物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

过渡区p型氢化硅氧薄膜结构和光电特性的研究

李同锴　徐征　赵谡玲　徐叙瑢　薛俊明

Structural and optoelectronic properties of p-type SiO:H films deposited in transition zone

Li Tong-Kai　Xu Zheng　Zhao Su-Ling　Xu Xu-Rong　Xue Jun-Ming

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 196801 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.196801
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196801
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I19

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

基于逾渗理论的非晶合金屈服行为研究
Yield behavior of amorphous alloy based on percolation theory
物理学报.2017, 66(18): 186101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.186101

金属玻璃流变的扩展弹性模型
Extended elastic model for flow of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176102

非晶态合金与氢相互作用的研究进展
Research progress of interactions between amorphous alloys and hydrogen
物理学报.2017, 66(17): 176105　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176105

小角X射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀
Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering
物理学报.2017, 66(17): 176109　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176109

不均匀性：非晶合金的灵魂
Heterogeneity: the soul of metallic glasses
物理学报.2017, 66(17): 176112　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176113

过渡区p型氢化硅氧薄膜结构和光电特性的研究*

李同锴[1)2)] 徐征[1)†] 赵谡玲[1)] 徐叙瑢[1)] 薛俊明[3)]

1) (北京交通大学, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

2) (石家庄铁道大学数理系应用物理研究所, 石家庄 050043)

3) (河北汉盛光电科技有限公司, 衡水 053000)

(2017 年 3 月 2 日收到; 2017 年 7 月 8 日收到修改稿)

采用射频等离子体增强化学气相沉积技术, 利用二氧化碳 (CO_2)、氢气 (H_2)、硅烷 (SiH_4) 和乙硼烷 (B_2H_6) 作为气源, 制备出一系列 p 型氢化硅氧薄膜. 利用拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱和暗电导测试, 研究了不同二氧化碳流量对薄膜材料结构和光电特性的影响, 获得了从纳米晶相向非晶相转变的过渡区 p 层. 研究表明: 随着二氧化碳流量从 0 增加到 1.2 $cm^3 \cdot min^{-1}$, 拉曼光谱的峰值位置从 520 cm^{-1} 逐渐移至 480 cm^{-1}. 材料红外光谱表明, 随着二氧化碳流量的增加, 薄膜中的氧含量逐渐增加, 氢键配置逐渐由硅单氢键转换为硅双氢键. P 层 SiO:H 薄膜电导率从 3 S/cm 降为 8.3×10^{-6} S/cm. 所有 p 型 SiO:H 薄膜的光学带隙 (E_{opt}) 都在 1.82—2.13 eV 之间变化. 在不加背反射电极的条件下, 利用从纳米晶相向非晶相转变的过渡区 p 层作为电池的窗口层, 且在 P 层和 I 层之间插入一定厚度的缓冲层, 制备出效率为 8.27% 的非晶硅薄膜电池.

关键词: 射频等离子体增强化学气相沉积, 过渡区 p 层, 硅氧薄膜, 光学带隙

PACS: 68.35.bj, 79.60.Dp, 88.40.hj, 81.15.Gh **DOI:** 10.7498/aps.66.196801

1 引 言

硅基薄膜电池一般都是 p-i-n 结构. p 层作为太阳能电池窗口层, 在改进光伏电池性能上起着至关重要的作用, 改善 p 层材料的结构和光电特性是提高硅基薄膜太阳电池的有效途径. 为了使更多的阳光从 p 层进入本征层, 减少入射光的损失, p 层要求具有较宽的带隙, 以降低 p 层的吸收系数, 从而提高太阳电池的短路电流; 另一理想的 p 层特性是该薄膜应具有高电导, 以减少太阳电池的串联电阻. 在目前的非晶硅太阳电池结构中, p 型非晶硅碳在制备单结非晶硅太阳电池方面一直被认为是最好的窗口材料之一. 然而, 后来人们研究发现 p 型硅氧薄膜比 p 型非晶硅碳有类似甚至更好的光电特性 [1], 已被证明具有良好的发展前景. 在近几年, 对硅基薄膜电池而言, 硅氧薄膜由于具有高电导、可调带隙、高透率和较大的掺杂效率等特性, 已成为制备硅基薄膜太阳电池的极具发展前景的多功能材料, 引起研究者极大的关注. 为了获得宽带隙和高电导的窗口层, 人们利用不同的氧源气体制备 p 型氢化非晶硅氧和纳米晶硅氧材料作为太阳电池的窗口层 [2−6]. SiO:H 薄膜是一种双相材料, 可能是硅氧纳米晶和硅纳米晶相、非晶硅氧和硅纳米晶或者是非晶硅氧和硅氧纳米晶的混合相. 研究发现, 富氧相有助于降低折射率, 提高透过率, 增加薄膜中的光学带隙; 而富硅相有助于提高薄膜的电导率 [7]. 因此, 通过优化沉积过程可以找到合适的沉积参数, 使硅氧薄膜的光电特性达到最佳. 然而沉积在纳米晶/非晶过渡区 p 型硅氧薄膜的特性至今很少有人研究. 我们利用射频等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 在纳米晶/非晶过渡区附近制备了不同二氧化碳流量的硅氧薄膜, 并研究了所有样

* 国家自然科学基金 (批准号: 61575019) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

品的结构和光电特性, 得到了纳米晶/非晶过渡区p型硅氧薄膜. 将p型硅氧薄膜应用到单结非晶硅太阳电池中, 通过优化, 在不加背反射电极的情况下利用纳米晶/非晶过渡区p型硅氧薄膜作电池窗口层, 且在p层和i层之间加入一定厚度的缓冲层, 制备出效率为8.27%的单结非晶硅太阳电池.

