

# n 型窗口层材料及其在高速沉积微晶硅 太阳电池中的应用研究<sup>\*</sup>

张晓丹<sup>†</sup> 赵 颖 孙福和 王世锋 韩晓艳 魏长春 孙 建 耿新华 熊绍珍

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所,南开大学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(南开大学,天津大学)天津 300071)

(2008 年 10 月 1 日收到,2008 年 10 月 29 日收到修改稿)

采用常规的射频等离子体增强化学气相沉积技术制备了可以用于微晶硅薄膜太阳电池的 n 型的掺杂窗口层材料.通过掺杂窗口层材料在电池中的应用发现:微晶硅薄膜太阳电池由于其电子和空穴的迁移率相差比较小而显示出磷掺杂的 n 型的微晶硅材料也可以像硼掺杂的 p 型的微晶硅材料一样,可作为微晶硅薄膜太阳电池的窗口层材料.两种窗口层制备电池的效率差别不大,而且量子效率(QE)测试结果显示两种电池的 n/i 和 p/i 界面没有明显的区别.电池的双面不同波长拉曼光谱的测试结果给出:不论是 n/i/p 还是 p/i/n 型的电池,在起始生长本征层阶段均存在一定的非晶孵化层.最后,通过优化界面孵化层,单结 n 方向太阳光入射的 n/i/p 型的微晶硅太阳电池的效率达到了 7.7%.

关键词:n 型的掺杂窗口层,p 型的掺杂窗口层,微晶硅薄膜太阳电池

PACC:8115H,7360F

## 1. 引 言

微晶硅薄膜太阳电池由于其具有非晶硅薄膜太阳电池的低成本优势,以及晶体硅太阳电池的相对稳定性而备受人们的关注,而且由微晶硅薄膜太阳电池和非晶硅薄膜太阳电池组成叠层太阳电池已经成为产业化研究关注的新一代技术<sup>[1-3]</sup>.目前,硅基薄膜太阳电池结构的核心部分为硼掺杂硅基薄膜 p 层、本征硅基薄膜 i 层和磷掺杂硅基薄膜 n 层.已实现产业化的成熟的硅基薄膜太阳电池,主要采用透明玻璃作衬底,而且考虑到非晶硅基薄膜太阳电池中,空穴的迁移率要比电子的迁移率低将近 2 个数量级,因此要求太阳光必须从电池的 p 型层的方向入射,因此玻璃衬底上要求的太阳电池结构为 p/i/n 型,而不锈钢等不透明的柔性衬底需要的电池结构为 n/i/p 型.

作为太阳电池中的关键材料之一的窗口材料,

其带隙的宽窄、电导率的高低,将直接影响电池的短路电流及填充因子的大小.现有的硅基薄膜太阳电池中,不论是非晶硅薄膜太阳电池、微晶硅薄膜太阳电池以及硅锗薄膜太阳电池,其窗口材料通常均是 p 型的材料,即太阳光从电池的 p 方向入射.而近些年的研究发现:微晶硅薄膜中电子和空穴的输运特性和非晶硅薄膜是不一样的,对于微晶硅薄膜,其电子和空穴的迁移率相差并不大<sup>[4]</sup>,这意味着微晶硅薄膜太阳电池的窗口层材料不仅限于硼掺杂的 p 型材料,我们可以选择磷掺杂的 n 型材料,也就是太阳光可以从电池的 n 方向入射.对于微晶硅薄膜太阳电池而言,其窗口层材料除了具有高电导、高透过率外,另一个很重要的性能特征要求是具有一定的晶化率,因为这一掺杂层的窗口材料要成为随后的有源层的种子层<sup>[5]</sup>,它将对电池本征 i 层的起始生长阶段产生很大的影响,也会很大程度上影响电池的性能.特别是对高速率沉积的微晶硅太阳电池,通常情况下,同硼相比,磷比较容易掺杂,因此微晶硅

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(批准号:2007AA05Z436),天津科技支撑项目(批准号:08ZCKFGX03500),国家重点基础研究发展计划项目(批准号:2006CB202602,2006CB202603),国家自然科学基金(批准号:60506003),南开大学博士启动基金(批准号:J02031),科技部国际合作重点项目(批准号:2006DFA62390)和教育部新世纪人才计划资助的课题.

