

高压射频等离子体增强化学气相沉积制备高效率硅薄膜电池的若干关键问题研究*

侯国付[†] 薛俊明 袁育杰 张晓丹 孙建 陈新亮 耿新华 赵颖

(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)

(2011年3月30日收到; 2011年6月25日收到修改稿)

报道了采用高压射频等离子体增强化学气相沉积 (RF-PECVD) 制备高效率单结微晶硅电池和非晶硅/微晶硅叠层电池时几个关键问题的研究结果, 主要包括: 1) 器件质量级本征微晶硅材料工艺窗口的确定及其结构和光电性能表征; 2) 孵化层的形成机理以及减小孵化层的有效方法; 3) 氢稀释调制技术对本征层晶化率分布及其对提高电池性能的作用; 4) 高电导、高晶化率的微晶硅 p 型窗口层材料的获得, 及其对减小微晶硅电池 p/i 界面孵化层厚度和提高电池性能的作用等. 在解决上述问题的基础上, 采用高压 RF-PECVD 制备的单结微晶硅电池效率达 8.16%, 非晶硅/微晶硅叠层电池效率 11.61%.

关键词: 高压射频等离子体增强化学气相沉积, 微晶硅, 孵化层, 氢稀释调制

PACS: 84.60.Jt, 85.40.Sz, 68.55.-a, 73.61.Jc

1 引言

非晶硅/微晶硅叠层电池是实现高效率、高稳定薄膜电池的有效方式, 是国际光伏界公认的硅基薄膜电池下一代主流技术^[1]. 非晶硅电池经过多年的发展已经相对成熟, 所以获得高效率非晶硅/微晶硅叠层电池的重点是提高微晶硅底电池的效率^[1-3].

目前, 生长优质微晶硅材料和高效率电池最常用的方法包括甚高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD)^[2]、热丝化学气相沉积 (HWCVD)^[3] 和高压射频等离子体增强化学气相沉积 (RF-PECVD)^[4] 等, 采用上述技术得到的小面积单结微晶硅电池效率均达到 9%—10% 的水平. 但是在工业化生产过程中, 采用 VHF-PECVD 实现大面积均匀的电池组件要求对电极馈入方式、电极形状等进行特殊的设计^[5], 而采用 HWCVD 时热丝的寿命是个问题^[6]. 高压 RF-PECVD 技术可以实现较高的沉积速率^[7], 而且由于采用了 13.56 MHz 的较低频率, 大面积均匀性更容易解决. 实际上, 目前美国 Applied Materials 公司^[8]、日

本 Kaneka 公司^[9] 的生产线都是采用 RF-PECVD 技术, 而日本 ULVAC 公司生产线沉积微晶硅电池时采用的激发频率是 27.12 MHz^[10]. 另外, 在 Roll-to-Roll 的柔性电池生产过程中, 由于衬底总是处于运动状态, 电极间距的微小变化对于等离子体的稳定性都有较大的影响, 且频率越高影响越明显. 此时, 高压 RF-PECVD 技术更显示出其优势.

本文对高压 RF-PECVD 技术沉积微晶硅材料和电池过程中若干关键问题进行了详细研究, 最终获得了较高效率的单结微晶硅电池和非晶硅/微晶硅叠层电池.

2 实验过程和条件

本文中的所有样品均在七室线列式分室连续 RF-PECVD 沉积设备上制备. 激发频率均为 13.56 MHz, 用于材料制备的本底真空优于 2×10^{-4} Pa. 为了获得提高材料质量和沉积速率, 本征微晶硅的制备采用了 200—700 Pa 的较高压力, 沉积速率可以达到 3—7 Å/s. 单层材料

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家高技术研究发展规划 (批准号: 2009AA050602) 和江苏省微纳生物医疗器械设计与制造重点实验室开放基金 (批准号: JSNBI201001) 资助的课题.

