

高速沉积本征微晶硅的优化及其在 太阳能电池中的应用^{*}

韩晓艳 侯国付[†] 魏长春 张晓丹 戴志华 李贵君 孙 建 陈新亮
张德坤 薛俊明 赵 颖 耿新华

(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)
(2008 年 10 月 3 日收到, 2008 年 10 月 31 日收到修改稿)

采用高压高功率的甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术高速沉积速率约为 1.2 nm/s 沉积了一系列不同厚度的本征微晶硅薄膜, 并通过 Raman 谱和 XRD 谱的测试, 研究了高速沉积时本征微晶硅薄膜的微结构演变特性及其对电池性能的影响. 针对其微结构特性及高速沉积本身存在的离子轰击作用强的特点, 提出了在沉积微晶硅薄膜过程中采用功率梯度的方法, 达到有效地控制薄膜微结构变化的目的, 并在一定功率梯度范围内降低了电子温度, 提高了薄膜质量, 从而使电池效率明显提高. 最后在沉积速率为 1.2 nm/s 时, 制备得到光电转换效率为 9.36% 的单结微晶硅太阳能电池, 将其应用到叠层电池中制备得到效率为 11.14% 的非晶硅/微晶硅叠层电池.

关键词: 高速沉积, 微晶硅薄膜, 微结构演变, 功率梯度

PACC: 8115H, 8630J, 7360F

1. 引 言

微晶硅($\mu\text{-Si:H}$)薄膜太阳能电池因其具有高转换效率和高稳定性而备受人们的重视^[1,2]. 由于微晶硅材料是一种间接带隙半导体材料, 为了吸收足够的太阳光, 薄膜的厚度一般要求大于 1 μm , 因而提高生长速率对于微晶硅薄膜光伏电池的产业化、降低生产成本至关重要. 很多研究结果表明, 甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)结合高压是高速生长 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜的有效方法^[3,4], 而在高压下需要高功率分解气体来提高生长速率, 产生的高能离子对薄膜表面的轰击会形成缺陷并抑制晶化生长^[5], 这使 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜的微结构更加复杂. 因此, 分析高速生长 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜的微结构及其对电池性能的影响, 并找到优化 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜的方法, 对提高高速沉积 $\mu\text{-Si:H}$ 太阳能电池的效率至关重要.

2. 实 验

所有样品都是在 Cluster-tool 多功能沉积系统中制备. 选用 Eagle2000 玻璃为材料的衬底, SnO_2/ZnO 复合膜和湿法腐蚀的 ZnO 为电池的衬底. 电池的结构为玻璃/TCO/p- $\mu\text{-Si:H}$ /i- $\mu\text{-Si:H}$ /n-a-Si:H/背电极.

Raman 谱的测试采用 Renishaw RM2000 型 Raman 测试仪, 选用波长为 488 nm 的 Ar 离子激光器(对微晶硅的探测深度约为 50 nm)对材料微结构进行分析, 并由 Raman 谱计算得到晶化率 X_c ^[6]; 测试 XRD 的设备是 Rigaku D/max2500, 使用波长为 0.153 nm 的 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 采用 Debye-Scherrer 公式^[7]计算晶粒尺寸; 采用 Nicotol 公司 Magna-560E.S.P 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 测量, 测试范围为 400—4000 cm^{-1} . 电池的 $J-V$ 参数是在 AM1.5, 100 mW/cm^2 25 $^\circ\text{C}$ 条件下测试. 通过测试电池的量子效率

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB202602, 2006CB202603)、国家自然科学基金(批准号: 60506003)、国家科技计划配套项目(批准号: 07QIPTJC29500)和天津市应用基础研究计划(批准号: 07JCYBJC04000)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: guofu_hou@yahoo.com.cn

(QE)得到电池的光谱响应和本征层中载流子抽取的信息.由电池的暗态 $J-V$ 曲线计算得到的暗态饱和电流密度 J_0 和二极管品质因子 n 用于分析载流子在本征层内部的传输与复合.等离子体辉光监测采用波长范围为 380—780 nm 的 PR650 光谱光度计.

