

# n 型掺杂层结构对 n-i-p 型微晶硅电池性能和光致衰退特性的影响\*

卢 鹏<sup>1)2)</sup> 侯国付<sup>1)†</sup> 袁育杰<sup>1)</sup> 杨瑞霞<sup>2)</sup> 赵 颖<sup>1)</sup>

1) (南开大学光电子薄膜技术与器件研究所, 天津 300071)

2) (河北工业大学信息工程学院, 天津 300130)

(2009 年 7 月 8 日收到; 2010 年 1 月 25 日收到修改稿)

采用射频化学气相沉积法, 制备了一系列具有不同晶化率 n 型掺杂层的 n-i-p 结构微晶硅薄膜太阳能电池. 发现本征层的结构很大程度上依赖于 n 型掺杂层的结构, 特别是 n/i 界面处的孵化层厚度以及本征层的晶化率. 该系列太阳能电池在  $100 \text{ mW/cm}^2$  的白光下照射 400 h, 实验结果证实了本征层晶化率最大 ( $X_c(i) = 65\%$ ) 的电池性能表现出最低的光致衰退率. 拥有非晶/微晶过渡区 n 型掺杂层的电池 (本征层晶化率  $X_c(i) = 54\%$ ) 分别被白光、红光和蓝光照射, 经过 400 h 的光照, 发现红光下电池性能仅有 2% 的衰退, 蓝光下衰退率约为 8%.

**关键词:** 微晶硅, n-i-p 结构太阳能电池, 光致衰退, 晶化率

**PACC:** 8630J, 8115H, 6470, 7360

## 1. 引 言

近些年, 薄膜微晶硅电池以低成本、高转化效率和高稳定性的优点引起了国内外研究人员的关注<sup>[1-3]</sup>. 根据各层材料沉积顺序的差异, 微晶硅太阳能电池可分为 n-i-p 结构和 p-i-n 结构. 而 n-i-p 结构的电池可以在一些不透明的衬底材料 (如不锈钢、塑料等) 上制备, 这就大大扩展了微晶硅电池的应用范围<sup>[4]</sup>.

研究表明<sup>[4-6]</sup>, 沉积条件对微晶硅电池本征层的制备起着关键作用, 但衬底层的状况对本征层的影响也不能忽视. 本文首先采用改变硅烷浓度的方法制备了具有不同晶化率的 n 型掺杂层, 研究了掺杂层结构对本征层结构以及电池初始性能的影响; 然后重点研究了不同晶化率的 n 型掺杂层对微晶硅电池光致衰退特性的影响.

## 2. 实验方法

### 2.1. n 型掺杂层及微晶硅样品

本实验样品是在七室连续沉积系统上采用射频等离子化学气相沉积技术制备的, 制备 p 型掺杂层、本征层、n 型掺杂层的激发功率均为  $13.56 \text{ MHz}$ , 本底真空优于  $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . 微晶硅太阳能电池样品是以镜面不锈钢材料为衬底的 n-i-p 结构的电池. 这一系列的实验样品的本征层及 p 型掺杂层的沉积条件均保持不变; n 型掺杂层的硅烷浓度  $C_{\text{SiH}_4}$  ( $C_{\text{SiH}_4} = [\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2]$ ) 分别为 0.75%, 1.875%, 2.25%, 而其他条件保持不变. Raman 谱的测试采用 Renishaw RM2000 型 Raman 测试仪, 选用波长为 514 nm 的激光对材料微结构进行分析; 采用 Nicotol 公司生产的 Magna-560E. S. P 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪进行 FTIR 测试. 微晶硅 n-i-p 结构太阳能电池的光态  $J-V$  特性在光强为  $100 \text{ mW/cm}^2$ 、温度为

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB202602, 2006CB202603)、科学技术部国际科技合作计划 (批准号: 2009DFA62580)、国家高新技术研究发展计划 (批准号: 2009AA050602) 和天津市国家科技计划配套基金 (批准号: 07QTPJTJC29500) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guofu\_hou@yahoo.com.cn