[†] E-mail: guofu_hou@yahoo.com.cn

样品采用 Corning 7059 玻璃作为衬底, 非晶硅单结电池和非晶硅/微晶硅叠层电池采用日本 Asahi 公司的绒面 SnO₂ 导电玻璃; 单结微晶硅电池前电极采用德国 Juelich 提供的 ZnO 透明导电膜, 通过稀盐酸腐蚀出弹坑状绒面结构 [11]. 电池的背电极由金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 沉积的 ZnO 增反层 [12] 以及热蒸发的金属 Ag 组成. 单结微晶硅电池结构为 glass/ZnO/p- μ c-Si:H/i- μ c-Si:H/n-a-Si:H/ZnO/Ag; 非晶硅/微晶硅叠层电池结构为 glass/SnO₂/p-a-SiC:H/i-a-Si:H/n-a-Si:H/p- μ c-Si:H/i- μ c-Si:H/n-a-Si:H/ZnO/Ag.

本文采用 Renishaw MKI2000 型显微 Raman 光谱仪, 光源为 He-Ne 激光器的 632.8 nm 线. 为了确定硅薄膜中 O 和 C 的含量, 将样品沉积在高阻 FZ 单晶硅片上, 在德国 Juelich 光伏技术中心测试二次离子质谱 (SIMS). 辉光放电过程中的等离子体光发射谱 (OES) 采用波长范围在 380—780 nm 的 PR650 光谱光度计得到. 材料的电学特性在 100 mW/cm² 的白光照射条件下测量, 采用真空蒸铝的共面电极结构. 电池的光电转换效率及光态 *J-V* 曲线在 A 太阳级模拟器测试获得, 测试条件 AM1.5, 100 mW/cm², 25 °C.

3 实验结果与讨论

3.1 高压 RF-PECVD 制备本征微晶硅的研究

3.1.1 微晶硅材料工艺窗口的确定

一般研究表明, 稳定优质非晶硅薄膜应该沉积在非晶/微晶相变域靠近非晶硅的一侧, 而微晶硅薄膜则应该沉积在非晶/微晶相变域靠近微晶硅的一侧 [1,12,13]. 因此, 如何快速准确地判断非晶/微晶相变域成为一个非常重要的问题. 通常通过改变沉积过程中的硅烷浓度获得一系列的样品, 然后测试样品的 Raman 谱, 通过 Raman 谱中 520 cm⁻¹ 峰值的出现来判断非晶/微晶相变域的位置, 如图 1(a) 所示. 也可以根据材料暗电导和光敏性的剧烈变化找到非晶/微晶相变域的位置在硅烷浓度 1.5%, 如图 1(b) 所示. 但是这样需要沉积一系列的样品并进行测试, 比较耗费时间和财力. 在制备这个系列样品的过程中, 我们还对等离子体的 OES 进行了检测, 结果如图 2 所示. 将图 1 和图 2 对比研究发现: 在硅烷浓度变化的同时, 样品 Raman 谱和 SiH*/H_α* 比值都存在着一个相应的突变区域, 即材料的非晶/微晶相变域. 对硅烷分解过程和原子氢在成膜过

程中的作用分析可知, SiH* 的浓度大小反映了生长前驱物 SiH_n 的变化, 而 SiH*/H_α* 比值的增高, 应表明氢刻蚀作用的增强, 因而 SiH*/H_α* 比值变化可以表示等离子体内部原子氢与 SiH_n 基团的相对比例的变化, 而这种变化最终影响了生成材料的结构变化. 上述晶化率、电导及 SiH*/H_α* 比值的对应关系证明, 可以对 OES 进行原位检测, 并通过 SiH*/H_α* 比值的变化, 简单、快速地判断非晶/微晶相变域的位置 [13].

