

微晶硅锗薄膜作为近红外光吸收层在硅基薄膜太阳能电池中的应用

曹宇 薛磊 周静 王义军 倪攀 张建军

Developments of $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films as near-infrared absorber for thin film silicon solar cells

Cao Yu Xue Lei Zhou Jing Wang Yi-Jun Ni Jian Zhang Jian-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 146801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.146801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.146801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al 纳米颗粒增强微晶硅薄膜太阳能电池光吸收的模拟研究

Numerical simulation of light absorption enhancement in microcrystalline silicon solar cells with Al nanoparticle arrays

物理学报.2015, 64(24): 248801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248801>

电子辐照下 GaAs/Ge 太阳能电池载流子输运机理研究

Carrier transport mechanism of GaAs/Ge solar cells under electrons irradiation

物理学报.2015, 64(10): 108802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108802>

聚合物和小分子叠层结构有机太阳能电池研究

A Study of tandem structure organic solar cells composed of polymer and small molecular sub-cells

物理学报.2014, 63(21): 218801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.218801>

电极间距对 $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜结构特性的影响

Influences of electrode separation on structural properties of $\mu\text{C-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films

物理学报.2014, 63(7): 076801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076801>

水对无定形 SiO_2 拉伸特性影响的反应分子动力学模拟

Influence of water on the tensile properties of amorphous silica: a reactive molecular dynamics simulation

物理学报.2013, 62(24): 246801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.246801>

微晶硅锗薄膜作为近红外光吸收层在硅基薄膜太阳能电池中的应用*

曹宇¹⁾²⁾ 薛磊¹⁾ 周静³⁾ 王义军¹⁾ 倪攀²⁾ 张建军^{2)†}

1)(东北电力大学电气工程学院, 吉林 132012)

2)(南开大学电子信息与光学工程学院, 天津 300071)

3)(东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012)

(2016年3月9日收到; 2016年5月16日收到修改稿)

采用射频等离子体增强化学气相沉积技术, 制备了具有一定晶化率不同 Ge 含量的氢化微晶硅锗 ($\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$) 薄膜. 通过 X 射线荧光光谱、拉曼光谱、X 射线衍射谱、傅里叶红外谱、吸收系数谱和电导率的测试, 表征了 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 的材料微结构随 Ge 含量的演变. 研究表明: 提高 Ge 含量可以增强 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的吸收系数. 将其应用到硅基薄膜太阳能电池的本征层中可以有效提高电池的短路电流密度 (J_{sc}). 特别是在电池厚度较薄或陷光不充分的情况下, 长波响应的提高会更为显著. 应用 ZnO 衬底后, 在 Ge 含量分别为 9% 和 27% 时, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池的转换效率均超过了 7%. 最后, 将 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池应用在双结叠层太阳能电池的底电池中, 发现 $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 底电池在厚度为 800 nm 时即可得到比 1700 nm 厚微晶硅 ($\mu\text{c-Si:H}$) 底电池更高的长波响应. 以上结果体现了 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池作为高效近红外光吸收层, 在硅基薄膜太阳能电池中应用的前景.

关键词: 氢化微晶硅锗, 近红外响应, 硅基薄膜太阳能电池, 等离子体增强化学气相沉积

PACS: 68.35.bj, 79.60.Dp, 88.40.hj, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.65.146801

1 引言

硅基薄膜太阳能电池具有成本低、弱光响应好和衬底选择多样性等优点, 但要提升其在光伏产业中的竞争力, 则需要进一步提高效率、降低成本^[1,2]. 近年来, 通过发展不同带隙子电池串联组合成的叠层太阳能电池结构, 使其转换效率和稳定性都有了进一步的提高^[3-5]. 2015年, 日本产业技术综合研究所的 Sai 等^[6] 采用非晶硅 (a-Si:H)/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ 的三结叠层太阳能电池结构, 取得了 13.3% 的稳定效率, 是目前世界最高的硅基薄膜太阳能电池的稳定电池效率, 并且其衰退率仅为 4.42%, 这主要得益于中间电池和底电池均采用了稳定性高的

$\mu\text{c-Si:H}$ 子电池. 然而, 虽然应用了新型的蜂窝状陷光结构衬底, $\mu\text{c-Si:H}$ 中间电池和底电池共需要 3.7 μm 的厚度才能充分吸收太阳光子的能量, 远高于其 a-Si:H 顶电池的厚度 (0.25 μm). 而过厚的 $\mu\text{c-Si:H}$ 本征层不仅会减弱内建电场, 而且还需要较长的制备时间, 这将对硅基薄膜叠层太阳能电池的进一步产业化产生阻碍, 因此, 研发具有更高吸收系数 (特别是近红外光) 的微晶材料成为了新的研究焦点.