25 °C 条件下测试得到。

## 2.2. 微晶硅电池的光致衰退实验

光照实验采用额定功率为 3 kW 的长弧氙灯作为模拟太阳光源,对 n 型掺杂层硅烷浓度  $C_{SiH_4}$  为 0.75%、1.875% 及 2.25% 的电池样品进行白光照射.将具有过渡区 n 型掺杂层的微晶硅太阳电池(制备 n 型掺杂层的  $C_{SiH_4} = 1.875%$ )分为 3 块,分别进行白光、红光及蓝光照射(红光照射主要验证本征层微晶组分的衰退,蓝光照射主要验证本征层非晶组分的衰退).其中红光和蓝光分别采用型号为 HB685 和 QB21 两种滤光片对模拟太阳光源进行滤光而得到的,两种滤光片的透过谱见图 1.本实验保证在不同颜色光照下被照射的样品得到相同光强( $100 \text{ mW/cm}^2$ )的辐照.

在进行光照实验的过程中,利用循环冷却水、散热风机等控温设备对光照实验台的温度进行控制,使实验温度保持在 50 °C 左右,消除了实验过程中因温度过高而使电池样品产生退火效应.将实验样品安放在实验台上的相应位置,间隔一定时间取下,待其温度稳定在室温后再进行测试.实验的累计光照时间为 400 h.

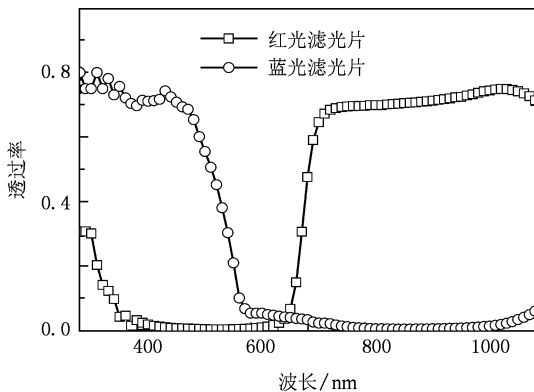


图1 型号为 HB685 红色滤光片及型号为 QB21 蓝色滤光片的透过谱

## 3. 实验结果与分析

### 3.1. n 型掺杂层的结构及其对电池结构和初始性能的影响

采用硅烷浓度为 2.25%、1.875% 和 0.75% 制备 n 型掺杂层,相应材料的晶化率分别为 0%, 34.7% 和 69.3%.在上述不同晶化率的 n 型掺杂层

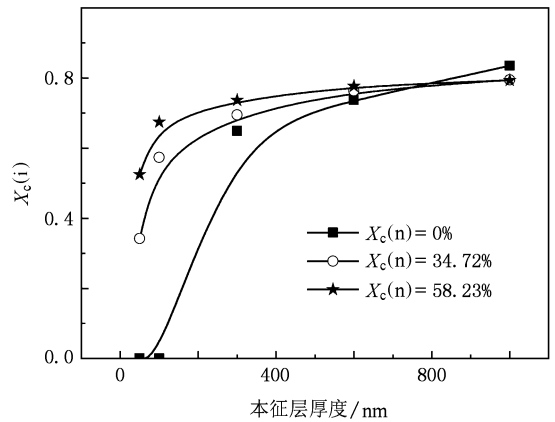


图2 在不同晶化率的 n 型掺杂层上制备的本征层晶化率  $X_c(i)$  随本征层厚度的变化

上采用相同的条件制备不同厚度的本征层,相应晶化率随本征层厚度的纵向演化情况如图 2 所示.从图 2 可以观察到,采用非晶硅 n 型掺杂层时,n/i 界面初始阶段的非晶硅孵化层较厚,而微晶硅 n 型掺杂层对较薄本征层晶化率的影响显著,可以有效减小在微晶本征层生长初期非晶孵化层的厚度.对三种 n 型掺杂层上制备的本征材料进行了 FTIR 测试. Si—H 键位于  $2000\text{—}2100 \text{ cm}^{-1}$  的伸展模依赖于氢原子的键合环境,如果氢原子位于致密的网格中, Si—H 键的伸展模在  $2000 \text{ cm}^{-1}$  附近出现吸收峰,如果氢原子位于空洞的内表面或者晶界, Si—H 键的伸展模将在  $2100 \text{ cm}^{-1}$  附近出现吸收峰<sup>[7]</sup>.因此,在  $2100 \text{ cm}^{-1}$  位置处的吸收峰强度占伸展模总吸收强度的比例  $R$  可以看成衡量薄膜是否致密的参数,这个参数通常被称为微结构因子.在计算微结构因子时,通常将伸展模吸收带分解成在  $2000$  和  $2100 \text{ cm}^{-1}$  附近的两个高斯峰,假若这两个高斯峰的积分强度分别为  $I_{2000}$  和  $I_{2100}$ ,微结构因子  $R$  可以表示为<sup>[8]</sup>

$$R = \frac{I_{2100}}{I_{2100} + I_{2000}}$$

按照上式计算相应的微结构因子,结果如图 3 所示.当 n 型掺杂层处于非晶硅/微晶硅过渡区 ( $X_c(n) = 34.7%$ ) 时,微结构因子最小,表明相应材料的致密性最好.

表 1 列出了不同 n 型掺杂层对应的微晶硅电池的短路电流密度  $J_{sc}$ 、开路电压  $V_{oc}$ 、填充因子  $F$  及电池效率  $\eta$ .结果表明,微晶硅 n 型掺杂层由于能够有效地减小 n/i 界面的非晶硅孵化层厚度,从而能够提高电池的初始效率.而非晶硅/微晶硅过渡区的 n 型掺杂层对应的电池初始效率最高.

表 1 不同 n 型掺杂层对应的微晶硅电池的初始性能

电池编号	$C_{\text{SiH}_4}/\%$	$X_c(\text{n})/\%$	$X_c(\text{i})/\%$	$J_{\text{sc}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$V_{\text{oc}}/\text{V}$	$F$	$\eta/\%$
080325-3	0.750	69.3	65	18.33	0.41	0.61	4.58
080326-6	1.875	34.7	17.73	0.46	0.66	5.30	
080325-2	2.250	0.0	45	15.64	0.46	0.61	4.39

