

## 非晶硅锗电池性能的调控研究\*

刘伯飞 白立沙 魏长春 孙建 侯国付 赵颖 张晓丹†

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2013年6月13日收到; 2013年7月26日收到修改稿)

采用射频等离子体增强化学气相沉积技术, 研究了非晶硅锗薄膜太阳能电池. 针对非晶硅锗薄膜材料的本身特性, 通过调控硅锗合金中硅锗的比例, 实现了对硅锗薄膜太阳能电池中开路电压和短路电流密度的分别控制. 借助于本征层硅锗材料带隙梯度的设计, 获得了可有效用于多结叠层电池中的非晶硅锗电池.

**关键词:** 非晶硅锗薄膜太阳能电池, 短路电流密度, 开路电压, 带隙梯度

**PACS:** 88.40.hj, 88.40.jp, 68.55.-a, 61.43.Dq

**DOI:** 10.7498/aps.62.208801

## 1 引言

氢化非晶硅锗合金 (a-SiGe:H) 由于其具有可调变的光谱吸收特性而被广泛应用于三结叠层电池的中间电池和底电池. 锗的掺入可有效降低氢化非晶硅 (a-Si:H) 材料的带隙, 通过调节锗硅掺入比, 其光学带隙在 1.1—1.8 eV 范围可调<sup>[1]</sup>, 相比于 a-Si:H, a-SiGe:H 的长波吸收系数更高. 应用于电池上可以增强其长波区域大于 600 nm 的吸收, 从而拓宽对太阳光谱的响应.

目前, 世界纪录的硅薄膜叠层太阳能电池<sup>[2]</sup>的基本结构是非晶硅/非晶硅锗/微晶硅三结叠层电池. 对于微晶硅底电池的研究已经进行得较为深入, 获得了较好的结果<sup>[3-6]</sup>, 但中间非晶硅锗薄膜太阳能电池的研究国内报道还很少. 为了实现高效率的硅基薄膜太阳能电池, 对中间非晶硅锗电池光谱响应以及其开路电压等参数的控制则尤为重要. 特别是在多结叠层电池中如何能够保持一定的开路电压 ( $V_{oc}$ ) 同时提高电池的光谱响应是需解决的关键问题之一. 本文针对高效多结硅薄膜太阳能电池所需的中间非晶硅锗电池进行了研究, 借助于传统的射频等离子体化学气相沉积 (RF-PECVD) 技术, 通过对

a-SiGe:H 材料本征层的锗硅比的调控, 以及对本征层带隙分布等进行设计, 有效提高了单结非晶硅锗电池在中间电池吸收波段的响应, 同时保证电池具有高的开路电压以及填充因子.

## 2 实验

本文所有系列样品都在辐射型多功能薄膜沉积系统 (Cluster CVD) 中制备. 实验腔室的本底真空都保持  $10^{-6}$  量级. 电池结构为 Glass/TCO/(p)a-SiC:H/buffer/a-SiGe:H/buffer/(n)a-Si:H/Al. 电池 P, I, N 三层均采用 RF-PECVD 技术制备. 本征层采用的制备气体为锗烷 ( $GeH_4$ )、乙硅烷 ( $Si_2H_6$ ) 气体和氢气, 热蒸发 Al 制备背电极, 电池面积为  $0.253 \text{ cm}^2$ .

本征层锗含量采用 X 射线荧光光谱 (XRF) 测试获得, 所采用的测试设备是 Panalytical PW2403 全自动 X 射线荧光光谱仪. 采用 UV-VIS-NIR 分光光度计 (Cary5000) 测试获得材料的透过谱, 通过无条件优化拟合法获得材料的吸收系数, 进行 Tauc 拟合从而获得材料的光学带隙. a-SiGe:H 材料的厚度通过台阶仪测试获得.