通过在 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中掺入一定量的 Ge 形成 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜, 具有比 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜更窄的光学带隙和更高的吸收系数, 使其可以作为更高效的叠层太阳能电池底电池吸收层材料^[7-19]. $\mu\text{c-Si:H}$

* 国家自然科学基金 (批准号: 61377031, 51442002, 61404073) 和吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目 (批准号: 2015253) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jjzhang@nankai.edu.cn

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜在 1996 年由 Ganguly 等 [7] 首次提出, 先后采用等离子体增强化学气相沉积技术 [8]、离子辅助反应热化学气相沉积 [9] 和远程电子回旋共振等离子体沉积等 [10] 方法成功制备. 随后应用到单结太阳能电池中, 采用功率梯度法 [11]、 $\mu\text{c-Si:H}$ 种子层法 [12] 和渐变带隙法 [13] 对电池性能进行了优化, 并发现 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池具有与 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳能电池一样的高稳定性 [14]. 近年来, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池成功应用到叠层电池的底电池中, 并以 $\text{a-Si:H/a-Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{:H}/\mu\text{c-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{:H}$ 三结叠层太阳能电池结构得到了 12.2% 的初始效率 [15]. 然而, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜微结构由于 Ge 的掺入而变得十分复杂. 一般来说, Ge 含量的提高会导致 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜晶化率的降低, 使得不同 Ge 含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜变得难以比较. 针对这一问题, 本文通过调节硅锗浓度 ((S+G)C) 的方法, 使不同 Ge 含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的晶化率保持一致, 研究了 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的结构特性和光电特性随 Ge 含量的变化. 然后将 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 材料应用到单结太阳能电池的本征层中, 考察了在不同透明导电膜 (TCO) 生长的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池的性能. 最后将 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 电池应用到双结叠层太阳能电池中, 并与 $\mu\text{c-Si:H}$ 底电池的性能进行对比, 以评估 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 电池对近红外光的吸收能力.

2 实验

$\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜与太阳能电池均在七室连续射频等离子体增强化学气相沉积 (RF-PECVD) 系统中制备. 采用硅烷 (SiH_4) 与锗烷 (GeH_4) 作为反应气体, 采用氢气 (H_2) 作为稀释气体. 沉积过程中辉光功率、反应气压和电极间距控制在 60 W, 400 Pa 和 7 mm. 锗浓度 $\text{GC} = [\text{GeH}_4]/([\text{SiH}_4]+[\text{GeH}_4])$ 在 0% 到 16% 之间变化以调节薄膜的 Ge 含量. 硅锗浓度 $(\text{S+G})\text{C} = ([\text{SiH}_4]+[\text{GeH}_4])/([\text{SiH}_4]+[\text{GeH}_4]+[\text{H}_2])$ 在 1% 到 2.5% 之间变化以调节薄膜的晶化率. $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜根据不同测试的需要分别沉积在不锈钢衬底、单晶 Si 片衬底和 Corning Eagle 2000 玻璃衬底上. $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的 Ge 含量由型号为 Magix PW2403 的 X 射线荧光光谱仪测量. $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的拉曼光谱采用

型号为 LabRam HR800 的拉曼光谱仪测试. $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱采用型号为 Rigaku D/MAX 2500 的 X 射线衍射仪进行测试. 采用型号为 Cary-5000 的紫外-可见光-近红外 (UV-Vis-NIR) 分光光度计测量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的透过谱和反射谱, 并以此拟合出薄膜的吸收系数谱. 采用型号为 Magna2560 E.S.P 的傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测试得到 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的 FTIR 谱, 并以获得薄膜的 H 含量和微结构因子 [20]. $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的光、暗电导率测量采用共面 Al 电极法, 使用 KEITHLEY 617 万用表测试光、暗电流, 其中光电导率在 25 °C, AM1.5, 100 mW/cm² 条件下测量.

$\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 单结太阳能电池结构为: Glass/TCO/p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ /n-a-Si:H/ZnO/Ag, 其中前电极为 SnO_2 透明导电薄膜 (Asahi U-type) 和经湿法腐蚀的 ZnO 透明导电薄膜. a-Si:H/ $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 双结叠层太阳能电池的结构为: Glass/ SnO_2 /p-a-SiC:H/i-a-Si:H/n- $\mu\text{c-Si:H}$ /p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ /n-a-Si:H/ZnO/Ag. 电池的面积为 0.253 cm². 太阳能电池的 J - V 特性在 25 °C, AM1.5, 100 mW/cm² 条件下测量. 通过对电池量子效率的测试以获得 350—1100 nm 的光谱响应, 取量子效率的积分电流作为 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 单结太阳能电池的 J_{sc} . 双结叠层太阳能电池各子电池的量子效率在偏光条件下测量, 取顶电池积分电流与底电池积分电流 ($J_{\text{sc,top}}$, $J_{\text{sc,bottom}}$) 中的较小者作为双结叠层太阳能电池的 J_{sc} .

