

微晶硅 n-i-p 太阳电池中 n 型掺杂层对本征层结构特性的影响*

袁育杰[†] 侯国付 薛俊明 韩晓艳 刘云周 杨兴云 刘丽杰 董培 赵颖 耿新华

(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)

(2007 年 7 月 4 日收到, 2007 年 10 月 9 日收到修改稿)

采用高压射频等离子体增强化学气相沉积方法在非晶和微晶两种 n 型硅薄膜衬底上沉积了一系列不同厚度的本征微晶硅薄膜, 研究了不同 n 型硅薄膜对本征微晶硅薄膜的表面形貌、晶化率和结晶取向等结构特性的影响. 结果表明, 本征微晶硅薄膜结构对 n 型掺杂层具有强烈的依赖作用, 微晶 n 型掺杂层能够有效减少 n/i 界面非晶孵化层的厚度, 改善本征微晶硅薄膜的纵向均匀性, 进而提高微晶硅 n-i-p 太阳电池性能.

关键词: 孵化层, 微晶硅薄膜, 纵向均匀性, n-i-p 太阳电池

PACC: 8115H, 8630J, 6855

1. 引言

与非晶硅(a-Si:H)太阳电池相比, 微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)太阳电池具有较好的稳定性^[1]和较宽的光谱响应范围^[2]而成为研究的热点. 根据各层沉积顺序的不同, 微晶硅太阳电池可分为 p-i-n 和 n-i-p 两种结构. n-i-p 结构可以沉积在不锈钢和塑料等不透明的柔性衬底上, 从而大大扩展了微晶硅太阳电池的应用范围.

在微晶硅的沉积过程中, 随着厚度的增加, 薄膜会发生从非晶相到微晶相的转变^[3]. 当沉积条件靠近微晶/非晶相变区时, 这种结构演变更加明显. 研究表明^[4,5], 微晶硅薄膜结构不仅依赖于沉积条件, 还强烈依赖于衬底状况. 在 n-i-p 结构的微晶硅太阳电池中, 本征吸收层(i 层)是沉积在 n 层上的, 因此研究 n 层性质对本征层结构特性及微晶硅 n-i-p 太阳电池性能的影响, 对优化沉积参数、制备高效太阳电池具有重要的指导意义.

本文选用了两种衬底(非晶 n 型硅薄膜和微晶 n 型硅薄膜), 在两种衬底上制备了不同厚度的本征微晶硅薄膜, 研究了不同衬底上本征微晶硅薄膜的

结构演变过程, 并分析了造成这种差异的原因.

2. 实 验

首先, 在玻璃上沉积非晶和微晶两种 n 型硅薄膜, 薄膜厚度约为 35 nm. 使用相同工艺条件在两种衬底上沉积不同厚度的本征微晶硅薄膜, 以研究不同 n 层对本征层结构特性的影响. 其次, 在不同 n 层上制备 n-i-p 太阳电池, 以研究不同 n 层对太阳电池性能的影响.

实验中的所有样品都是在南开大学光电子所连续等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)系统中制备的, 激发频率均为 13.56 MHz, 制备样品的本底真空优于 3×10^{-4} Pa, 压力范围 200—400 Pa, 温度范围 150—175 °C. 微晶硅 n-i-p 太阳电池采用 SnO_2/ZnO 复合透明导电膜作为背电极, 铟锡氧化物(ITO)作为前电极. 电池的具体结构是玻璃/ $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{n-i-p}(\mu\text{c-Si})/\text{p}(\mu\text{c-Si})/\text{ITO}/\text{Al}$.

利用微区拉曼散射光谱(renishaw Raman imaging microscope, system 2000), 并通过公式 $X_c =$

$$\frac{I_{510} + I_{520}}{I_{480} + I_{510} + I_{520}}$$
 计算硅薄膜材料的晶化率(X_c). 采

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2006CB202602, 2006CB202603)资助的课题.