电池进行了光态  $I-V$ , 量子效率 (QE) 测试以及反偏压 QE 测试, 光态  $I-V$  测试在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  温度下进

\* 国家重点基础研究计划 (批准号: 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2013AA050302)、天津市科技支撑项目 (批准号: 12ZCZDGX03600)、天津市重大科技支撑计划 (批准号: 11TXSYGX22100) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20120031110039) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

行,采用光谱为 AM1.5. 对光态  $J$ - $V$  曲线用 Crandall 均匀电场模型<sup>[7]</sup>进行拟合计算,在已知厚度的条件下,获得本征层材料的  $\mu\tau$  积参数,以此作为本征层材料质量的表征. 通过测试电池 QE 来获得电池不同波长光子的响应,以及载流子在电池不同位置的收集水平. 对大于 530 nm 波段的量子效率曲线进行积分,获得该长波段贡献的短路电流密度,以此作为长波响应的表征.

使用优化的 a-SiGe:H 单结工艺条件制备了 a-Si:H/a-SiGe:H 双叠层电池. 其衬底为采用溅射工艺生长的 ZnO:Al 薄膜,在稀释度为 0.5% 的 HCl 溶液中腐蚀 20—30 s,从而获得具有合适横向和纵向特征尺寸的表面形貌(相干长度约 700 nm,表面粗糙度约 170 nm),以增强电池长波段在电池内的光吸收,提高 a-SiGe:H 底电池短路电流密度. 双叠层电池结构为 Glass/ZnO:Al/(p)a-SiC:H/buffer/a-Si:H/(n)a-Si:H/(n)uc-Si:H/(p)a-SiC:H/buffer/a-SiGe:H/buffer/(n)a-Si:H/Al. a-Si:H 顶电池所有膜层采用 RF-PECVD 工艺进行制备,本征层厚度约 150 nm. 底电池工艺保持单结 a-SiGe:H 电池制备工艺.

### 3 结果与讨论

为了实现对硅锗电池长波长光谱响应的控制,首先选择了对光吸收系数影响最为敏感的  $\text{GeH}_4$  和  $\text{Si}_2\text{H}_6$  气体流量比 ( $r$ ) 进行研究. 图 1 给出了不同  $\text{GeH}_4$  和  $\text{Si}_2\text{H}_6$  气体流量比条件下制备的单结非晶硅锗电池的外量子效率 (EQE) 曲线 ( $\text{GeH}_4/\text{Si}_2\text{H}_6 = 0$  的样品为未掺入锗的 a-Si:H 电池). 从图 1 中可以看出:随着  $r$  比值的增大,电池在大于 600 nm 的长波区域的光谱响应明显提高. 我们以 EQE 曲线 800 nm 波长处的光谱响应作为长波响应提升的表征,随着锗硅气体流量比的逐渐增大,800 nm 处对应的波长响应从无响应逐渐提升到了 9.6%,同时 EQE 曲线的截止波长逐渐向长波方向延展,这与锗掺入导致本征层带隙变窄有关.

图 2 具体示出了整个电池的外量子效率积分后得到的短路电流密度  $J_{sc}$  随流量比  $r$  的变化情况. 对于三结叠层中间电池,其响应的太阳光谱波段范围为 530—900 nm,为此,我们同时也计算了 > 530 nm 长波光谱波段对短路电流密度的贡献. 从图 2 中可以很明显地看出:由于电池长波区域(大

于 530 nm) 光谱响应的提高,使得整个电池的短路电流密度提高,两者具有相类似的变化规律. 这说明要想提高整个单结电池的短路电流密度,长波区域的光谱响应控制非常重要. 也就是说,非晶硅锗电池短路电流密度的提高很大程度取决于  $\text{GeH}_4$  和  $\text{Si}_2\text{H}_6$  气体流量比.