3 结果与讨论

3.1 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜材料

表 1 为不同制备参数 ((S+G)C 和 GC) 所对应的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的 Ge 含量. 将 GC 由 0% 提高到 16%, 使 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的 Ge 含量由 0% 增长到 53%. 这是由于反应气源中的 GeH_4 比 SiH_4 更容易分解, 一般来说, 薄膜中的 Ge 含量大约为 GeH_4 占反应气源比例的 3—6 倍. 在 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜生长过程中, 由于 Ge 前驱物相比于 Si 前驱物具有更大的黏滞系数, 并且 Ge 前驱物在薄膜表面的迁移长度较短, 使得 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的结构随着 GC 的提高而趋于非晶 [18,21]. 为防止因提高 Ge 含量所造成的薄膜晶

化率降低,我们在GC从0%增加到16%的同时相应地将(S+G)C从2.5%降低到1%,从而增强等离子体中H对薄膜表面非晶无序组织的刻蚀能力,提高薄膜微结构的有序性.从图1这个系列所对应的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的拉曼光谱中可以看出,(S+G)C的降低有效地抑制了薄膜的非晶化趋势,使 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜随Ge含量的提高始终保持一定晶化率.另一方面,薄膜Si—Si键的振动峰随Ge含量的增加逐渐向低波数移动,这是由于Si—Si键周围出现Ge的概率增加所导致的.当 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜中的Ge含量到达53%时,拉曼光谱中出现400和280 cm^{-1} 两个峰,这分别对应 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的Si—Ge键和Ge—Ge键的振动峰[22].

表1 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的制备参数((S+G)C和GC)和相应的Ge含量

Table 1. Preparation parameters ((S+G)C and GC) and Ge contents of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films.

样品	GC/%	(S+G)C/%	Ge含量/%
1	0	2.5	0
2	1.5	2.2	9
3	6.0	1.5	27
4	16.0	1.0	53

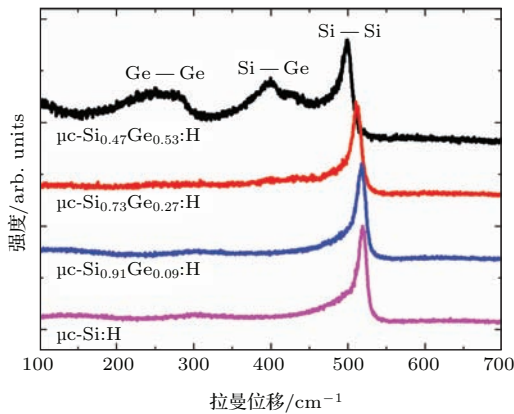


图1 (网刊彩色) 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的拉曼光谱

Fig. 1. (color online) Raman spectra of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films with various Ge contents.

图2为不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的吸收系数谱.随着Ge含量的提高, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的吸收系数在整个波段都有所上升,但其吸收系数随着Ge含量的增加并不是呈线性增长的.当Ge含量小于30%时,薄膜的吸收系数增长相对缓慢,

而当薄膜的Ge含量为53%时, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的吸收系数有了很大的提高,同时我们从图1的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜所对应的拉曼光谱中可以发现,这对应Si—Ge键和Ge—Ge键拉曼峰的显现.

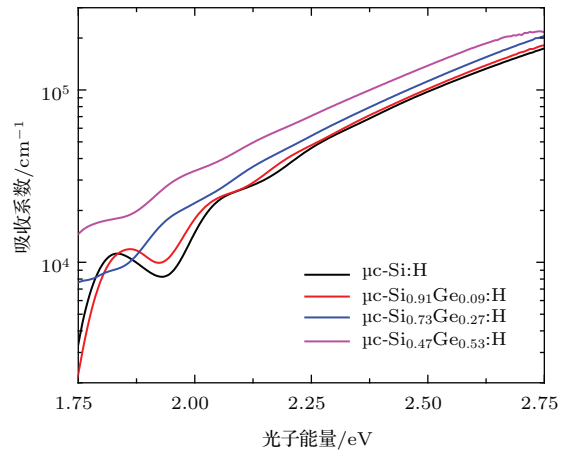


图2 (网刊彩色) 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的吸收系数谱

Fig. 2. (color online) Absorption coefficient spectra of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films with various Ge contents.

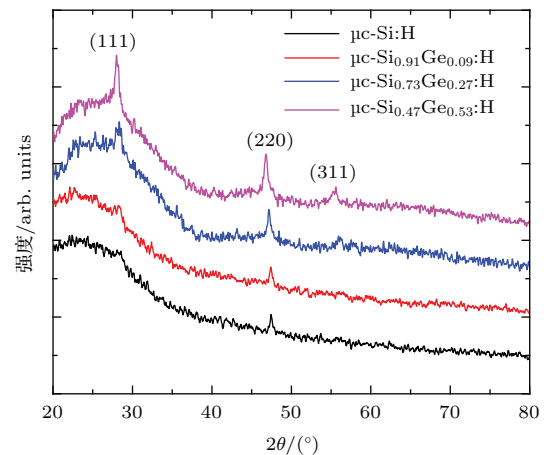


图3 (网刊彩色) 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的XRD谱

Fig. 3. (color online) XRD patterns of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films with various Ge contents.

