

非晶/微晶相变域硅薄膜及其太阳能电池^{*}

郝会颖^{1,2)} 孔光临¹⁾ 曾湘波¹⁾ 许颖¹⁾ 刁宏伟¹⁾ 廖显伯¹⁾

¹⁾中国科学院半导体研究所表面物理国家重点实验室,凝聚态物理中心,北京 100083)

²⁾中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083)

(2004 年 11 月 16 日收到,2004 年 12 月 9 日收到修改稿)

采用甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)法,成功制备出从非晶到微晶过渡区域的硅薄膜.样品的微结构、光电特性及光致变化的测量结果表明这些处于相变域的硅薄膜兼具非晶硅优良的光电性质和微晶硅的稳定性.用这种两相结构的材料作为本征层制备了 p-i-n 太阳能电池,并测量了其稳定性.结果在 AM1.5(100mW/cm²)的光强下曝光 800—5000min 后,开路电压略有升高,转换效率仅衰退了 2.9%.

关键词:相变域硅薄膜,光电特性,太阳能电池

PACC:7280N,7360N,8630J

1. 引言

非晶硅薄膜具有低温工艺、耗材少、便于大面积制备及高光敏性等优点,已被广泛应用于光伏领域.但 SW 效应^[1]一直是制约其发展的一个重要障碍.一般认为非晶硅的光致衰退与其无规网络结构有关,因此要想消除亚稳变化就必须改善薄膜的无规网络结构.这种结构的改善最终将导致薄膜的微晶化.在微晶硅薄膜中虽然没有观察到光致衰退,但其光敏性很小,不适合做太阳能电池.近年来,人们提出在非晶与微晶的相变区寻求一种兼具稳定性和优良的光电特性的材料^[2-7].那么究竟含有多少微晶成分最佳是一个十分重要的问题,目前尚无统一结论.在我们以前的工作中曾运用有效介质理论计算了硅薄膜中的晶相体积比应小于 30%^[8].本文将通过实验进一步分析两相结构中的晶相体积比对材料的稳定性和光电特性的影响,从而得到最佳晶相比.然后用这种相变域硅薄膜做为本征层制备 p-i-n 太阳能电池,并测量其伏安特性和稳定性.结果证明这种电池具有较高的效率和较强的稳定性.

2. 实 验

利用三室 VHF-PECVD 系统制备了一系列硅薄

膜样品.其中衬底温度、功率密度、沉积气压等工艺参数固定不动,分别为 220℃,800mW/cm²,133Pa.改变氢气对硅烷的稀释比例 R , R 定义为 $[H_2]/[SiH_4]$,分别是 3,8,14,17,25,50.沉积完成后,对生长在毛石英片上的硅薄膜在真空中蒸镀了共面铝电极,两个电极间的狭缝宽度约为 0.4mm.利用测量显微镜测量了狭缝的长度和宽度,并利用透射谱计算出了薄膜的厚度.在光、暗电导率测量以前要首先对样品进行退火处理,在真空退火炉中将样品加热到 200℃并保温 1h.样品的微区拉曼散射谱用 Renishaw RM2000 系统在室温下测量,其光源为氦氖激光器($\lambda = 632.8nm$),仪器的分辨率为 $1cm^{-1}$.样品的表面粗糙度用 3SM-6301F 型扫描电镜观测.载流子的迁移率寿命乘积用定态光电导法测得,测量用的光源是波长为 670nm 的脉冲激光器.硅薄膜的曝光实验采用卤钨灯作为光源,照射到样品表面的光强为 50mW/cm².p-i-n 太阳能电池同样用 VHF-PECVD 系统制备,其伏安特性及光致变化均用太阳能模拟器测得,模拟的太阳光强为 AM1.5(100mW/cm²).曝光时间为 800—5000min.

3. 结果与讨论

3.1. 拉曼散射

硅薄膜的拉曼谱如图 1 所示.可以看出,随着

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000028201)资助的课题.