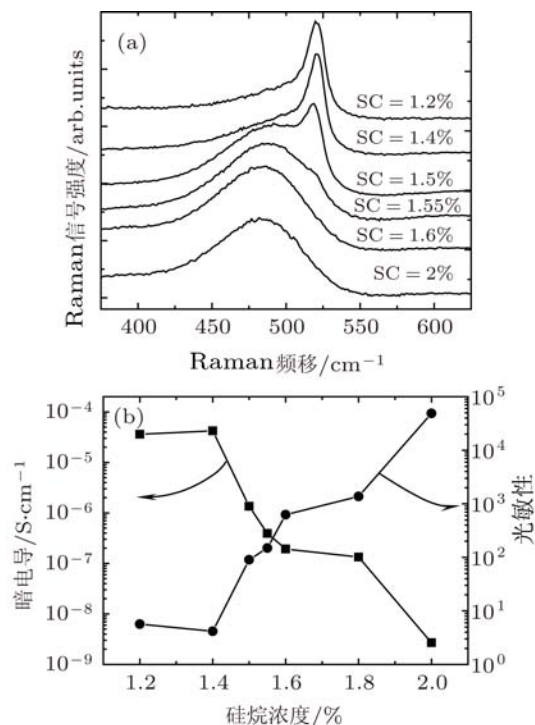


图 1 不同硅烷浓度时样品的 Raman 谱 (a) 和暗电导和光敏性 (b)

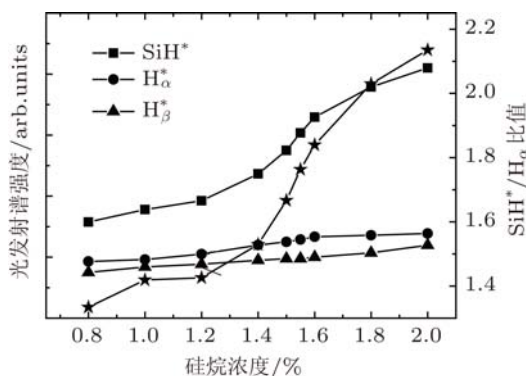


图 2 光发射谱强度和 SiH*/H_α* 比值随硅烷浓度的变化

在找到非晶/微晶相变域之后还需要适当的其他微调工艺条件来提高材料质量. 在保证样品处于微晶化的前提下, 我们进一步研究了功率对样品晶化率、沉积速率和电学性能的影响, 结果如图 3 所

示. 可以看出, 随着功率的增大, 沉积速率经历一个先增大后饱和和再略微减小的变化过程, 晶化率也经历类似的变化过程, 但是相应的功率有一定滞后; 而光电导随功率的变化较小, 而暗电导逐渐增大, 相应的光暗电导比值减小.

在高压 RF-PECVD 沉积硅薄膜过程中, 功率的变化使得硅烷处于不同的耗尽状态. 根据晶化率和生长速率随功率的变化趋势, 我们可以把等离子体中硅烷状态分三种状态^[14]: 1) 未耗尽状态 随着功率的增大生长速率增长较快, 而晶化率较低且增长缓慢; 2) 耗尽状态 生长速率基本不变, 但晶化率随功率的增大而迅速增大; 3) 过耗尽状态 生长速率开始下降, 晶化率基本不变.

对各种沉积条件的大量样品的光暗电导、激活能、恒定光电导谱测量 (CPM) 次带吸收等进行了详细的研究, 结果表明高质量的微晶硅材料需要生长在耗尽状态, 即图 3 中的“B”区^[14].