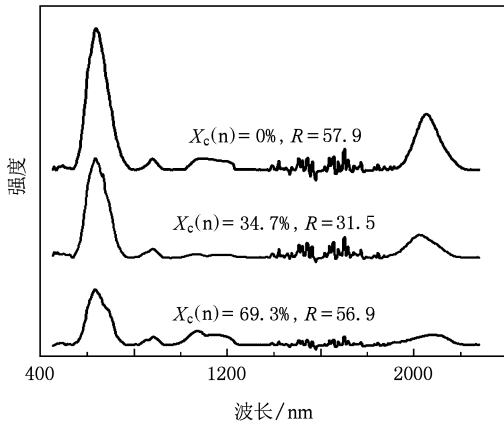
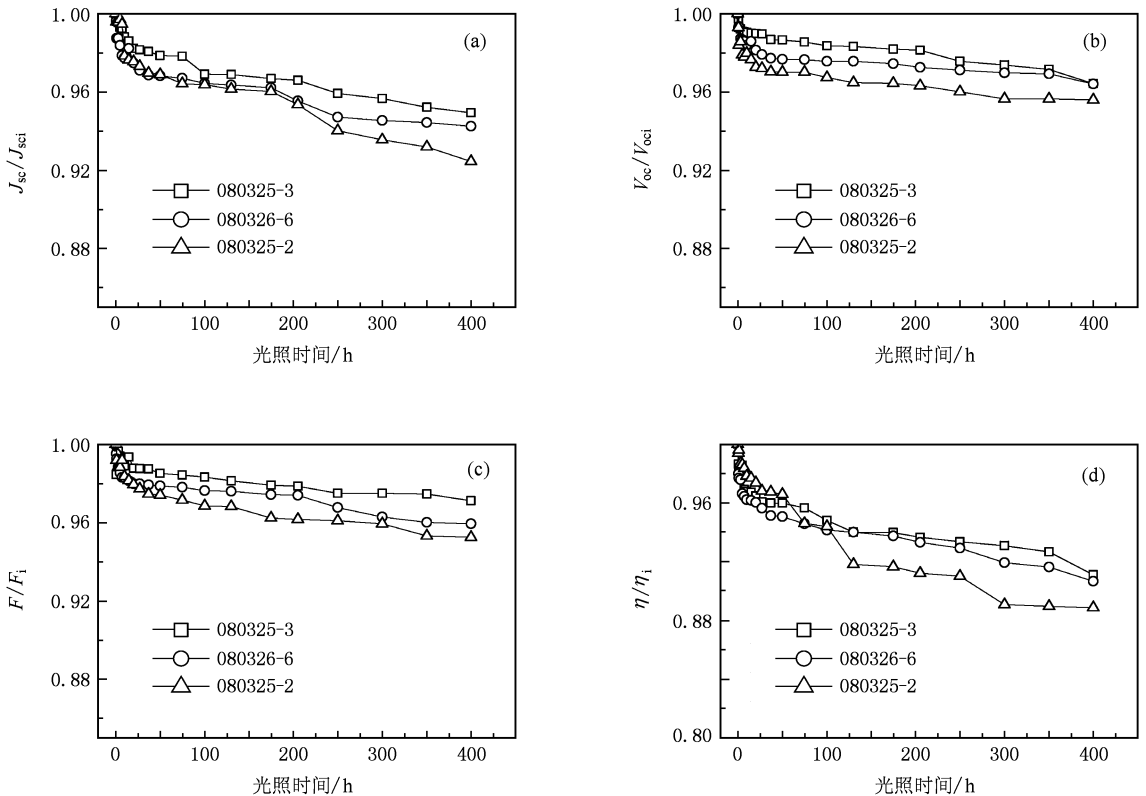


图 3 在不同晶化率的 n 型掺杂层上制备的本征层 FTIR 谱

### 3.2. 微晶硅电池在白光照射下的光致衰退

不同 n 型掺杂层对应的微晶硅电池在白光下光照 400 h, 经过不同光照时间后, 对电池性能参数进行测试, 分别与其初始值 ( $J_{\text{sci}}, V_{\text{oci}}, F_i, \eta_i$ ) 进行比较后, 得到电池性能的衰退率, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以观察到, 所有电池  $J-V$  特性的光致衰退规律基本一致, 前 100 h 每块电池的各项参数下降较为明显, 其余时间的衰退没有前 100 h 那样剧烈, 但也没有达到衰退的饱和状态。非晶 n 型掺杂层对应的电池 (080325-2) 经过 400 h 光照后, 其效率衰退幅度为 11.5%, 高晶化率的 n 型掺杂层对应的电池 (080325-3) 的效率衰退幅度为 9%, 而过渡区 n 型掺杂层对应的电池效率衰退幅度为 9.5%, 与高晶化率 n 型掺杂层对应的电池效率衰退幅度相近。

图 4 不同 n 型掺杂层对应的微晶硅电池性能在白光照射下的衰退率 (a)  $J_{\text{sc}}$  的变化, (b)  $V_{\text{oc}}$  的变化, (c)  $F$  的变化, (d)  $\eta$  的变化

以 n 型掺杂层作为 i 层的衬底层,其晶化率影响了之后本征层非晶组分在整个薄膜中的比例和分布.研究表明<sup>[6]</sup>,非晶相在微晶硅薄膜中的分布主要依赖于衬底表面的粗糙程度,这是因为微晶硅薄膜沿垂直于衬底表面的方向柱状生长.本实验样品以 n 型掺杂层为衬底层,当 n 型掺杂层为非晶硅材料时,衬底层表面粗糙度较小,非晶相主要存在于微晶硅薄膜的底部即形成非晶孵化层,且非晶相随着薄膜厚度的增加而减少;当 n 型掺杂层为微晶硅材料时,衬底层表面粗糙度较大,n/i 界面的非晶孵化层厚度减小,非晶相将主要存在于微晶硅薄膜的晶界中,其对于薄膜厚度的依赖性减小.根据 Klein 等<sup>[9]</sup>的解释可知,本征层中的非晶组分是导致电池光致衰退的主要原因.所以,n/i 界面的非晶孵化层厚度对电池样品的光致衰退将产生直接影响,非晶孵化层厚的电池样品光照后衰退程度较大,而孵化层薄的样品光照后衰退程度较小.

图 5 中光谱响应的变化基本符合图 4 中  $J_{sc}$  的

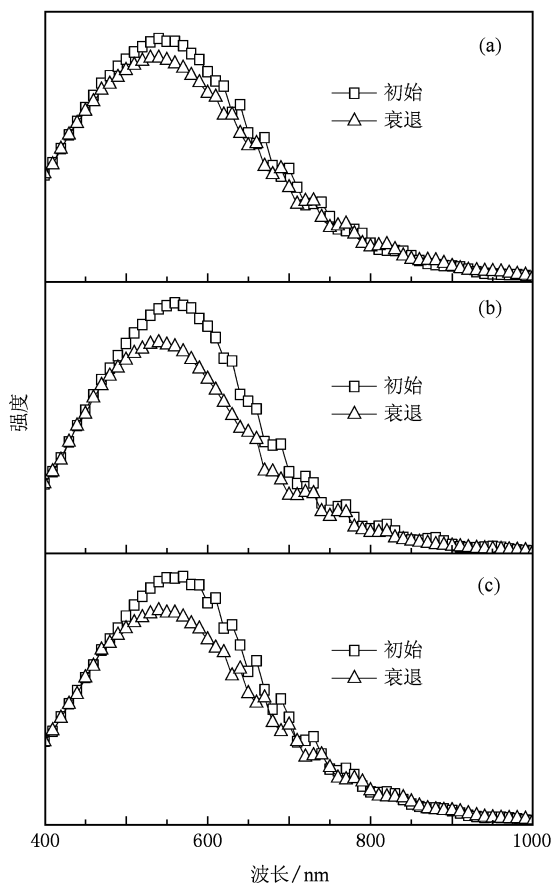


图 5 白光照射 400 h 前后不同 n 型掺杂层对应的微晶硅电池样品光谱响应曲线的比较 (a) 080325-3 号样品的光谱响应曲线, (b) 080326-6 号样品的光谱响应曲线, (c) 080325-2 号样品的光谱响应曲线

变化趋势,随着 n 型掺杂层晶化率的减小,电池样品的  $J_{sc}$  衰退程度是增大的;对于每个电池样品,它们的光谱响应在 500—700 nm 波长区域有一个明显的衰退,主要对应于非晶组分的衰退;并且随着 n 型掺杂层晶化率的减小,这个区间的衰退程度是增大的.

此外,还对电池样品在  $100 \text{ mW/cm}^2$  的白光下光照 400 h 前后的品质因子  $Q$  和反向饱和电流密度  $J_0$  进行了计算比较.在白光照射 400 h 后,各电池的品质因子  $Q$  以及反向饱和电流密度  $J_0$  经光照后都有所增加,这说明经光照后本征层内的缺陷明显增加.分析认为,造成缺陷增加的原因包括以下两个方面:首先,本征层中的非晶组分在光照过程中发生了 Steabler-Wronski 效应<sup>[10]</sup>,使得体材料的复合效应增加;其次,本征层内微晶晶粒间的非晶组分还承担着钝化微晶晶粒边界的作用,在光照过程中非晶组分产生过剩悬挂键会削弱其钝化作用,使晶粒边界出现悬挂键并引入多余的复合中心<sup>[11]</sup>.