2 实 验

2.1 p型硅氧薄膜的制备与表征

实验采用电容耦合式Cluster型 RF-PECVD (13.56 MHz)制备p型硅氧薄膜, 系统的本底真空8×10^{-6} Pa, 电极间距为2 cm. 源气体采用高纯SiH_4, H_2和CO_2, B_2H_6作为掺杂气体. CO_2流量在0—1.2 $cm^3\cdot min^{-1}$范围内变化, 而氢稀释比($[H_2]/[SiH_4]$)为120, B_2H_6浓度($[B_2H_6]/[SiH_4]$)保持在0.15%不变. 在本实验中, 沉积温度、射频功率密度和沉积气压分别为200 °C, 200 $mW\cdot cm^{-2}$和200 Pa. 定义CO_2的流量比(R_{CO_2})为$[CO_2]/[SiH_4]$. 将p型硅氧薄膜同时沉积在Corning7095玻璃和抛光硅片衬底(8— 13 Ω, p型)上以研究其结构特性和光电特性. Corning7095玻璃用于样品的透过、电导率和Raman测试, 抛光硅片衬底用于样品的傅里叶变换红外(FTIR)光谱测试, 所有样品的厚度均在400—500 nm左右. 样品的厚度由Angstrom SR300反射式膜厚仪(美国AngstromSun Technologies公司)测定, 透过率通过 7-SCSpe-cIII太阳能电池光谱测试系统(北京赛凡光电仪器有限公司)获得, 并由Tauc做图法, 根据透射谱数据可以求出硅氧薄膜的光学带隙. 样品的暗电导率采用共面铝电极法通过Keithley6517B型静电计(美国Keithley公司)测量电流获得. 采用EQUINOX55-FRA160/s型拉曼光谱仪(FT-Raman, 德国 Bruker 公司, 激光波长514.5 nm, 测量功率 20 mW)和SPECTRUM-GX傅里叶变换红外光谱仪(美国Perkin Elmer公司)表征样品的结构特性.

2.2 单结非晶硅薄膜电池的制备

实验中以p型硅氧薄膜作窗口层, 在其他沉积条件不变的情况下, 只改变二氧化碳流量制备了一系列非晶硅薄膜电池, 其结构为: glass/SnO_2/ZnO:Al/p-SiO:H(15 nm)/ buffer layer (6 nm)/ i-a-Si:H (350 nm)/ n-a-Si:H (25 nm)/ Al. 实验通过7-SCSpecIII太阳能电池光谱测试系统, 在25 °C, AM1.5 (100 $mW\cdot cm^{-2}$)的光照条件测试了非晶硅电池的电流密度-电压(J-V)特性曲线.

3 结果与讨论

3.1 CO_2流量对p型硅氧薄膜微结构的影响

图1为不同CO_2流量条件下制备的硅氧薄膜材料的拉曼光谱, 样品光谱随着CO_2流量的增加从上而下排列. 当$R_{CO_2}=0$时, 拉曼光谱在高波数520 cm^{-1}处有一个窄而尖的峰, 而在低波数处有一个宽而相对平缓的散射带. 随着CO_2流量的增加, 高波数处的峰值强度和尖锐程度有所下降, 而高波数分布区域逐渐展宽, 非晶相逐渐增加. 当$R_{CO_2}=0$和0.2时, 高波数处的峰比较尖锐, 样品为典型的氢化纳米硅(nc-Si:H)薄膜. 随着CO_2流量的进一步增加, 520 cm^{-1}处窄而尖的峰逐渐展宽直至消失, 而480 cm^{-1}处的非晶硅散射带逐渐增强, 这表明样品的结构开始由纳米晶相向非晶相过渡演变. 当$R_{CO_2}=0.4$和0.6时, 480 cm^{-1}处的非晶鼓包和510 cm^{-1}处的较宽而强度变小的尖峰并存, 这表明材料是由晶相和非晶相组成的混合相材料, 从而表明处于非晶/纳米晶过渡区硅氧薄膜样品的微结构特征为纳米尺寸的微晶颗粒镶嵌于非晶硅的母体结构中[8]. 而$R_{CO_2}=0.8$的样品拉曼光谱只在480 cm^{-1}处出现一个较宽的非晶硅散射带, 这表明该样品为典型的非晶硅薄膜.