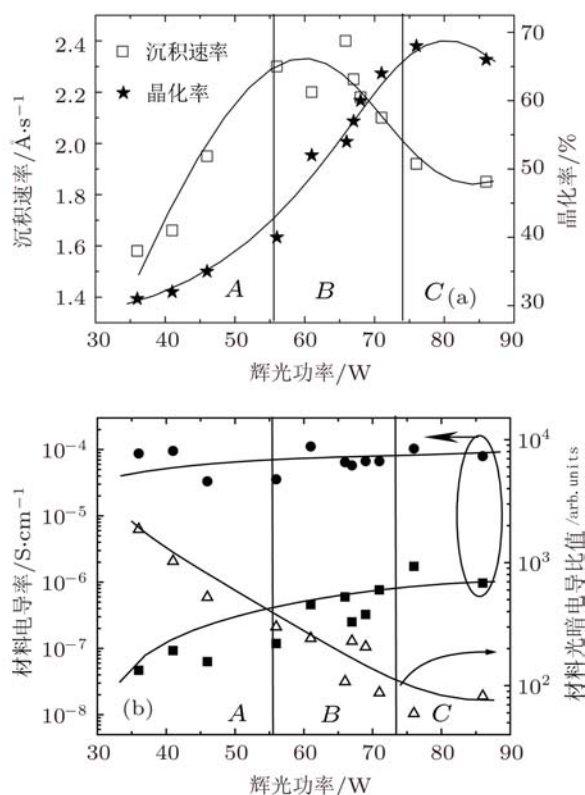


图 3 (a) 功率对生长速率和晶化率的影响; (b) 功率对光、暗电导和光敏性的影响

3.1.2 器件质量级微晶硅材料的性能表征

在确定了高质量微晶硅材料的工艺窗口之后, 进一步详细研究了功率、硅烷浓度、压力、衬底温度等不同沉积条件系列制备的微晶硅材料的结构特征和光电性能. 为了减少源气体中 O 污染的影响, 在薄膜沉积过程中使用了纯化器, 使本征

微晶硅中的 O 含量可以降低到 $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ^[15]. 将材料的结构和光电性能与微晶硅单结电池结果相结合研究, 总结出器件质量级本征微晶硅材料应该具有的结构特征及其光电性能参数: 暗电导在 $\sim 10^{-7}$ S/cm 量级, 光敏性大于 10^2 , 激活能大于 0.5 eV, 次带吸收系数小于 3 cm^{-1} , 晶化率在 60%左右, 晶粒尺寸 $\sim 30 \text{ nm}$.

3.2 微晶硅电池器件结构的设计

3.2.1 孵化层形成机理的研究

一般来讲, 微晶硅在生长的初始阶段都会存在一定厚度的孵化层, 在电池中这将会影响载流子的输运, 如何减小孵化层对于提高电池效率非常关键. 首要的任务是清楚地认识孵化层形成的机理及其影响的关键因素, 然后才能够有的放矢地找到减小孵化层的有效手段. 在文献 [16] 中我们详细研究了不同辉光功率和不同硅烷浓度沉积的微晶硅的双面 Raman 谱, 并对沉积过程中的等离子光发射谱进行了实时监测. 研究表明, 在等离子体被激发的初期, 由于 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 比值较大而在衬底表面形成的薄层具有非晶化的趋势, 虽然等离子体被激发后 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 比值迅速减小, 非晶化层厚度并不大, 但是它对于随后生长的膜的成核却具有很大影响, 从而导致孵化层的存在. 增大辉光功率和减小硅烷浓度可以减小薄膜生长初期的非晶孵化层的厚度.

3.2.2 减小电池 p/i 界面孵化层厚度的技术途径

既然文献 [16] 的研究结果表明减小硅烷浓度和增大功率是减小孵化层的有效方法, 因此在制备微晶硅单结电池时, 可以先采用较大的功率或较小的硅烷浓度沉积一个较薄的缓冲层 (或者称为籽晶层), 然后再采用正常的条件继续沉积. 由于 p/i 界面不仅仅要求非晶孵化层很小, 而且还要求尽量小的缺陷态密度, 所以综合考虑还是采用减小硅烷浓度的方法更具有可行性. 在此基础上, 我们在 VHF-PECVD 高速沉积的微晶硅电池中进一步发展了这种方法, 提出低速 p/i 界面缓冲层, 使微晶硅电池效率明显提升^[17].

