

太阳能电池用本征微晶硅材料的制备及其结构研究^{*}

张晓丹[†] 赵颖 高艳涛 朱锋 魏长春 孙建 耿新华 熊绍珍

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所,天津 300071)
(南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室,天津 300071)
(光电信息技术科学教育部重点实验室(南开大学),天津 300071)
(2005 年 1 月 6 日收到,2005 年 3 月 24 日收到修改稿)

采用 VHF-PECVD 技术制备了系列不同硅烷浓度和反应气压的微晶硅薄膜.运用拉曼散射光谱和 x 射线衍射对制备的材料进行了结构分析.在实验研究的范围内,制备材料的晶化程度随硅烷浓度的增加而降低.XRD 的测试结果表明,制备的微晶硅材料均体现了(220)方向择优.应用在电池的有源层中,制备出了效率达 7.1% 的单结微晶硅太阳能电池,电池的结构是 glass/ZnO/p($\mu\text{c-Si:H}$)/i($\mu\text{c-Si:H}$)/n(a-Si:H/Al),没有 ZnO 背反射电极,有源层的厚度仅为 1.2 μm .

关键词:本征微晶硅薄膜,拉曼光谱,x 射线衍射

PACC:7360F,7830G,3220R

1. 引言

微晶硅薄膜的制备及其特性研究成为目前光伏领域关注的热点^[1-4].因为其没有非晶硅材料的 SWE 问题,同时也克服了晶体硅材料的高成本缺憾.在现有制备微晶硅薄膜的技术中,甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术成为首选,因为此技术制备的材料无论是结构特性,还是电学特性都比较容易达到太阳能电池对有源层材料的要求^[5,6].因此,本文采用 VHF-PECVD 技术制备了系列微晶硅薄膜和电池.

通常微晶硅薄膜不难制备,但对可应用于太阳能电池有源层的本征微晶硅薄膜的制备,以及材料特性的认识等还不是很清楚,特别是对材料的结晶取向问题.瑞士 Shah A 研究小组认为^[7],材料(220)方向择优,应用于太阳能电池中可获得高的效率,而德国 Jülich 光伏研究小组却没有提出这样的观点,但他们都各自制备出了高效率的微晶硅太阳能电池^[7,8].因此,有必要弄清高效电池中有源层的结晶取向问题.考虑到拉曼散射光谱是衡量材料晶化程度的一个常用测试手段,因此在研究制备材料的结晶取向时,先

对材料进行了拉曼的测试分析.文中详细的对制备材料的结构进行了分析,并且将一定的材料应用到了器件中.

2. 实 验

实验中所有材料和电池都是在新研制的多功能沉积系统(cluster CVD system)中制备.电极面积为 15 \times 15 cm^2 ,衬底面积为 12 \times 12 cm^2 .薄膜沉积在经过 5% HF 酸腐蚀的 Corning7059 玻璃上.电池的衬底是湿法腐蚀的 ZnO 薄膜,电池 p 层和 i 层采用电源的激发频率是 60MHz, n 层电源的激发频率是 13.56MHz. p 层和 n 层的电极间距是 2.1cm, i 层的电极间距为 2.0cm,衬底温度 190 $^{\circ}\text{C}$ 左右.实验中各个腔室的真空保持在 5 \times 10⁻⁶ Pa 左右. i 层硅烷浓度($\text{SiH}_4/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2]$)变化范围为 4%—6%,材料 i 层的厚度控制在 300—500nm 之间.

电池的 $I-V$ 测试所用光强为 AM1.5(100 mW/cm^2),拉曼光谱采用的是 MKI Renishaw 2000 型,激光器是波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光器,功率为 2.5mW. x 射线衍射测试所用设备是 PAN algtical X' PertPRO,测试模式是 θ/θ XRD.

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000028202 和 G2000028203) 国际科技合作项目(批准号:2002DFG00051) 国家高技术研究发展计划(批准号:2002AA303261) 和天津市科技攻关项目(批准号:043186511)资助的课题.