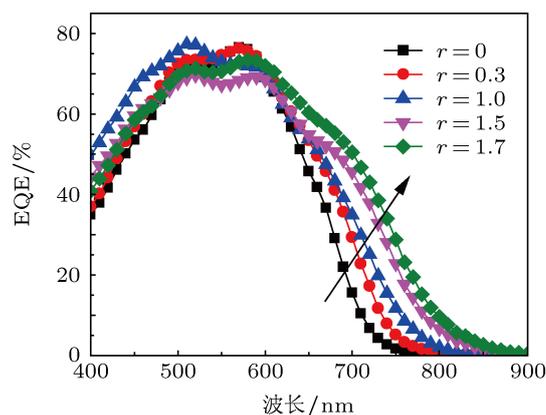


图 1 不同锗硅气体流量比制备的 a-SiGe:H 电池 EQE 曲线 (400—900 nm)

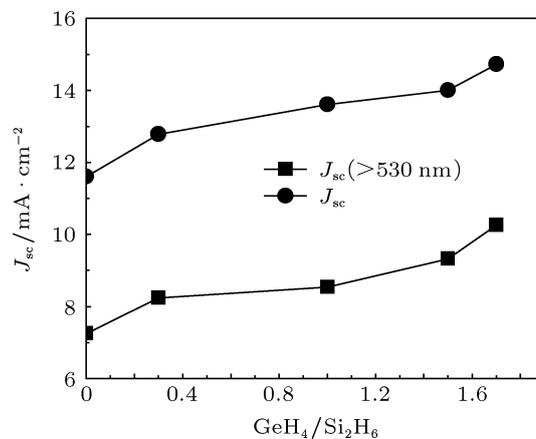


图 2 不同锗硅气体流量比制备的 a-SiGe:H 电池的短路电流密度和大于 530 nm 波长后的短路电流密度

为了更深入地探寻电池长波光谱响应提高的原因,我们有目的地设计制备了低、中和高锗流量材料,其锗硅气体流量比分别为 0.3, 0.9 和 1.8,并使用 UV-VIS-NIR 分光光度计测试了其直接透过曲线,用本研究所编写的光学常数反演软件 Fitnk 对透过率曲线进行拟合计算,获得了材料的吸收系数. 图 3 给出了不同锗硅流量比时对应的吸收系数的变化曲线. 可以看到,随锗硅气体流量比从 0.3 增大到 1.8,在 530—900 nm 波段范围内,其吸收系数在不断增大,入射光在本征层内的吸收在逐渐加强. 因此,从图 1 可以看出其在该波段内的响应在逐渐

增强.

要想获得高效率的太阳电池,除了要尽可能提高电池的  $J_{sc}$  外,高的开路电压 ( $V_{oc}$ ) 和填充因子 (FF) 也是需要重点关注的. 为此,我们在调控电池长波响应的同时,也关注了  $V_{oc}$  以及 FF 的变化. 图 4 给出了不同气体流量比条件下制备电池的  $V_{oc}$  以及 FF. 从图 4 可以看出: 随锗硅气体流量比增大,  $V_{oc}$  和 FF 逐渐下降, 这对于电池效率的提升是不利的.