其次, 为了深入了解微晶硅电池对 p 型掺杂层晶化率的要求, 进一步研究了采用不同晶化率 p 型掺杂层时电池的结构和性能. 图 4 为微晶硅电池晶化率随 p 型掺杂层晶化率的变化. 可以看出, 当 p 型掺杂层晶化率小于 30% 时, 电池晶化率随 p 型掺杂层晶化率的增大而迅速增大; p 型掺杂层

晶化率大于 30%后, 随着 p 型掺杂层晶化率的增大电池晶化率增大的幅度很小. 高晶化的 p 型掺杂层有利于本征层生长初期成核, 减小 p/i 界面孵化层厚度. 虽然 J. K. Rath 和 P. Delli Veneri 等人认为要在厚度 ~ 30 nm 左右时得到高电导、高晶化的 p 型微晶硅材料必须降低压力, 但是我们通过优化沉积参数, 依然在 200 Pa 的较高压力下, 且厚度为 33 nm 时获得了最大电导率为 1.81 S/cm. 激活能 25 meV、最大晶化率 $X_c = 57\%$ 的 p 型微晶硅材料, 能够很好地作为微晶硅电池的窗口层 [18].

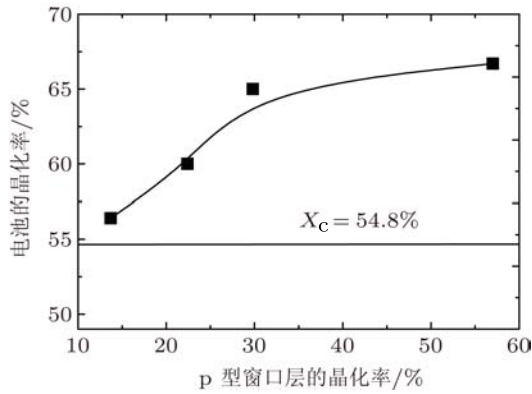


图 4 微晶硅电池晶化率随 p 型掺杂层晶化率的变化

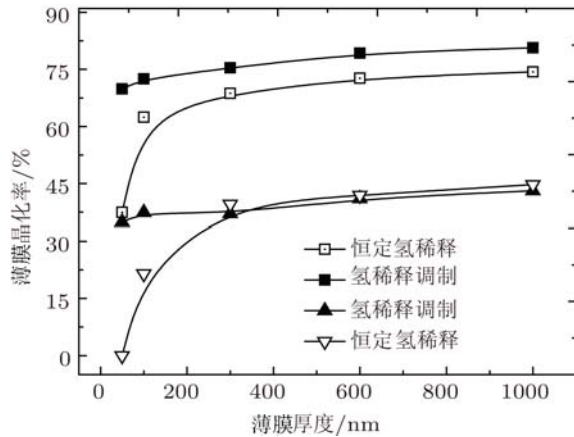


图 5 采用恒定氢稀释方法和氢稀释调制技术制备的微晶硅薄膜的晶化率随厚度的变化情况

3.2.3 本征层体晶化率分布的影响

微晶硅的晶化率随厚度的增大而增大, 这造成了电池 V_{oc} 的减小. 这里采用氢稀释调制技术生长本征材料, 即生长初始阶段采用低硅烷浓度, 在以后的沉积过程中逐步增大硅烷浓度来控制晶化率, 减小晶化率随厚度增大而增大的程度, 从而改善微晶硅电池中本征层的纵向结构均匀性 [19]. 采用恒定氢稀释方法和氢稀释调制技术制备的微晶硅薄膜的晶化率随厚度的变化情况如图 5 所示, 可以看出氢稀释调制能够明显改善薄膜体晶化率的纵向

分布. 将这种技术用于电池的本征层, 有效提高了微晶硅电池的性能.

3.2.4 高效率电池的获得

通过综合优化上述影响电池性能的各个因素, 并采用 ZnO/Ag 复合背电极来提高电池的短路电流密度 [12], 最终采用高压 RF-PECVD 制备出了效率达 8.16% 单结微晶硅电池, 非晶硅/微晶硅叠层电池效率也达到 11.61%, 相应电池的 $J-V$ 曲线如图 6 所示, 非晶硅/微晶硅叠层电池的量子效率如图 7 所示.