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

n 层比较容易获得 ,而且 n 型窗口层材料也为新型电池结构的设计提供了更多的空间.本文主要是通过对工艺参数的初步优化 ,获得了高质量的 n 型的掺杂窗口层材料 ,并考察了这种窗口层材料在电池中的应用.同时也与 p 方向入射的 p/i/n 型的微晶硅太阳能电池进行了比较.

## 2. 实 验

实验中的材料和电池是在多功能化学气相沉积系统 (cluster CVD system) 中制备的 ,p 层和 i 层采用的等离子体激发频率为 60 MHz ,而电池的 n 层采用的是射频 (13.56 MHz) 激励源.本底真空在  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa 左右.材料沉积所用衬底为 Eagle 2000 玻璃. p 方向光照射电池的结构为 glass/ZnO/p( $\mu\text{c-Si:H}$ )/( $\mu\text{c-Si:H}$ )/i(a-Si:H)/Al ,n 方向光照射电池的结构为 glass/ZnO/i( $\mu\text{c-Si:H}$ )( $\mu\text{c-Si:H}$ )/p(a-Si:H)/Al.

材料的电导是通过 Keithly 617 繁用表 ,采用共面蒸发铝条电极进行测试的.厚度是通过 AMBious 公司的 Xp-2 台阶仪进行测试的.拉曼散射光谱 (Raman) 测试采用波长为 632.8 nm 的氦氖激光器和波长为 488 nm 的氩离子激光器.电池的光态  $J-V$  测试所用光强为  $\text{AM1.5}, 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ .

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 窗口层材料

通过优化沉积参数气压、功率和硅烷浓度等 ,制备了具有如下材料特性的 n 材料(表 1) ,同时表 1 也给出了传统的窗口层 p 材料的特性.从表 1 中可以看出 ,对于 p 型掺杂的窗口材料 ,在其厚度为 28 nm 时 ,材料的电导率为  $1.02 \text{ S}/\text{cm}$  ,激活能为  $0.043 \text{ eV}$  ,而 n 型掺杂的窗口层材料在厚度为 22 nm 时 ,其电导率为  $3.75 \text{ S}/\text{cm}$  ,激活能为  $0.038 \text{ eV}$ .从电学特性上来看 ,n 型掺杂层材料相对于 p 型掺杂层更好一点.但正如引言所述 ,微晶硅薄膜太阳能电池窗口层材料的晶化率对随后有源 i 层的沉积是非常重要的.因此 ,我们也关注了上述制备掺杂层材料的结晶状况.从图 1 中可看出 ,虽然 n 型掺杂的材料比 p 型掺杂材料的厚度薄 ,但是晶化率明显高于 p 型掺杂的材料.因此 ,以 n 型掺杂的材料作为窗口层将会明显减少 n/

i/p 型电池的 n/i 界面孵化层.从上面电学和结构特性的测试结果中我们可以看出 ,优化的 n 型掺杂层材料比较适合作为微晶硅太阳能电池的窗口层.

表 1 p 型和 n 型掺杂层材料特性

样品	厚度/nm	电导率( $\text{S}/\text{cm}$ )	激活能/eV
p	28	1.02	0.043
n	22	3.75	0.038

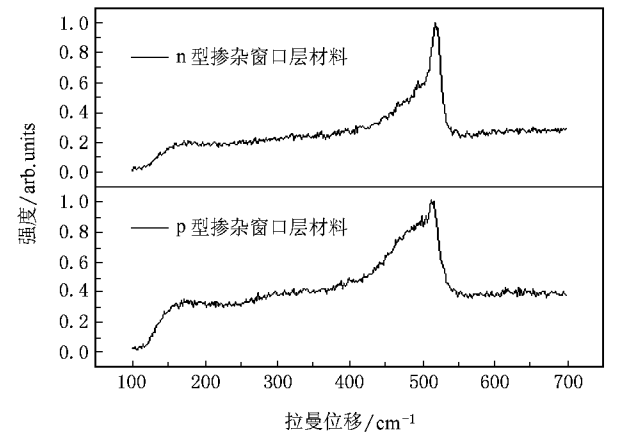


图 1 两种类型掺杂窗口层材料的拉曼谱

### 3.2. 微晶硅太阳能电池

前面我们初步获得了具有一定器件质量的掺杂 p 层和 n 层材料.为了进一步考察制备材料的质量以及两种不同类型的窗口层在微晶硅太阳能电池中所起的作用.我们在初步优化的本征 i 层后 ,进行了微晶硅薄膜太阳能电池的制备.其中 p/i/n 型的微晶硅电池和 n/i/p 型的微晶硅电池的窗口层 p 和 n 层采用如上条件 ,本征 i 层条件相同 ,电池的基本结构为 glass/ZnO/p/i/n/Al 和 glass/ZnO/n/i/p/Al.表 2 为制备电池的  $I-V$  特性测试结果.从表中可以看出 ,两种窗口层所获得电池的效率都差不多 ,特别是短路电流密度.