R 的增大,薄膜中微晶成分也增大,当 $R = 3$ 时拉曼谱表现为典型非晶硅的四个特征峰,分别是波数为 150cm^{-1} 附近的类 TA 模, 310cm^{-1} 附近的类 LA 模, 400cm^{-1} 附近的类 LO 模以及 480cm^{-1} 附近的类 TO 模. 而当 R 等于或大于 8 时,除了以上四个峰外,在 $494\text{--}509\text{cm}^{-1}$ 及 520cm^{-1} 附近也出现了峰,一般认为前者对应于晶粒间界键角膨胀所引起的散射成分,后者对应于晶体颗粒的拉曼散射成分^[9]. 对类 TO 模的三峰 (480cm^{-1} 附近, $494\text{--}509\text{cm}^{-1}$ 附近, 520cm^{-1} 附近) 高斯拟合可算出薄膜中晶态体积比 $f = (I_{494-509} + I_{520}) / (I_{480} + I_{494-509} + I_{520})$, 其中 $I_{494-509}$ 是 $494\text{--}509\text{cm}^{-1}$ 处散射峰的面积, I_{520} 是 520cm^{-1} 处散射峰的面积, I_{480} 是 480cm^{-1} 处散射峰的面积. 估算出的晶相比数据列于图 1 中. 根据 Xie 等人发展的 TO 模晶态成分 Raman 峰位红移和薄膜中微晶晶粒的平均尺寸的关系^[10]: $\Delta\omega(D) = -A(\frac{a}{D})^\gamma$ 可以估算出晶粒的平均大小. 其中 $\Delta\omega(D)$ 是平均晶粒尺寸为 D 的样品的拉曼位移; a 是晶体硅的点阵常数 ($a = 0.543\text{nm}$); A 和 γ 是常数, $A = 47.41\text{cm}^{-1}$, $\gamma = 1.44$. 估算出这些相变域硅薄膜中晶粒的平均尺寸为 $2\text{--}10\text{nm}$.

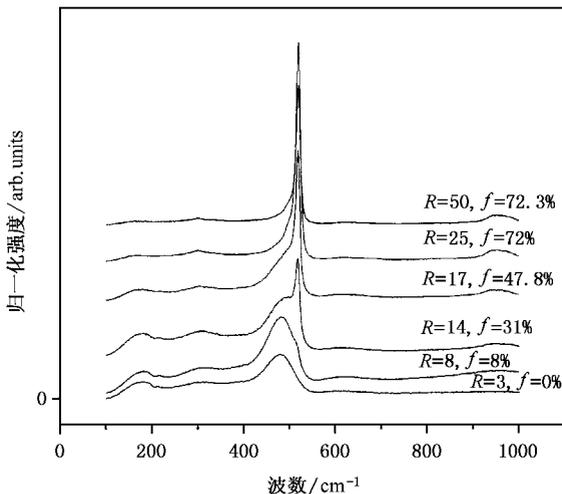


图 1 样品的拉曼散射谱

3.2. 扫描电镜

相变域硅薄膜是一种微晶颗粒镶嵌在非晶无规网络的混和相材料,其微晶成分的含量及微晶颗粒的尺寸会影响到表面的粗糙度. 图 2 是三个样品的扫描电镜照片. 可以看出,随着微晶成分的增加,表

面的粗糙度增大.