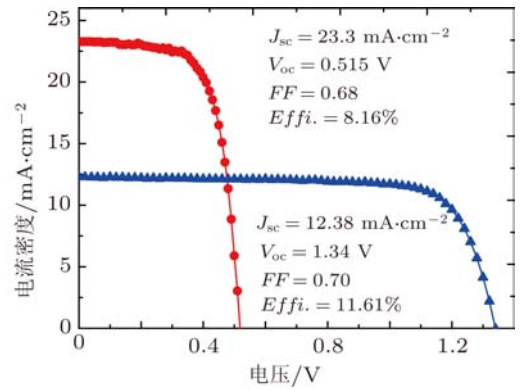


图 6 单结微晶硅电池和非晶硅/微晶硅叠层电池的 $J-V$ 曲线

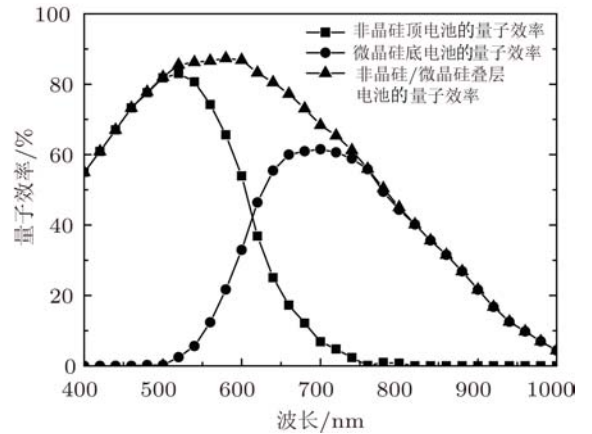


图 7 非晶硅/微晶硅叠层电池的量子效率

4 结论

本文就高压 RF-PECVD 制备微晶硅电池的几个关键问题进行了研究, 结论如下:

- 1) 可以用 SiH^*/H_a^* 比值的剧烈变化区间来简单、快速地判断非晶/微晶相变域的位置, 微调功率使硅烷处于耗尽状态能够提高材料质量;
- 2) 采用高晶化的 p 型掺杂层以及在本征微晶硅生长初始阶段采用低硅烷浓度的方法可以提高

微晶硅电池的 p/i 界面性能, 采用氢稀释调制技术可以改变本征微晶硅的体晶化率分布并提高其光电性能;

3) 采用高压 RF-PECVD 制备的单结微晶硅电池效率达 8.16%, 非晶硅/微晶硅叠层电池效率 11.61%.

- [1] Shan A V, Schade H, Vanecek M, Meier J, Vallat-Sauvain E, Wyrsh N, Kroll U, Droz C, Bailat J 2004 *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **12** 113
- [2] Mai Y, Klein S, Geng X, Finger F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2839
- [3] Li H, Franken R H, Stolk R L, van der Werf C H M, Schuttauf J A, Rath J K, Schropp R E I 2007 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **989** A18.3
- [4] Nasuno Y, Kondo M, Matsuda A 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L303
- [5] Sansonnens L, Schmidt H, Howling A, Hollenstein Ch, Ellert Ch, Buechel A 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 1425
- [6] Hrunski H, Scheib M, Mertz M, Schroeder B 2009 *Thin Solid Films* **517** 3370
- [7] Guo L H, Kondo M, Fukawa M, Saitoh K, Matsuda A, 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1116
- [8] <http://www.appliedmaterials.com>, 2011. 12
- [9] <http://www.pv.kaneka.co.jp>, 2011. 12
- [10] <http://www.ulvac-solar.com>, 2011. 12
- [11] Kluth O, Rech B, Houben L, Wieder S, Schöpe G, Beneking C, Wagner H, Löffl A, Schock H W 1999 *Thin Solid Films* **351** 247
- [12] Chen X L, Xu B H, Xue J M, Zhao Y, Wei C C, Sun J, Wang Y, Zhang X D, Geng X H 2007 *Thin Solid Films* **515** 3753
- [13] Hou G F, Xue J M, Yuan Y J, Sun J, Zhao Y, Geng X H 2007 *Science in China Ser. G: Phys. Mech. & Astron.* **50** 731
- [14] 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]
- [15] Hou G F, Guo Q C, Wang Y, Xue J M, Ren H Z, Sun J, Zhang X D, Zhao Y, Geng X H, Li Y G 2005 *J. Synthetic Crystals* **34** 999 (in Chinese) [侯国付, 郭群超, 王岩, 薛俊明, 任慧志, 孙建, 张晓丹, 赵颖, 耿新华, 李乙钢 2005 人工晶体学报 **34** 999]
- [16] Hou G F, Xue J M, Guo Q C, Sun J, Zhao Y, Geng X H, Li Y G 2007 *Chin. Phys.* **16** 553
- [17] Han X Y, Hou G F, Li G J, Zhang X D, Yuan Y J, Zhang D K, Chen X L, Wei C C, Sun J, Zhao Y, Geng X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5284 (in Chinese) [韩晓艳, 侯国付, 李贵君, 张晓丹, 袁育杰, 张德坤, 陈新亮, 魏长春, 孙健, 耿新华 2008 物理学报 **57** 5284]
- [18] Hou G F, Xue J M, Yuan Y J, Zhang D K, Sun J, Zhang J J, Zhao Y, Geng X H 2007 *J. Synthetic Crystals* **36** 85 (in Chinese) [侯国付, 薛俊明, 袁育杰, 张德坤, 孙建, 张建军, 赵颖, 耿新华 2007 人工晶体学报 **36** 85]
- [19] Yan B, Yue G, Yang J, Yang J, Guha S, Williamson D L, Jiang C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1955

Key issues for high-efficiency silicon thin film solar cells prepared by RF-PECVD under high-pressure-depletion conditions*

Hou Guo-Fu[†] Xue Jun-Ming Yuan Yu-Jie Zhang Xiao-Dan Sun Jian
Chen Xin-Liang Geng Xin-Hua Zhao Ying

(*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 Photo-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education (Nankai University), Tianjin 300071, China*)

(Received 30 March 2011; revised manuscript received 25 June 2011)

Abstract

Our recent work on deposition and characterization of hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) thin films and silicon thin film solar cells prepared by RF-PECVD under high-pressure-depletion conditions is summarized in this paper. Several key issues are studied in detail: 1) process windows for device-quality $\mu\text{c-Si:H}$ thin films, 2) formation mechanism of amorphous silicon incubation layer and the effective methods to reduce the incubation layer thickness, 3) modification of crystalline fraction volume of intrinsic $\mu\text{c-Si:H}$ layers and its influence on the device performance of $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells, 4) deposition of high conductive p-type $\mu\text{c-Si:H}$ window layers with high crystalline fraction volume, and the influence of p-layer on the device performance. After solving the above key issues, a high efficiency of 8.16% is obtained for $\mu\text{c-Si:H}$ sing-junction solar cell with intrinsic layer prepared by RF-PECVD under high-pressure-depletion conditions. When it is used as bottom cell in a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ tandem solar cell, the efficiency of tandem cell reaches 11.61%.

Keywords: high-pressure RF-PECVD, hydrogenated microcrystalline silicon, incubation layer, hydrogen dilution profiling

PACS: 84.60.Jt, 85.40.Sz, 68.55.-a, 73.61.Jc,

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National High Technology Research and Development of China (Grant No. 2009AA050602), and the Open Project of Jiangsu Key Laboratory for Design and Manufacture of Micro-Nano Biomedicak Instruments, China (Grant No. JSNBI201001).

[†] E-mail: guofu_hou@yahoo.com.cn