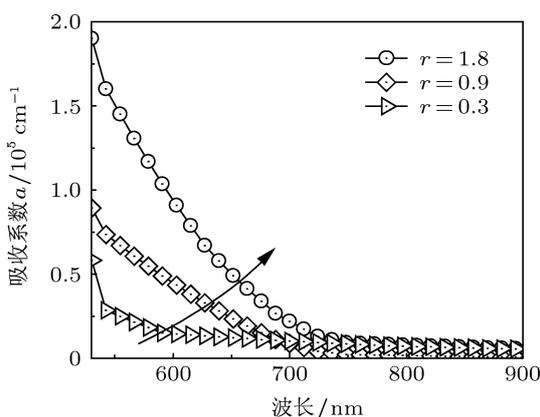


图 3 不同锗硅流量比样品在 530—900 nm 波段范围内的吸收系数曲线

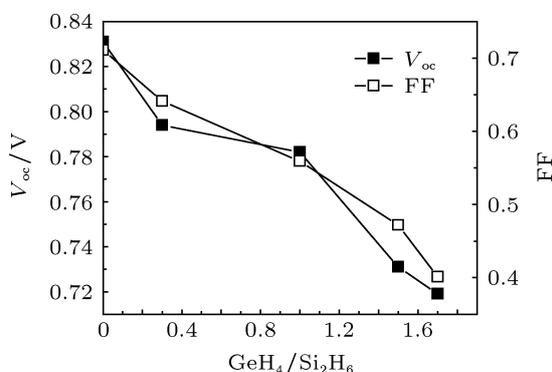


图 4 不同锗硅气体流量比制备的 a-SiGe:H 电池的  $V_{oc}$  和 FF

为探究填充因子随锗硅气体流量比逐渐减小的原因,采用 Crandall 均匀电场模型对光态  $I-V$  曲线进行拟合,从而获得本征层的有效迁移率-寿命乘积 ( $\mu\tau$ ) 参数,以此来考察本征吸收层硅锗的材料质量. 图 5 为锗硅气体流量比从 0 变化到 1.7 时,本征层的  $\mu\tau$  参数的变化情况. 可见随锗含量的增大,本征层  $\mu\tau$  积逐渐下降. 当  $r = 1.7$  时,其  $\mu\tau$  积相比于未掺杂的非晶硅电池下降了两个数量级,说明本征层的材料质量在逐渐变差. 这是由于当锗含量逐渐增大时,材料内的缺陷密度逐渐增大 [8], 导致载

流子有效寿命  $\tau$  下降,同时由于锗原子对硅原子进行替位式掺入,两种元素存在半径、电负性等差异,导致键长以及键角畸变更显著,本征层材料 Urbach 能量上升 [9], 故而载流子有效迁移率  $\mu$  也降低,样品的填充因子逐渐降低. 电池的  $V_{oc}$  降低主要是由于本征层带隙降低所致.

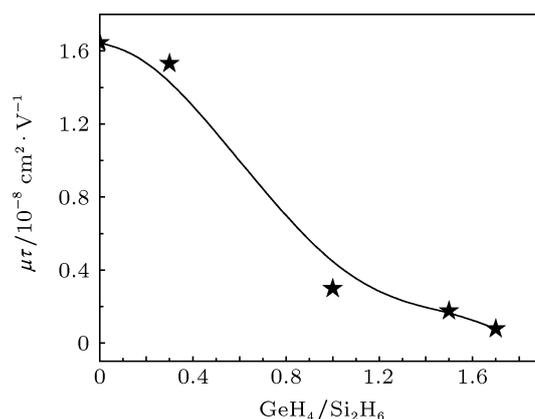


图 5 本征层  $\mu\tau$  随着锗硅气体流量比的变化曲线

表 1 中列出了在开路点 (OCP) 测试典型样品 ( $r = 0.3, 1.0, 1.7$ ) EQE 获得的电池内部平均电场 [10]. 可以看到, 电池内建电场随着锗硅流量比的逐渐增大而减弱, 其原因在于 PI 以及 IN 界面附近锗含量提高形成的电荷缺陷层对内电场的屏蔽作用 [11], 使得辅助迁移率更小、寿命更短的光生空穴运输的电池中部电场减弱.

表 1 本征层制备采用典型锗硅流量比的 a-SiGe:H 电池的电学参数

$GeH_4/Si_2H_6$	并联电阻 $R_b/\Omega \cdot cm^2$	平均电场 $V \cdot cm^{-1}$	EQE 损失/%
0.3	4624.36	$4.831 \times 10^4$	3.54
1.0	3677.83	$4.320 \times 10^4$	4.14
1.7	1832.99	$3.070 \times 10^4$	9.10

因此, 由于锗硅流量比的增大, 导致电池本征层的  $\mu\tau$  积逐渐下降, 同时电池中部电场强度也在逐渐减弱, 因此导致电池内部复合率增大, 这可以从表 1 中的并联电阻和 EQE 损失比变化趋势中看出.