3. 结果与讨论

3.1. 高速沉积微晶硅薄膜的微结构及其对电池性能的影响

在沉积速率为 1.2 nm/s 时,通过改变沉积时间制备得到不同厚度的微晶硅薄膜.图 1 给出 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的晶化率及晶粒尺寸随厚度的变化曲线.可以看到,随薄膜厚度增加,晶化率及晶粒尺寸都是先增加而后到 1000 nm 时达到饱和.将该系列微晶硅薄膜应用到电池中,该系列电池采用 SnO_2/ZnO 复合膜衬底,背电极为铝(Al),具有不同本征层厚度的电池 $J-V$ 结果见图 2.可以看到,随本征层厚度增加,短路电流密度(J_{sc})先增加而后达到饱和,而电池的开路

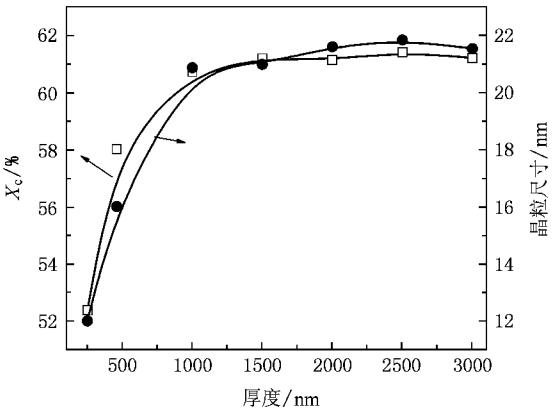


图 1 微晶硅薄膜的晶化率及晶粒尺寸

电压(V_{oc})和填充因子(FF)逐渐降低.

为了分析本征层厚度大于 1000 nm 后 V_{oc} 和 FF 仍然降低的原因,对能够反映载流子在电池本征层内部与界面的传输与复合的暗态 $J-V$ 特性进行了测试.图 3 给出了由暗态 $J-V$ 曲线计算得到的电池的二极管品质因子 n 与暗态饱和电流密度 J_0 随本征层厚度的变化曲线.二极管品质因子 n 越高说明在本征层中的载流子复合在总复合中占有越高的比

