

# 相变域硅薄膜材料的光稳定性\*

王 岩<sup>1)†</sup> 韩晓艳<sup>1)‡</sup> 任慧志<sup>1)</sup> 侯国付<sup>1)</sup> 郭群超<sup>1)</sup> 朱 锋<sup>1)</sup>  
张德坤<sup>1)</sup> 孙 建<sup>1)</sup> 薛俊明<sup>1)</sup> 赵 颖<sup>1)</sup> 耿新华<sup>1)</sup>

1) 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所,  
光电信息技术科学教育部重点实验室,  
光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室,天津 300071)  
2) 河北工业大学材料科学与工程学院,天津 300130)  
(2005 年 4 月 28 日收到,2005 年 6 月 6 日收到修改稿)

采用 RF-PECVD 技术,通过改变反应气体的硅烷浓度制备了一系列不同晶化率不掺杂的硅薄膜材料,研究了工艺变化对材料结构的影响及材料光电特性同微结构的关系.随后进行了光衰退试验,在分析光照前后光电特性变化规律的基础上,认为材料中的非晶成分是导致材料光电特性衰退的主要原因.在靠近过渡区非晶一侧的硅材料比普通非晶硅稳定,衰退率较少,高晶化率微晶硅材料性能稳定,基本不存在光衰退,在靠近过渡区微晶一侧的硅材料虽然不是完全不衰退,但相比高晶化率硅材料来说更适合制备高效微晶硅电池.

关键词:射频等离子体增强化学气相沉积,硅薄膜,Staebler-Wronski(SW)效应,稳定性

PACC:8115H,7360F,7280N

## 1. 引 言

硅薄膜(包括非晶硅和微晶硅)太阳能电池与其他技术太阳能电池相比发电成本低,是最有希望获得低于 10 元/W 的光伏技术,近年来获得了较大发展.目前单结硅薄膜太阳能电池最高效率已经达到 10.1%,双结叠层太阳能电池的效率更是超过 11.7%<sup>[1]</sup>.但是非晶硅特有的 SW 效应限制了其使用寿命,因此硅薄膜太阳能电池的稳定性研究成为除提高光电转换效率外另一个相当重要的研究内容<sup>[2]</sup>.

## 2. 有效介质假设模拟计算

硅薄膜可用两项材料假设来解释其结构和光电特性的关系<sup>[3]</sup>.当晶化率较低时,材料的微结构相当于有一定的硅微晶粒镶嵌在非晶硅网格中;当晶化

率较高、晶粒较大时,可以认为是非晶硅填充在晶粒和晶粒间的晶界中,如图 1 所示.

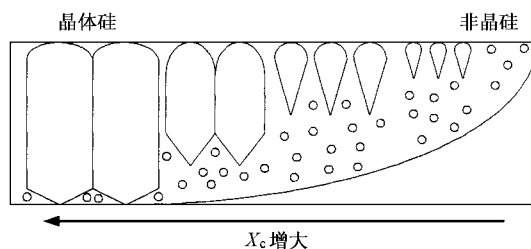


图 1 不同晶化程度硅薄膜结构示意图

根据有效介质假设,非晶硅的电导率( $\sigma$ )和光吸收率( $I/I_0$ )可表示为

$$\frac{1}{(2\sigma + \sigma_c)} + \frac{1 - X_c}{2\sigma + \sigma_a} = \frac{1}{3\sigma}, \quad (1)$$

$$\frac{I}{I_0} = 1 - e^{X_c \sigma_c + (1 - X_c) \sigma_a d}, \quad (2)$$

其中  $X_c$  为材料晶化率,  $\sigma_a$  为非晶硅电导率,  $\sigma_c$  为晶

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号:G2000028202, G2000028203)科技部国际合作项目(批准号:2002DFG0051)天津市国际合作项目(批准号:023100711)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: wangyan@mail.nankai.edu.cn

体硅电导率,  $\alpha_a$  为非晶硅吸收系数,  $\alpha_c$  为晶体硅吸收系数. 参数的典型值见表 1<sup>[4]</sup>.

表 1 有效介质近似模拟所需参数

$d$	$\sigma_a$	$\sigma_c$	$\alpha_a$	$\alpha_c$
$1\mu\text{m}$	$3.0 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^4$	$1.0 \times 10^3$

将表 1 中非晶硅和晶体硅的典型性能数据代入 (1) 式和 (2) 式, 计算结果如图 2 所示. 材料的电导率随晶化率升高逐渐增大, 在相变区突然变大. 同时光吸收率随晶化率升高呈下降趋势, 越过渡区后下降较快. 在过渡区左侧, 材料显示为非晶硅特性, 在过渡区右侧, 材料呈微晶硅特性. 过渡区及过渡区附近材料的特性即不同于非晶硅也有别于高晶化率微晶硅, 具有特殊的光电特性, 是当前研究的热点问题之一.

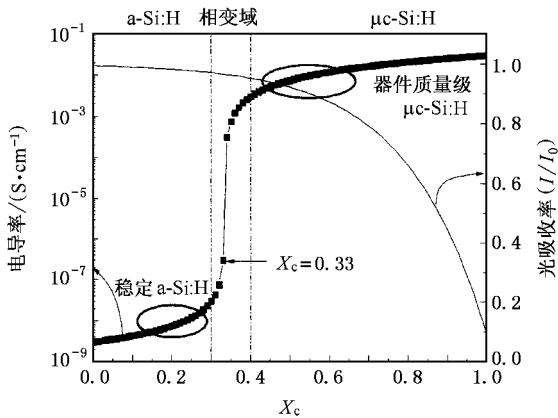


图 2 有效介质假设模拟计算结果

制备非晶硅太阳电池和制备微晶硅太阳电池是两个不同的研究方向. 非晶硅太阳电池的特点是高  $V_{oc}$ , 大约在 0.85V—0.95V 之间; 而微晶硅太阳电池的特点是高  $J_{sc}$ , 通常为  $22\text{mA}/\text{cm}^2$  以上. 因此两种电池对有源层材料的要求不同.

非晶硅材料中掺入微晶成分, 有利于降低电池由于材料 Staebler-Wronski (SW) 效应引起的衰退, 提高电池的光稳定性<sup>[5]</sup>. 因此, 为了制备稳定非晶硅电池, 材料应制备在过渡区靠近非晶一侧, 如图 2 中左侧“稳定 a-Si”的范围, 此时有一定的硅微晶粒镶嵌在非晶硅中. 而为了制备高效微晶硅太阳电池, 作为吸收层的材料应制备在具备较高的电导率、光吸收下降不多的地方, 如图 2 中右侧“器件质量级  $\mu\text{c-Si}$ ”范围内.

本文仅讨论硅薄膜材料稳定性相关问题, 有关

电池的结果将另有文章发表.

### 3. 样品制备及实验方法

样品是在七室连续沉积系统上采用 RFPECVD 技术, 通过调整硅烷浓度制备的. 利用氢稀释的方法, 一方面可以增大生长表面粒子的迁移率, 以找到最佳位置成膜, 另一方面混合气体中过量的氢刻蚀生长表面的弱键、悬挂键, 从而使得非晶硅网络有序度增加, 形成局部晶化.

材料的光电导率  $\sigma_p$ 、暗电导率  $\sigma_d$  测试采用共面型电极结构, 外加 3V 直流偏压, 通过 Keithley617 静电计测试回路中的电流, 从而计算出材料的光、暗电导率.

Raman 测试以波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光器为光源, 对 Raman 谱采用 480nm、500nm 和 520nm 三峰拟合, 并通过下列公式计算微晶硅材料的晶化率

$$X_c = \frac{I_{500} + I_{520}}{I_{480} + I_{500} + I_{520}} \quad (3)$$

材料的吸收谱采用光电导谱法 (PCS) 测试<sup>[6]</sup>.

材料的光衰退试验是在  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  条件下照射, 同时保持衬底  $50^\circ\text{C}$ , 测试其光电特性随光照时间的变化.

### 4. 实验结果及讨论

#### 4.1. 初始性能

采用不同的硅烷浓度, 我们制备了从非晶到微晶不同晶化率的材料, 该系列材料的 Raman 光谱如图 3 所示. 由透射、反射谱, 根据 Tauc 公式计算得到的材料光学带隙 ( $E_g$ ) 和根据三峰拟合 ((3) 式) 计算

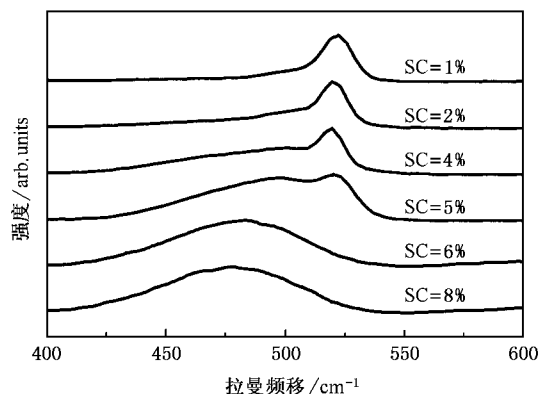


图 3 不同晶化率硅薄膜 Raman 谱

得到的材料晶化率如图 4 所示.

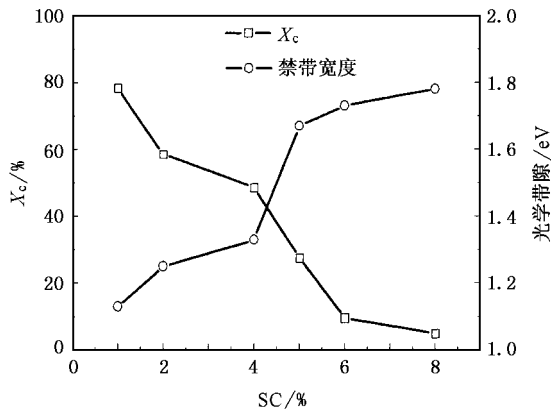


图 4 光学带隙、晶化率同硅烷浓度关系

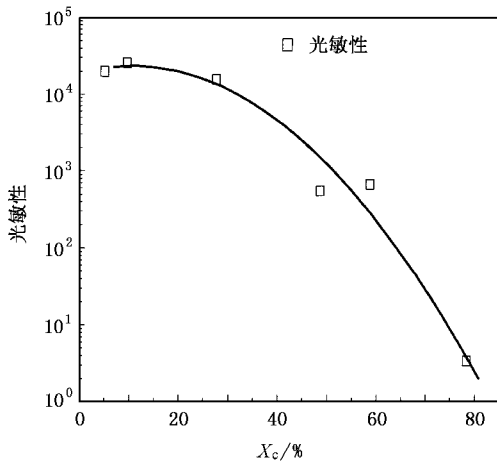


图 6 光敏性同晶化率关系

随着 SC 从 8% 变为 1%, 代表着晶体硅的  $520\text{cm}^{-1}$  峰逐渐增强, 而代表非晶硅的  $480\text{cm}^{-1}$  峰逐渐降低, 同时材料的光学带隙由非晶硅典型值  $1.7\text{eV}$  左右降至微晶硅的  $1.2\text{eV}$  左右. 这表明随着工艺条件的改变, 制备的材料逐渐晶化, 从典型的非晶硅越过渡区成为微晶硅<sup>[7]</sup>. 其中 6% 的样品  $520\text{cm}^{-1}$  峰几乎消失, 表明已经为非晶硅; 1% 的样品有很强的  $520\text{cm}^{-1}$  峰, 表明其为晶化率很高的微晶硅, 而 4% 和 5% 的样品  $480\text{cm}^{-1}$  峰和  $520\text{cm}^{-1}$  峰均很明显, 计算得到的晶化率分别为:  $48.6\%$  和  $27.6\%$ , 对比图 2, 这两个样品应位于过渡区附近.

收特性逐渐过渡至非晶特性. 由此我们可以确定, 4% 样品位于过渡区靠近微晶一侧(图 2 右边的圆圈中) 而 5% 样品位于过渡区靠近非晶一侧(图 2 左边的圆圈中).

材料的光敏性(光、暗电导率比)随晶化率的变化如图 6 所示. 随着晶化率升高, 材料光敏性逐渐降低. 过渡区非晶硅光敏性仍能保持在 4 个数量级左右, 可用于制备非晶硅电池. 当越过渡区后, 光敏性下降至只有 2—3 个数量级, 而高晶化率材料基本没有光敏性. 这表明高晶化率微晶硅材料并不适合制备微晶硅电池, 晶化率在 50% 左右的样品才是理想的非掺杂微晶硅材料. 这与前面的有效介质近似计算结果相符.