为说明材料质量变差以及内部电场减弱对载流子运输机制的影响, 我们分别测试了典型样品 ( $r = 0.3, 1.0, 1.7$ ) EQE 正偏压谱, 电池外加正偏压为 0.5 V, 该偏压在样品的短路点 (SCP) 和最大功率点 (MPP) 之间选取. 通过对电池施加正偏压来降低内部电场, 从而使得限制载流子 (空穴) 的输运受

限,来判断内部载流子的输运情况.如图6所示,随着锗硅流量比的逐渐增大,电池的EQE正偏压谱在530—800 nm波段范围内逐渐下降,而该波段与靠近电池IN界面附近的光生空穴输运特性相关.因此,锗流量的逐渐增大导致的电池本征层 $\mu\tau$ 积下降,会使得IN界面附近产生的光生空穴通过本征层进而通过P层被收集的输运更加困难,而这会导致电池的填充因子变差.

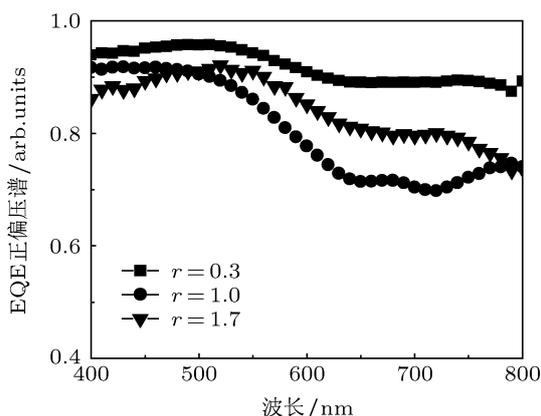


图6 典型样品 ( $r = 0.3, 1.0, 1.7$ ) 的EQE正偏压谱

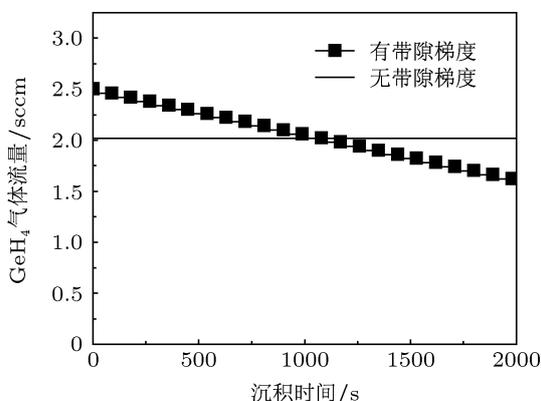


图7 锗烷流量随沉积时间的工艺变化曲线(实线为沉积过程中锗烷流量不变的工艺,实心方为沉积过程中锗烷流量逐渐变化的工艺)

针对上述存在的这一问题,为了在获得高短路电流密度的同时,保持电池高的填充因子和开路电压,我们进行了本征层锗流量梯度变化的设计研究.图7给出了a-SiGe:H本征层沉积过程中锗流量随

着沉积时间的变化.对于梯度模式,随沉积时间的增大,锗流量逐渐线性降低.XRF测试其本征层平均锗含量为37%,与没有采用梯度的本征层锗含量一致.因此,在靠近IN界面处锗含量小于37%,而在靠近PI界面处锗含量大于37%.

表2给出了有、无梯度制备的单结非晶硅锗电池的性能参数.其中样品A是没有带隙梯度的,样品B是有带隙梯度的.短路电流密度通过EQE积分获得.从表2中可以看到,本征层采用锗流量梯度分布在很大程度上提高了电池的填充因子,从49.8%提高到了65.25%.通过在OCP点测试外量子效率获得电池内部平均电场,其内部电场强度 $4.207 \times 10^4$  V/cm提升到了 $4.453 \times 10^4$  V/cm.这说明梯度设计使得电池内部电场分布得到了一定程度的优化,从而光生空穴的输运特性得到了提高.另外,大于530 nm波长的EQE的积分结果也表明,相比于无锗流量梯度分布的电池,其长波响应有一定程度的提升.实际上,电池的EQE测试结果(图8)也明显给出了梯度的引入不仅有助于电池填充因子的提高,电池的短路电流密度也有一定程度的改善.这主要是由于在靠近PI界面附近采用相对更低的带隙层,使得长波光在靠近PI界面处比IN界面的空穴更容易被收集.同时梯度设计也降低了长波光生载流子的损失,提升了长波光生载流子的收集效率.