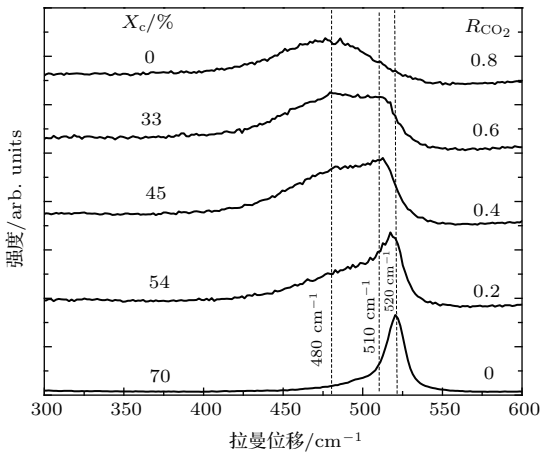

图1 不同R_{CO_2}(= CO_2/SiH_4)下薄膜的拉曼光谱

Fig. 1. Raman spectra of the p type SiO:H films with different R_{CO_2}.

薄膜的晶化率可由公式 $\chi_c = \dfrac{I_C + I_{GB}}{\beta I_A + I_{GB} + I_C} \times 100\%$ 计算得到[9], 式中 I_C, I_{GB} 和 I_A 分别表示材料中晶相、晶粒边界和非晶相的积分强度; β 是 I_A 和 I_C 的比值, 其大小随晶粒的尺寸而变化, 计算公式一般定义为 $\beta = 0.1 + \exp(-D/250)$, D 为晶粒尺寸, 单位为纳米 (nm) 量级. 如果晶粒尺寸非常小, β 的取值就近似为 0.9. 按照上述方程, 我们分别计算了薄膜的晶化率, 结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 随着 CO_2 的流量比从 0 增加到 0.8, SiO:H 薄膜的晶化率由 70% 逐渐降到 0. 当 $R_{CO_2} = 0.4$ 时, SiO:H 薄膜开始由纳米晶相向非晶相过渡演变, 说明材料处于非晶/纳米晶相变过渡区. 由此可见, 氧的融入抑制了薄膜的晶化生长, 从而使材料的结构从纳米晶相向非晶相转变. 这是由于越来越多的氧融入到薄膜中, 氧原子同硅原子键合使得薄膜局部键长和键角发生畸变, 破坏了晶体结构的对称性, 导致薄膜无序度增加, 增加了薄膜缺陷.

为了更深入地了解硅氧薄膜结构及其演化, 我们对薄膜进行了 FTIR 光谱吸收测试, 以确定薄膜中的化学键配置、原子组成及相关基团组成方式的信息. 对硅氧薄膜而言, 900—1300 cm^{-1} 的红外吸收谱可归属为 Si—O—Si 键伸缩模式区[10]; 1900—2200 cm^{-1} 的红外吸收谱可归属为 Si—H 或 Si—H_2 的伸缩模式区[11]. 图 2 为不同二氧化碳流量的薄膜在 900—1300 cm^{-1} 的红外吸收谱. 可以看到, 薄膜在该波段的红外吸收谱相对峰位呈现不对称性, 且随着二氧化碳流量的增加, Si—O—Si 键特征峰的峰值逐渐增加, 而且其峰位由 1007 cm^{-1} 蓝移到 1063 cm^{-1}. 这是由于在沉积过程中, 进入薄膜内的新的氧原子同硅原子键合, 导致氧原子呈现不对称伸展振动, 使得 Si—O—Si 键伸展振动谱相对峰位呈现不对称性. Haga 和 Watanabe[12] 研究认为峰位移动可以提供薄膜内原子键合信息的变化, 具有较强电负性的近邻原子能把价带电子吸引到靠近自己, 减少相关的键长, 从而导致峰位向高波数移动. 因此可以认为, 和 Si 原子结合的其他原子电负性的改变, 导致峰位移动. 也就是说, 近邻原子电负性的提高导致峰位向高波数移动. 由于氧原子和硅原子具有不同的电负性、价带电子数和两面角, 氧原子取代硅原子后, 会引起薄膜硅基网络结构中原子排列发生变化. 近邻氧原子较强的电负性, 诱导了电荷转移效应, 增加了键力常数. 原子的振动波数可通过 $\nu = \dfrac{1}{\pi}\sqrt{\dfrac{k}{\mu}}$ 计算得到, 其中 k 是键力常数, μ 是折合质量. Si—O 键和 Si—H 键的键力常数分别为 6.043×10^5 dyn· cm^{-1} 和 2.5×10^5 dyn· cm^{-1}, 都比 Si—Si 键的键力常数 1.4×10^5 dyn· cm^{-1} 大. 因此可以推断, 随着二氧化碳比例的增加, 在薄膜 Si—O—Si 结构上, Si 原子的其余近邻可能为一个或多个氧原子所占据, 对应的键构型可能为: $\cdots$Si—O—Si—(Si_3) $\cdots$, $\cdots$Si—O—Si—(Si_2—O) $\cdots$, $\cdots$ Si—O—Si—(Si—O_2) 和 $\cdots\cdots$Si—O—Si—(O_3) $\cdots$. 又因 O, H, B 和 Si 原子的电负性大小顺序为: O>H>B>Si, 所以随着薄膜内越来越多的氧原子取代硅原子, 导致 Si—O—Si 键伸展振动峰位向更高的波数移动[13].