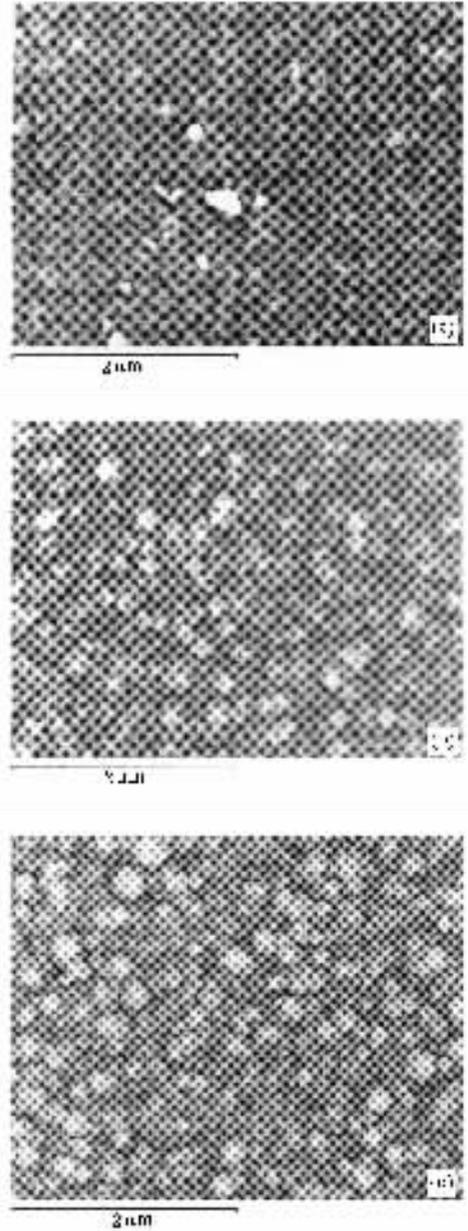


图 2 (a) 典型非晶的扫描电镜照片; (b) 晶相比为 8% 的扫描电镜照片; (c) 晶相比为 31% 的扫描电镜照片

3.3. 载流子的迁移率寿命乘积 ($\mu\tau$)

载流子的 $\mu\tau$ 乘积是硅薄膜材料的重要参数,反映了材料的输运特性,可由定态光电导估算:

$$\sigma_{\text{ph}} = e\eta\mu\tau F(1 - R)(1 - e^{-\alpha d})d, \quad (1)$$

式中 e 是电子电量, η 是量子产额, μ 是载流子迁移率, τ 是载流子寿命, F 是光通量, R 是反射系数, α 是吸收系数, d 是样品厚度. 测量用的光源是波长为 670nm 的脉冲激光器,光通量用已校准的硅光

电二极管测得. 反射系数、吸收系数及薄膜厚度都可以通过测量样品的透射谱得到. 量子产额 η 一般稍小于 1, 我们取 $\eta = 1$, 这就意味着所得到的 $\mu\tau$ 值是最低限. 结果如图 3 所示, 可以看出随着结晶成分的增大, 硅薄膜的 $\mu\tau$ 乘积也迅速增大. 含微晶成分(即晶相比)为 31% 的样品的 $\mu\tau$ 乘积比典型非晶硅大 2—3 个数量级. 说明相变域硅薄膜的输运特性比非晶有所改善.

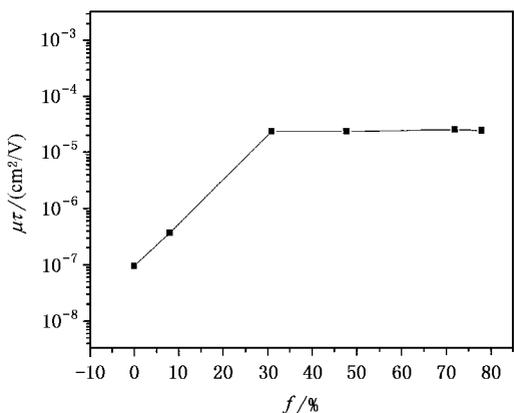


图 3 样品的 $\mu\tau$ 乘积随晶相比的变化

3.4. 光敏性

薄膜的光敏性随晶相比的变化如图 4 所示, 可以看出, 随着微晶成分的增加, 样品的光敏性逐渐下降. 当薄膜为典型非晶时, 光暗电导比约为 10^6 , 而当薄膜中含有 72% 左右的微晶成分时, 其光暗电导比只有 $\sim 10^0$. 这主要是由于随着微晶成分的增多, 晶粒间界及微空洞也会随之增多, 因此更容易吸附氧气、氮气等类施主杂质而导致样品呈现越来越强的 n 性. 这就意味着激活能的降低, 从而使得暗电导增大, 所以光敏性随着晶相比的增加而下降.