[†] 通讯联系人: E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

3. 结果与讨论

图 1 给出在沉积气压为 67Pa 条件下,不同硅烷浓度制备材料的拉曼谱.在研究的硅烷浓度范围内,随硅烷浓度的逐渐变大,材料中非晶成分越来越多,这表现在短波数方向 480cm^{-1} 的强度越来越强.可见即使在 5% 到 5.5% 的这一个小的硅烷浓度步长范围内,材料的晶化程度就发生了很大变化.

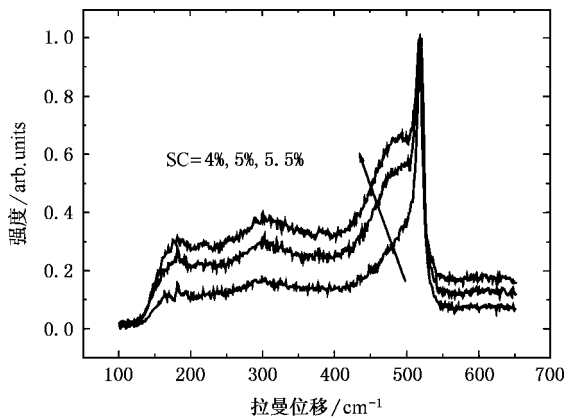


图 1 不同硅烷浓度制备材料的拉曼谱(67Pa)

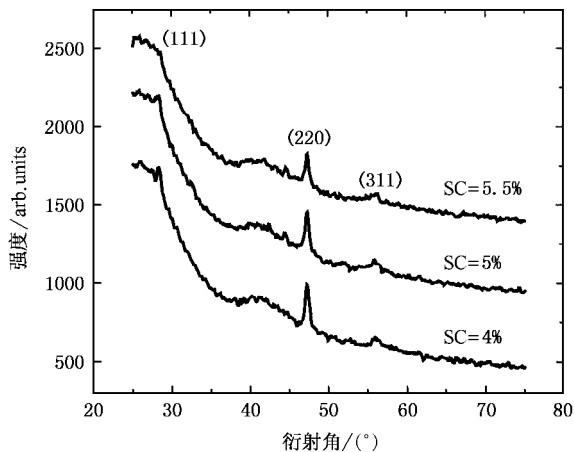


图 2 不同硅烷浓度制备材料的 x 射线衍射谱(67Pa)

图 2 给出了上述系列材料的 x 射线衍射测试结果.从图中可看出:当硅烷浓度为 4% 时,材料中有三个很明显的衍射峰,其中(220)方向的强度最强,而(111)和(311)对应峰的强度较弱.硅烷浓度为 5% 到 5.5% 制备的材料也给出了相同的结果,但对应峰的强度逐渐降低.对所有衍射峰面积的计算结果表明,随硅烷浓度的增大,材料对应衍射峰的面积逐

渐变小.

比较图 1 和图 2,如果用 x 射线衍射峰的面积对应材料的晶化程度,则同拉曼测试所得到的结果有可比性.因此,从上面的结果中可以推断出:x 射线也可用来定性地描述材料结构变化.这里需要注意的是:在研究的硅烷浓度范围内,材料均体现出了(220)方向择优.为考察上面制备材料的质量情况,将上述沉积条件应用到了太阳能电池的有源层中,其中硅烷浓度为 5.5% 的条件制备电池的结果如图 3 所示.电池的各个性能参数都比较好(电池厚度仅为 $1.2\mu\text{m}$)效率达到 7.1%,只是电流密度稍微小一点.相信加上 ZnO 背反射电极,电池的短路电流密度会增加.

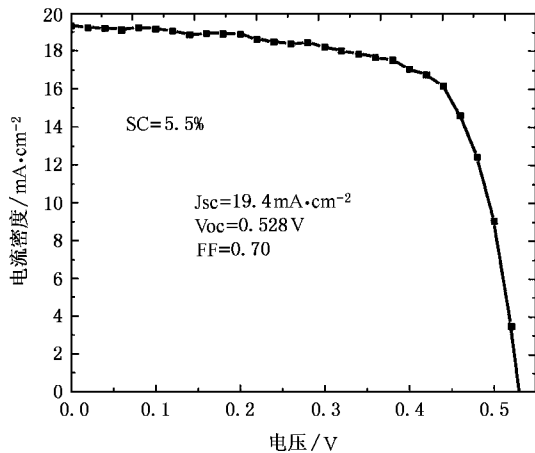


图 3 电池的 I-V 曲线(硅烷浓度为 5.5% 67Pa)

考虑到要降低微晶硅太阳能电池的成本,提高薄膜的沉积速率是很重要的.因此,提高反应气压和辉光功率后,又制备了不同硅烷浓度的系列样品.同样围绕着硅烷浓度为 4% 到 6% 的范围做了细化的研究.图 4 给出了在沉积气压为 93Pa 的条件下,不同硅烷浓度系列样品的拉曼测试结果.很明显也给出随硅烷浓度的逐渐变大,材料结构由微晶向非晶过渡.当硅烷浓度为 5.3% 时,材料的拉曼谱结果显示基本上是非晶硅薄膜,因为只是在长波数端有一个小的‘肩膀’,而 6% 硅烷浓度制备的则是非晶硅.

图 5 是对应材料的 x 射线衍射测试结果.当硅烷浓度为 5.3% 时 x 射线的测试结果表明是非晶硅.而 4% 和 5% 的硅烷浓度则表明是微晶硅,而且结果也清楚地表明制备的微晶硅材料(220)方向的强度最强.因此,从上面的结果可判断出:硅烷浓度在 4% 到 5% 的范围内可应用于电池的有源层.图 6 是

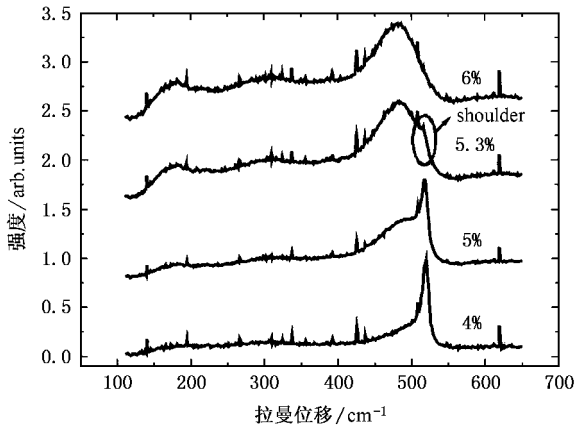


图 4 不同硅烷浓度制备材料的拉曼谱(93Pa)

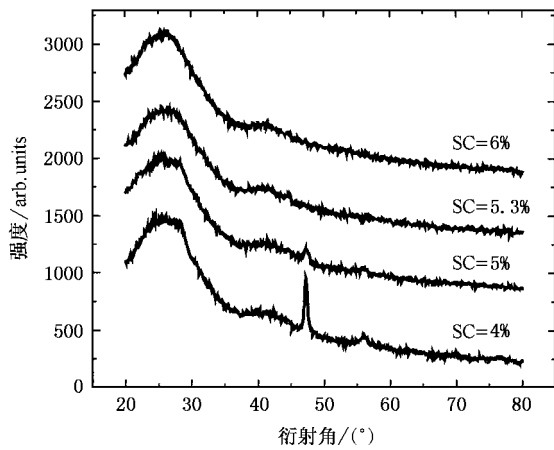


图 5 不同硅烷浓度制备材料的 x 射线衍射谱(93Pa)

硅烷浓度为 4.75% 的条件制备电池的 $I-V$ 测试结果 效率达 6.7%. 此电池的厚度为 $1.0\mu\text{m}$, 也没有加 ZnO 背反射电极.

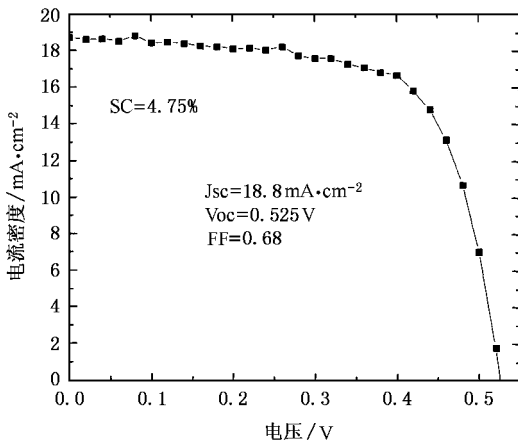


图 6 电池的 $I-V$ 曲线 (硅烷浓度为 4.75% 93Pa)

图 7 是进一步提高沉积气压和辉光功率所制备材料的拉曼测试结果. 同样可以看出 随硅烷浓度的逐渐变大, 制备的材料逐渐的由微晶向非晶过渡. 当硅烷浓度为 5% 时, 制备的材料基本上是非晶, 只是在长波数端有一个微晶的‘肩膀’. 图 8 是对应的 x 射线测试结果. 在硅烷浓度为 4% 到 4.5% 制备的材料有衍射峰, 仍然是 (220) 方向强度最强. 只是当硅烷浓度为 4.5% 时 (220) 对应峰的强度弱.

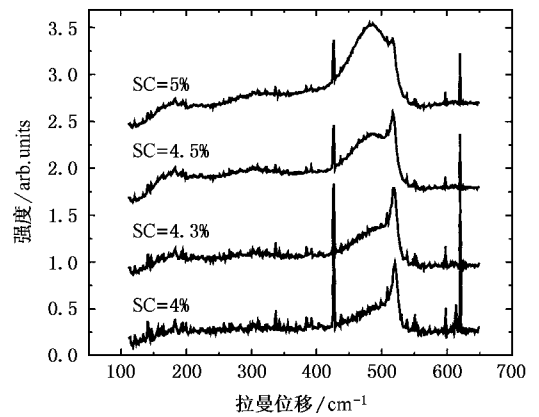


图 7 不同硅烷浓度制备材料的拉曼谱(120Pa)

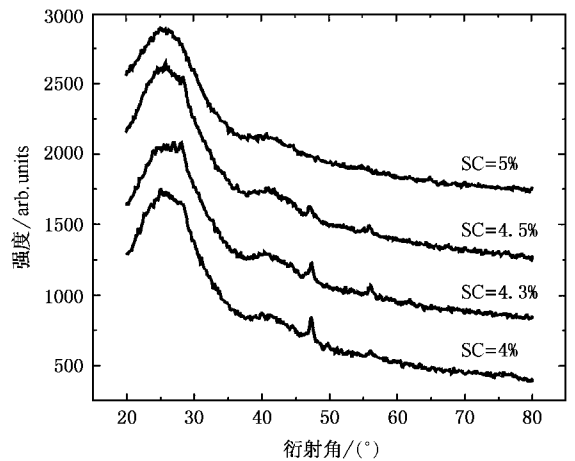


图 8 不同硅烷浓度制备材料的 x 射线衍射谱

图 9 是硅烷浓度为 4% 制备的单结微晶硅太阳电池 (电池的厚度为 500—600nm 之间) 的结果, 最高效率为 5.9%. 可见此电池所对应的开路电压不是很大. 如果硅烷浓度稍微增大一点, 同时增加厚度, 电池的效率将会进一步提高.

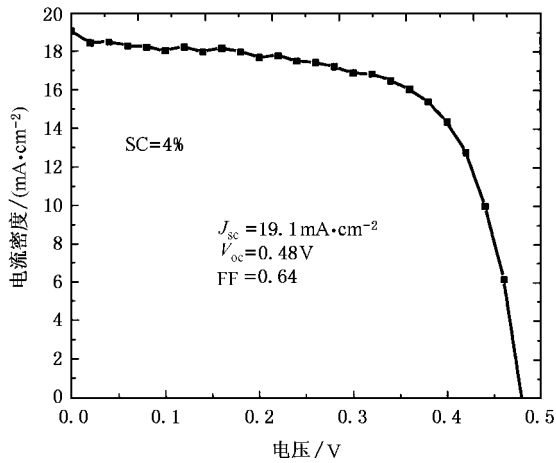


图9 电池的 I - V 曲线 (硅烷浓度为 4% ,120Pa)

4. 结 论

采用 VHF-PECVD 技术制备了不同硅烷浓度系列的微晶硅薄膜和电池. 拉曼测试结果揭示, 随硅烷浓度的逐渐变大, 材料的结构逐渐由微晶向非晶转变. 在研究的硅烷浓度范围内, 制备的微晶硅材料显示出(220)方向择优, 应用于太阳电池中, 在没有采用背反射电极的情况下, 获得了效率达到 7.1%(短路电流密度 $J_{sc} = 19.4\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压 $V_{oc} = 0.528\text{V}$, 填充因子 $FF = 70\%$)的微晶硅太阳电池, 有源层的厚度仅 $1.2\mu\text{m}$.

- | | |
|---|--|
| [1] Shah A V , Meier J , Vallat Sauvain E <i>et al</i> 2003 <i>Solar Energy Mater. Solar cells</i> 78 (1-4) 469 | [5] Kroll U , Meier J , Torres P <i>et al</i> 1998 <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 227-230 68 |
| [2] Kondo M , Fukawa M , Guo L H <i>et al</i> 2000 <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 266-269 Part A 84-89 | [6] Delli V P , Mercaldo L V , Minarini C <i>et al</i> 2004 <i>Thin Solid Films</i> 451-452 269 |
| [3] Meier J , Dubail S , Golay S <i>et al</i> 2002 <i>Solar Energy Mater. Solar cells</i> 74 457 | [7] Shah A , Meier J , Vallat Sauvain E <i>et al</i> 2002 <i>Thin Solid films</i> 403-404 179 |
| [4] Zhang X D , Zhao Y , Zhu F <i>et al</i> 2005 <i>Acta Physica</i> 54 445 [张晓丹、赵颖、朱锋等 2005 物理学报 54 445] | [8] Mai Y , Klein S , Finger F <i>et al</i> 2004 19th EU PVSEC June 2004 Paris 3CO.7.1 |

Fabrication of intrinsic microcrystalline silicon thin films used for solar cells and its structure^{*}

Zhang Xiao-Dan[†] Zhao Ying Gao Yang-Tao Zhu Feng Wei Chang-Chun Sun Jian Geng Xin-Hua Xiong Shao-Zhen

(*Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

(*Key Laboratory of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Tianjin 300071, China*)

(*Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology, Nankai University, Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

(Received 6 January 2005 ; revised manuscript received 24 March 2005)

Abstract

Microcrystalline silicon thin films used for solar cells were deposited at different silane concentrations and reaction pressures by VHF-PECVD. Study of materials structure was conducted by Raman spectra and x-ray diffraction. In the range of experiment, microcrystalline silicon thin films prepared under different conditions all have (220) preferential orientation. Microcrystalline silicon solar cells with conversion efficiency up to 7.1% were fabricated. The structure of solar cells was glass/ZnO/p($\mu\text{-Si:H}$)/($\mu\text{-Si:H}$)/n(a-Si:H/Al). There was no ZnO back reflector and the thickness of solar cells was only 1.2 μm .

Keywords : intrinsic microcrystalline silicon thin film, Raman spectra, x-ray diffraction

PACC : 7360F, 7830G, 3220R

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. G2000028202 and G2000028203), International Science and Technology Cooperation Project (Grant No. 2002DFG00051) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA303261) and Key Project by the Tianjin Committee of Science and Technology (Grant No. 043186511).

[†] Corresponding author. E-mail : xdzhang@nankai.edu.cn