[†] E-mail: yjyuan@mail.nankai.edu.cn

用 X 射线衍射 (Rigaku D/max 2500) 测试分析硅薄膜的结晶取向,半高宽 (FWHM) 均经过仪器几何宽度的校正, X 射线光源为 $\text{CuK}\alpha$ 射线 (60 kV, 300 mA, 18 kW), 波长为 0.154 nm. 采用 Veeco 公司生产的原子力显微镜 (AFM) 测试分析硅薄膜的表面形貌和粗糙度. 微晶硅 n-i-p 太阳能电池的光态 $J-V$ 特性曲线在 $\text{AM1.5 } 100 \text{ mW/cm}^2$, 25°C 条件下测试得到.

3. 结果与讨论

非晶 n 型硅薄膜和微晶 n 型硅薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 曲线如图 1 所示, 图中 28.4° , 47.3° 和 56.12° 三个衍射峰的位置, 分别对应于微晶硅薄膜样品中的 $\text{Si}(111)$, $\text{Si}(220)$ 和 $\text{Si}(311)$ 三个晶面. 采用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸

$$d = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

由 (1) 式计算得到微晶 n 型硅薄膜 111 晶向晶粒尺寸为 10.7 nm, 220 晶向晶粒尺寸为 8.9 nm.

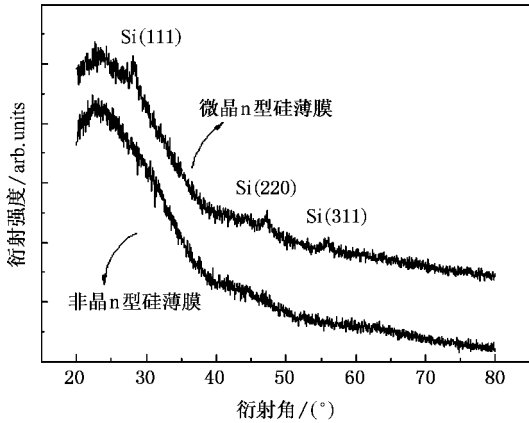


图 1 两种 n 型硅薄膜的 XRD 谱

非晶 n 型硅薄膜和微晶 n 型硅薄膜的 AFM 图像如图 2 所示, 其扫描范围均为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. 由 AFM 图可以计算出两种衬底的表面粗糙度 (RMS): 微晶 n 型硅薄膜为 2.03 nm, 非晶 n 型硅薄膜为 0.26 nm. 粗糙度不同是由两者的结构差异所造成的.

3.1. n 型硅薄膜对本征微晶硅薄膜表面形貌的影响

在上面制备出的微晶 n 层和非晶 n 层上采用相同工艺条件沉积厚度分别为 50, 100, 300, 600 和 1000 nm 的本征层, 表面粗糙度与本征层厚度的关系如图 3 所示.

