

微量掺碳 nc-SiC :H 薄膜用于 p-i-n 太阳电池的窗口层^{*}

许 颖^{1,2)} 刁宏伟¹⁾ 张世斌³⁾ 励旭东²⁾ 曾湘波¹⁾ 王文静²⁾ 廖显伯¹⁾

1) 中国科学院半导体研究所表面物理国家重点实验室,凝聚态物理中心,北京 100083)

2) 北京市太阳能研究所有限公司,北京 100083)

3) 葡萄牙里斯本大学材料中心,里斯本 2829-516 葡萄牙)

(2006 年 6 月 21 日收到,2006 年 10 月 10 日收到修改稿)

采用等离子增强化学气相沉积方法(PECVD)制备了微量掺碳的 p 型纳米非晶硅碳薄膜(p-nc-SiC:H),反应气体为硅烷和甲烷,掺杂气体采用硼烷,沉积温度分别采用 333 K,353 K 和 373 K. 测量结果表明随着沉积温度增加和碳含量的增加,薄膜的光学带隙增加,薄膜具有较宽的带隙和较高的电导率,同时有较低的激活能(0.06 eV). Raman 和 XRD 测量结果表明薄膜存在纳米晶. 优化的 p 型纳米非晶硅碳薄膜作为非晶硅 p-i-n 太阳电池的窗口层,使得太阳电池的开路电压达到 0.94 V.

关键词:光学带隙,纳米硅,薄膜,太阳能电池

PACC:7280N,7360N,8630J

1. 引 言

早在 1981 年 Tawada 和 Hamakawa 等人采用 p 型非晶硅碳薄膜作为太阳电池的窗口层,使得单结非晶硅太阳电池的转换效率实现了巨大突破(7.14%)^[1],1982 年电池的转换效率提高到 10.1%^[2],到 1996 年,Hamakawa 等采用微晶非晶硅薄膜碳作为窗口层的单结电池转换效率达到了 12.5%^[3]. 他们采用的是 p 型微晶非晶硅碳层(μ c-SiC:H),具有较高的电导率和较高的光学带隙. 其中碳的作用是可以改变和提高薄膜的光学带隙,文献报道掺碳的薄膜带隙可高达 2.8 eV^[3],但同时碳含量过高会降低光电导. p 型微晶非晶硅碳薄膜一般可采用等离子气相化学沉积方法和电子回旋共振气相化学沉积法制备,但报道中提到的沉积温度一般较高(250℃),功率高、碳的含量也较高. Liao 等人^[4]认为纳米晶作为 p-i-n 太阳电池的窗口层,可以提高电池的开压. 本实验的目的就是采用微量、低温的方法制备纳米 p 型 nc-SiC:H 层,使其同样具有较高的带隙和较高的电导率,最终提高太阳电池的开路电

压,从而提高 p-i-n 太阳电池的转换效率.

2. 实 验

实验中采用等离子增强化学气相沉积方法,反应气体为硅烷和甲烷,掺杂气体采用硼烷,功率密度为 1 W/cm²,沉积温度 T_s 分别采用 333 K,353 K 和 373 K,H 稀释比为 100:1,我们定义了甲烷与硅烷的流量比 B_2H_6/SiH_4 为 R_c ,实验中的 R_c 分别为 0.05,0.1 和 0.2,单层 p 型 nc-SiC:H 层是制备在抛光和单面毛石英片上的,电池样品是制备在 TCO 玻璃上.

电池的结构为 glass/TCO/p-i-n/Al. p 层分别采用掺碳和不掺碳的纳米层,i 和 n 层的工艺采用我们已经报道的工艺^[5]. i 层是在功率密度 5.5 mW/cm²,H 稀释率为 10%($SiH_4/H_2 = 1:10$),衬底温度为 423 K 条件下制备的. n 层是在 55 mW/cm²,H 稀释率为 16%,衬底温度为 423 K 制备的.

透射谱采用 Cary500 紫外到近红外分光光度计测试而得,薄膜的厚度通过薄膜相干效应得出,通过 T_{auc} 图计算可得到薄膜的光学带隙^[5].

样品的微区拉曼谱采用 RENishaw RM2000 系统

^{*} 北京市自然科学基金(批准号 J04D063)资助的课题.