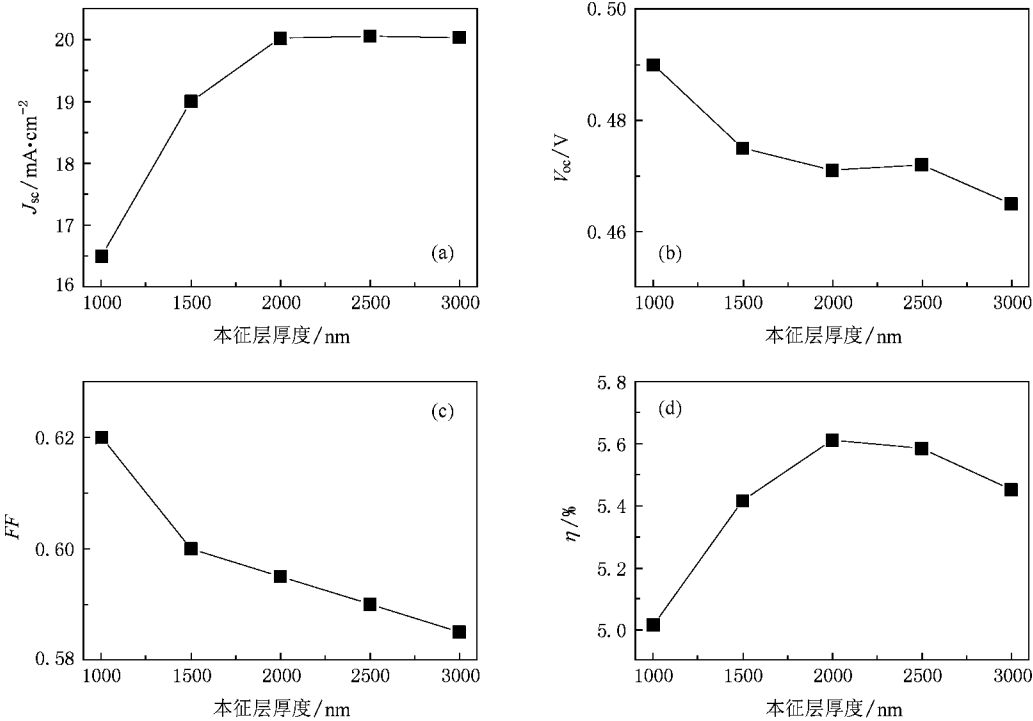


图 2 电池 $J-V$ 参数随本征层厚度的变化曲线随薄膜厚度的变化曲线 (a)短路电流密度 J_{sc} 随本征层厚度的变化曲线 (b)开路电压 V_{oc} 随本征层厚度的变化曲线 (c)填充因子 FF 随界面层厚度的变化曲线 (d)光电转换效率 η 随界面层厚度的变化曲线

重,从图 3 中可以看到,随本征层厚度的增加, n 值逐渐增加,说明载流子在本征层中的体复合增加,暗态饱和电流密度 J_0 随厚度增加而增加,说明本征层中的缺陷态逐渐增加,这与 n 的变化相一致.说明当本征层厚度大于 1000 nm 时,虽然薄膜的晶化率及晶粒尺寸变化不大,但材料中的缺陷态增加使得体复合增加,从而降低了电池的 V_{oc} 和 FF .

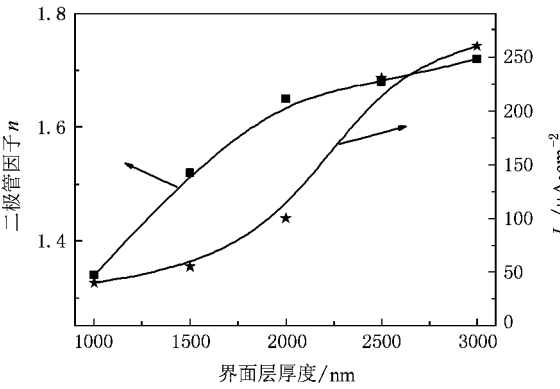


图 3 μc -Si:H 电池的暗态饱和电流密度 J_0 和二极管品质因子 n 随本征层厚度的变化曲线

3.2. 功率梯度调节对薄膜微结构及电池性能的影响

从图 2 中电池的 J - V 结果看到,本征层厚度在 2000 nm 时电池得到最高效率,如果在该厚度下通过调节本征层微结构及薄膜质量使电池的 V_{oc} 和 FF 提高,那么电池效率就会得到更大的提高.考虑到高速沉积过程中离子轰击作用较严重,这也是降低薄膜质量的重要原因,因此本文提出采用功率梯度降低的方法来调节微晶硅薄膜微结构和薄膜质量的变化.

利用该方法通过改变功率降低的梯度制备了 6 个电池(从样品 1 至样品 6,功率降低梯度逐渐增加),该系列电池采用 SnO_2/ZnO 复合膜衬底,背电极为铝(Al),结果见图 4,其中样品 0 为采用恒定功率的电池.可以看到通过该方法调节微结构得到的电池结果大部分都高于样品 0,在样品 4 得到最佳值,此时电池的各项参数均有提高,尤其是 V_{oc} 和 FF 提高的程度较大,结果使电池效率提高了约一个百分点.

为了研究功率梯度的变化对电池性能的影响,我们对该系列的电池进行了量子效率(QE)的测试.

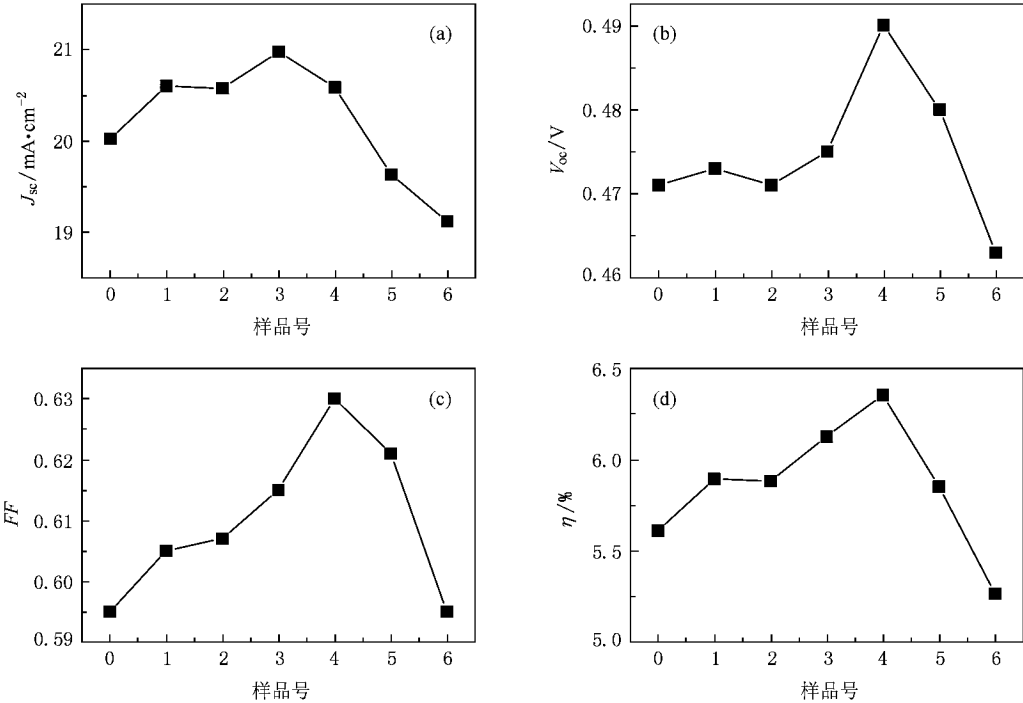


图 4 不同功率梯度调节得到的电池 J - V 结果 (a)不同功率梯度下短路电流密度 J_{sc} 的变化曲线 (b)不同功率梯度下开路电压 V_{oc} 变化曲线 (c)不同功率梯度下填充因子 FF 的变化曲线 (d)不同功率梯度下光电转换效率 η 的变化曲线

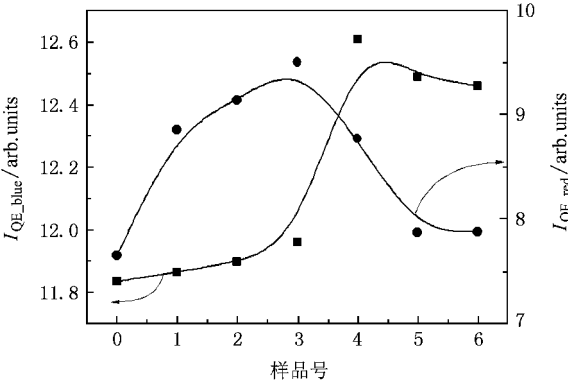


图5 电池在不同波段的积分强度随功率降低梯度的变化

由于短波长光在 p 层与靠近 p 层的本征层几乎被完全吸收,所以电池的短波光响应在一定程度上可以看作 p 层与 p/i 界面性能的表现.需要说明的是,上述系列电池的 p 层采用了相同的工艺条件.另一方面,由于长波光在微晶硅里吸收较小,它在整个大约 1 μm 的本征层内产生一个比较均匀的吸收,因此长波响应可以看成本征层与背反射电极性能的表现,而上述电池使用了相似的背电极.在这里我们使用 QE 在 400—550 nm 的积分强度 $I_{\text{QE-blue}}$ 来评价电池的短波光响应,而在 650—1100 nm 的积分强度 $I_{\text{QE-red}}$ 作为电池长波响应的标准.在图 5 中分别是上述电池在不同功率梯度下的 $I_{\text{QE-red}}$ 与 $I_{\text{QE-blue}}$.可以看到,随功率降低梯度的增加 $I_{\text{QE-blue}}$ 开始时没有明显变化,而增加到样品 4 时急剧增加,并在样品 4 时得到最高值,值得注意的是本实验中本征层 500 nm 以内采用的是相同的功率,即该系列电池的 p/i 性能相同,那么短波响应的增加应该是由本征层后期微结构及薄膜质量的提高使载流子输运能力提高引起的,这与电池的 V_{oc} 和 FF 随功率梯度的变化情况相同,而 $I_{\text{QE-red}}$ 先增加后减小,在样品 3 时达到最大值,这与 J_{sc} 的结果相同.电池性能的变化由本征微晶硅薄膜微结构及薄膜质量的变化决定,因此下面分析薄膜的微结构及薄膜质量随功率降低梯度的变化.

采用与电池中本征层相同的工艺条件,通过改变沉积时间制备不同厚度的薄膜,对薄膜进行 Raman 谱的测试并拟合得到晶化率 X_c .图 6 给出了电池样品 0 3 4 5 对应的不同厚度的 i 材料系列 0, 3 4 5 的晶化率 X_c 随薄膜厚度的变化曲线.从图中可以看到功率恒定不变时薄膜的晶化率随厚度增加而逐渐增加,当采用功率逐渐降低方法时,薄膜生长后期的晶化率得到控制,随功率降低梯度增加,薄膜

的晶化率降低程度增加,即采用功率梯度降低的方法有效地调控了本征层微结构的变化.

由 FTIR 测试得到的红外吸收谱中, SiH_x 键位于 2000—2100 cm^{-1} 的伸展模依赖于氢原子的键合环境,图 7 给出了恒定功率(样品 0)和功率梯度调节(样品 4)时薄膜在 2000—2100 cm^{-1} 的吸收谱曲线,可以看到采用功率梯度调节后薄膜位于 2000 cm^{-1} 的吸收峰的强度增加,而位于 2100 cm^{-1} 的吸收峰的强度降低,这说明薄膜中空洞及晶粒间界等缺陷减少,由高斯拟合计算得到的微结构因子见图 7,微结构因子 R 降低,说明薄膜的致密性提高,即薄膜质量提高.

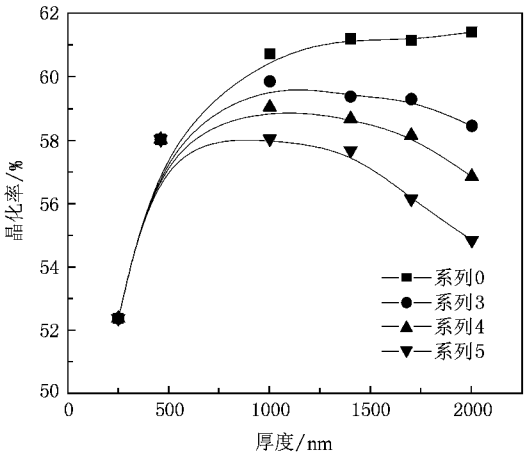


图6 薄膜的晶化率随厚度的变化曲线

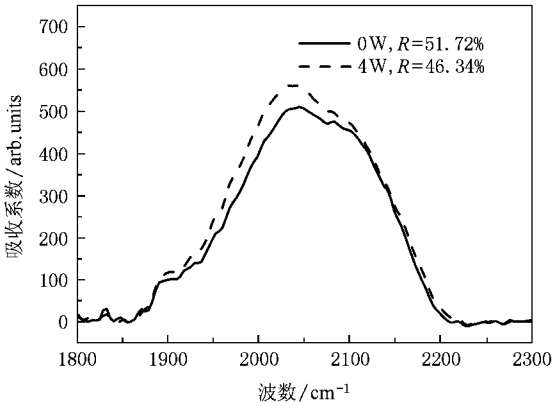


图7 不同功率梯度时,微晶硅薄膜在 2000—2100 cm^{-1} 的吸收谱曲线

采用功率梯度调节后薄膜质量的提高是否是由于低电子温度时的低离子轰击引起的呢?很多研究结果表明 $I_{[\text{H}_3^+]} / I_{[\text{H}_a^+]}$ 的比值与氢等离子体的电子温度有关^[8],比值越大电子温度越高.我们对本征层