图3为不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的XRD谱,其中 28.4° , 47.2° 和 56.1° 附近出现的三个特征峰分别代表 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜(111), (220)和(311)三个晶向的衍射峰.其中(311)衍射峰的强度较弱,仅在薄膜Ge含量高于27%后才能被观察到.鉴于衍射峰的相对强度可以表征薄膜择优取向特征,我们计算了 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜(220)衍射峰与(111)衍射峰的强度比($I_{(220)}/I_{(111)}$)随Ge含量的变化[23],结果如图4所示,并引入无择优取向标准Si样品的 $I_{(220)}/I_{(111)}$ (图4红色虚线)作为

参考值. 如图4所示, 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 均高于无择优取向标准Si, 说明 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜为(220)择优取向. 而随着薄膜Ge含量由0%提高到53%, $I_{(220)}/I_{(111)}$ 由1.44逐渐下降至0.96. 图5为 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜(111)晶向和(220)晶向的晶粒尺寸随Ge含量的变化. 发现 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 的下降是由(111)晶向晶粒尺寸的提高和(220)晶向晶粒尺寸的降低所导致的. 随着Ge含量由0%提高到53%, 薄膜(111)晶向的晶粒尺寸由12.26 nm增加到了17.91 nm, 而(220)晶向的晶粒尺寸由23.04 nm降低到了19.02 nm. Kim等^[24]通过仅改变GC, 也观察到了 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 随Ge含量升高而降低的趋势, 并把原因归结为薄膜晶化率的降低所导致的. 而我们在维持 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜晶化率的基础上也发现了相同的规律, 说明Ge的掺入确实对薄膜晶粒的生长产生了影响. 相比于(111)晶向, (220)晶向的形成需要更高的能量, 而在 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜生长过程中, Ge前驱物在生长表面的迁移能力较弱, 使其更倾向于沿(111)晶向生长^[25]. $I_{(220)}/I_{(111)}$ 的降低意味着薄膜(220)晶向择优生长程度的减弱, 这说明虽然 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的晶化率可以通过(S+G)C进行调节, 但Ge的掺入会使薄膜结构的有序度在一定程度上降低^[26,27].

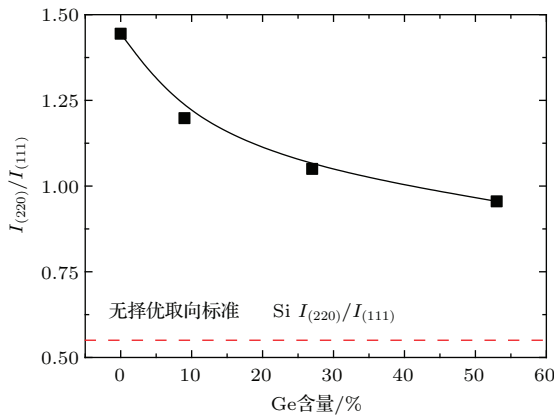


图4 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 随Ge含量的变化, 红色虚线表示无择优取向标准Si的 $I_{(220)}/I_{(111)}$
Fig. 4. $I_{(220)}/I_{(111)}$ of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films as a function of Ge content. The red dotted line refers to $I_{(220)}/I_{(111)}$ of randomly oriented Si powder.

图6为不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的FTIR谱. 图7为通过FTIR谱计算得出的不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的H含量和微结构因子.

如图7所示, 薄膜的H含量随着Ge含量的升高而降低, 这是由于Si—H键的键能高于Ge—H键, 当H与Si成键后不易断裂, 使得H钝化Si周围悬挂键的能力要高于Ge, 造成薄膜中Ge周围的悬挂键密度大于Si, 最终导致薄膜的缺陷态密度随着Ge含量的提高而上升. 另一方面, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的微结构因子是通过FTIR谱中1800—2250 cm^{-1} 之间的吸收带拟合出的Ge—H, Si—H和Si—H₂键合的比例来表征材料致密程度的重要参数之一, 是和H在薄膜中的形式紧密相连的. 随着Ge含量由0%增加到53%, 1800—2250 cm^{-1} 之间的吸收带的积分面积随薄膜H含量的变化表现出了降低的趋势, 而其中Si—H键含量的下降速度快于Si—H₂键含量, 使 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜微结构因子由0.251上升到了0.505.

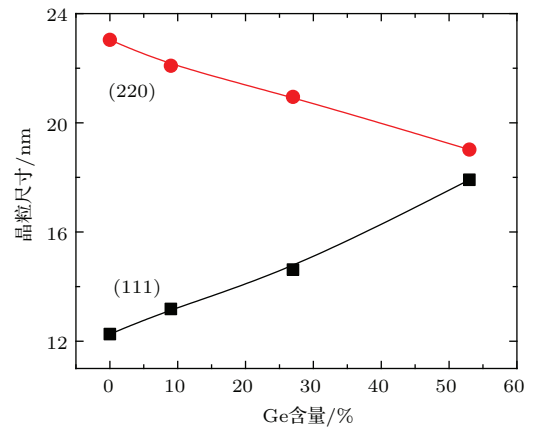


图5 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜(111)晶面和(220)晶面的晶粒尺寸
Fig. 5. (111) grain size and (220) grain size of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films as a function of Ge content.