由图 3 可以看出在两种 n 层上沉积的本征层结

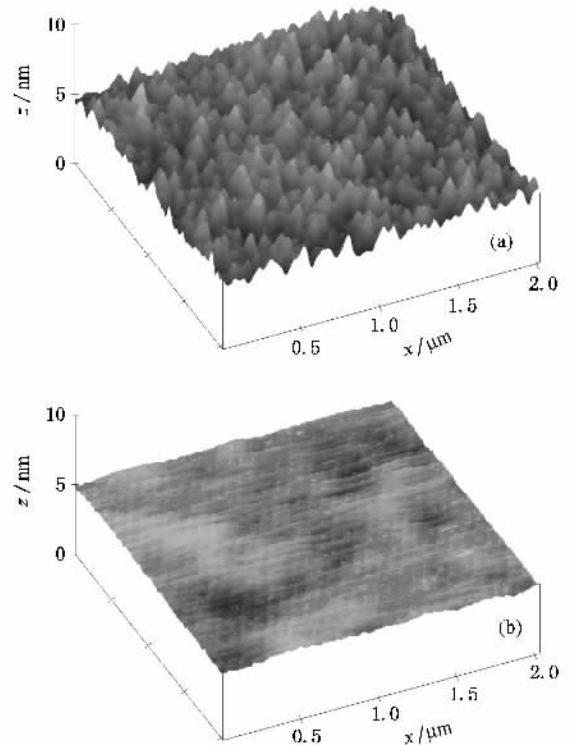


图 2 两种 n 型硅薄膜的 AFM 图像 (a) 微晶 n 型硅薄膜; (b) 非晶 n 型硅薄膜

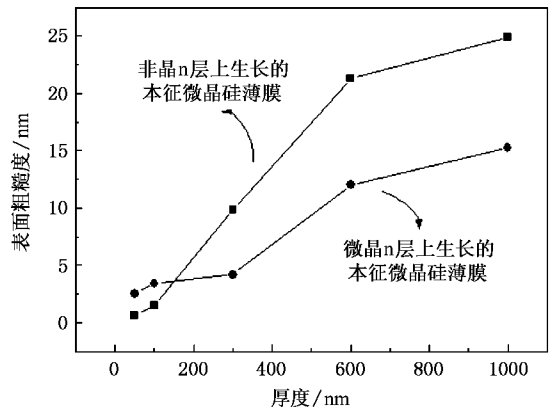


图 3 表面粗糙度与本征微晶硅薄膜厚度的关系

构的相同点, 即表面粗糙度均随着厚度的增加而增大, 说明在两种 n 层上沉积的本征层随着厚度的增加均存在着结构演变. 通过图 3 还可以发现在两种 n 层上沉积的本征层结构的不同点, 即本征微晶硅薄膜结构对 n 层性质具有强烈的依赖作用, 其成核生长过程明显不同: 当本征层厚度 $< 150 \text{ nm}$ 时, 微晶硅薄膜处于成核阶段, 微晶 n 层上生长的本征微晶硅薄膜的粗糙度大于非晶 n 层上生长的本征微晶硅薄膜, 说明微晶 n 层上的本征薄膜成核速率较快, 其

晶核密度大于非晶 n 层上的本征薄膜,即微晶 n 层能够起到促进本征层微晶硅生长的籽晶层的作用;当本征层厚度 > 150 nm 时,晶核通过生长形成连续的薄膜,在晶核密度小的非晶 n 层上,本征微晶硅的晶粒生长迅速,其表面粗糙度大于微晶 n 层上的本征微晶硅薄膜,相比之下,微晶 n 层上的本征微晶硅薄膜生长得比较均匀。

研究表明^[5],非晶相在微晶硅薄膜中的分布主要由衬底的表面粗糙度来决定,这是因为微晶硅薄膜沿垂直于衬底表面的方向柱状生长,衬底粗糙度小,非晶相主要存在于微晶硅薄膜底部即形成非晶孵化层,且随薄膜厚度增加非晶相减少;衬底粗糙度大,非晶相主要存在于微晶硅薄膜的晶粒间界中,且随厚度增加非晶相变化较小。以上结论与本文的现象相同,即在粗糙度小的非晶 n 层上,微晶硅薄膜的非晶孵化层厚,晶核密度小,随沉积时间增长非晶相减少,微晶硅的晶粒生长迅速;而在粗糙度大的微晶 n 层上,非晶孵化层较薄,非晶相主要存在于微晶硅薄膜的晶粒间界中,微晶硅的晶粒生长比较均匀。

3.2. n 型硅薄膜对本征微晶硅薄膜晶化率的影响

为了进一步研究不同 n 型硅薄膜对本征微晶硅薄膜结构特性的影响,对上述样品进行了 Raman 测试,激发波长为 514 nm,对样品的探测深度约 150 nm,测试结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出在非晶 n 层和微晶 n 层上沉积的本征层晶化率 (X_c) 均随着厚度的增加而增大。