沉积过程中等离子体的空间光发射谱(OES)的变化进行了测试,图8给出了不同功率梯度时, $I_{[\text{H}\beta^*]}/I_{[\text{H}\alpha^*]}$ 的比值随沉积时间的变化曲线可以看到, $I_{[\text{H}\beta^*]}/I_{[\text{H}\alpha^*]}$ 的比值随功率降低梯度增加先减小后增加,在样品4时 $I_{[\text{H}\beta^*]}/I_{[\text{H}\alpha^*]}$ 的比值最小,而功率梯度比样品4的大后比值却升高.对于功率降低梯度小于样品4时, $I_{[\text{H}\beta^*]}/I_{[\text{H}\alpha^*]}$ 的比值降低很好理解,这是因为功率降低使电极中发射出的电子能量降低即电子温度降低;而当功率降低梯度增加到样品5后,此时的功率不能使反应气体中的 SiH_4 分子完全分解,就会发生H原子抽取反应($\text{H} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{SiH}_3 - 0.5 \text{ eV}$),这是一个放热反应会使电子温度升高,当功率降低梯度由样品5升高到样品6时,这种反应发生的几率更多,从而使电子温度升高得更多.这说明功率梯度调节在一定范围内可以降低电子温度,从而降低离子轰击作用,使电池效率提高.

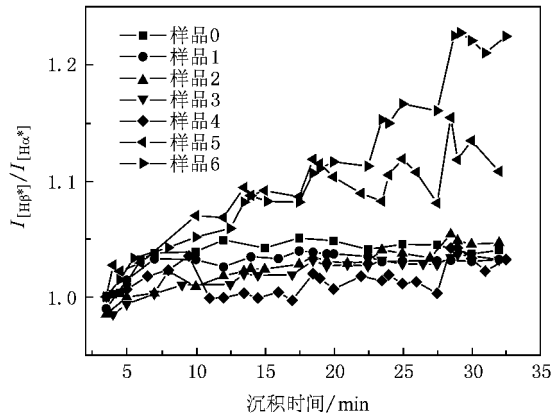


图8 不同功率梯度时, $I_{[\text{H}\beta^*]}/I_{[\text{H}\alpha^*]}$ 的比值随沉积时间的变化曲线

结合上述结果,发现功率降低的梯度存在最佳值.本文中最佳的功率梯度为样品4所采用的梯度值.将样品4的条件应用到湿法腐蚀的ZnO衬底上,并加ZnO/Al背电极,并对p/i界面进行了优化,

最后在沉积速率为1.2 nm/s时制备得到效率为9.36%的单结微晶硅电池,将其作为非晶硅/微晶硅叠层电池的底电池,使叠层电池效率达到11.14%,它们的J-V曲线见图9.

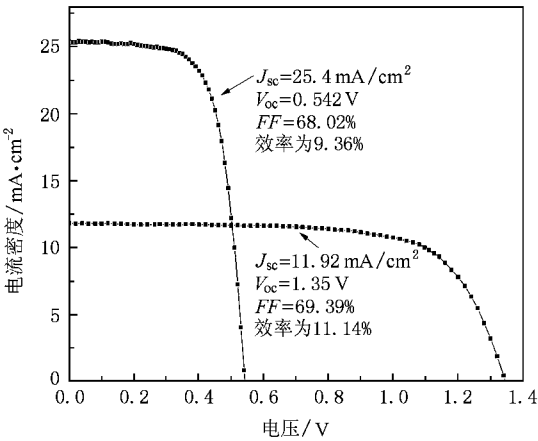


图9 单结 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池及非晶硅/微晶硅叠层电池的J-V曲线
沉积面积为 0.253 cm^2 沉积速率为 1.2 nm/s

4. 结 论

高速沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜在厚度小于1000 nm时纵向结构存在不均匀性,而当薄膜厚度大于1000 nm后纵向结构变化不大,但薄膜中的缺陷态却仍随厚度增加而增加,从而使电池的性能变差.针对该问题,本文通过在沉积微晶硅薄膜过程中采用功率梯度降低的方法有效地控制了微结构的变化,并在一定功率梯度范围内降低了电子温度,减小了离子轰击作用,从而提高了薄膜质量,使电池效率明显提高.最后在最佳功率梯度下制备得到沉积速率为1.2 nm/s,光电转换效率为9.36%的单结微晶硅太阳电池,将其应用到叠层电池中制备得到效率为11.14%的非晶硅/微晶硅叠层电池.

[1] Kondo M , Matsui T , Nasuno Y 2006 *Thin Solid Films* **501** 243

[2] Zhang X D , Zhao Y , Zhu F , Wei C C , Wu C Y , Gao Y T , Hou G F , Sun J , Geng X H , Xiong S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1899 (in Chinese) [张晓丹、赵 颖、朱 锋、魏长春、吴春亚、高艳涛、侯国付、孙 建、耿新华、熊绍珍 2005 物理学报 **54** 1899]

[3] Matsui T , Kondo M , Matsuda A 2003 *Photovoltaic Energy Conversion* **3** 1570

[4] Graf U , Meier J , Kroll U , Droz C , Vallat-Sauvain E , Shah A 2003 *Thin Solid Films* **427** 37

[5] Matsuda A 1983 *Journal of Non-Crystalline Solids* **59&60** 767

[6] Guo Q C , Geng X H , Sun J , Wei C C , Han X Y , Zhang X D , Zhao Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2790 (in Chinese) [郭群超、耿新华、孙 建、魏长春、韩晓艳、张晓丹、赵 颖 2007 物理学报 **56** 2790]

[7] Cullity B D 1978 *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company , Inc) 283

- [8] Kosku N , Kurisu F , Takegoshi M , Takahashi H , Miyazaki S 2003
Thin Solid Films **435** 39

Optimization of high rate growth high quality $\mu\text{c-Si:H}$ thin films and its application to the solar cells^{*}

Han Xiao-Yan Hou Guo-Fu[†] Wei Chang-Chun Zhang Xiao-Dan Dai Zhi-Hua Li Gui-Jun

Sun Jian Chen Xin-Liang Zhang De-Kun Xue Jun-Ming Zhao Ying Geng Xin-Hua

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

(Received 3 October 2008 ; revised manuscript received 31 October 2008)

Abstract

A series of high rate growth $\mu\text{c-Si:H}$ thin films with different thicknesses were deposited by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD) process with high power and high pressure. The microstructure of the $\mu\text{c-Si:H}$ thin films was studied by the Raman and XRD spectra. It was found that the crystal fraction and grain size increased with the thickness of the thin film when the thickness was less than 1000 nm , and then came to saturation when the thickness was higher than 1000 nm. However , the performance of solar cells decreased obviously when the thickness increased from 1000 nm to 2000 nm. Considering the microstructure properties and the ion bombardment during the high rate process , we investigated the controlled microstructure evolution and the improved material quality by discharge power profiling , which improved the performance of solar cells. By optimizing the profiling parameters , such as the amount and the rate of change in discharge power , a high efficiency of 9.36% was obtained with an i-layer deposition rate of 1.2 nm/s. Furthermore , we used the improved $\mu\text{c-Si:H}$ cell in an a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ double-junction structure and achieved an initial active-area cell efficiency of 11.14% .

Keywords : high rate deposition , microcrystalline silicon thin film , microstructure evolution , discharge power profiling

PACC : 8115H , 8630J , 7360F

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB202602 2006CB202603) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506003) , the Tianjin Assistant Foundation for the National Basic Research Program of China (Grant No. 07QTPJTJC29500) , and the Natural Science Foundation of Tianjin , China (Grant No. 07JCYBJC04000) .

[†] Corresponding author. E-mail : guofu_hou@yahoo.com.cn