表 2 两种类型电池的  $I-V$  测试结果

样品	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}/\text{V}$	FF	效率/%
glass/ZnO/p/i/n/Al	19.04	0.514	0.65	6.38
glass/ZnO/n/i/p/Al	19.14	0.470	0.67	6.01

图 2 给出了制备的两种微晶硅太阳能电池量子效率的比较.此量子效率的测量没有施加任何偏压.从图中可以看出 ,两种微晶硅薄膜太阳能电池给出了几乎相同的 QE 曲线 ,这和前面  $I-V$  特性测试给出电流密度的结果是相一致的.也就是说对于这两种不同类型的窗口层材料而言 ,电池的量子效率在整个波

长的范围内( 400—1100 nm ),太阳光从 p 层入射或从 n 层入射结果没有什么不同. 也就是对于微晶硅薄膜太阳电池而言, n 型的掺杂层也可以作为窗口层材料. 而且, 值得注意的是电池的长波响应得到很好的提高, 比如在 800 nm 处, 响应效率达到了 50%, 长波限也拖到了 1000 nm, 体现出了微晶硅太阳电池的优势.

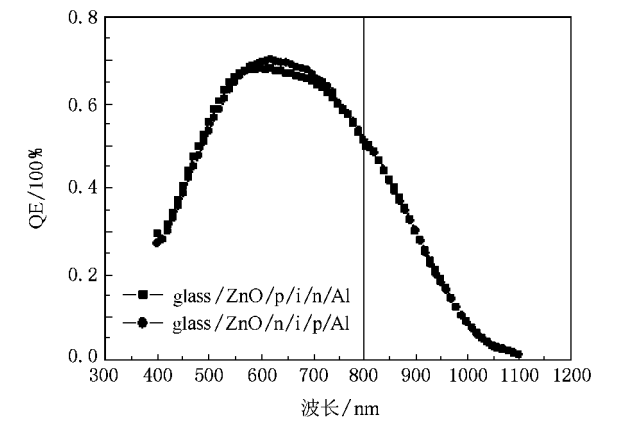


图2 两种类型电池的 QE 测试结果

从前面两种电池的  $I-V$  的测试结果可以看出: 两种电池的效率都不是很高, 特别是当我们采用具有良好电池限光结构的 ZnO 作为太阳电池的前电极, 电池的短路电流密度也只有  $19\text{ mA/cm}^2$  左右. 考虑到我们上述电池沉积所对应源层的沉积速率为接近  $1\text{ nm/s}$  的高速率, 而高速率沉积微晶硅薄膜的非晶孵化层则是一个很严重的问题, 如果孵化层很厚, 电池的开路电压虽然显示出微晶硅太阳电池的特征, 但其短路电流密度比正常的非晶硅薄膜太阳电池的短路电流密度还低, 因此往往需要采取一定的界面处理措施<sup>[6]</sup>或者进行本征 i 层材料纵向结构

的调整<sup>[7]</sup>来提高微晶硅电池在生长方向上的均匀性, 进而提高电池的填充因子、短路电流等, 以便最后提高电池的光电转换效率. 为了研究我们上述两种电池是不是存在上述问题, 我们采用了不同波长的激光器, 对所制备的电池分别从电池薄膜一侧和玻璃衬底一侧进行测试研究( 图 3 ). 从图 3 中我们可以看出, 不论是制备的 p/i/n 型电池还是 n/i/p 型电池, 采用 632.8 nm 波长( 其对微晶硅硅薄膜的穿透深度接近 500 nm )的激光器进行测试时, 双面测试的结果几乎是一样的. 这也就是说, 对于本征微晶硅薄膜而言, 整体上纵向结构变化不大. 但我们注意到, 采用 488 nm 波长( 其对微晶硅硅薄膜的穿透深度接近 150 nm )进行双面拉曼测试时, 两个方向测试结果有很大差别, 很明显, p/i/n 电池结构的 p/i 界面孵化层很严重, 同样 n/i/p 电池的 n/i 界面的孵化层也比较厚. 这一部分孵化层对电池的短路电流密度有一定的影响, 同时也会影响到电池的开路电压.

针对上述 n/i/p 电池的 n/i 界面的孵化层问题, 我们进行了 n 型的掺杂层和本征 i 层的优化研究. 图 4 是我们优化后获得的电池, 在有源层的沉积速率接近  $1.0\text{ nm/s}$  的前提条件下, 获得了效率为 7.7% 的太阳光从 n 方向入射的 glass/ZnO/n/i/p/Al 微晶硅太阳电池. 电池的短路电流密度和开路电压都有一定程度的提高, 特别是短路电流密度达到了  $22.32\text{ mA/cm}^2$ . 图 5 的双面不同波长拉曼的测试结果显示 n 方向太阳光入射的 n/i/p 电池的 n/i 界面得到了明显地改善.

4. 结 论

本文采用传统的射频等离子体增强化学气相沉

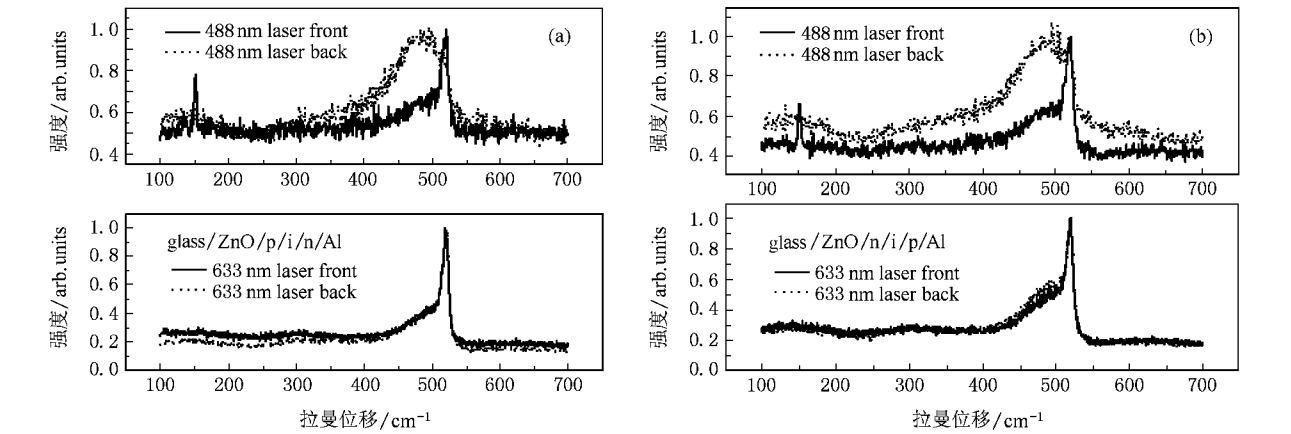


图3 p/i/n (a) 和 n/i/p (b) 两种类型电池的双面不同波长拉曼测试结果( front :从电池膜面一侧测试 back :从玻璃衬底一侧测试 )

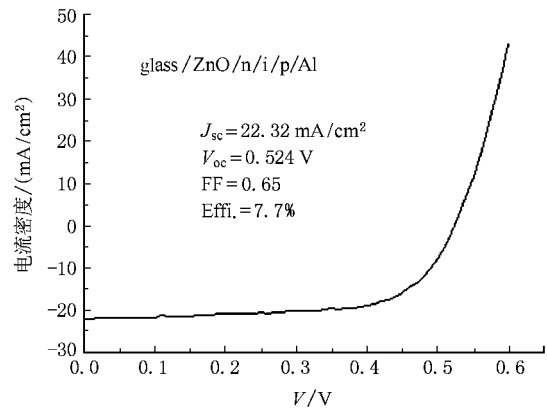


图 4 优化 n 方向太阳光入射 n/i/p 电池的  $J$ - $V$  测试结果

积技术进行了新型掺杂窗口层材料的制备,同时对其进行了材料的电学特性和结构特性方面的测试,结果表明:获得了可以和通常的微晶硅太阳电池用的 p 型掺杂窗口层材料特性相类似的 n 型掺杂窗口层材料.两种掺杂层材料分别作为微晶硅太阳电池的窗口层所表现出的结果几乎是相同的.因而证明:

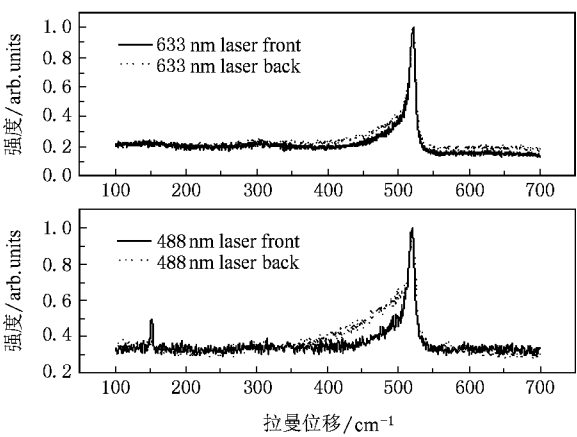


图 5 优化 n 方向太阳光入射 n/i/p 电池的双面不同波长的拉曼测试结果( front :从电池膜面一侧测试 ;back :从玻璃衬底一侧测试 )

对于微晶硅薄膜太阳电池,由于其空穴和电子的迁移率相差不多,因此微晶硅太阳电池的窗口层也可以为 n 型的掺杂窗口层材料.

[ 1 ] Kenji Yamamoto , Akihiko Nakajima , Masashi Yoshimi *et al* 2004 *Solar Energy* **77** 939

[ 2 ] Repmann T , Appenzeller W 2004 *20 th EPVSEC Paris French* 3BP 1.3

[ 3 ] Meier J , Kroll U 2006 *Photovoltaic Specialists Conference , Conference Record of the Thirty-two IEEE* **2** :1720—1723

[ 4 ] Dylla T , Reynolds S , Carius R , Finger F 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 1093

[ 5 ] Fujibayashi T , Kondo M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 043703

[ 6 ] 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 , 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 建、耿新华 2008 物理学报 **57** 5284 ]

[ 7 ] Han X Y , Hou G F , Zhang X D , Wei C C , Sun J , Xun J M , Chen X L , Zhang D K , Li L N , Li G J , Zhao Y , Geng X H 2008 *10 th China Solar Photovoltaic Conference & exhibition ( Changzhou , China )* 373—375 ( in Chinese )[ 韩晓艳、侯国付、张晓丹、魏长春、孙 建、薛俊明、陈新亮、张德坤、李琳娜、李贵君、赵颖、耿新华 2008 中国第十届太阳能光伏会议暨展览会( 中国常州 )第 373—375 页 ]

# N-type window layer and its application in high deposition rate microcrystalline silicon solar cells<sup>\*</sup>

Zhang Xiao-Dan<sup>†</sup> Zhao Ying Sun Fu-He Wang Shi-Feng Han Xiao-Yan

Wei Chang-Chun Sun Jian Geng Xin-Hua Xiong Shao-Zhen

( *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 ( Nankai University )* ,

*Ministry of Education , Tianjin 300071 , China* )

( Received 1 October 2008 ; revised manuscript received 29 October 2008 )

## Abstract

N-type phosphors doping layer as the window layer of microcrystalline silicon solar cells has been fabricated using conversional radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. Because of hole and electron mobilities are of the same order for microcrystalline silicon thin film , microcrystalline silicon solar cells based on n-type doping layer as the window layer almost show the same efficiency as microcrystalline silicon solar cells based on p-type doping layer as the window layer. In addition , the results of quantum efficiency are also consistent with the  $I$ - $V$  measurement results. Bilateral Raman measurement results using laser light of different wavelength indicated that p/i or n/i interface incubation layer has a disadvantageous influence on the current density of the solar cells. Through the optimization of n/i interface incubation layer , glass/ZnO/n/i/p/Al microcrystalline silicon solar cell with 7.7% conversion efficiency has been fabricated.

**Keywords** : n-type doping window layer , p-type doping window layer , microcrystalline silicon solar cells

**PACC** : 8115H , 7360F

<sup>\*</sup> Project supported by the Hi-Tech Research and Development Program of China( Grant No. 2007AA05Z436 ) , Science and Technology Support Project of Tianjin( Grant No. 08ZCKFGX03500 ) , the National Basic Research Program of China( Grant Nos. 2006CB202602 , 2006CB202603 ) , the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 60506003 ) , the Starting Project of Nankai University( Grant No. J02031 ) , the International Cooperation Project between China-Greece Government( Grant No. 2006DFA62390 ) , and the Program for New Century Excellent Talents in University of China ( NCET ).

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