图 4(a) 中,本征层厚度为 50 nm 时,其晶化率 $X_c = 42.48\%$,说明本征层生长的初期阶段存在较薄的非晶孵化层;本征层厚度为 100 nm 时,其晶化率迅速增大至 $X_c = 67.45\%$;本征层厚度为 300 nm、600 nm 和 1000 nm 时,其晶化率分别为 73.68%、77.65% 和 79.33%。晶化率增加幅度的减小,说明在微晶 n 层上生长的本征层纵向不均匀性较小。

图 4(b) 中,本征层厚度为 50 nm 和 100 nm 时,其相应谱图的 Raman 峰在 480 cm^{-1} ,是典型的非晶硅 Raman 谱,说明本征层生长的初期阶段存在较厚的非晶孵化层,其厚度至少 100 nm;本征层厚度为 300 nm 时,Raman 谱图出现明显的 520 cm^{-1} 峰,是典型的微晶硅 Raman 谱,其晶化率 $X_c = 64.92\%$ 。本征层厚度 ≤ 600 nm 时,非晶 n 层上生长的本征层的 X_c 小于微晶 n 层上生长的本征层,但本征层厚度为 1000 nm 时,前者反而高于后者,说明在非晶 n 层上

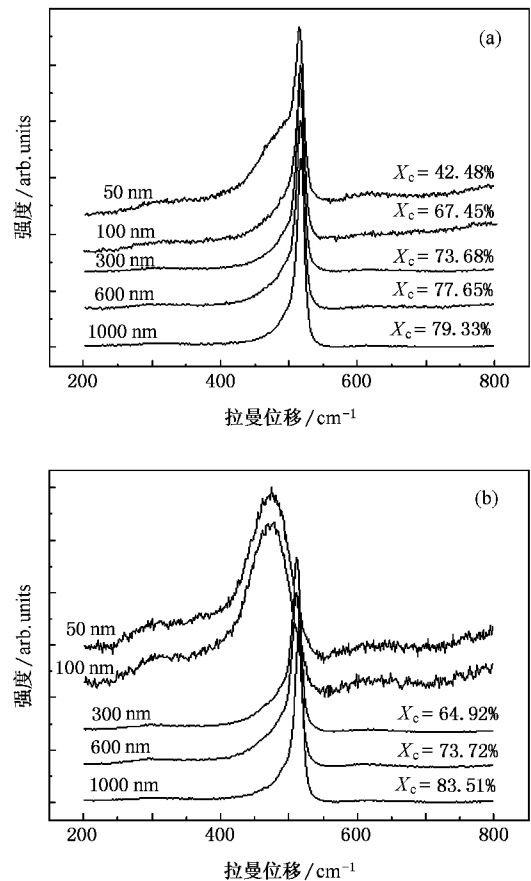


图 4 不同厚度本征层微晶硅薄膜的 Raman 谱 (a) 微晶 n 层上生长的不同厚度的本征层;(b) 非晶 n 层上生长的不同厚度的本征层

生长的本征层,其纵向均匀性不如在微晶 n 层上生长的本征层。

由于本征层是采用相同的条件沉积,唯一影响本征层结构演变的因素就是 n 层的性质。 n 层的晶化情况影响着本征层的孵化层厚度,对于非晶 n 层上生长的本征层,其孵化层厚度可达 100 nm,而对于微晶 n 层上生长的本征层,其孵化层很薄。由此可见,微晶 n 层一方面起着促进本征层微晶硅生长的籽晶层的作用;另一方面还能够提高本征微晶硅薄膜的纵向均匀性。

3.3. n 型硅薄膜对本征微晶硅薄膜结晶取向的影响

X 射线衍射 (XRD) 是分析研究微晶硅材料结构的重要手段,它不仅能够表征晶化状况,而且能够表明结晶的取向,而结晶取向对微晶硅电池性能特别是短路电流密度 (J_{sc}) 有明显的影响^[6]。我们对上述样品进行了 XRD 测试,测试结果如图 5 所示。

从图 5(a) 和 (b) 两组 XRD 谱图中计算得出衍射

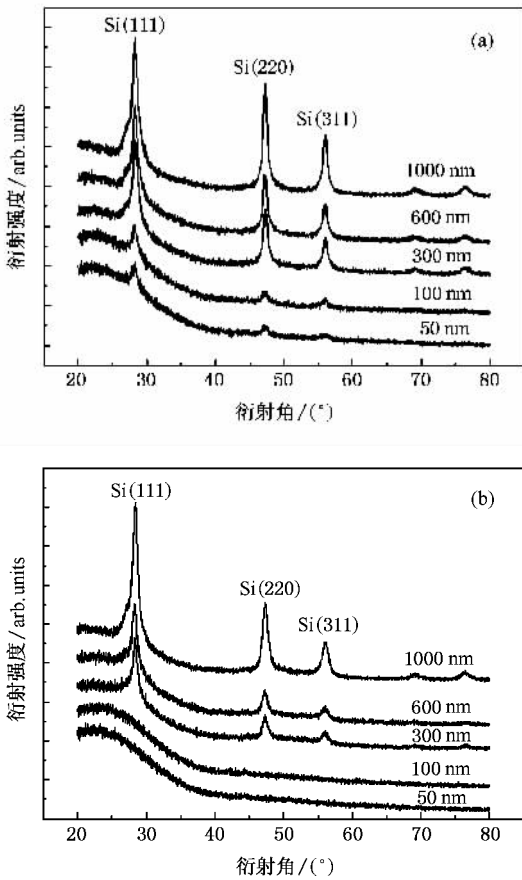


图5 不同厚度本征层微晶硅薄膜的 XRD 谱 (a) 微晶 n 层上生长的不同厚度的本征层 ;(b) 非晶 n 层上生长的不同厚度的本征层

峰的强度随着本征层厚度的增加而增大,而半高宽则随着本征层厚度的增加而减小,说明在非晶 n 层和微晶 n 层上沉积的本征层,均存在着结构演变,即本征层的晶粒尺寸随着厚度的增加而增大。

为了进一步研究各峰之间的相对变化,图 6 给出了(111)与(311)峰强度的比值 I_{111}/I_{311} 和(220)与(311)峰强度的比值 I_{220}/I_{311} 以及(220)与(111)峰强度的比值 I_{220}/I_{111} 随本征层厚度的变化规律。由图 6 (a),我们可以看出,随着本征层厚度的增加, I_{111}/I_{311} 减小, I_{220}/I_{311} 增加,从而 I_{220}/I_{111} 增加。说明本征层在生长的初始阶段是(111)取向占优,随着厚度的增加(111)取向增长较慢(220)取向增长较快,导致(220)取向占优。Kroll 等人研究认为(220)择优取向能够提高本征层对太阳光的吸收,有助于提高电池的短路电流密度(J_{sc})^[6]。由图 6 (b),我们可以看出,随着 i 层厚度的增加, I_{111}/I_{311} 增加, I_{220}/I_{311} 几乎不变,从而 I_{220}/I_{111} 减小。说明本征层在生长过程中

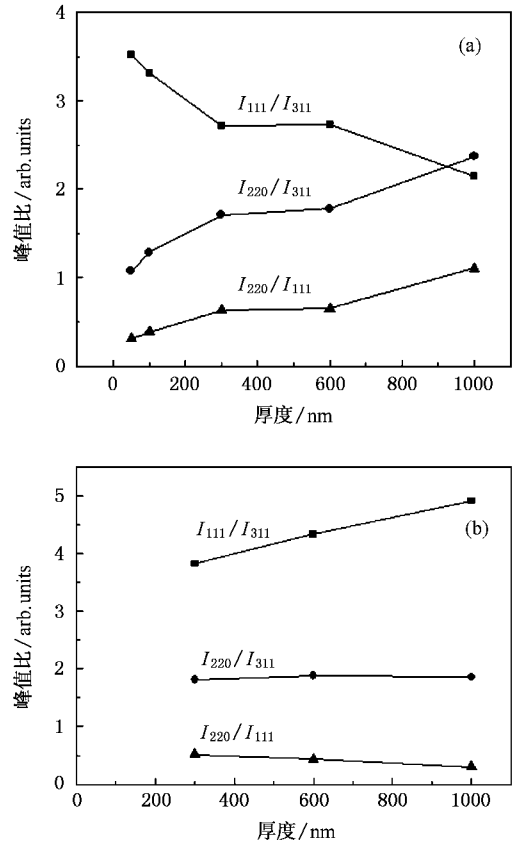


图6 峰值比随本征层厚度的变化 (a) 微晶 n 层上生长的不同厚度的本征层 ;(b) 非晶 n 层上生长的不同厚度的本征层

(111)取向增长较快(220)取向基本与(311)取向的增长持平,因此在该本征层的生长过程中一直是(111)取向占优,不利于电池性能的提高。

3.4. n 型硅薄膜对 n-i-p 太阳能电池性能的影响

前面讨论了 n 型硅薄膜对本征微晶硅薄膜结构的影响,为了研究 n 型硅薄膜对 n-i-p 太阳能电池性能的影响,制备了两种 n-i-p 太阳能电池,电池的具体结构如下 (1) Glass/ SnO_2 / ZnO/ n(a-Si) i($\mu\text{c-Si}$) p ($\mu\text{c-Si}$)ITO/Al ; (2) Glass/ SnO_2 / ZnO/ n($\mu\text{c-Si}$) i ($\mu\text{c-Si}$) p($\mu\text{c-Si}$) ITO/ Al. 两种电池只有 n 层不同。图 7 给出了分别采用非晶 n 层(1)和微晶 n 层(2)的两个微晶硅 n-i-p 太阳能电池的光态 $J-V$ 曲线。对上述样品进行 Raman 测试,激发波长为 633 nm,对样品的探测深度约 500 nm,均从电池的薄膜面入射,测试结果如图 8 所示。

由图 7,我们可以看出采用非晶 n 层的样品(1)与采用微晶 n 层的样品(2)相比,前者的 V_{oc} 略高于后者,但前者的 J_{sc} 和 FF 均大幅度低于后者,从而导