3.5. 光致衰退

图 5 给出了硅薄膜样品的光电导的光致变化情况. 从图中可以看出, $f = 0\%$ 的样品的光电导随着光照的进行呈单调下降的趋势. 在光照 12000s 后, 典型非晶样品的光电导率衰退了 80% 以上, 且没有到达饱和, 而 $f = 31\%$ 的相变域硅薄膜样品在光照后其光电导率几乎没有衰退.

3.6. 太阳能电池及其稳定性

根据以上薄膜材料的测量结果可以看出, 随着

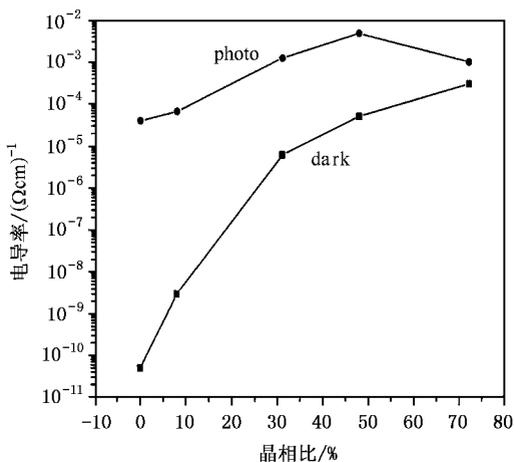


图 4 薄膜的光敏性随晶相比的变化

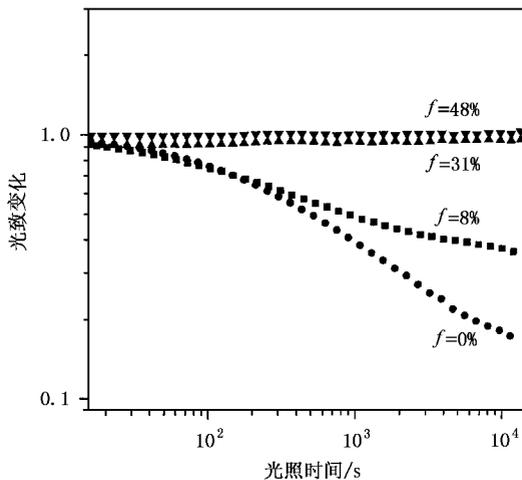


图 5 光电导的光致变化

微晶含量的增大, 材料的稳定性提高但光敏性下降. 晶相比为 8%—31% 的样品的光敏性为 10^2 — 10^4 , 其稳定性比典型非晶硅大大提高. 因此我们认为此区域的硅薄膜较适合作太阳能电池. 为了验证, 我们用上述这种含有少量微晶相的相变域硅薄膜作为本征层制备了太阳能电池. 其结构为 glass/SnO₂/P-a-SiC:H/i-a-Si:H/n-a-Si:H/Al. 其中 i-a-Si:H 层厚度 $\sim 360\text{nm}$, 生长 12min, VHF 功率 70W. 测量电池的伏安特性及光致变化实验所用的光源均是太阳能模拟器. 曝光时间约为 800—5000min. 图 6 所示为一个典型相变域硅薄膜电池样品光照实验的结果. 初始时电池的开路电压 V_{oc} 为 0.912V, 填充因子 FF 为 0.690, 短路电流密度 J_{sc} 为 $15.894\text{mA}/\text{cm}^2$, 转换效率 EFF 为 10.008%. 经过 820min 的曝光后, 其 V_{oc} 为