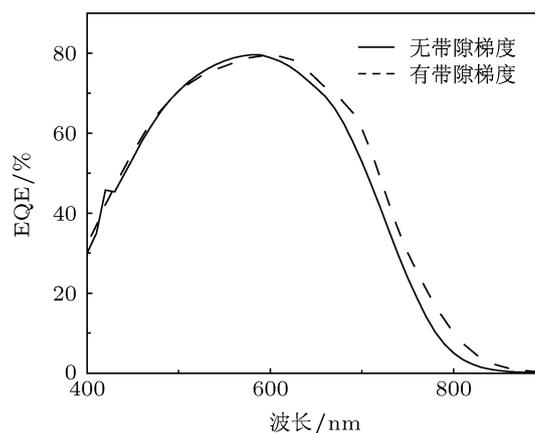


图8 本征层有、无带隙梯度制备的a-SiGe:H电池EQE曲线(400—900 nm)

表2 有无带隙梯度单结非晶硅锗电池的性能(样品A无梯度,样品B有梯度)

样品	带隙梯度	Ge含量/%	$V_{oc}/mV$	FF/%	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	$J_{sc}/>530nm$	收集效率/%	平均电场/ $V \cdot cm^{-1}$
A	无	37	724.00	49.80	15.00	10.83	5.31	$4.207 \times 10^4$
B	有	37	727.37	65.25	16.13	11.59	7.65	$4.453 \times 10^4$

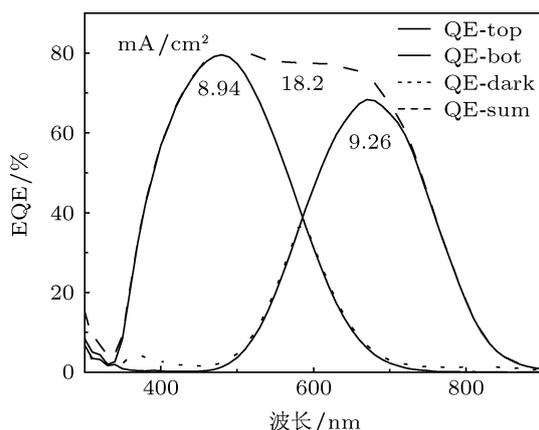


图9 非晶硅/非晶硅锗双结叠层电池 EQE 曲线 (300—900 nm)

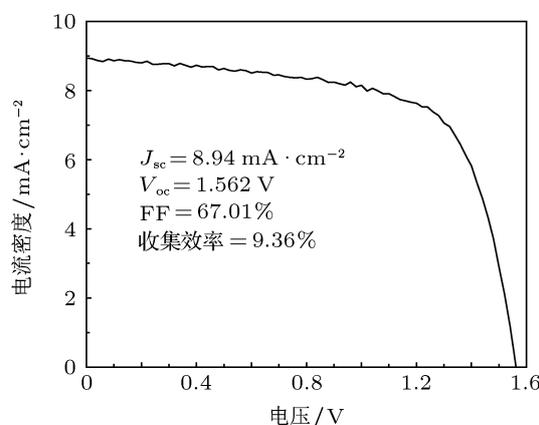


图10 非晶硅/非晶硅锗双结叠层电池 I-V 测试结果

基于上面对非晶硅锗电池光谱响应、开路电压和填充因子的有效控制, 将优化的长波响应以及  $V_{oc}$ , FF 的单结电池工艺用于制备 a-Si:H/a-SiGe:H 叠层电池. 图 9 为在溅射后腐蚀的 ZnO: Al 衬底上制备的非晶硅/非晶硅锗双结叠层电池 EQE 测试结果. 顶电池的电流为  $8.94 \text{ mA/cm}^2$ , 底电池的电流为  $9.26 \text{ mA/cm}^2$ , 暗态曲线测试显示基本不存在漏电. 电池的 I-V 测试结果如图 10, 其  $V_{oc}$  为  $1.562 \text{ V}$ , 填充因子达  $67.01\%$ , 效率为  $9.36\%$ , 背电极采用的是 Al 电极.