另外, 随着 CO_2 比例的增加, 峰值强度单调递增, 说明薄膜内氧含量越来越多. 薄膜内的氧含量可利用 Si—O—Si 伸展吸收带 (900—1300 cm^{-1}) 的积分强度通过公式 $C_O = A_O I = 0.156 \int \alpha d(E)$ at% 来计算, 式中 C_O 为薄膜内的氧含量, $A_O = 0.156$ at%/eV·cm^{-1}, $\int \alpha d(E)$ 表示以 1 eV·cm^{-1} 为单位的 Si—O 伸展模的面积积分[14]. 计算结果如图 3 所示, 可以看出随着 R_{CO_2} 从 0.2 增加到 0.8, 薄膜中的氧含量则从 2.4% 增加到 17%. 可能的解释: 由于辉光放电, 氢原子和 CO_2 分子碰撞, 形成 OH 和 CO 两种可能的前驱物. 在沉积过程中, 随着 CO_2 流量的增加, 会导致更多的 OH 自由基到达薄膜表面, 增加了 O 融入薄膜内的概率, 使薄膜内的氧含量增加.

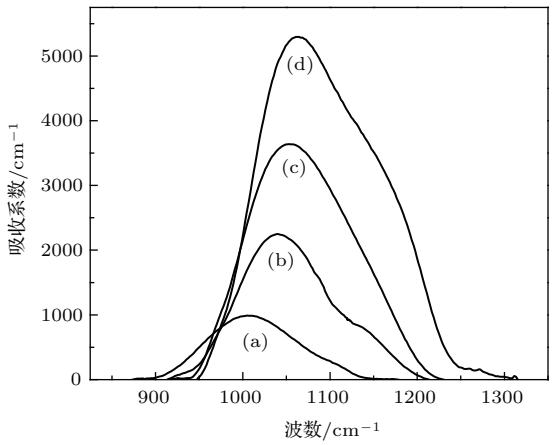

图 2 不同 R_{CO_2} (= CO_2/SiH_4) 下薄膜在 900—1300 cm^{-1} 的红外吸收谱 (a) $R_{CO_2} = 0.2$; (b) $R_{CO_2} = 0.4$; (c) $R_{CO_2} = 0.6$; (d) $R_{CO_2} = 0.8$

Fig. 2. FTIR absorption spectra in the 900–1300 cm^{-1} region for p-SiO:H films as a function of R_{CO_2}: (a) $R_{CO_2} = 0.2$; (b) $R_{CO_2} = 0.4$; (c) $R_{CO_2} = 0.6$; (d) $R_{CO_2} = 0.8$.

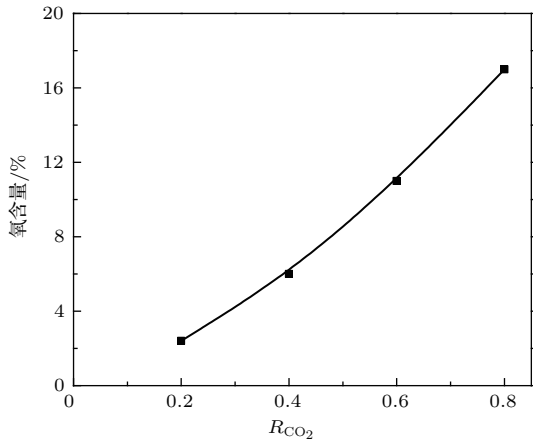

图3 薄膜的氧含量随 R_{CO_2} 的变化

Fig. 3. Oxygen content of films with different R_{CO_2}.

另外可以推断, 随着 CO_2 流量的增加, 不仅 Si—O—Si 键的数密度增加了, 而且其他的与之关联的键合结构也发生了变化. 图4给出了不同二氧化碳流量的薄膜在1900—2200 cm^{-1} 的伸缩模红外吸收谱. 由图可见, Si—H 伸缩模 (1900—2200 cm^{-1}) 包括两个高斯峰: 一个是峰位在2000 cm^{-1}, 对应于 SiH 伸缩模式吸收, 来源于薄膜紧密结构的非晶硅相; 另一个是峰位在2200 cm^{-1}, 对应于 SiH_2 伸缩模式吸收, 来源于薄膜内微空洞表面和晶粒边界 SiH 团簇吸收, SiH_2 越多表明薄膜内微空洞越多, 薄膜越疏松[15]. 为了评价沉积薄膜的微结构质量, 人们常常引入结构因子 (R^*). 结构因子是对薄膜内微空洞的团簇氢和 Si—H 键配置的一种粗略估计[16], 可由公式 $R^* = I_{2100}/(I_{2000} + I_{2100})$ (I_{2000} 和 I_{2100} 分别为材料红外吸收峰中对应峰值在2000和2100 cm^{-1} 处 Si—H 和 Si—H_2 伸展模的积分面积) 计算得到. 此处 I_{2000} 和 I_{2100} 分别由高斯拟合得到, I_{2000}, I_{2100} 和 R^* 的变化如图5所示. 由此可见, 随着 CO_2 流量的增加, 2000 cm^{-1} 吸收峰逐渐转移到2100 cm^{-1} 吸收峰, 即材料结构逐渐以 Si—H 键为主, 变为以 Si—H_2 键为主. 这种蓝移是由于氧原子在空洞或晶粒边界区域同硅原子键合形成反π键, 导致了化学诱导效应, 使得薄膜中的单氢组态 SiH 逐渐让位于多氢组态 SiH_2, SiH_3[17] 等. 研究表明[18], 由于薄膜结构中如果以 SiH 结构为主, 则薄膜内的悬挂键较少, 所以在薄膜材料内的 SiH 结构有助于改善薄膜的微观结构和光电特性. 而 Si—H_2 键通常出现在在空洞或晶界区域, 而晶界主要是由结构缺陷、扭曲和应力键组成, 因此薄膜中 SiH_2 的存在就意味着材料中有空洞和缺陷. 因此, 随着越来越多的氧融入进薄膜内部, 导致 Si—Si 键角弯曲和结构质量变差, 从而使得薄膜内产生更多的弱 Si—Si 键和硅多氢化合物, 相当于薄膜内增加了大量的悬挂键, 而悬挂键又是薄膜内陷阱或复合中心.