在室温下测得,其光源采用氦氖激光器($\lambda = 632.8\text{ nm}$),仪器的分辨率为 1 cm^{-1} ,为了减少测试激光对样品的影响,尽量采用小的激光功率,实验中我们采用 0.08 mW 的功率.

在自制的设备上测量了薄膜电导随温度的变化,样品做在单面毛石英片上,膜厚为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右,在薄膜上蒸上共面铝电极,狭缝的尺寸为 0.4 cm ,通过电导随温度变化曲线计算得到薄膜的激活能.

红外透射谱测量范围 400 cm^{-1} — 4000 cm^{-1} ,样品制备在高阻硅片上.

3. 结果与讨论

3.1. p 型 nc-SiC :H 层随 R_c 的变化

表 1 给出了 p 型 nc-SiC :H 层的沉积条件和测试结果,其中 A、B 和 C 样品是在 373 K 的沉积温度下制备的,随着 R_c 增加,薄膜的生长速率由 $52\text{ }\text{\AA}/\text{min}$ 降低到 $39\text{ }\text{\AA}/\text{min}$,这是由于碳引入可以抑制薄膜晶粒的长大,薄膜的生长速率下降.随着碳含量的增加,薄膜暗电导从 0.1 S/cm 降低到 0.02 S/cm .

表 1 不同 T_s 和 R_c 条件下 p-nc-Si C :H 的性质						
样品	T_s/K	R_c	E_g/eV	E_a/eV	$R_a(\text{\AA}/\text{min})$	$\sigma_d(\text{S/cm})$
A	373	0.05	1.72	0.07	52	0.1
B	373	0.1	1.78	0.07	45	0.03
C	373	0.2	1.95	0.13	39	0.02
D	353	0.1	1.89	0.06	46	0.06
E	333	0.1	1.92	0.06	44	0.09

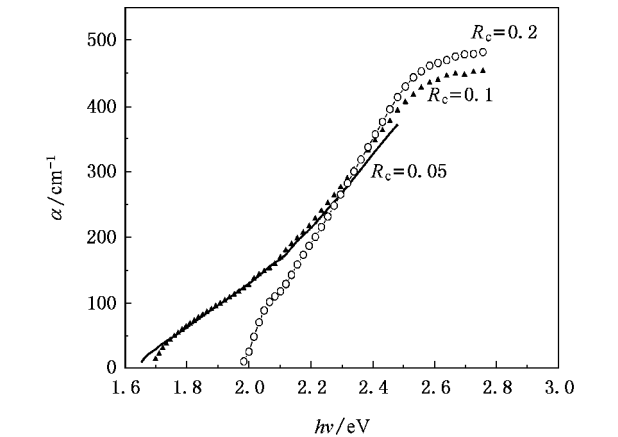


图 1 373 K 沉积温度下、不同 R_c 非晶硅碳薄膜的 Tauc 图

在沉积温度不变时,随着碳含量的增加,薄膜的光学带隙单调上升,这与 Hamakawa 等人的结果是相符合的.图 1 给出了 373 K 温度下的不同 R_c 样品的 Tauc 图.

在不同 R_c 下单层 p 型 nc-SiC :H 的拉曼谱如图 2 所示.可以看出,在 $R_c = 0.05$ 和 $R_c = 0.1$ 曲线中有明显结晶峰,而 $R_c = 0.2$ 时,结晶峰的强度很小,这也证实了碳可以抑制薄膜的晶化,带隙的增加是由碳的增加造成的.

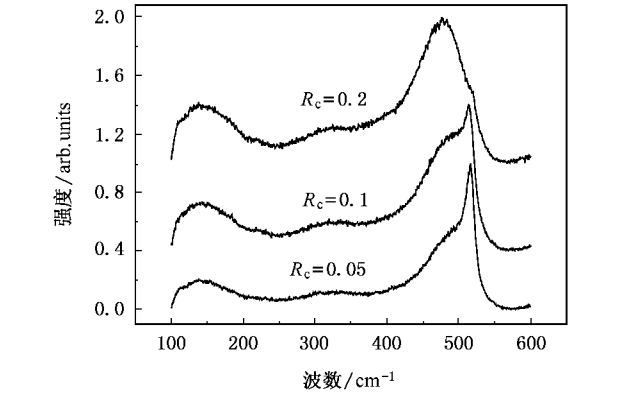


图 2 不同 R_c 下非晶硅碳薄膜的拉曼谱

为了解释介于非晶和晶体之间结构的拉曼峰位和峰形的变化,人们提出了各种和声子限制相关的理论模型,对于晶粒尺寸小于 4 nm 时 Xie 等人^[6]根据键极化模型计算出拉曼谱 TO 模晶态成分的峰位的红移与晶粒平均尺寸满足以下关系:

$$\Delta\omega(D) = -A\left(\frac{a}{D}\right)^\gamma, \quad (1)$$

其中 $\Delta\omega(D)$ 为晶粒平均尺寸为 D 样品的拉曼位移, a 是晶体硅的点阵常数($a = 0.357\text{ nm}$), A 和 γ 是常数,分别为 $A = 47.41\text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 1.44$,通过(1)式,我们得到 $R_c = 0.1$ 时为晶粒平均尺寸 3.7 nm , $R_c = 0.05$ 时晶粒平均尺寸为 4.5 nm ,根据 Chen^[7]的结果,当晶粒尺寸大于 5 nm 时,量子尺寸效应不明显,显然, $R_c = 0.2$ 的条件并不满足我们最初的想法,而 $R_c = 0.1$ 时晶粒尺寸最小,同时 TO 膜晶态成分最大.

p 型 nc-SiC :H 层随 R_c 变化的 XRD 测量结果如图 3 所示,可以看出在 $R_c = 0.1$ 和 $R_c = 0.05$ 两个低碳的样品中出现了(111)和(220)两个晶向,其中(111)晶向最强,而 $R_c = 0.2$ 的薄膜中没有观察到结晶峰,进而说明薄膜 $R_c = 0.2$ 时薄膜的光学带隙的增加不是量子尺寸效应的影响,而是掺碳造成的.同

时说明碳的引入,可以抑制薄膜结晶,这与文献报道的结果一致.

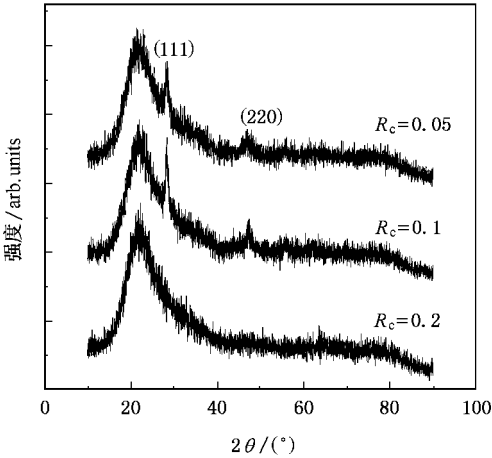


图3 非晶硅碳薄膜随 R_c 变化的 XRD 谱

红外吸收光谱是研究薄膜的局域振动模式的最直接的方法,可以获得薄膜中键合方式和局域原子排列的信息.通过(2)式将红外透射谱转换为吸收谱:

$$T = \frac{4T_0^2 \exp(-\alpha d)}{(1+T_0)^2 - (1-T_0)^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2)$$

文献[7]报道非晶硅碳在 2800 cm^{-1} — 3000 cm^{-1} 处有 C—H 伸展模, 1450 cm^{-1} 附近有 C—H₂ 键存在,该键在乙烯为沉积气体的薄膜中可以观察到,但在甲烷为沉积气体的薄膜中观察不到;在 1200 cm^{-1} — 1500 cm^{-1} 处 C—H_n 键,在 780 cm^{-1} 处有 C—H₃ 的摇摆模,值得注意的是,一般非晶硅在 860 cm^{-1} — 890 cm^{-1} 处的峰在含碳的样品中一般观察不到.在我们微量掺碳的样品中, 2800 cm^{-1} — 3000 cm^{-1} 处 C—H 伸展模均观察不到,也观察不到 860 cm^{-1} — 890 cm^{-1} 处的峰,如图 4 所示.图 4 中所示的不同 CH₄/SiH₄ 的样品中,都可以看到 780 cm^{-1} 处的 C—H₃ 的摇摆模;从图中可以明显看到,随着 CH₄ 含量的增加, 780 cm^{-1} 处的摇摆模的强度增强,吸收强度也增强,在常规的非晶样品的红外吸收谱中都可以观察到 2000 cm^{-1} — 2100 cm^{-1} 处代表 Si—H 和 Si—H₂ 伸展模,在图 4 中可以看到由于碳的加入,使得一般处于 2000 cm^{-1} 处 Si—H 伸展模的峰值位置向高的波数移动到 2054 cm^{-1} — 2195 cm^{-1} 之间,表明 Si—H 键附着了一个或两个碳原子^[3],同时观察到随着掺入碳含量的增加, 2054 cm^{-1} — 2195 cm^{-1} 峰的强度增强.

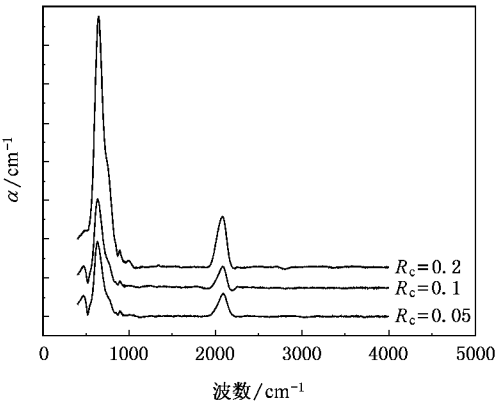


图4 不同 CH₄/SiH₄ 非晶硅碳薄膜的吸收谱

那么可否在低掺碳($R_c \leq 0.1$)下得到较高带隙的 p 型 nc-SiC :H 层呢?我们通过改变沉积温度,得到了以下结果.

3.2. p 型 nc-SiC :H 层随的 T_s 变化

表 1 中 B、D 和 E 样品是在固定在 $R_c = 0.1$ 的情况下制备的,可以看出薄膜的生长速率不受影响.温度减低也可以使光学带隙从 1.78 eV 增加到 1.92 eV ,同时薄膜具有较低的激活能和暗电导.

在不同 T_s 下单层 p 型 nc-SiC :H 的拉曼谱如图 5 所示,在不同衬底温度单层 p 型 nc-SiC :H 的拉曼谱中,观察到与 353 K 对应的结晶峰最尖锐,通过计算我们得到 373 K 时的晶粒平均尺寸为 3.7 nm , 353 K 时为 3.8 nm , 333 K 时为 5.2 nm .

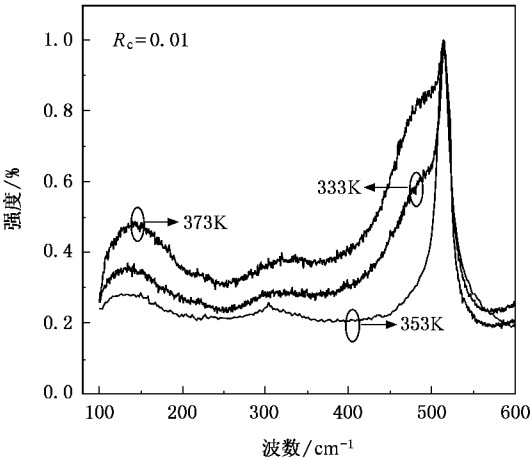


图5 不同 T_s 下非晶硅碳薄膜的拉曼谱

图 6 给出了不同温度下薄膜的红外摇摆模和 780 cm^{-1} 处的 C—H₃ 的摇摆模的吸收谱.每条曲线我们采用 3 个高斯峰拟合,峰位分别位于 640 cm^{-1} ,

620 cm^{-1} 和 780 cm^{-1} 附近,3 个样品在 780 cm^{-1} 处的 C—H₃ 的摇摆模的强度基本一样,但 640 cm^{-1} , 620 cm^{-1} 的强度并不一样. Mahan 等人观察到高氢稀释的样品红外摇摆模红移到 620 cm^{-1} ,并且把这一现象归因于非晶硅基体中出现了微晶相. 我们定义了 红外摇摆模的微结构因子^[8]:

$$R' = \frac{I_{620}}{I_{620} + I_{640}}. \tag{3}$$

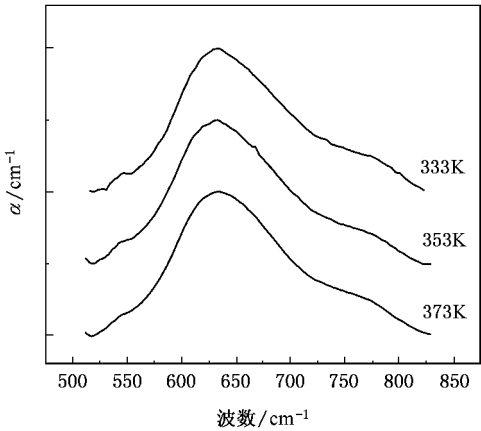


图 6 不同 T_s 下非晶硅碳薄膜 780 cm^{-1} 处的 C—H₃ 的摇摆模的吸收谱

通过估算, R' 随 T_s 降低而升高,表明薄膜中晶

粒存在,并随着温度的降低有所增加,这与拉曼测试的结果完全符合.

3.3. 对开路电压的影响

在得到了较宽的带隙和较低的激活能 p 型 nc-SiC :H 薄膜后,将它应用的传统的 p-i-n 电池上去,电池的结构为 glass/TCO/p-i-n/Al,其中 p 层分别采用为 a-Si :H 层和 nc-SiC :H 层,电池的开路电压分别从 0.907 V 上升到 0.94 V,填充因子从 0.59 上升到 0.636.

电池性能的改进可以通过改变 p/I 界面^[3],我们将 p/I 界面增加了本征的纳米层后,电池的结构变为 glass/TCO/p-nc-SiC :H/i- nc-SiC :H /i/n/Al,电池的 J_{sc} 上升到 15.6 mA/cm^2 ,进一步的改进工作正在进行.

4. 结 论

我们采用等离子增强化学气相沉积方法、在低温制备了微量掺碳的 p 型纳米非晶硅碳薄膜(p-nc-SiC :H),薄膜的光学带隙达到 1.92 eV,激活能达 0.06 eV,优化的 p 型纳米非晶硅碳薄膜作为非晶硅 p-i-n 太阳能电池的窗口层,使得太阳能电池的开路电压达到 0.94 V.

[1] Tawada Y , Okamoto H , Hamakawa Y 1981 *Appl. Phys. Lett.* **39** 237

[2] Hattori Y , Kruangam D , Katoh K , Nitta Y , Okomoto H , Hamakawa Y 1987 *Tech. Dig. Int. PVSEC-3* 171

[3] Ma M , Aoyama S , Okamoto H , Hamakawa Y 1996 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **41/42** 453

[4] Liao X B , Hu Z H , Diao H W , Cai Y , Zhang S B , Fortunato E , Martins R 2006 *J. Non-Cryst. Solids* in press.

[5] Hao H Y , Kong G L , Zeng X B , Xu Y , Diao H W , Liao X B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3327 (in Chinese) 郝会颖、孔光临、曾湘波、许 颖、刁宏伟、廖显伯 2005 物理学报 **54** 3327]

[6] Zi J , Buscher H , Faller C , Ludwig W , Zhang K , Xie X 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 200

[7] Chen Z M , Wang J N , Mei X Y , Kong G L 1986 *Solid State Commun.* **58** 379

[8] Xu Y Y 2003 *Ph. D. Thesis* (Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) 徐艳月 2003 博士论文(中国科学院)]

Deposition of p-type nc-SiC :H thin films with subtle carbon incorporation for applications in p-i-n solar cells *

Xu Ying^{1,2)} Diao Hong-Wei¹⁾ Zhang Shi-Bin³⁾ Li Xu-Dong²⁾

Zeng Xiang-Bo¹⁾ Wang Wen-Jing²⁾ Liao Xian-Bo¹⁾

1) *State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Semiconductors & Center
for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*

2) *Beijing Solar Energy Research Institute Ltd. Co. Beijing 100083, China*

3) *Department of Material Sciences, New University of Lisbon and CEMOP-UNINOVA, Campus da Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal*

(Received 21 June 2006 ; revised manuscript received 10 October 2006)

Abstract

This paper presents a detailed study on the effects of carbon incorporation and substrate temperature on structural, optical, and electrical properties of p-type nanocrystalline amorphous silicon films. A p-nc-SiC :H thin film with optical gap of 1.92 eV and activation energy of 0.06 eV is obtained through optimizing the plasma parameters. By using this p-type window layer, single junction diphasic nc-SiC :H /a-Si :H solar cells have been successfully prepared with a V_{oc} of 0.94 eV.

Keywords : Infrared absorption spectra, optical band gap, nanocrystalline silicon films, solar cells

PACC : 7280N, 7360N, 8630J

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing (Grant No. 04D063).