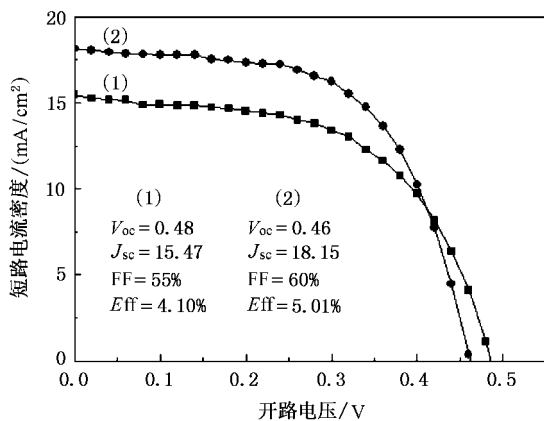


图 7 单结微晶硅 n-i-p 太阳电池的 J - V 特性曲线

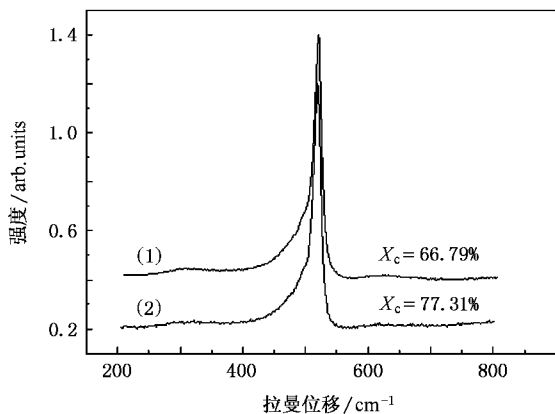


图 8 单结微晶硅 n-i-p 太阳电池的 Raman 谱

致了(1)的转换效率低于(2)。

由于两个电池是采用相同的条件沉积,唯一影

响电池性能的因素就是 n 层的性质. 样品(1)与(2)相比,具有较低的 J_{sc} 和较高的 V_{oc} ,说明前者本征层的平均晶化率低于后者,如图 8 所示,证明了微晶 n 层能够起到籽晶层的作用,有利于其上本征层 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的晶化成核. 样品(2)与(1)相比, J_{sc} 得到大幅度提高,说明(220)择优取向能够大幅度提高电池的短路电流密度. 样品(1)中较低的 FF 说明其 n/i 界面存在较厚的非晶孵化层,从而影响了载流子的传输与收集,而样品(2)具有较高的 FF 证明了高晶化率的微晶 n 层有助于减少 n/i 界面的孵化层厚度,有利于提高电池性能.

4. 结 论

两种 n 型硅薄膜衬底上的本征微晶硅薄膜的结构存在着很大的差异,两种衬底表面粗糙度和晶化率的差异使其上生长的本征微晶硅薄膜的纵向均匀性和结晶取向不同:非晶 n 型硅薄膜衬底的表面粗糙度低,其上薄膜在生长初期存在较厚的非晶孵化层,纵向均匀性较差(111)取向占优;微晶 n 型硅薄膜衬底的表面粗糙度高,其上薄膜的非晶孵化层较薄,纵向均匀性较好(220)取向占优,有利于微晶硅 n-i-p 太阳电池性能的提高.

通过对比分析两种衬底上生长的本征微晶硅材料的微结构,得知制备微晶硅 n-i-p 太阳电池时要选择晶化率高并且具有一定的粗糙度的 n 型材料,从而有利于提高其上生长的本征微晶硅材料的纵向均匀性,进而提高太阳电池性能.

[1] Meier J, Fluckiger R, Keppner H, Shah A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 860
 [2] Vetterl O, Finger F, Carius R 2000 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **62** 97
 [3] Roschek T, Repmann T, Muller J, Rech B, Wagner H 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 492

[4] Hou G F, Xue J M, Guo Q C, Sun J, Zhao Y, Geng X H, Li Y G 2007 *Chin. Phys.* **16** 553
 [5] Vallat-Sauvain E, Bailat J, Meier J, Niquille X, Kroll U, Shah A 2005 *Thin Solid Films* **485** 77
 [6] Kroll U, Meier J, Torres P, Pohl J, Shah A 1998 *J. Non-cryst. Solids* **227-230** 68

The influence of n-layer on structural properties of i-layer in n-i-p $\mu\text{c-Si:H}$ thin film solar cells^{*}

Yuan Yu-Jie[†] Hou Guo-Fu Xue Jun-Ming Han Xiao-Yan Liu Yun-Zhou Yang Xing-Yun Liu Li-Jie
Dong Pei Zhao Ying Geng Xin-Hua

(*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 Optoelectronic Information Science and Technology, Chinese Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

(Received 4 July 2007; revised manuscript received 9 October 2007)

Abstract

The intrinsic layers with different thickness were deposited on amorphous n-type layers and microcrystalline n-type layers respectively, and all samples were prepared by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). The effect of different n-type layers on structural properties of i-layer was studied. It is concluded that the highly microcrystalline n-layer can reduce the thickness of incubation layer, promote structural uniformity of i-layer and improve the performance of n-i-p $\mu\text{c-Si:H}$ thin film solar cells.

Keywords: incubation layer, $\mu\text{c-Si:H}$ thin film, uniformity, n-i-p solar cells

PACC: 8115H, 8630J, 6855

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB202602, 2006CB202603).

[†] E-mail: yjyuan@mail.nankai.edu.cn