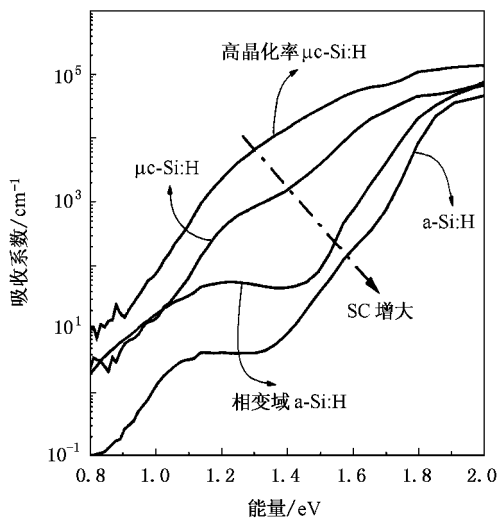


图 5 不同晶化率硅薄膜的吸收谱

### 4.2. 材料光稳定性

材料的吸收特性可以从另一方面确定材料是非晶硅还是微晶硅. 图 5 中给出不同晶化率硅薄膜材料的吸收谱. 随着硅烷浓度降低, 材料由微晶硅的吸

光照 1100 分钟后不同晶化率硅材料归一化光电导率随照射时间衰退曲线如图 7 所示. 图中非晶样品光电导率衰退很大, 高晶化率材料基本没有衰退, 两个过渡区材料都有一定衰退. 其中过渡区非晶硅衰退率在 10% 以内, 相比普通非晶硅要少的多, 因此预期由这种材料制备的非晶电池较稳定. 而微晶硅也有一定衰退, 因此相应微晶硅电池也会同样存在光衰退. 光照后材料的吸收谱如图 8 所示, 高晶化率材料吸收谱基本没有变化, 表明材料十分稳定, 其他材料具有不同程度变化. 过渡区非晶和非晶样品在带隙内吸收系数升高, 表明光照后带隙内缺陷态增多. 但是过渡区材料相对非晶样品缺陷态对应的吸收系数 ( $\alpha(0.8)$ ) 变化较少, 如图 9 所示, 这就是说在非晶硅无序网络中镶入微晶粒硅晶粒可以提高

材料的稳定性. 这种过渡区非晶硅也称为“稳定非晶硅”<sup>[8]</sup>.

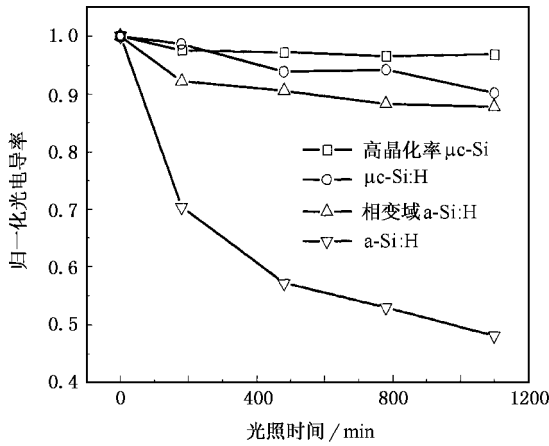


图 7 不同晶化率硅薄膜光电导率衰退

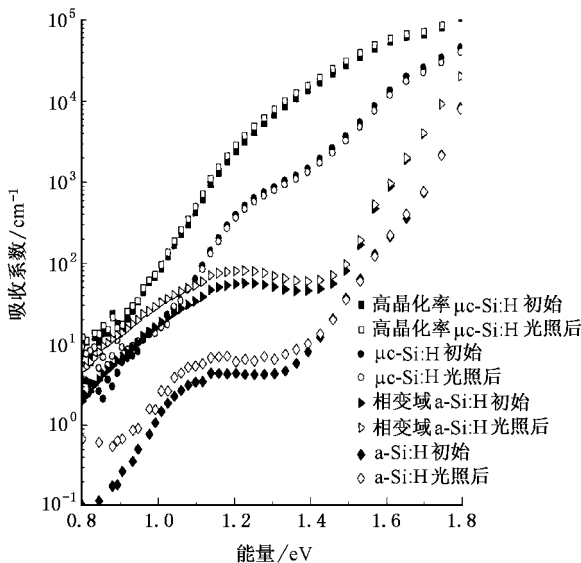


图 8 不同晶化率硅薄膜材料吸收谱变化

微晶硅样品的缺陷态吸收谱(0.8eV—1.2eV)同样有所上升,这与非晶硅衰退现象是一致的.意味着微晶硅的衰退是由材料中非晶成分引起的,这就是微晶硅材料光电导率衰退的原因.

### 4.3. 退火结果

为了验证前面对光衰退现象的解释,我们将材料在真空下 150℃退火 2h 结果如图 10 所示.

众所周知光照后的非晶硅材料退火后光电性能可以有一定程度的恢复.由图 10 所示,不同晶化率

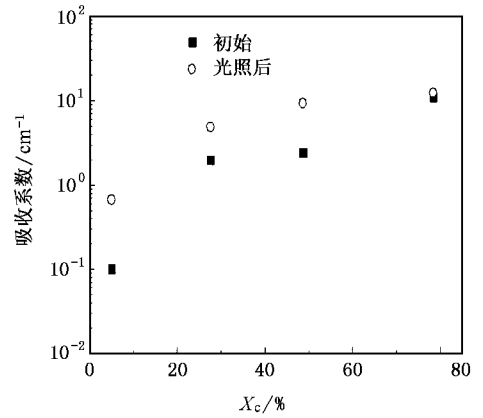


图 9 α(0.8)光照前后变化

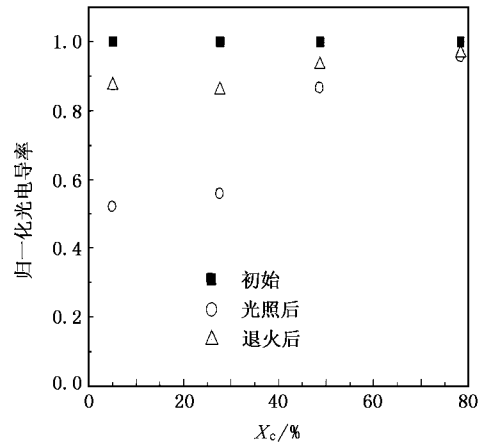


图 10 不同晶化率硅薄膜材料退火前后比较

材料退火后电导率均有所恢复,其中高晶化率材料变化很小,非晶硅样品恢复较多,过渡区材料也有一定程度恢复.这表明前面光衰退的结果是由于材料中非晶成分引起的.

## 5. 结 论

根据前面对不同晶化率非掺杂微晶硅材料光稳定性的研究,我们得到以下结论:

- 1) 过渡区非晶硅( $X_c \approx 30\%$ )稳定性好于普通非晶硅材料,适于制备稳定非晶硅电池.
- 2) 过渡区微晶硅材料( $X_c \approx 50\%$ )的光电特性更适于制备微晶硅电池.但与高晶化率微晶硅相比并不是完全不衰退的.

- [ 1 ] Martin A G 2005 *Progress in Photovoltaic Research and Applications* V13 49
- [ 2 ] Staebler D L , Wronski C R 1980 *J. App. Phys.* **51** 3262
- [ 3 ] Katsukuni Yoshida 1986 *Phil. Mag.* B **53** 55
- [ 4 ] Zhang S B 2002 Ph. D Thesis of ISCAS( Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Science ). ( in Chinese ) [ 张世斌 2002 博士学位论文 北京 :中国科学院半导体研究所 ]
- [ 5 ] Yang Jeffrey 2000 *MRS Bull* **609** A15.4
- [ 6 ] Sun G S 1994 Ph. D Thesis of ISCAS( Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Science )( in Chinese ) [ 孙国胜 1994 博士学位论文 北京 :中国科学院半导体研究所 ]
- [ 7 ] Zhang X D , Zhao Y , Zhu F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 445 ( in Chinese ) [ 张晓丹、赵 颖、朱 锋等 2005 物理学报 **54** 445 ]
- [ 8 ] Zhang S B , Liao X B , An L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 ( in Chinese ) [ 张世斌、廖显伯、安 龙等 2002 物理学报 **51** 1811 ]

## Stability of mixed phase silicon thin film material under light soaking \*

Wang Yan<sup>1)†</sup> Han Xiao-Yan<sup>1)2)</sup> Ren Hui-Zhi<sup>1)</sup> Hou Guo-Fu<sup>1)</sup> Guo Qun-Chao<sup>1)</sup> Zhu Feng<sup>1)</sup>  
Zhang De-Kun<sup>1)</sup> Sun Jian<sup>1)</sup> Xue Jun-Ming<sup>1)</sup> Zhao Ying<sup>1)</sup> Geng Xin-Hua<sup>1)</sup>

1) *Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University ,*

*Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin ,*

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

2) *School of Material Science & Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 ,China )*

( Received 28 April 2005 ; revised manuscript received 28 April 2005 )

### Abstract

Silicon thin films material with different crystalline ratio (  $X_c$  ) have been deposited with varying silane content of source gases in the PECVD process. We have researched how hydrogen content affects the material and the relationship between micro-structure and optoelectronic properties. Light soaking experiment was then performed. By comparing the changes in the properties before and after irradiation , we conclude that the amorphous region is responsible to the degradation of the photoelectronic property. The mixed phase amorphous silicon degrades less and is more stable than component the common amorphous silicon. The highly crystallized silicon is stable against light soaking. The microcrystalline silicon near the threshold is not so stable as the highly crystallized one , but its optoelectronic property is more suitable than the others for making microcrystalline silicon solar cells.

**Keywords :** PECVD , silicon thin film , SW effect , stability

**PACC :** 8115H , 7360F , 7280N

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant Nos. G2000028202 , G2000028203 ) and by the International Cooperation Project of Ministry of Science and Technology of China ( Grant No. 2002DFG0051 ) and the International Cooperation Project of Tianjin ( Grant No. 023100711 ) and the Key Task Project in Scientific and Technological Research of Tianjin ( Grant No. 043186511 ).

† E-mail : wangyan@mail.nankai.edu.cn