0.960V, 填充因子 FF 为 0.650, 短路电流密度为 $15.579\text{mA}/\text{cm}^2$, 转换效率为 9.721%, 其衰退率仅为 2.9%. 各参数的光致变化如图 7 所示. 可以看出随着光照时间的增加, 电池的的开压有上升的趋势, 从 0.912 到 0.960 增加了 5.2%. Lord 等人也曾观察到这种现象^[11], 他认为这种相变域硅薄膜经过光照以后, 其微晶含量或微晶颗粒尺寸的减小是开压上升的主要原因. 最近, Yue 等人将相变域硅薄膜电池等效为微晶和非晶两个子电池的并联对该问题进行了分析^[12]. 设微晶电池的开压为 $V_{oc-\mu}$, 非晶电池的开压为 V_{oc-a} , 显然 $V_{oc-\mu} < V_{oc-a}$. 当电池的偏压加到大于 $V_{oc-\mu}$ 而小于 V_{oc-a} 时, 两电池的电流将反向, 若两电流大小相等, 则这时的偏压就是开路电压的值. 曝光后, 在同样的偏压下, 微晶电池的光电流减小, 因此只有在更高的偏压下两子电池的电流才能达到大小相等, 方向相反. 这就是曝光后相变域硅薄膜电池开压升高的原因. 随着曝光时间的增加, 填充因子有所下降, 从初状态的 0.690 到末状态 0.650, 衰退了 5.8%. 综合考虑开压的升高及填充因子的降低, 最后得到电池的效率仅衰退了 2.9%.

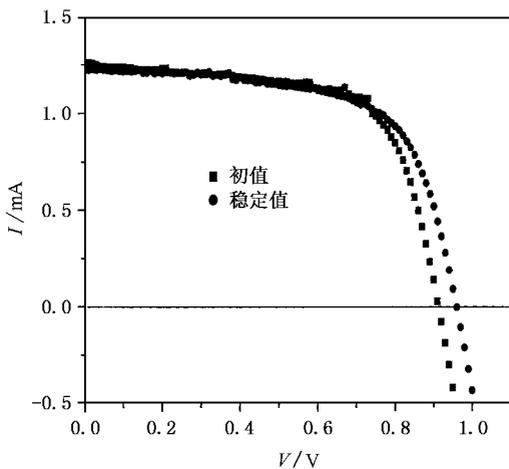


图 6 初状态与光照后电池伏安特性曲线

4. 结 论

利用 VHF-PECVD 系统, 通过改变氢稀释比制备出非晶/微晶相变域硅薄膜. 样品的拉曼谱表明, 随着氢稀释比的增大, 样品由非晶向微晶过渡. 根据薄膜的光电特性及光致变化的测量结果, 证实了处于过渡区的样品(晶相比为 8%—31%)兼具非晶硅