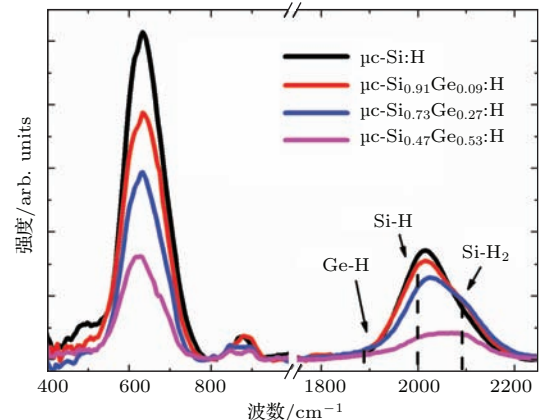


图6 (网刊彩色) 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的FTIR谱
Fig. 6. (color online) FTIR spectra of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films with various Ge contents.

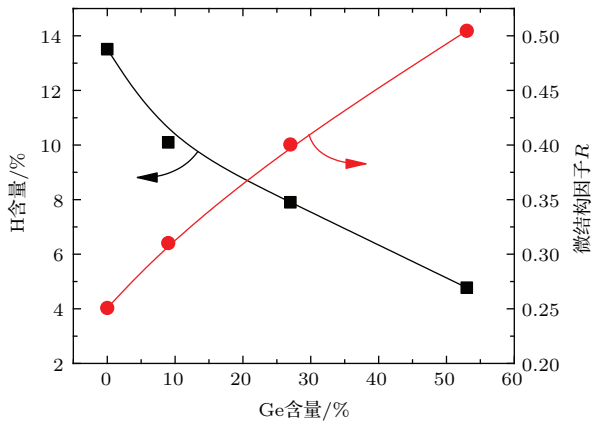


图7 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的H含量和微结构因子
 Fig. 7. H content and microstructure factor of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films as a function of Ge content.

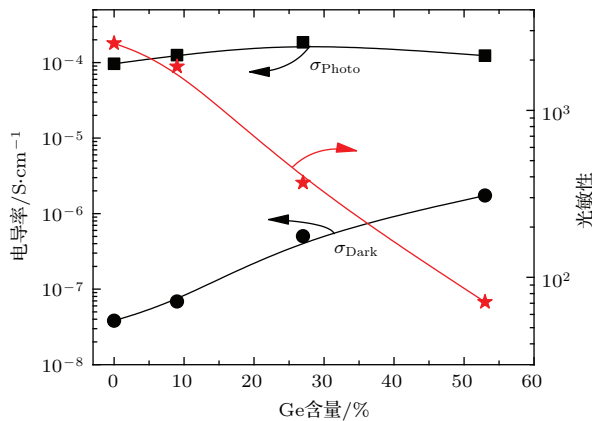


图8 (网刊彩色) 不同Ge含量 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的光、暗电导率(黑线)和光敏性(红线)
 Fig. 8. (color online) Photo- and dark-conductivities (black lines) and photosensitivity (red line) of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films as a function of Ge content.

图8为 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的光、暗电导率和光敏性随Ge含量的变化. 随着Ge含量由0%提高到53%, 薄膜的光电导率维持在 9.63×10^{-5} — 1.85×10^{-4} S/cm之间, 而薄膜的暗电导率则由 $3.82 \times$

10^{-8} S/cm逐渐增加到了 1.73×10^{-6} S/cm. 由于暗电导率的提高, 使得薄膜的光敏性随Ge含量的增加而逐渐降低. 暗电导率的提高是由于薄膜结构有序度降低和缺陷态增加所导致的, 这些问题可以与XRD谱和FTIR谱的变化相对应, 因此如何引入更多的H来钝化 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的缺陷和提高薄膜的结构有序性和致密性是改善 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜光电性能的关键.

3.2 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池

将所制备的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜应用到单结太阳电池中. 图9为不同TCO衬底 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池 ($x = 0.09, 0.27$) 的 J - V 曲线. 表2总结了这一系列 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池的具体性能参数 (开路电压 (V_{oc}), J_{sc} , 填充因子 (FF) 和转换效率 (η)). 当采用 SnO_2 衬底时, $\mu\text{c-Si}_{0.91}\text{Ge}_{0.09}\text{:H}$ 太阳电池和 $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 太阳电池的转换效率分别为5.05%和4.87%, 而采用 ZnO 衬底的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池则分别获得了7.15% (9%Ge含量) 和7.01% (27%Ge含量) 的转换效率. 从表2中可以发现, 采用 ZnO 衬底的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池的各项电池参数均优于采用 SnO_2 衬底. 一方面是由于 ZnO 透明导电薄膜可以经湿法腐蚀出的具有弹坑状的优异陷光结构, 能够增加入射光光程, 更有效地俘获长波光光子. 另一方面是由于制备 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层时需要采取高H稀释, SnO_2 在富H等离子体中会发生反应, 导致薄膜特性劣化, 相比之下, ZnO 的结构则更为稳定耐轰击^[28]. 值得注意的是, 当 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池作为叠层电池的底电池时, 就不会受这种效应的影响, 这是因为此时 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池沉积在前一结子电池上, 而不是直接沉积在TCO上.

表2 不同TCO衬底 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳电池 ($x = 0.09, 0.27$) 的性能
 Table 2. Detailed performance of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ solar cells ($x = 0.09, 0.27$) with different TCOs.

编号	TCO	Ge含量/%	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF/%	$\eta/\%$
A	SnO_2	9	0.442	19.3	59.2	5.05
B	SnO_2	27	0.396	22.3	55.1	4.87
C	ZnO	9	0.494	22.6	64.0	7.15
D	ZnO	27	0.482	23.3	62.4	7.01

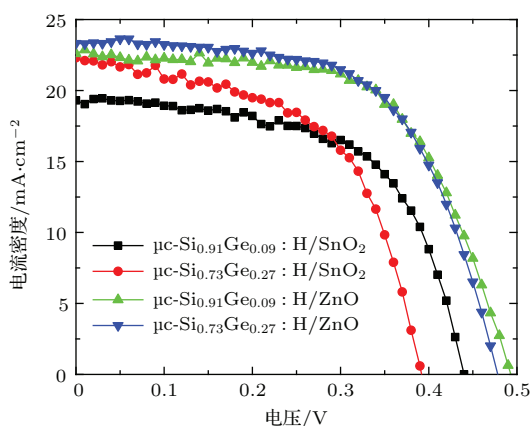


图9 (网刊彩色) 不同TCO衬底 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池 ($x = 0.09, 0.27$) 的 J - V 曲线

Fig. 9. (color online) J - V curves of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ solar cells ($x = 0.09, 0.27$) with different Ge contents and TCOs.

随着Ge含量由9%提高到27%，不同衬底 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池的 J_{sc} 均有一定的升高，这主要是由于 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 本征层吸收系数的提高所导致的。当衬底为 SnO_2 时， J_{sc} 由 19.3 mA/cm^2 提高到了 22.3 mA/cm^2 ，提高了15.54%。当衬底为 ZnO 时， J_{sc} 由 22.6 mA/cm^2 提高到了 23.3 mA/cm^2 ，提高了3%。通过 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池的量子效率谱(图10)可以更加深入地分析 J_{sc} 的变化。如图所示，在350—550 nm的短波波段，使用 SnO_2 衬底的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池的光谱响应稍高，这是由于 SnO_2 的带隙比 ZnO 的带隙宽所导致的。而对于550—1100 nm的长波波段响应，随着本征层Ge含量的增加，衬底为 SnO_2 的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池响应的提高十分显著。因此，提高本征层的Ge含量可以增强 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池的长波响应。特别是当电池陷光能力较弱或者是电池厚度较薄时， $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 吸收近红外光的作用将更加明显。

将 $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 太阳能电池与 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳能电池同时应用到双结叠层太阳能电池中， a-Si:H 顶电池的厚度固定在300 nm，通过调节 $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 底电池和 $\mu\text{c-Si:H}$ 底电池的厚度达到叠层太阳能电池的电流匹配。具体性能参数如表3所示。采用 $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 底电池的叠层太阳能电池的转换效率为10.28%，稍高于采用 $\mu\text{c-Si:H}$

底电池的叠层太阳能电池。这主要是由于 $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 叠层电池子电池电流差较大，引起FF的提高所导致的。电流差的增大得益于 $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 底电池具有较高的近红外光吸收效率，这一结论可以通过两种叠层电池量子效率的对比结果(图11)得到证明。以上研究表明，通过应用 $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 底电池，可以在保证 $J_{\text{sc, bottom}}$ 和转换效率的同时，厚度由1700 nm显著降低到800 nm，显示出了 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 作为叠层太阳能电池中高效的近红外光吸收层的优势，具有较大的发展潜力。

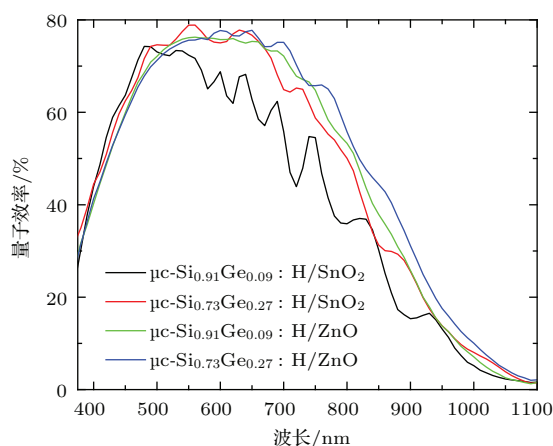


图10 (网刊彩色) 不同TCO衬底 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的量子效率随Ge含量的变化

Fig. 10. (color online) Quantum efficiency spectra of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ solar cells with different Ge contents and TCOs.

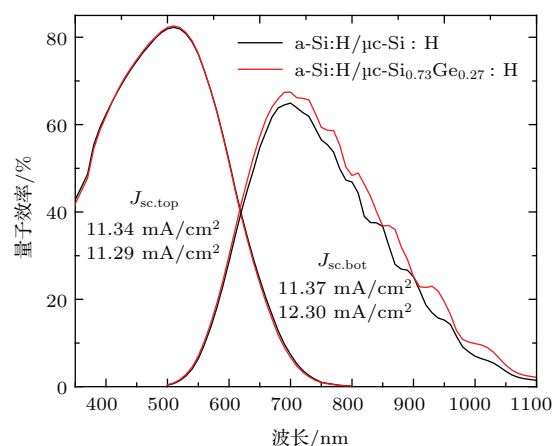


图11 (网刊彩色) $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ 叠层电池与 $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 叠层电池的量子效率

Fig. 11. (color online) Quantum efficiency spectra of $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ tandem solar cell and $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ tandem solar cell.

表3 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 叠层太阳能电池与a-Si:H/ $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 叠层太阳能电池的性能参数
Table 3. Detailed performance of tandem solar cells with different bottom sub-cells.

编号	底电池类型	底电池厚度/nm	V_{oc}/V	FF/%	$J_{sc.top}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{sc.bottom}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\eta/\%$
E	$\mu\text{c-Si:H}$	1700	1.36	66.4	11.34	11.37	10.24
F	$\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$	800	1.34	68.0	11.29	12.30	10.28

4 结 论

本文通过同时调制GC与(S+G)C, 制备了相似晶化率不同Ge含量的 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜, 对于 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的材料特性及其在硅基薄膜太阳能电池中的应用做了系统的研究. 结果表明, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的吸收系数、(111)晶向的晶粒尺寸、微结构因子和暗电导率随Ge含量的增加而增加. 而 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 薄膜的H含量、(220)晶向的晶粒尺寸和光敏性随Ge含量的增加而降低. $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池的近红外光响应随着Ge含量的提高而明显加强. 将 $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 太阳能电池应用到双结叠层电池的底电池中, 可以在厚度较薄的情况下得到足够的 $J_{sc.bottom}$. 最后在总厚度为1100 nm的情况下, 获得了转换效率为10.28%的a-Si:H/ $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ 双结叠层太阳能电池.

参考文献

- [1] Shah A, Torres P, Tscharnner R, Wyrsh N, Keppner H 1999 *Science* **285** 692
- [2] Kang D W, Chowdhury A, Sichenugrist P, Abe Y, Konishi H, Tsuda Y, Shinagawa T, Tokioka H, Fuchigami H, Konagai M 2015 *Curr. Appl. Phys.* **15** 1022
- [3] Schüttauf J W, Niesen B, Löfgren L, Bonnet-Eymard M, Stuckelberger M, Hänni S, Boccard M, Bugnon G, Despeisse M, Haug F J, Meillaud F, Ballif C 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **133** 163
- [4] Kim S, Chung J W, Lee H, Park J, Heo Y, Lee H M 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119** 26
- [5] Yan B, Yue G, Sivec L, Yang J, Guha S, Jiang C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 113512
- [6] Sai H, Matsui T, Koida T, Matsubara K, Kondo M, Sugiyama S, Katayama H, Takeuchi Y, Yoshida I 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 213902
- [7] Ganguly G, Ikeda T, Nishimiya T, Saitoh K, Kondo M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4224
- [8] Ni J, Liu Q, Zhang J J, Ma J, Wang H, Zhang X D, Zhao Y 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **126** 6
- [9] Zhang L P, Zhang J J, Zhang X, Shang Z R, Hu Z X, Zhang Y P, Geng X H, Zhao Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7338 (in Chinese) [张丽平, 张建军, 张鑫, 尚泽仁, 胡增鑫, 张亚萍, 耿新华, 赵颖 2008 物理学报 **57** 7338]
- [10] Boshta M, Alavi B, Braunstein R, Bärner K, Dalal V L 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87** 387
- [11] Cao Y, Zhang J J, Li T W, Huang Z H, Ma J, Ni J, Geng X H, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036102 (in Chinese) [曹宇, 张建军, 李天微, 黄振华, 马峻, 倪攀, 耿新华, 赵颖 2013 物理学报 **62** 036102]
- [12] Cao Y, Zhang J J, Li T W, Huang Z H, Ma J, Yang X, Ni J, Geng X H, Zhao Y 2013 *J. Semicond.* **34** 034008
- [13] Cao Y, Zhou J, Wang Y J, Ni J, Zhang J J 2015 *J. Alloys Compd.* **632** 456
- [14] Matsui T, Chang C W, Takada T, Isomura M, Fujiwara H, Kondo M 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 031501
- [15] Cao Y, Zhang J J, Li C, Li T W, Huang Z H, Ni J, Hu Z Y, Geng X H, Zhao Y 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **114** 161
- [16] Zhang J J, Shimizu K, Zhao Y, Geng X H, Hanna J 2006 *Phys. Status Solidi A* **203** 760
- [17] Kim S, Park C, Lee J C, Chob J S, Kim Y 2013 *Curr. Appl. Phys.* **13** 457
- [18] Tang Z, Wang W, Wang D, Liu D, Liu Q, He D 2010 *J. Alloys Compd.* **504** 403
- [19] Krause M, Stiebig H, Carius R, Zastrow U, Bay H, Wagner H 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299–302** 158
- [20] Cao Y, Zhang J J, Yan G G, Ni J, Li T W, Huang Z H, Zhao Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 076801 (in Chinese) [曹宇, 张建军, 严干贵, 倪攀, 李天微, 黄振华, 赵颖 2014 物理学报 **63** 076801]
- [21] Podraza N J, Wronski C R, Collins R W 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 1263
- [22] Isomura M, Nakahata K, Shima M, Taira S, Wakisaka K, Tanaka M, Kiyama S 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **74** 519
- [23] Vallat-Sauvain E, Kroll U, Meier J, Shah A, Pohl J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3137
- [24] Kim S, Park C, Lee J C, Cho J S, Kim Y 2013 *Thin Solid Films* **534** 214
- [25] Moutinho H R, Jiang C S, Perkins J, Xu Y, Nelson B P, Jones K M, Romero M J, Al-Jassim M M 2003 *Thin Solid Films* **430** 135
- [26] Kamiya T, Nakahata K, Tan Y T, Durrani Z A K, Shimizu I 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6265
- [27] Guo L, Lin R 2000 *Thin Solid Films* **376** 249
- [28] Das R, Jana T, Ray S 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **86** 207