### 3.3. 微晶硅电池在红光及蓝光照射下的光致衰退

对具有过渡区 n 型掺杂层 (080325-2) 电池样品同时进行了白光、蓝光和红光光照.实验中保持三种光的光强相近,则三种光中短波长光所占比例从大到小依次为蓝光、白光、红光.对数据进行类似图 4 那样的处理,得到三种颜色光照下电池性能的衰退率,如图 6 所示.

从图 6 可以看出,电池样品的性能在蓝光下衰退的程度最大,白光次之,在红光下的衰退率最小.这说明短波长光强越大,电池性能的衰退就越严重.由于短波长的光主要对非晶成分产生光致衰退,因此可以认为微晶硅中的非晶组分的光致衰退是电池性能衰退的主要原因.此外还发现电池在红光下依然有 2% 左右的衰退,实际上,晶粒内部的结构近乎于单晶的情况,所以晶粒内部的衰退几乎可以忽略,那么微晶晶粒的边界上的变化将至关重要.可以假设,在红光照射下微晶晶粒边界上出现了诸如悬挂键的缺陷,且缺陷密度较小,虽然没有像非晶硅那样在光照后出现大量缺陷,但是这些多余的边界缺陷还是会对电池的性能产生影响.

为了进一步说明问题,对具有过渡区 n 型掺杂层的电池样品在三种颜色光照下进行了光谱响应测试(图 7),衰退规律与图 6 相符.从图 7 可以看出,电池在红光下有轻微的光致衰退,性能最稳定;在白光和蓝光下出现了不同程度的衰退,其中在蓝

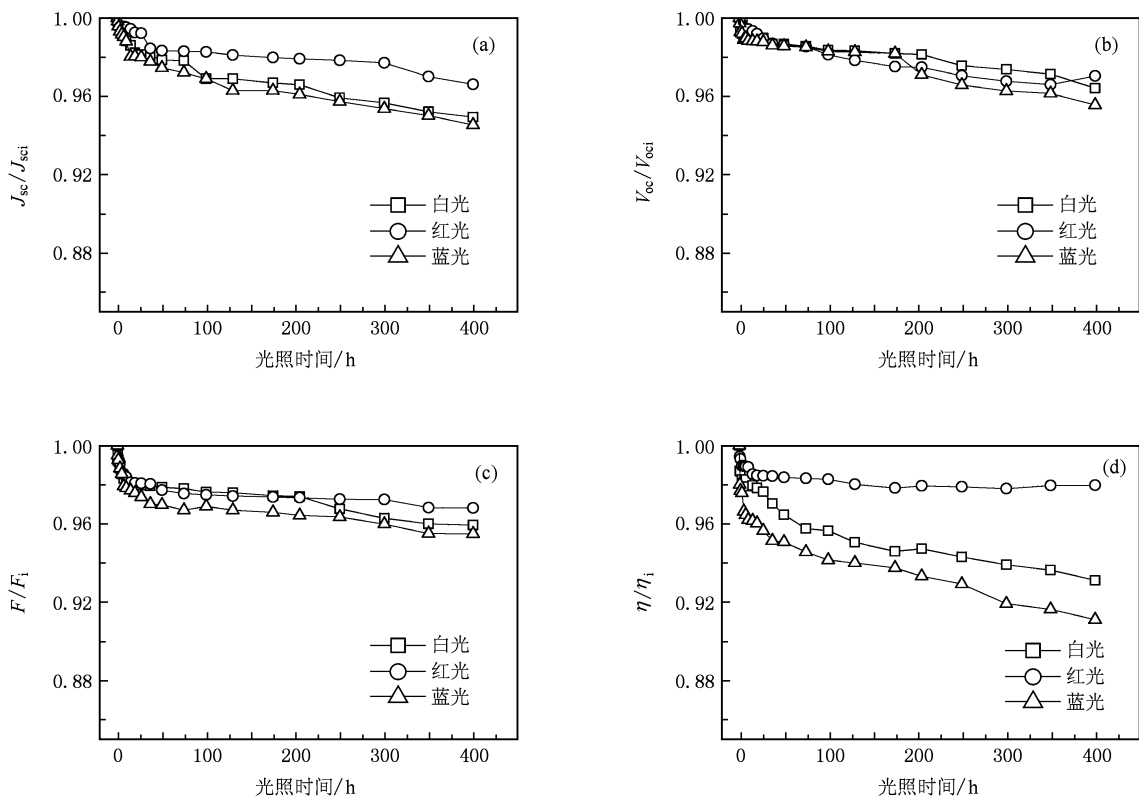


图6 具有过渡区 n 型掺杂层 ( $X_c(i) = 54\%$ ) 的电池样品主要  $J$ - $V$  特性的衰退率 (a)  $J_{sc}$  的变化, (b)  $V_{oc}$  的变化, (c)  $F$  的变化, (d)  $\eta$  的变化

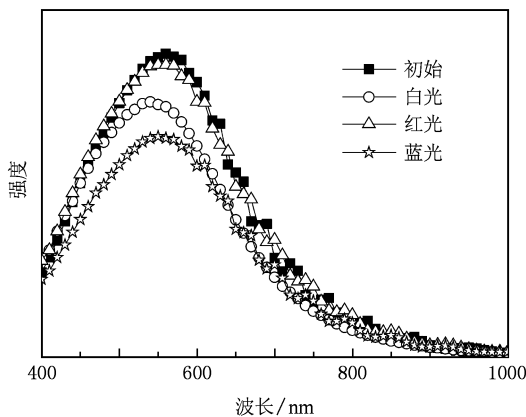


图7 具有过渡区 n 型掺杂层的电池样品分别进行白光、红光和蓝光照射 400 h 后的光谱响应曲线与初始曲线的比较

光下的衰退程度最大,且衰退基本出现在 400—700 nm 的可见光范围内. 由于蓝光的短波长成分要多于白光,而蓝光主要会造成微晶硅电池中的非晶组分的光致衰退,所以在蓝光下电池样品的性能衰退的程度最大. 对于红光,虽然其长波成分同样也多于白光,由于其主要被微晶晶粒吸收,依据以上解释,这部分的光致衰退很微弱,因而只在 550—750 nm

的区域内有轻微衰退发生,如图 7 所示.

通过上述实验可知,采用 HB685 型滤光片得到的红光能够使微晶硅电池性能发生光致衰退. 但图 1 的透过谱显示,波长小于 400 nm 的光有很小一部分能透过滤光片,这部分光会导致电池非晶组分的光致衰退,给实验结果带来一定的干扰.

## 4. 结 论

本文研究了不同晶化率的 n 型掺杂层对 n-i-p 结构微晶硅电池初始性能及光致衰退特性的影响,微晶硅 n 型掺杂层能够有效地减小 n/i 界面的非晶硅孵化层厚度,从而提高电池的初始效率,而非晶硅/微晶硅过渡区的 n 型掺杂层对应的电池初始效率最高. 由于本征层的晶化率很大程度上取决于其衬底层的结构,所以 n 型掺杂层晶化率最高时相应的本征层晶化率也最高,电池样品的光致衰退程度最小;过渡区 n 型掺杂层对应的电池光致衰退程度虽然不是最小,但是由于具有更高的初始效率,所以具有最高的稳定效率. 通过对电池样品施加相同

光强不同波长范围的光照,可以观察到微晶硅电池样品性能在蓝光下的衰退明显大于白光和红光下

的衰退,表明非晶组分是影响微晶硅电池稳定性的最主要因素.

- 
- [1] Han X Y, Geng X H, Hou G F, Zhang X D, Li G J, Yuan Y J, Wei C C, Sun J, Zhang D K, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1344 ( in Chinese ) [ 韩晓艳、耿新华、侯国付、张晓丹、李贵君、袁育杰、魏长春、孙 建、张德坤、赵 颖 2009 物理学报 **58** 1344 ]
- [2] Kondo M, Matsui T, Nasuno Y 2006 *Thin Solid Films* **501** 243
- [3] Hou G F, Xue J M, Sun J, Guo Q C, Zhang D K, Ren H Z, Zhao Y, Geng X H, Li Y G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1177 ( in Chinese ) [ 侯国付、薛俊明、孙 建、郭群超、张德坤、任慧志、赵 颖、耿新华、李乙钢 2007 物理学报 **56** 1177 ]
- [4] Yuan Y J, Hou G F, Xue J M, Han X Y, Liu Y Z, Yang X Y, Liu L J, Dong P, Zhao Y, Geng X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3892 ( in Chinese ) [ 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 2008 物理学报 **57** 3892 ]
- [5] Hou G F, Xue J M, Guo Q C, Sun J, Zhao Y, Geng X H, Li Y G 2007 *Chin. Phys.* **16** 553
- [6] Vallat-Sauvain E, Bailar J, Meier J, Niquille X, Kroll U, Shah A 2005 *Thin Solid Films* **485** 77
- [7] Wagner H, Beyer W 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **59—60** 161
- [8] Han X Y, Geng X H, Hou G F, Zhang X D, Li G J, Yuan Y J, Wei C C, Sun J, Zhang D K, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1344 ( in Chinese ) [ 韩晓艳、耿新华、侯国付、张晓丹、李贵君、袁育杰、魏长春、孙 建、张德坤、赵 颖 2009 物理学报 **58** 1344 ]
- [9] Klein S, Finger F, Carius R, Dylla T, Rech B, Grimm M, Houben L, Stutzmann M 2003 *Thin Solid Films* **430** 202
- [10] Wronski C R 1996 *Sol. Energy Mater.* **41—42** 427
- [11] Sculati-Meillaud F 2006 *Ph. D. Dissertation* ( Swiss: Université de Neuchâtel )

# Influence of n-type layer structure on performance and light-induced degradation of n-i-p microcrystalline silicon solar cells \*

Lu Peng<sup>1)2)</sup> Hou Guo-Fu<sup>1)†</sup> Yuan Yu-Jie<sup>1)</sup> Yang Rui-Xia<sup>2)</sup> Zhao Ying<sup>1)</sup>

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

2) (*School of Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

(Received 8 July 2009; revised manuscript received 25 January 2010)

## Abstract

A series of n-i-p microcrystalline silicon thin film solar cells with different values of crystalline volume fraction  $X_c$  of n-type layers are prepared by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. It is found that the structure of intrinsic layer is strongly dependent on the structure of n-type layer, especially the incubation layer thickness at n/i interface and  $X_c$  of intrinsic layer. This series of solar cells were light-soaked under  $100 \text{ mW/cm}^2$  for 400 h. The experiment results demonstrate that the solar cell with the highest  $X_c$  of intrinsic layer ( $X_c(i) = 65\%$ ) has the lowest light-induced degradation ratio. Then the solar cell with n-type layer deposited in an amorphous silicon/microcrystalline silicon transition region ( $X_c(i) = 54\%$ ) is light-soaked under the irradiations of white light, red light and blue light with the same light intensities, separately. After 400 h light-soaking, the light degradation ratio is only 2% for the red light irradiation, while it is 8% for the blue light irradiation.

**Keywords:** microcrystalline silicon, n-i-p solar cells, light-induced degradation, crystalline volume fraction

**PACC:** 8630J, 8115H, 6470, 7360

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB202602, 2006CB202603), the International Science and Technology Cooperation Program of Ministry of Science and Technology, China (Grant No. 2009DFA62580), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050602) and the Assistant Foundation for the National Science and Technology Research Program of Tianjin, China (Grant No. 07QTPTJC29500).

† Corresponding author. E-mail: guofu\_hou@yahoo.com.cn