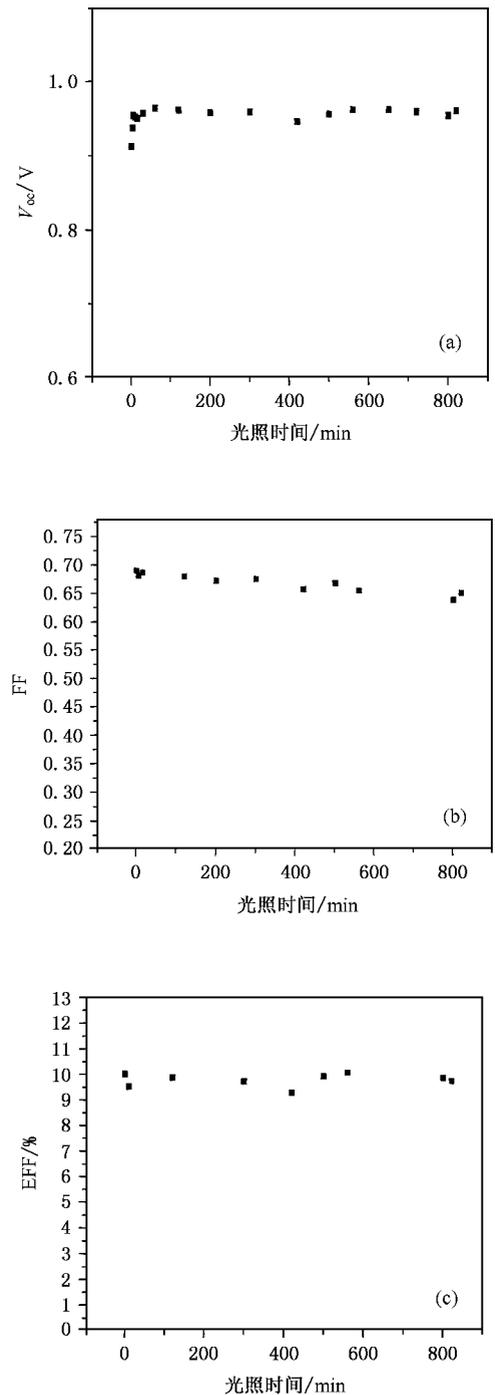


图 7 (a)开路电压的光致变化 (b)填充因子的光致变化 (c)转换效率的光致变化

优良的光电性质和微晶硅的稳定性. 用这种两相结构的硅薄膜作为本征层制备了 p-i-n 太阳能电池, 并测量了其稳定性. 结果为在 $\text{AM1.5}(100\text{mW}/\text{cm}^2)$ 的光强下曝光 820min 后, 开路电压升高了 5.2%, 转换效率仅衰退了 2.9%.

- [1] Lstaebler D and Wronski C R 1977 *Appl. Phys. Lett.* **31** 292
- [2] Roca P , Cabarrocas I , Fonteuverta A , Morral I and Poissant Y 2002 *Thin Solid Films* **39** 403
- [3] Voyles P M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4437
- [4] Pearce J M , Koval R J , Ferlauto A S , Collins R W and Wronski C R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3093
- [5] Das C and Ray S 2002 *Thin Solid Films* **81** 403
- [6] Sheng S , Liao X and Kong G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 336
- [7] Zhang S , Liao X , Wang Y , Diao H , Xu Y , Hu Z , Zeng X and Kong G 2002 29th *IEEE PVSC* 2198
- [8] Xu Y Y , Kong G L , Zhang S B , Hu Z H , Zeng X B , Diao H W and Liao X B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1465 (in Chinese) [徐艳月、孔光临、张世斌、胡志华、曾湘波、刁宏伟、廖显伯 2003 物理学报 **52** 1465]
- [9] Veprk S , Sarott F A and Iqbal Z 1987 *Phys. Rev. B* **36** 3344
- [10] Zi J , Buscher H , Faller C , Ludwig W , Zhang K and Xie X 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 200
- [11] Lord K , Yan B , Yang J and Guha S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3800
- [12] Yue G Z *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 092103

Transition films from amorphous to microcrystalline silicon and solar cells *

Hao Hui-Ying^{1,2)} Kong Guang-Lin¹⁾ Zeng Xiang-Bo¹⁾ Xu Ying¹⁾ Diao Hong-Wei¹⁾ Liao Xian-Bo¹⁾

¹⁾ *State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Semiconductors & Center for Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)*

²⁾ *School of Materials Science and Technology ,China University of Geosciences , Beijing 100083 , China)*

(Received 16 November 2004 ; revised manuscript received 9 December 2004)

Abstract

A series of hydrogenated silicon films near the threshold of crystallinity was prepared by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD) from a mixture of SiH₄ diluted in H₂ . The effect of hydrogen dilution ratios $R = [\text{H}_2] / [\text{SiH}_4]$ on the microstructure of the films was investigated. The photoelectric properties and stability of the films were studied as a function of crystalline fraction. The results show that the diphasic films gain both the fine photoelectric properties like α -Si : H and high stability like $\mu\text{c-Si} : \text{H}$. By using the diphasic silicon films as the intrinsic layer , p-i-n junction solar cells were prepared. Current-voltage (J - V) characteristics and stability of the solar cells were measured under an AM1.5 solar simulator. We observed a light-induced increase of 5.2% in the open-circuit voltage (V_{oc}) and a light-induced degradation of $\sim 2.9\%$ in efficiency.

Keywords : diphasic silicon films , photoelectric properties , solar cell

PACC : 7280N , 7360N , 8630J

* Project supported by the National Basic Research Program Special Foundation of China (Grant No. G2000028201).