明4mW的功率水平对无定形硅影响较小, 更高的照射功率会将无定形硅逐渐转化为晶体硅。

### 激光波长

激发激光波长对此应用有三个重要的潜在影响: 拉曼效应, 样品穿透深度和荧光。因为拉曼散射效率与 $1/\lambda^4$ 成正比, 短波长激光的拉曼信号更强, 除非有其他原因, 一般推荐使用波长较短的532nm激光。

激光穿透硅的深度会随着激光波长的变短而减小, 因此532nm激光束可穿透约 $0.10\mu\text{m}$ 的硅样品, 而780nm激光可穿透至 $0.83\mu\text{m}$ 。利用较短波长工作时, 这点非常重要, 因为这是一种最小化衬底干扰的方法。对于100nm或者更厚的硅样品, 使用532nm激光没有干扰, 实际上, 可以从沉积于玻璃的小于100nm的样品上采集到很好的数据, 因此玻璃对最终结果影响很小(图5)。碳化硅衬底是一种更强的拉曼散射材料, 但是其拉曼光谱不硅拉曼光谱不在同一位置, 不会干扰硅信号。

荧光也与激发波长有关, 它可能会干扰或者掩盖拉曼散射信号, 所以必须避免荧光。硅荧光在780nm比在532nm更强, 因此使用532nm激光可以大幅减弱荧光干扰。

用于此应用的显微拉曼光谱仪应该配532nm激发激光, 并配备激光能量调节器严格控制到样品的激光功率。传统的中性密度衰减片, 在没有功率调节器提供反馈控制的情况下, 无法解决激光功率输出的变化问题。而DXR显微拉曼光谱仪的激光功率调节器可提供理想的解决方案。

### 结论

此应用文献证明, 拉曼光谱是用于光伏领域沉积硅监测的优秀技术, 该技术可轻松定量晶体硅和无定形硅, 同时拉曼成像可提供不同硅成分空间分布的详细信息。

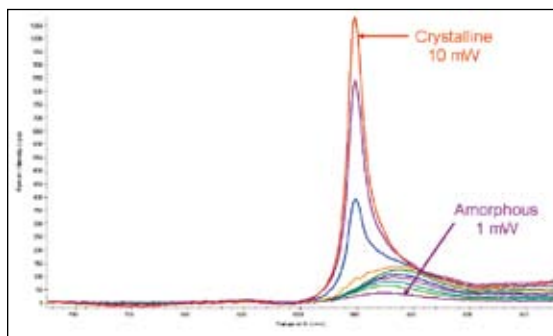


图5: 玻璃衬底的光谱。晶体硅和无定形硅在同一强度尺度上显示。数据表明, 玻璃是一种弱拉曼散射物质, 对沉积硅的光谱影响很小。

赛默飞世尔科技

服务热线  
800 810 5118  
400 650 5118

analyze.cn@thermofisher.com  
www.thermo.com.cn