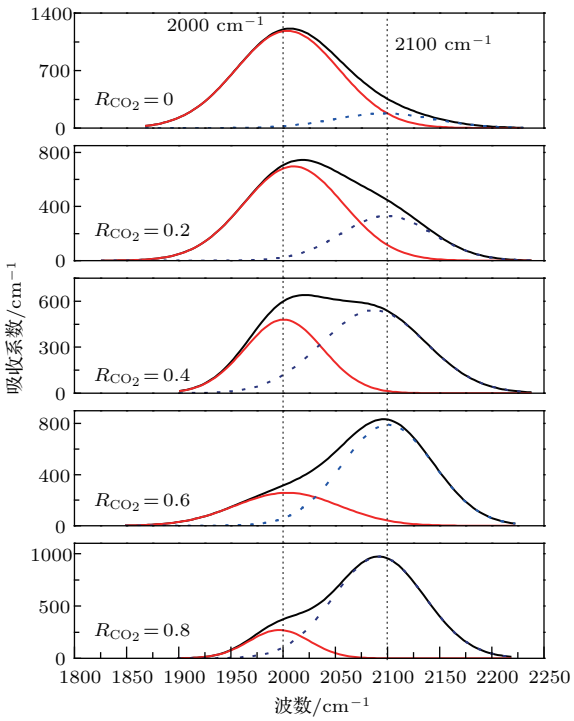

图4 (网刊彩色) 不同 R_{CO_2} 下薄膜在1900—2200 cm^{-1} 的红外吸收谱

Fig. 4. (color online) FTIR absorption spectra in the 1900–2200 cm^{-1} region for p-SiO:H films as a function of R_{CO_2}.

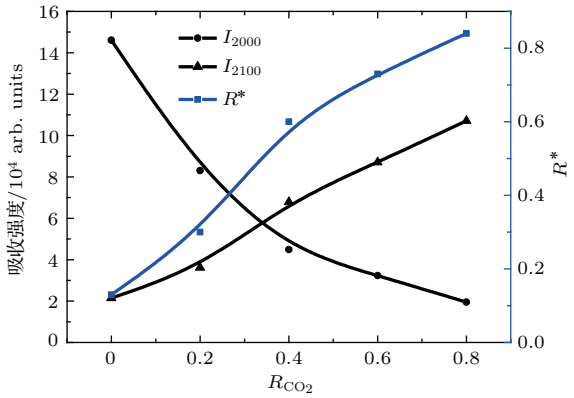

图5 (网刊彩色) 不同 R_{CO_2} 下薄膜内 I_{2000}, I_{2100} 和结构因子 (R^*)

Fig. 5. (color online) I_{2000}, I_{2100} and microstructure factor(R^*) of films with different R_{CO_2}.

总之, 随着氧融入的增加, 硅基网络结构逐渐地由以 Si—H 键为主演变为以 Si 多氢键为主, 说明这种材料内的空洞和缺陷增加, 结构变得更加疏

松, 导致结构因子增加, 同时随着薄膜中出现更多的缺陷态, 从而薄膜的结构从纳米晶相向非晶相过渡, 逐渐非晶化.

3.2 CO_2流量对p型硅氧薄膜光电特性的影响

图6为材料的光学带隙(E_{opt})和暗电导(σ)随着R_{CO_2}变化的曲线图. 从图6中可以看出, 随着R_{CO_2}的增加, SiO:H薄膜材料的E_{opt}从1.82 eV单调递增到2.13 eV. 这是由于Si—O键能(8.4 eV)比Si—Si键能(2.4 eV)和Si—H键(3.0 eV)强, 另外由于电负性较强的O原子同Si原子键合, 使得Si—Si成键态和反键态能级差变大, 导致Si—Si的键能也变大. 对于成键态, 电子云的密度集于两个原子核之间, 对于反键态, 两原子核之间的电子云密度减少了. 正是由于成键态中电子云密集于两个原子核之间, 同时受到两个原子核的库仑吸引作用, 使得成键态能量降低, 而反键态的能量则升高了. 随着Si—O和Si—Si键能的增加, 将会导致价带顶的能级减小和导带底的能级增加, 从而导致了材料光学带隙的增大[19]. 另外, 氢键配置变化对带隙的变化也有一定的影响. 如图4所示, 随着R_{CO_2}的增加, 薄膜内的氢键配置逐渐由Si—H转变为Si—H_2, 从而增加了薄膜内的微空洞大小和数密度, 使得薄膜有效密度降低, 平均Si—Si原子间距较大, 这种效应对带隙态的修饰作用将使薄膜表现为较大的带隙, 从而也能说明多氢组态的光学带隙比单氢组态要高[20].