## 4 结论

本文针对高效率硅基薄膜太阳电池所需的中间非晶硅锗电池进行了研究. 通过控制  $\text{GeH}_4$  和  $\text{Si}_2\text{H}_6$  气体流量比, 实现了对电池长波光谱响应的调控. 为了进一步提高电池的效率, 在本征层中引入锗流量梯度, 实现了本征层非晶硅锗质量以及内部电场强度的控制, 基于此制备的非晶硅锗电池的性能得到了很大程度的提高, 特别是在填充因子上. 通过初步实验优化调整获得了效率达  $9.36\%$  的非晶硅/非晶硅锗双结叠层电池 (吸收层厚度约  $160 \text{ nm}$ ).

- [1] Mackenzie K D, Eggert J R, Leopold D J, Li Y M, Lin S, Paul W 1985 *Phys. Rev. B* **31** 2198
- [2] Yan B, Yue G, Sivec L, Yang J, Guha S, Jiang C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 113512
- [3] Zhang X D, Zheng X X, Wang G H, Xu S Z, Yue Q, Lin Q, Wei C C, Sun J, Zhang D K, Xiong S Z, Geng X H, Zhao Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8231 (in Chinese) [张晓丹, 郑新霞, 王光红, 许盛之, 岳强, 林泉, 魏长春, 孙建, 张德坤, 熊绍珍, 耿新华, 赵颖 2010 物理学报 **59** 8231]
- [4] Zheng X X, Zhang X D, Yang S S, Wang G H, Xu S Z, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 068801 (in Chinese) [郑新霞, 张晓丹, 杨素素, 王光红, 许盛之, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, 赵颖 2011 物理学报 **60** 068801]
- [5] Zhang X D, Zheng X X, Xu S Z, Lin Q, Wei C C, Sun J, Geng X H, Zhao Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 108801
- [6] Han X Y, Hou G F, Zhang X D, Wei C C, Li G J, Zhang D K, Chen X L, Sun J, Zhang J J, Zhao Y, Geng X H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3563
- [7] Crandall R S 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 7176
- [8] Matsuda A, Koyama M, Ikuchi N, Imanishi Y, Tanaka K 1986 *J. Appl. Phys.* **25** 54
- [9] Mahan A H, Menna P, Tsu R 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 1167
- [10] Banerjee A, Xu X, Yang J, Guha S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2975
- [11] Zimmer J, Stiebig H, Wagner H 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 611

# Modification to the performance of hydrogenated amorphous silicon germanium thin film solar cell\*

Liu Bo-Fei Bai Li-Sha Wei Chang-Chun Sun Jian Hou Guo-Fu  
Zhao Ying Zhang Xiao-Dan<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Key Laboratory of Opto-Electronic Information Science and Technology Ministry of Education, Institute of Photo Electronics Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 13 June 2013; revised manuscript received 26 July 2013)

## Abstract

In this paper, we study hydrogenated amorphous silicon germanium thin film solar cells prepared by the radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. In the light of the inherent characteristics of hydrogenated amorphous silicon germanium material, the modulation of the germanium/silicon ratio in silicon germanium alloys can separately control open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) and short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of a-SiGe:H thin film solar cells. By the structural design of band gap profiling in the amorphous silicon germanium intrinsic layer, hydrogenated amorphous silicon germanium thin film solar cells, which can be used efficiently as the component cell of multi-junction solar cells, are obtained.

**Keywords:** hydrogenated amorphous silicon germanium solar cell, short circuit current density, open circuit voltage, band gap profiling

**PACS:** 88.40.hj, 88.40.jp, 68.55.-a, 61.43.Dq

**DOI:** 10.7498/aps.62.208801

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA050302), the Science and Technology Support Program of Tianjin, China (Grant No. 12ZCZDGX03600), the Major Science and Technology Support Project of Tianjin, China (Grant No. 11TXSYGX22100), and the Specialized Research Fund for the Doctor Program of Higher Education of China (Grant No. 20120031110039).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn