

p 型纳米硅与 a-Si:H 不锈钢底衬 nip 太阳能电池*

胡志华^{1)†} 廖显伯¹⁾ 刁宏伟¹⁾ 夏朝凤²⁾ 曾湘波¹⁾ 郝会颖¹⁾ 孔光临¹⁾

¹⁾中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

²⁾云南师范大学能源与环境科学学院, 云南师范大学太阳能研究所, 昆明 650092)

(2004 年 8 月 11 日收到, 2004 年 11 月 18 日收到修改稿)

报道了选用厚度为 0.05mm 的不锈钢箔作衬底, B 掺杂 P 型氢化纳米硅作窗口层, 制备成功开路电压和填充因子分别达到 0.90V 和 0.70 的 nip 非晶硅基薄膜单结太阳能电池. UV-VIS 透射谱和微区 Raman 谱证实所用 p 层具有典型氢化纳米硅的宽能隙和含有硅结晶颗粒的微结构特征. 明确指出导致这种氢化纳米硅能隙展宽的物理机制是量子尺寸效应.

关键词: 氢化纳米硅, 量子尺寸效应, a-Si:H 太阳能电池

PACC: 7865H, 7125W, 8630J

1. 引 言

非晶硅太阳能电池按沉积顺序, 分为顶衬结构 (superstrate) 和底衬结构 (substrate) 两种, 有时也将这两种结构分别称为 pin 和 nip 结构. 无论是 pin 还是 nip 结构, 多数都是以 p 层作为迎光的窗口层. 顶衬结构一般是在透明顶衬 (TCO 玻璃) 上首先沉积 p 层, 然后沉积 i 层, n 层和背面电极, 而底衬结构则可以是在不锈钢 (stainless steel, SS) 等不透明的导电衬底上先沉积 n 层, 然后顺序沉积 i 层, p 层, ITO 和正面栅线电极.

不锈钢具有很好的耐候性和抗腐蚀性能, 超薄的不锈钢箔既可以展开, 同时还具有重量轻的特点, 因此是一种理想的柔性衬底材料. 不锈钢柔性衬底制备的非晶硅太阳能电池已被应用于战地装备以及太阳能光分解水制氢^[1]的实验研究. Guha 等^[2]的研究还表明, 这种结构的三结叠层太阳能电池的功率重量比可以达到或超过比功率 700W/kg, 更适合于太空应用. 因此, 这方面的研究受到美国能源部、国防部和宇航局的高度重视.

顶衬结构的 pin 非晶硅太阳能电池的 p 型窗口层多为 a-SiC:H 或 $\mu\text{c-SiC:H}$, 也有人试图用 $\mu\text{c-Si:H}$ 取代 a-SiC:H^[3], 但几乎没有成功的先例. 在底衬结构

的 nip 非晶硅太阳能电池中, 早在 80 年代 Guha 等^[4]就用掺 F 的 p 型所谓 $\mu\text{c-Si:H}$ 作窗口层显著提高非晶硅太阳能电池的开路电压. 但很少有人关注这种没有掺碳的所谓 $\mu\text{c-Si:H}$ 的宽能隙特征以及使其能隙展宽的物理原因^[5-7]. 作者认为这种宽带隙的 p 型 $\mu\text{c-Si:H}$ 实际上应该称作纳米硅, 即 p-nc-Si:H. 导致其能隙展宽的物理机制是量子尺寸效应 (quantum size effect).

本文报道了运用常规 PECVD 和磁控溅射设备, 采用 B 掺杂氢化纳米硅作为 p 型窗口层, 在 0.05mm 厚的不锈钢箔上沉积 nip 非晶硅太阳能电池的研究结果. 电池结构为 SS/n-a-Si:H/i-a-Si:H/p-nc-Si:H/ITO/Al. 太阳能电池开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF) 分别达到 0.90V 和 0.70. 并用透射谱和 Raman 谱证实了 B 掺杂氢化纳米硅的宽能隙及导致其能隙展宽的物理机制——量子尺寸效应.

2. 实 验

衬底选用 0.05mm 厚, 40mm 宽的不锈钢箔 (0.05mm 是迄今所见报道中最薄的), 载入 PECVD 之前, 先进行去油污清洗处理. 太阳能电池结构为 SS/n-a-Si:H/i-a-Si:H/p-nc-Si:H/ITO/Al (如图 1 所示), 沉积顺序为 n-i-p. a-Si:H 和 nc-Si:H, 是用纯硅烷

* 国家重大基础研究计划 (973) 项目 (批准号: G2000028201) 资助的课题.

† E-mail: huzhuhua@public.km.yn.cn cc zhuhahu1963@yahoo.com

(SiH_4) 和高纯氢气 (H_2) 在一台三室 RF-PECVD 设备中制备的, 掺杂气体是磷烷 (PH_3) 和硼烷 (B_2H_6), 电

池各层的沉积条件如表 1 所示.

表 1 太阳能电池的沉积条件

	衬底温度/°C	Rf 功率密度/(mW/cm ²)	反应室气压/Pa	氢稀释比率(H_2/SiH_4)	沉积时间/min	掺杂气体浓度
n-a-Si:H	200—300	70	70	10/1	5	1%—1.5% PH_3
i-a-Si:H	170	70	70	10/1	30—45	
p-nc-Si:H	50—80	1000	200	100/1	3—5	1%—1.5% B_2H_6

完成 PECVD 沉积之后进行 ITO 透明导电电极的溅射制备. 我们采用直径 7.6cm 的 ITO 溅射靶材在一台多功能磁控溅射设备上优化了 ITO 薄膜的溅射条件, ITO 溅射靶材是 In_2O_3 (wt 90%): SnO_2 (wt 10%) 热压制成. ITO 透明导电薄膜电阻率约 $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光透过率 $\sim 90\%$. ITO 薄膜厚度约 70nm, 方块电阻约 20Ω . 光照 I - V 测试是在卤钨灯照明下进行. 由于测试系统的光源没有进行标定, 因此没能换算太阳能电池的短路电流密度以及光电转换效率, 但开路电压和填充因子足以反映太阳能电池的基本性能.

为了表征 p 型窗口层的纳米结构特征和纳米硅的量子尺寸效应, 我们在玻璃上沉积了 p 型单层膜. 生长条件和电池工艺中的条件完全相同, 只是将生长时间加长到 1h, 并对制得的单层膜样品进行了 UV-VIS 透射谱和微区 Raman 谱测试. UV-VIS 透射谱测试用的是一台型号为 SHIMADZU-3101PC 的扫描分光光度计. Raman 谱测试用的是分辨率为 1.0cm^{-1} 的 RENISHAW (RM2000) Raman 光谱仪. 激发光波长为 514.5nm, 聚焦光斑直径为 $1 \mu\text{m}$, 光功率为 2.3mW, 测试配置为 180° 的背散射, 测试温度为室温.

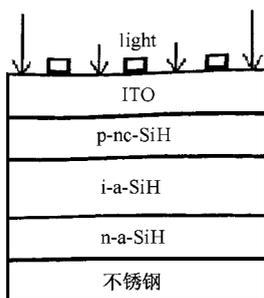


图 1 不锈钢底衬 n-i-p 太阳能电池的结构示意图

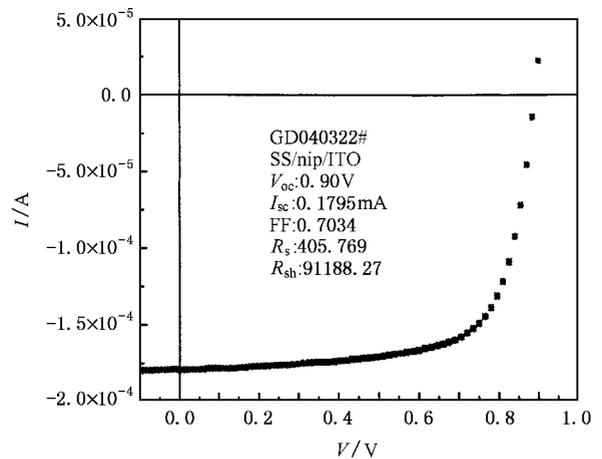


图 2 不锈钢底衬 nip 太阳能电池的光照 I - V 曲线

3. 结果与讨论

3.1. 光照 I - V 特性

图 2 所示为太阳能电池在卤钨灯光照下的 I - V 特性. 开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF) 分别达到 0.90V 和 0.70. 0.70 的填充因子反映了良好的 p/i 界面和性能优异的本征层材料, 而 0.90V 的开路电压说明 p 层也具有相当宽的能隙, 其迁移率能隙比典型非晶硅的 1.80V 还要更宽, 应当接近 2.0eV. 由于整个太阳能电池沉积过程中并没有掺碳, 那么又是什么原因导致 p 层能隙的展宽呢? 为了弄清楚这个问题, 我们对 p 型单层膜进行了光学特性和微结构表征.

3.2. 量子尺寸效应与 p 型纳米硅

由于太阳能电池中的 p 型窗口层很薄, 大约 10—15nm, 很难进行微结构和光学特性表征. 为此, 我们严格按照太阳能电池中的 p 层相同的工艺条件, 用 7059 玻璃作衬底, 制备了可以进行透射谱和 Raman

谱测量的 p 型单层膜. 图 3 所示为单层膜的 UV-VIS 透射谱, 数据处理结果表明, 薄膜的能隙约 2.4eV, 膜厚大约 200nm. 可见表 1 所示条件下制备的 p 型单层膜具有相当宽的能隙. 众所周知, 能够使材料能隙展宽的物理机制有两种, 一是合金效应, 比如在薄膜中掺碳 C 或掺氮 N; 另一种就是量子尺寸效应. 而本文中的薄膜既没有掺碳也没有掺氮, 因而排除了合金效应使能隙展宽的可能.

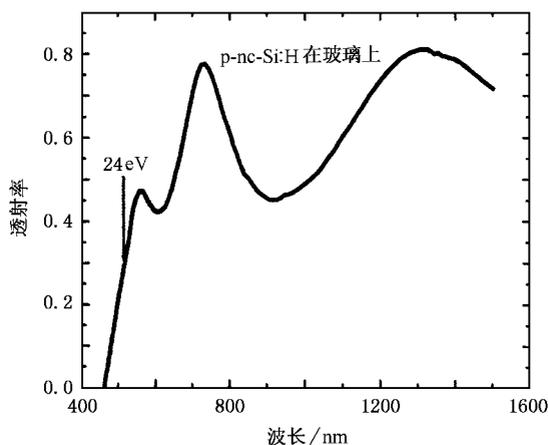


图 3 玻璃上层 p-nc-Si:H 的透射谱

通过 Raman 谱图分析, 我们还可以计算出薄膜的晶化率 $X_c = (I_c + I_m) / (I_a + I_m + I_c) \approx 66.5\%$. 所有这些分析表明, 薄膜是典型的氢化纳米硅(nc-Si:H), 而不是微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$). 为了探测薄膜的微结构, 我们又对薄膜进行了 Raman 谱分析, 图 4 所示为薄膜的 Raman 散射谱, 从 Raman 谱的形态来看, 薄膜主要呈结晶态. 如果薄膜是微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$), 其能隙应该和晶体硅能隙(1.12eV)接近. 将 Raman 谱以 400cm^{-1} 和 560cm^{-1} 处为基准予以归一化, 并用高

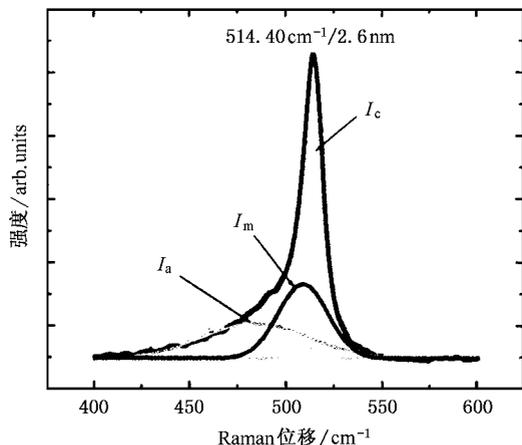


图 4 玻璃上层 p-nc-Si:H 的 Raman 散射谱

斯峰进行拟合, 发现只有三个峰才能较好拟合, 谱图拟合参数如表 2 所示. 三个峰 (I_a , I_m 和 I_c) 峰位分别位于 484.24cm^{-1} , 508.78cm^{-1} 和 514.44cm^{-1} , 半高宽度分别为 54.769cm^{-1} , 25.585cm^{-1} 和 8.763cm^{-1} . I_a 源于非晶界面相, I_m 峰源于一种介于晶态和非晶态之间的类晶结构^[8]. 尖锐的 I_c 散射峰源自于结晶硅颗粒的 TO 散射模, 但已从体硅的 521cm^{-1} 位移到了 514cm^{-1} .

硅结晶颗粒应该是这种两相结构材料中能隙最窄的成分, 因为很难想象晶粒体内含有足够的氢, 以使其达到非晶硅甚至更宽的能隙. 也就是说这部分结晶颗粒决定整个两相结构的带边吸收. 既然图 3 的透射谱已经表明薄膜能隙约 2.4eV, 那么必然是合金效应以外的某种原因导致硅晶粒能隙的展宽.

表 2 图 4 中 Raman 谱的高斯分解拟合参数

峰	面积	峰中心位置/ cm^{-1}	峰宽/ cm^{-1}	高度
I_a	38155	484.24	54.769	555.85
I_m	37769	508.78	25.585	1177.8
I_c	37961	514.40	8.7628	3456.5

对照理论分析^[9], 由于尺寸效应引起纳米硅的 Raman 峰位移可以用如下公式表示:

$$\Delta\omega = \omega(L) - \omega_0 = -A \left(\frac{a}{L} \right)^\gamma$$

式中 $\omega(L)$ 是尺度为 L 的纳米硅晶粒的 Raman 散射声子频率, ω_0 是体硅的 TO 声子中心频率, a 是晶体硅的晶格常数. 参数 A 和 γ 用来描述纳米晶粒尺寸对振动的限制. 对于球形晶粒, A 和 γ 分别取值 47.41 和 $1.44^{[10]}$. 由 Raman 谱峰位移我们可以估算出本文中的纳米硅晶粒的尺寸为 2.6 nm.

根据这一尺寸我们又联系到基于态密度方法(density functional approach)得到的纳米硅颗粒的有效能隙(E_g)同晶粒尺寸 L 的函数关系($E_g \sim L^{-1.39}$)^[11], 推断出纳米硅晶粒的有效能隙(E_g)约为 2.4eV, 与透射谱测量估算的能隙能够很好吻合.

作者还注意到, nip 太阳能电池工序中的 p 型窗口层的生长衬底是非晶硅(a-Si:H), 而用于测试的单层膜的生长衬底是玻璃(glass), 二者在初期生长时的成核机制是不同的, 单层膜的结构特征和器件中的 p 型窗口层应当存在差异. 一般说来, a-Si:H 衬底上比较容易成核, 也就是说, 在相同的生长条件下, a-Si:H 衬底上更容易结晶, 晶粒尺寸也应相对玻璃(或 ITO)衬底要大一些, 能隙相应要窄一些. 尽管随

着膜厚的增加,能隙也会变窄,但实际上玻璃上的单层膜的能隙确实要比器件中的 p 层更宽,从图 2 透射谱的估计,单层膜的能隙接近 2.5eV,而器件中的能隙应该在 2.0eV 左右.既然玻璃上都能得到宽能隙高结晶比的单层膜,因此, *nip* 太阳电池中的 p 型窗口层必然是高结晶比的氢化纳米硅.

因此可以得出结论,本文以及以往文献中所报道的高开路电压的非晶硅基太阳电池中没有掺碳的 p 型窗口层是氢化纳米硅薄膜($p\text{-nc-Si:H}$),而不是氢化微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$).导致其能隙展宽的物理机制是量子尺寸效应.

前面提到 *pin* 结构中也有人试图用 $\mu\text{c-Si:H}$ 取代 $a\text{-SiC:H}$ 或 $\mu\text{c-SiC:H}$,但几乎没有成功的先例.作者认为,这并不意味着在 TCO 衬底上不能沉积宽能隙的 p 型氢化纳米硅($p\text{-nc-Si:H}$),问题在于 TCO 能否经受得住宽能隙 p 型氢化纳米硅的极端生长条件(低温、大氢稀释比和高射频放电功率),以及这种低

温生长条件与 *pin* 太阳电池的后续生长工艺是否兼容,因为通常 i 层和 n 层的生长温度都要更高一些.或许这就是 *pin* 结构中用 p 型氢化纳米硅替代氢化非晶硅碳窗口层难以获得成功的真正原因.

4. 结 论

选用厚度为 0.05mm 的不锈钢箔作衬底, p 型氢化纳米硅作窗口层,制备成功开路电压和填充因子分别达到 0.90V 和 0.70 的 *nip* 非晶硅基薄膜单结太阳电池. UV-VIS 透射谱和微区 Raman 谱证实所用 p 层具有典型氢化纳米硅的宽能隙和含有结晶颗粒的微结构特征.明确提出了本文以及以往文献中所报道的高开路电压的非晶硅基太阳电池中没有掺碳的 p 型窗口层是氢化纳米硅($p\text{-nc-Si:H}$),而不应该叫做氢化微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$).导致这种氢化纳米硅能隙展宽的物理机制是量子尺寸效应.

-
- [1] Miller E and Rocheleau R Photoelectrochemical Hydrogen production *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-30535
- [2] Guha S *et al* 1998 Amorphous Silicon Solar Cells for Space Applications *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, Austria, p3609—3614
- [3] Rath J K, Werf C H M, Rubinelli F A and Schropp R E I 1996 Development of Amorphous Silicon Based P-I-N Solar Cell in a Superstrate Structure with P-microcrystalline Silicon as Window Layer, *IEEE 25th PVSC*, Washington, D. C. 1101—1104
- [4] Guha S, Yang J, Nath P and Hack M 1986 *Appl. Phys. Lett.* **49** p218—219
- [5] Liao X B, Wang W and Deng X 2002 AMPS Modeling of Nanocrystalline Si P-Layer in a-Si *nip* Solar Cells *29th IEEE PVSC*
- [6] Deng X, Jones S J, Liu T, Izu M and Ovshinsky S R 1997 Improved pc-Si p-layer and a-Si i-layer materials using vhf plasma deposition *26th PVSC Anaheim CA* p591
- [7] Toshiaki Sasaki *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** p171—175
- [8] Tsu D V, Chao B S, Ovshinsky S, Guha R S and Yang J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** p1317—1319
- [9] Zi J *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** p200—202
- [10] Delerue C, Allan G and Lannoo M 1993 *Phys. Rev. B* **48** p11024—11037
- [11] Delley C and Steigmeier E F 1993 *Phys. Rev. B* **47** p1397—1400

NIP a-Si:H solar cells on stainless steel with p-type nc-Si:H window layer^{*}

Hu Zhi-Hua^{1,2)†} Liao Xian-Bo¹⁾ Diao Hong-Wei¹⁾ Xia Chao-Feng²⁾
Zeng Xiang-Bo¹⁾ Hao Hui-Ying¹⁾ Kong Guang-Lin¹⁾

¹⁾*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*

²⁾*School of Energy and Environmental Sciences, Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China*

(Received 11 August 2004 ; revised manuscript received 18 November 2004)

Abstract

The successful application of boron-doped hydrogenated nanocrystalline silicon as window layer in a-Si:H nip solar cells on stainless steel foil with a thickness of 0.05mm is reported. Open circuit voltage and fill factor of the fabricated solar cell were 0.90V and 0.70 respectively. The optical and structural properties of the p-layers have been investigated by using UV-VIS and Raman spectroscopy. It is confirmed that the p-layer is hydrogenated nanocrystalline silicon with a wide optical gap due to quantum size effect.

Keywords : hydrogenated nanocrystalline silicon , quantum size effect , a-Si based solar cell

PACC : 7865H , 7125W , 8630J

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028201)

[†] E-mail : huzhuhua@public.km.yn.cn cc zhuahu1963@yahoo.com