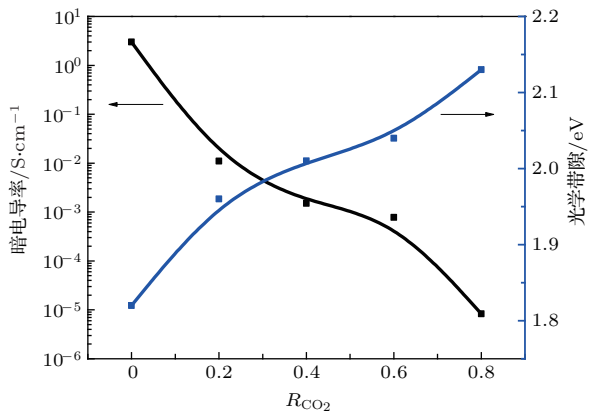

图6 不同R_{CO_2}下薄膜的暗电导和光学带隙

Fig. 6. Dependence of the dark conductivity and optical band gap on the R_{CO_2} for p-SiO:H films.

由图6还可以看出薄膜中暗电导与晶体的晶化率变化相一致. 当R_{CO_2}比率从0增加到0.2时, 薄膜的暗电导率在10^{-3} S/cm数量级, 这说明薄膜结构为纳米晶相. 当R_{CO_2}从0.4增加到0.6时, 材料的暗电导率σ处于10^{-3}—10^{-4} S/cm之间, 薄膜处于从纳米晶相向非晶相的过渡区; 当R_{CO_2}比率高于0.8时, σ明显降低到10^{-6} S/cm以下, 表明这些薄膜主要是非晶结构. 材料的导电性下降的可能原因如下.

1) 在沉积的过程中, 通过OES监测显示[21]: 等离子中H_α基团的发射光谱强度随着R_{CO_2}增加而增加, 表明R_{CO_2}增加使得等离子中的原子H含量减少. 这主要是由于等离子体中CO_2分子需通过CO_2+H →CO+OH分解进入薄膜, 因此, 在氢稀释一定时, 随着CO_2流量的增加, 更多的H原子将参与和CO_2气体反应, 这将会导致原子H的减少. 众所周知, 原子H不仅能钝化Si材料中的悬挂键, 而且能打断生长表面的Si—Si弱键, 刻蚀掉材料生长过程中的非晶相部分. 因此材料表面原子H的减少将会导致薄膜的导电能力下降.

2) 薄膜的导电能力往往与其微观结构质量有关, 因此暗电导率的下降是由于薄膜样品的微观结构变化所致, 其中包括薄膜中非晶态比例的增加、短程无序、中程无序和缺陷态密度的变化、O含量的增加以及H键配置从Si—H转向Si—H_2的变化. 拉曼和红外光谱测量有助于更好地理解这些问题. 从拉曼光谱可以看出, 随着R_{CO_2}的增加, 硅氧薄膜逐渐由微晶相向非晶相演变, 说明SiO:H薄膜中的短程序和中程序明显恶化, 这将导致薄膜中出现更多的无序结构和悬挂键, 这样恶化的微观结构将会对薄膜的导电性产生负面影响. 此外, 由图4可知, 随着R_{CO_2}的增加, H键配置逐渐从Si—H转向Si—H_2演化. SiO:H合金材料表面的Si—H键比例大意味着材料中有较少的空洞和悬挂键, 这有助于改善薄膜的微观结构和光电特性. 相反, Si—H_2键则通常会在晶界周围形成, 这种结构主要成分是缺陷、扭曲和拉伸键, 因此Si—H_2键多的结构会导致材料中有更多的缺陷, 使得薄膜内的大量载流子复合, 载流子浓度和迁移率迅速减小.

3) O原子进入Si基薄膜结构中, O原子的高电负性会使得其相邻Si原子之间的Si—Si键长发生变化, 从而加剧Si—Si键的键长和键角的涨落, 降低薄膜的中程有序度, 进而导致薄膜中弱Si—Si键密度增加以及Si—H_2键增强. 弱的Si—Si键和Si多氢键共同作用造成了薄膜中产生大量不饱和的悬挂键, 这些悬挂键将作为复合中心, 导致σ减小.

基于以上分析可见, 当薄膜材料由纳米晶向非晶态过渡, 晶化率 χ_c 约为45%时, SiO:H薄膜的光学带隙为 $E_{opt} = 2.01$ eV, 暗电导大约为 1.5×10^{-3} S/cm. 如图1所示, 在 $R_{CO_2} = 0.4$ 时, 拉曼光谱分析显示材料中存nc-Si:H和非晶硅氧化物(a-SiO_x:H)的混合相. 众所周知, 富O的非晶相有助于降低材料的折射率和提高材料的带隙, 而nc-Si:H相则有助于提高材料的导电性[22]. 理论研究认为[23,24], 纳米晶/非晶相变过渡区附近沉积的薄膜材料中的无序成分使得薄膜的光学跃迁的动量选择定则放松, 因此原有的禁戒模式获得不同程度的激活, 增大了薄膜的光吸收系数; 同时由于薄膜处于纳米晶/非晶相变过渡区, 这种薄膜的中程有序度较一般的非晶硅薄膜有很大的提高, 抑制了光致结构的变化和光缺陷的产生, 从而提高了光生载流子的寿命, 所以中程序度的提高可能是薄膜的光电性能改善的主要原因. 另外类似于原子氢, 氧原子的钝化特征对改进薄膜的光电特性也起一定的作用, 以致沉积薄膜在一定的 CO_2 流量范围内, 能够保持较好的结构和光电特性. 因此, SiO:H薄膜沉积在相变阶段能够具有较宽的光学带隙和较高的暗电导率.