Developments of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films as near-infrared absorber for thin film silicon solar cells*

Cao Yu¹⁾²⁾ Xue Lei¹⁾ Zhou Jing³⁾ Wang Yi-Jun¹⁾ Ni Jian²⁾ Zhang Jian-Jun^{2)†}

1) (College of Electrical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China)

2) (College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

3) (College of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China)

(Received 9 March 2016; revised manuscript received 16 May 2016)

Abstract

Hydrogenated microcrystalline silicon germanium ($\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$) thin films have been developed as alternative bottom sub-cell absorbers for multi-junction thin film silicon solar cells due to their narrower band-gaps and higher absorption coefficients than conventional hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) thin films. However, since the structure complexity was increased a lot by Ge incorporation, the influences of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ film properties on Ge composition have not been understood yet. In this work, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films with various Ge content and similar crystalline volume fraction are fabricated by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD). The evolutions of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ material properties by Ge incorporation are characterized by X-ray fluorescence spectrometry, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, absorption coefficient spectrum, and conductivity measurement. The results show that the properties of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films are strongly determined by Ge content. With the increase of Ge content, the absorption coefficient, (111) grain size, microstructure factor, and dark conductivity of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films increase, while the H content, (220) grain size, and photosensitivity of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin film decrease. Then, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ is used as the intrinsic layer in the single junction solar cells. The performances of $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ solar cells with different Ge content and two types of transparent conductive oxide (SnO_2 and ZnO) substrates are systematically studied. The results indicate that although $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ thin films become more defective and less compact with Ge incorporation, $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ solar cells exhibit a significant improvement in near-infrared response, especially under the circumstances of thin cell thickness and inefficient light trapping structure. Meanwhile, by using ZnO substrates, initial efficiencies of 7.15% ($J_{\text{sc}} = 22.6 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.494 \text{ V}$, $\text{FF} = 64.0\%$) and 7.01% ($J_{\text{sc}} = 23.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.482 \text{ V}$, $\text{FF} = 62.4\%$) are achieved by $\mu\text{c-Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{:H}$ solar cell and $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ solar cell, respectively. Furthermore, the $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ solar cell is used as the bottom sub-cell of the double-junction solar cell, and a $J_{\text{sc, bottom}}$ of 12.30 mA/cm^2 can be obtained with the bottom sub-cell thickness as thin as 800 nm, which is even higher than that of $\mu\text{c-Si:H}$ bottom sub-cell with 1700 nm thickness. Finally, an initial efficiency of 10.28% is achieved in an a-Si:H/ $\mu\text{c-Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}\text{:H}$ double junction cell structure. It is demonstrated that by using the $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ solar cell as the bottom sub-cell in multi-junction thin film silicon solar cells, a higher tandem cell performance can be achieved with a thin thickness, which has a great potential for cost-effective photovoltaics.

Keywords: hydrogenated microcrystalline silicon germanium, near-infrared response, thin film silicon solar cell, plasma-enhanced chemical vapor deposition

PACS: 68.35.bj, 79.60.Dp, 88.40.hj, 81.15.Gh

DOI: 10.7498/aps.65.146801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61377031, 51442002, 61404073) and the 'Twelfth Five-Year' Scientific and the Technological Research Project of the Education Department of Jilin Province, China (Grant No. 2015253).

† Corresponding author. E-mail: jjzhang@nankai.edu.cn