3.3 非晶硅太阳电池的性能

应用 $\chi_c = 45\%$, $E_{opt} = 2.01$ eV, $\sigma = 1.5 \times 10^{-3}$ S/cm纳米晶/非晶过渡区作p层来制备单结非晶硅太阳电池. 为了防止p层和i层之间的能带和晶格失配, 从而减少载流子在界面处的复合概率, 我们在p层和i层之间加入一定厚度的缓冲层. 优化后的单结非晶硅太阳电池的 J-V 特性如图7所示, 电池效率为8.27%, 开路电压为0.89 V, 短路电流为12.77 mA/cm^2, 填充因子为73%.

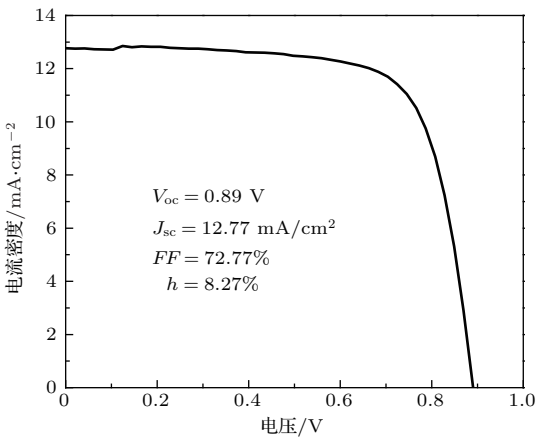

图7 非晶硅太阳电池的的电流密度-电压(J-V)曲线

Fig. 7. Current density-voltage(J-V) of amorphous silicon solar cell.

4 结 论

利用PECVD方法沉积SiO:H薄膜时, 随着 CO_2 流量的增加, 材料的结构由纳米晶相向非晶相转变, 这是由于在沉积过程中, CO_2 流量的增加导致了原子氢刻蚀薄膜非晶成分的作用逐渐减弱; 同时越来越多的氧融入到薄膜中, 增加了薄膜内的无序度和悬挂键密度; 再者薄膜内氧含量的增加使得薄膜内H键配置从Si—H转向Si—H_2, 导致材料内的空洞和缺陷增加, 从而使得薄膜的结构从纳米晶相向非晶相过渡, 逐渐非晶化. 材料结构的演变导致其光电特性也发生了相应的变化. 由于薄膜中Si—O和Si—Si键能的增加以及氢键配置的转换, 光学带隙从1.82 eV单调增加到2.13 eV; 由于原子氢钝化作用的减弱, 以及薄膜中程有序度的下降和缺陷态的增加, 暗电导从3 S/cm下降到 8.310^{-6} S/cm. 然而薄膜内的氧原子对悬挂键的钝化作用又减缓了薄膜结构和光电特性的恶化程度, 使得薄膜在较高的 CO_2 流量范围内仍具有较高的暗电导. 最终在纳米晶/非晶过渡区($\chi_c = 45\%$), 获得P型硅氧薄膜的光学带隙为2.01 eV, 暗电导为 1.5×10^{-3} S/cm. 利用该过渡区p型硅氧薄膜作窗口层, 且在在P层和I层间插入一定厚度的缓冲层制备出了效率为8.27%的非晶硅太阳电池($V_{oc} = 0.89$ V, $J_{sc} = 12.77$ mA/cm^2, $FF = 0.73$).

参考文献

[1] Lambertz A, Finger F, Holländer B, Rath J K, Schropp R E 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1962

[2] Zacharias M, Freistedt H, Stolze F 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **164** 1089

[3] Naka yama Y M, Uecha T, Ikeda M 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **198** 915

[4] Kobsak S, Nopphadol S, Puchong S 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** S47

[5] Matsumoto Y, Mele Hndez F, Asomoza R 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **66** 163

[6] Yoon K, Kim Y, Park J, Shin C H, Baek S, Jang J, Iftiquar S M, Yi J 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 2826

[7] Liu H X, Yang Y B, Liu J P, Jiang Z Y, Yu W, Fu G S 2016 *J. Alloys Compod.* **671** 532

[8] Liao X B, Du W H 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 1841

[9] Yue G, Lorentzen J D, Lin J, Wang Q, Han D 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 492

[10] Arup S, Debajyoti D 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 588
[11] Iftiquar S M 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 1630
[12] Haga K, Watanabe H 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **195** 72
[13] He L, Inokuma T, Kurata Y, Hasegawa S 1995 *J. Non-Cryst. Solids* **185** 249
[14] Lucovsky G, Yang J, Chao S S, Tyler J E, Czubatyj W 1983 *Phys. Rev. B* **283** 225
[15] Kichan Y, Youngkuk K, JinJoo P J 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 2826
[16] Daey Ouwens J, Schropp R E I 1996 *Phys. Rev. B* **177** 59
[17] Dalal V, Knox R, Moradi B 1993 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **31** 349
[18] Chang T H, Chang J Y, Chu Y H 2013 *Surf. Coat. Technol.* **231** 604
[19] Yang L, Abeles B, Eberhardt W, Sondericker D 1989 *IEEE Trans. Electron Dev.* **36** 2798
[20] Mahan A H, Nelson B P, Salamon S, Crandall R S 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **137** 657
[21] Wang S, Wang Q, Zhang X D 2012 *Proceedings of the 12th China PV Conference* Beijing, September 2–7, 2012 p163
[22] Buehlmann P, Bailat J, Dominé D, Billet A, Meillaud F, Feltrin A, Ballif C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **143** 505
[23] Zhang S B, Liao X B, An L, Kong G L, Wang Y Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 (in Chinese) [张世斌, 廖显伯, 安龙, 孔光临, 王永谦 2002 物理学报 **51** 1811]
[24] Qiao Z, Xie X J, Hao Q Y, Wen D, Xue J M, Liu C C 2015 *Appl. Surf. Sci.* **324** 152

Structural and optoelectronic properties of p-type SiO:H films deposited in transition zone*

Li Tong-Kai[1)2)] Xu Zheng[1)†] Zhao Su-Ling[1)] Xu Xu-Rong[1)] Xue Jun-Ming[3)]

1) (*Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Beijing Jiaotong University College, Ministry of Education, Beijing 100044, China*)

2) (*Department of Mathematics and Physics, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China*)

3) (*Hisun PV Technology Co., Ltd., Hengshui 053000, China*)

(Received 2 March 2017; revised manuscript received 8 July 2017)

Abstract

P-type hydrogenated silicon oxide (p-SiO_x:H) films are prepared by radio frequency plasma enhanced chemical deposition with various CO_2 flow rates. We use gas mixtures of carbon dioxide (CO_2), hydrogen (H_2), silane (SiH_4) and diborane (B_2H_6) as reaction source gases. For all experiments the substrate temperature, pressure and power density are fixed at 200 °C, 200 Pa and 200 mW/cm^2, respectively. The films are deposited on Corning Eagle 2000 glass substrates for optoelectronic measurements and on crystalline Si wafers for Fourier transform infrared (FTIR) measurement. The structural, optical and electronic properties of the films are systematically studied as a function of CO_2 flow rate. The CO_2 flow rate is varied from 0 to 1.2 cm^3·min^{-1}, with all other parameters kept constant. It is shown that with the CO_2 flow rate increasing from 0 to 1.2 cm^3·min^{-1}, the Raman peak shifts from 520 cm^{-1} to 480 cm^{-1} and corresponding crystalline volume fraction decreases from 70% to 0. In addition, the FTIR spectrum shows that the oxygen content increases from 0 to 17% and the hydrogen bond configuration gradually shifts from mono-hydrogen (Si-H) to di-hydrogen (Si-H_2) and (Si-H_2)$_n$ complexes in the film. What is more, with the incorporation of oxygen, the optical band gap of each of all p-type SiO:H films increases from 1.8 eV to 2.13 eV, while the dark conductivity decreases from 3 S/cm (nc-Si:H phase) to 8.310^{-6} S/cm (a-SiO_x:H phase). Furthermore, the oxygen incorporation tends to disrupt the growth of silicon nanocrystals due to the created dangling bonds that arises from an increased structural disorder. This leads to microstructural evolution of SiO:H film from a single nanocrystalline phase into first a mixed amorphous–nanocrystalline and subsequently into an amorphous phase. At a certain threshold of CO_2 flow rate, a transition from nanocrystalline to amorphous growth takes place. The transition from nanocrystalline to amorphous silicon is confirmed by Raman and FTIR spectra. In the transition region or crystalline volume fraction of about 45%, Raman spectrum also reveals that the a mixture of nanocrystalline silicon and amorphous silicon oxide (a-SiO_x:H) phase exists in the film. This means that nanocrystalline silicon oxide (nc-SiO:H) is a two-phase structural material consisting of a dispersion of silicon nanocrystals (nc-Si) embedded in the amorphous SiO_x network. As is well known, the oxygen-rich amorphous phase can help enhance the optical band gap, while the nc-Si phase contributes to high conductivity. Finally, it is the SiO:H film deposited at phase transition that can realize a relatively high dark conductivity (about S/cm) with a wide optical band gap of 2.01 eV in the film. By using the transition p-layer as the window layer in conjunction with a suitable buffer thickness, we obtain a thin film solar cell with an open-circuit voltage of 890 mV, a short-circuit current density of 12.77 mA·cm^{-2}, fill factor of 0.73, and efficiency of 8.27% without using any back reflector.

Keywords: radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, transition p layer, SiO:H films, optical band gap

PACS: 68.35.bj, 79.60.Dp, 88.40.hj, 81.15.Gh **DOI:** 10.7498/aps.66.196801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61575019).

† Corresponding author. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn