

低速 p/i 界面缓冲层对高速沉积微晶硅 太阳能电池性能的影响*

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 健 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)
(2007 年 11 月 6 日收到, 2008 年 3 月 5 日收到修改稿)

在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)技术高速沉积微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)太阳能电池过程中,产生的高能离子对薄膜表面的轰击作用会降低薄膜质量和破坏 p 型掺杂层(p 层)与本征层(i 层)之间的界面特性.针对该问题提出在电池中引入低速沉积的 p/i 界面层的方法,即在 p 层上先低速沉积一薄层本征 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜,然后再高速沉积本征 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜.实验结果表明,引入低速方法沉积的界面层有效地提高了 p/i 界面特性和 i 层微结构的纵向均匀性,而随界面层厚度的增加, i 层中的缺陷态先降低后增加,这使得界面层厚度存在着最佳值.实验得到低速沉积界面层的最佳厚度为 100 nm,用该厚度制备得到的电池比没有界面层的电池光电转换效率提高了约一个百分点.通过优化其他条件,采用 0.85 nm/s 的沉积速率制备得到单结 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳能电池的光电转换效率可以达到 8.11%.

关键词: $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳能电池, 甚高频等离子体增强化学气相沉积, p/i 界面层

PACC: 8115H, 8630J, 7360F

1. 引 言

微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜太阳能电池因其具有高转换效率和高稳定性而备受光伏产业界的青睐^[1-3].由于 $\mu\text{c-Si:H}$ 是一种间接带隙半导体材料,为了充分吸收太阳光就需要薄膜厚度大于 1 μm .因此,提高生长速率对于 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜太阳能电池生产成本的降低是至关重要的^[4-6].很多研究表明,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 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的有效方法^[7,8],而高的压力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^[9].特别是在对电池性能起关键作用的 p 型掺杂层(p 层)与本征层(i 层)之间的界面,因为离子轰击而具有较高缺陷态密度破坏了 p/i 界面特性,并且抑制材料晶化使本征 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜具有较厚的非晶孵化层,这都会导致电池性能的降低. Mai 等^[10]

提出,在 p/i 界面引入被认为没有离子轰击作用的热丝化学气相沉积技术(HW-CVD)沉积的界面层可以改善 p/i 界面特性.但这又要引入另一种沉积技术 HW-CVD,为工业化生产带来不便.

考虑到与高速沉积相比,低速沉积对薄膜表面的轰击作用较小,本文提出了工艺兼容的双层技术,即在高速沉积本征 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜之前先低速沉积一薄层本征 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的方法.

2. 实 验

本文所有样品都是在本研究所自组装的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/透明导电薄膜/p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si:H}$ /n-a-Si:H/背反射电极.实验中材料的厚度约为 500 nm,电池中 i 层的厚度约为 1.5 μm .

材料的吸收谱采用恒定光电导法测试. Raman

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2006CB202602, 2006CB202603), 国家自然科学基金(批准号: 60506003)和天津市国家科技计划配套基金(批准号: 07QTPJJC29500)资助的课题.

谱的测试采用 Renishaw RM2000 型 Raman 测试仪, 选用波长为 633 nm 的 He-Ne 激光器(探测深度为 500 nm)与波长为 514 nm 的 Ar 离子激光器(探测深度约为 150 nm)对材料和电池的微结构进行分析,并由 Raman 谱计算得到晶化率 X_c ^[3]. 电池的 $J-V$ 参数是在光强为 100 mW/cm^2 、室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)条件下测试. 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 i 层内部的传输与复合. 通过测试电池的量子效率(QE)可以得到电池的光谱响应和 i 层中载流子抽取的信息.

3. 实验结果

3.1. 低速材料的制备

在不同硅烷浓度 C_{SiH_4} 下低速沉积了一系列 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜, 薄膜的沉积速率在 $0.3\text{--}0.5 \text{ nm/s}$, 由具有 633 nm 波长的 He-Ne 激光器的 Raman 测试仪测得的 Raman 谱如图 1 所示. 从图 1 可以看到, 随着 C_{SiH_4} 的升高, 代表晶体硅的 520 cm^{-1} 处的谱峰逐渐蓝移, 到 $C_{\text{SiH}_4} = 5\%$ 时移动到代表非晶硅的 480 cm^{-1} 处, 说明材料已经非晶化, 晶化率 X_c 由 75% 变至 0%. 相对应的该系列材料在光子能量为 0.8 eV 时的吸收系数 $\alpha_{(0.8 \text{ eV})}$ 随 C_{SiH_4} 的变化曲线如图 2 所示. 由图 2 可以看到, 与高速沉积的本征 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜相比, C_{SiH_4} 为 3%—4% 时低速沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜具有较低的次带吸收系数(低于 2 cm^{-1}). 这说明 C_{SiH_4} 为 3%—4% 时低速沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜具有较低的缺陷态密度.

为了减小界面处非晶孵化层的厚度和降低界面缺陷态, 应用到界面层的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料应具有较高的晶化率和较低的缺陷态密度, 因此选取 $C_{\text{SiH}_4} = 3\%$ 的低速材料(沉积速率约为 0.3 nm/s)作为单结 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池的 p/i 界面层.

3.2. 界面层厚度对电池性能的影响

为了避免 i 层厚度变化对电池性能的影响, 实验中通过调节沉积时间来保证 i 层总厚度几乎相同, p 层和 n 层的条件也相同, 衬底采用 SnO_2/ZnO 复合膜, 背电极为 Al, 高速本征层的沉积速率约为

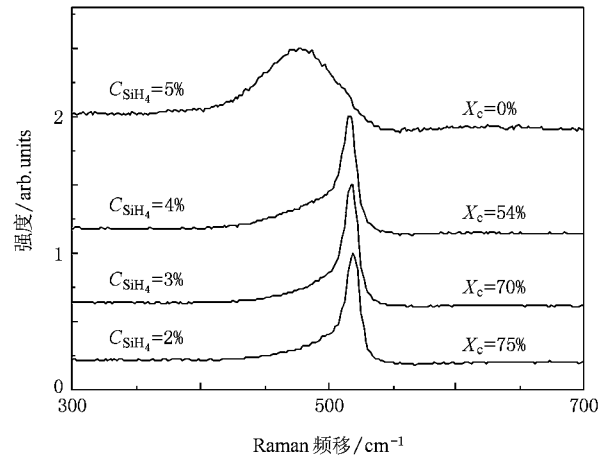


图 1 不同硅烷浓度下低速沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的 Raman 谱

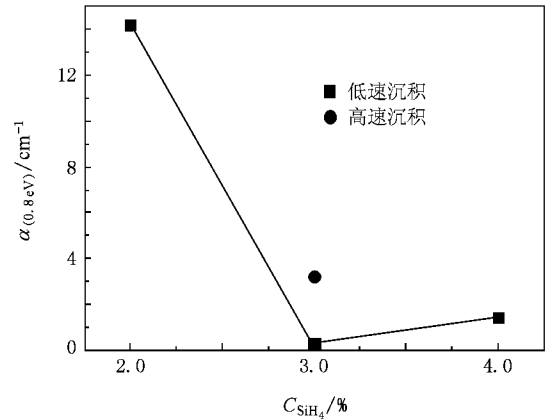


图 2 低速沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料与高速沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料的次带吸收系数 $\alpha_{(0.8 \text{ eV})}$ 随硅烷浓度 C_{SiH_4} 的变化

0.85 nm/s . 图 3 为电池的 $J-V$ 参数随界面层厚度的变化. 这里 0 nm 表示没有低速界面层. 从图 3 可以看到, 与没有界面层的 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池相比, 具有不同界面层厚度的 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池的 $J-V$ 参数都有不同程度的提高. 随界面层厚度的增加, 电池的 $J-V$ 参数先增加后减小. 从整体上看, 在界面层厚度为 100 nm 左右时电池具有较好的性能.

为了研究界面层的引入是如何影响电池性能的, 对该系列电池进行了 QE 的测试. 由于短波光主要在 p 层与靠近 p 层的 i 层被吸收, 所以电池的短波光谱响应在一定程度上可以作为 p 层和 p/i 界面性能的特征. 另一方面, 由于长波光在 $\mu\text{c-Si:H}$ 中吸收较小, 它在整个大于 $1 \mu\text{m}$ 的 i 层中产生一个比较均匀的吸收, 因此长波光谱响应可以作为 i 层和 i/n 界面性能的特征. 因此使用在 $400\text{--}550 \text{ nm}$ 波段的

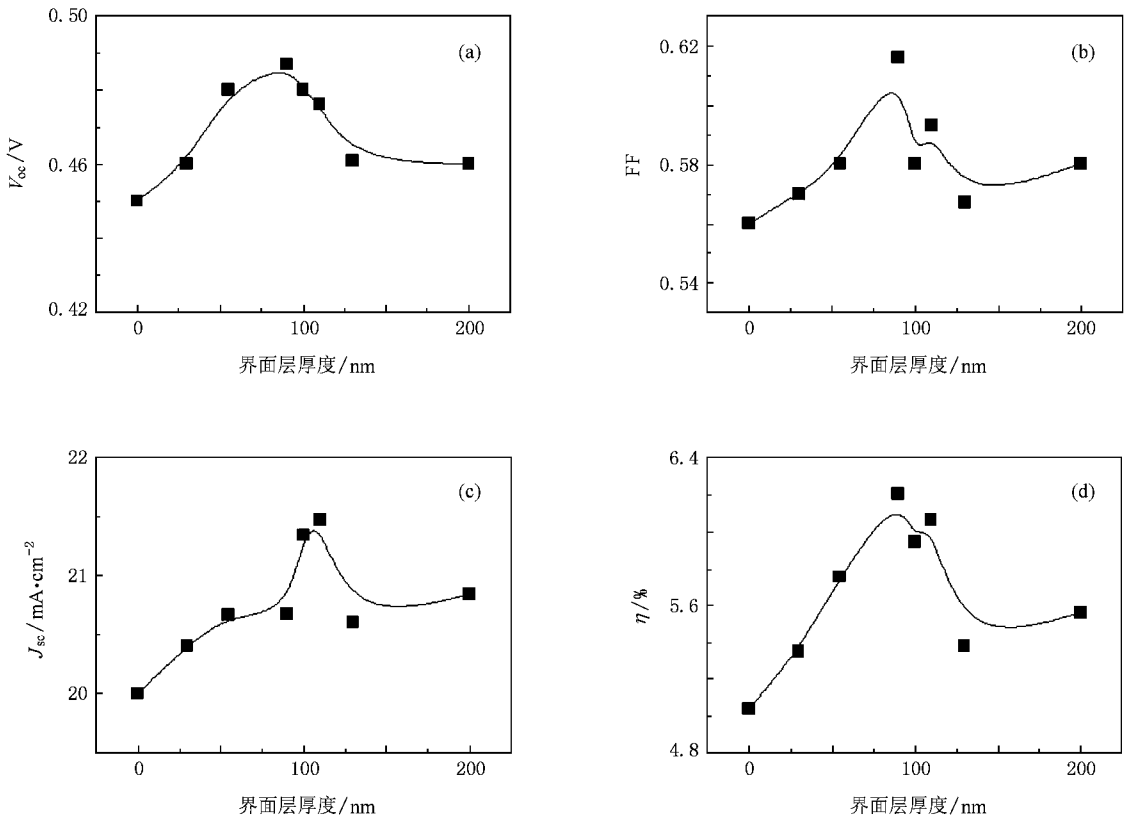


图 3 微晶硅电池的 $J-V$ 参数随界面层厚度的变化 (a) 开路电压 V_{oc} 随界面层厚度的变化 (b) 填充因子 (FF) 随界面层厚度的变化 (c) 短路电流密度 J_{sc} 随界面层厚度的变化 (d) 光电转换效率 η 随界面层厚度的变化

QE 积分强度 $I_{QE-blue}$ 来评价电池的短波光谱响应 ;而使用在 650—1100 nm 波段的 QE 积分强度 I_{QE-red} 来评价电池的长波光谱响应 .

图 4 给出了电池的 I_{QE-red} 和 $I_{QE-blue}$ 随界面层厚度的变化曲线 .从图 4 可以看到 ,有界面层的电池的短波光谱响应都要比没有界面层的显著增加 ,并且随界面层厚度增加短波光谱响应逐渐增加 ,这说明界面层的引入提高了 p/i 界面特性 .而红光响应随界面层厚度的增加先增加后降低 ,在 100 nm 时达到最大 ,这与电池 $J-V$ 参数的变化趋势相同 .

为了分析电池的 $J-V$ 参数随界面层厚度的变化 ,对该系列的电池进行了双面 Raman 谱的测试 ,即采用波长为 514 nm 的 Ar 离子激光(探测深度为 150 nm 左右)对电池分别从 p 层和 n 层入射 .当激光聚焦在电池的 n 层上时 ,探测到的是靠近 i/n 界面的 i 层生长末期微结构信息 .当激光聚焦在透明导电膜和 p 层的界面处时 ,探测到的是靠近 p/i 界面的 i 层生长初期的微结构信息 .图 5(c) 给出了分别从 n 层和 p 层探测得到 i 层晶化率 X_c 随界面层厚度的变化曲线 .

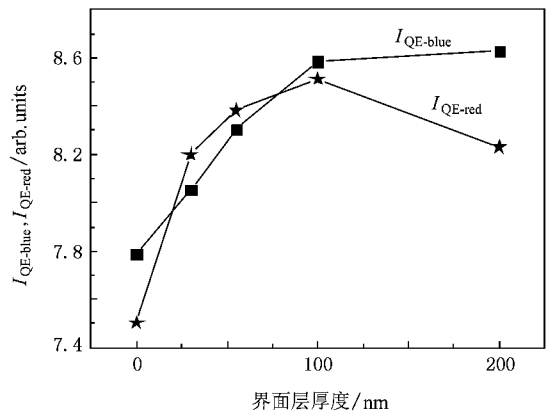


图 4 电池的 I_{QE-red} 和 $I_{QE-blue}$ 随界面层厚度的变化

从图 5(c) 可以看到 ,没有界面层的电池 i 层生长初期(从 p 层入射)具有较低的晶化率 ,生长末期(从 n 层入射)具有较高的晶化率 ,说明 i 材料存在着较严重的纵向结构不均匀性 .引入界面层后 ,i 材料生长初期的晶化率随界面层厚度的增加而逐渐增加 ,而生长末期的晶化率逐渐降低 ,说明材料微结构的纵向均匀性逐渐提高 .这应该使得电池的短路电

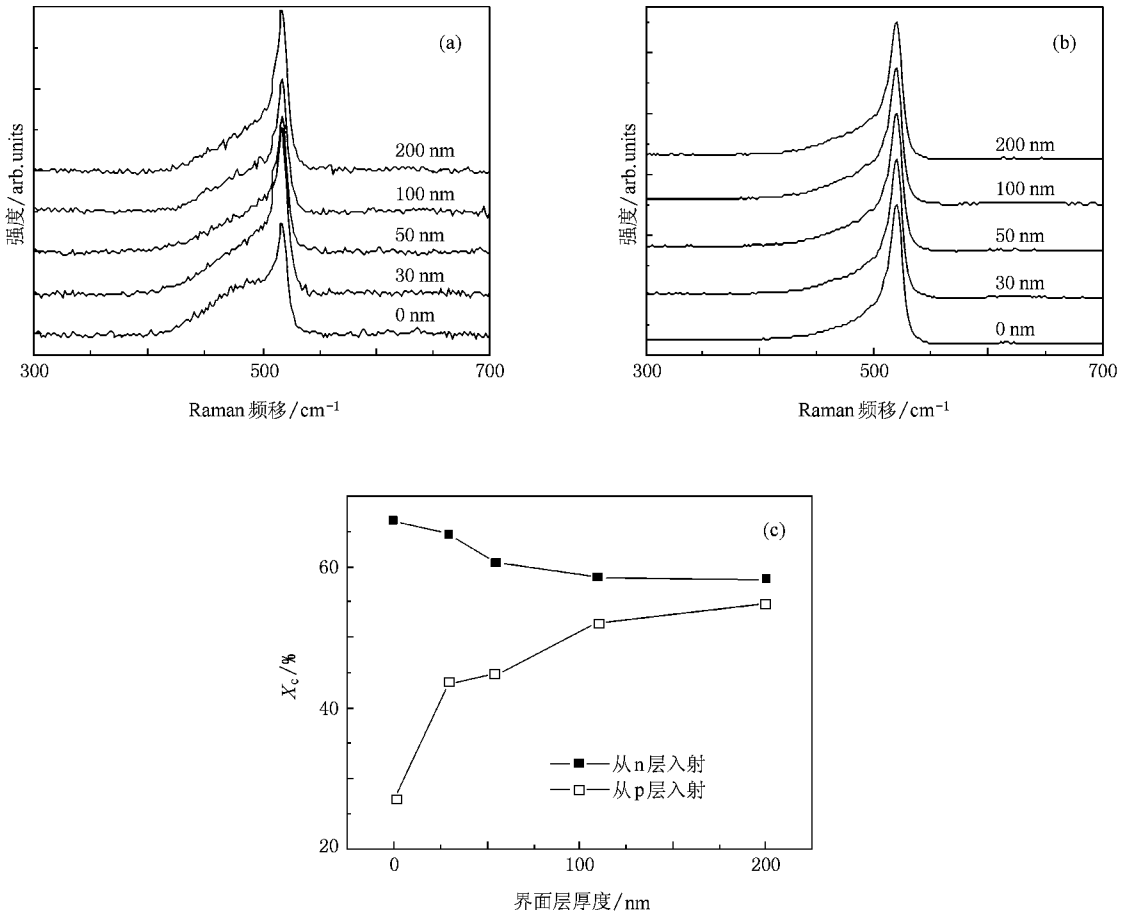


图5 电池中 i 层的 Raman 谱及晶化率 X_c 随界面层厚度的变化 (a) 激光从 p 层入射测试得到的具有不同界面层厚度的电池的 Raman 谱 (b) 激光从 n 层入射测试得到的具有不同界面层厚度的电池的 Raman 谱 (c) 激光分别从 n 层和 p 层入射测试得到的晶化率 X_c 随界面层厚度的变化

流密度 J_{sc} 和开路电压 V_{oc} 随界面层厚度的增加也是逐渐增加的。然而从电池 $J-V$ 参数的结果可以看到，在界面层厚度小于 100 nm 时， J_{sc} 和 V_{oc} 是逐渐增加的，而当界面层厚度大于 100 nm 后却稍有降低。

为了分析界面层厚度大于 100 nm 后 $J-V$ 参数降低的原因，对能够反映载流子在电池 i 层内部和界面的传输与复合的暗态 $J-V$ 特性进行了测试，图 6 给出了由暗态 $J-V$ 曲线计算得到电池的二极管品质因子 n 与暗态饱和电流密度 J_0 随界面层厚度的变化曲线。二极管品质因子 n 越高说明在 i 层中的载流子复合在总复合中占有的比重越高。从图 6 可以看到，随界面层厚度的增加， n 值先减小后增加，说明载流子在 i 材料中的体复合先减小后增加；暗态饱和电流密度 J_0 随厚度增加先降低后增加，说明 i 材料中的缺陷态先降低后增加，与 n 的变化相一致。这说明当界面层厚度大于 100 nm 时，材料中的

缺陷态增加使得体复合增加，从而降低了电池的 $J-V$ 参数。

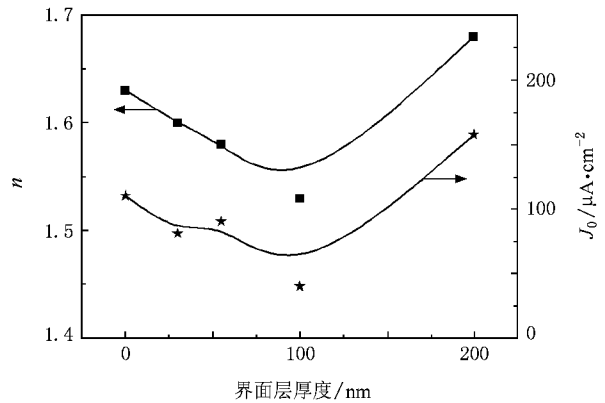


图6 $\mu c-Si:H$ 电池的暗态饱和电流密度 J_0 和二极管品质因子 n 随界面层厚度的变化

不同厚度的界面层引起高速 $\mu c-Si:H$ 太阳电池

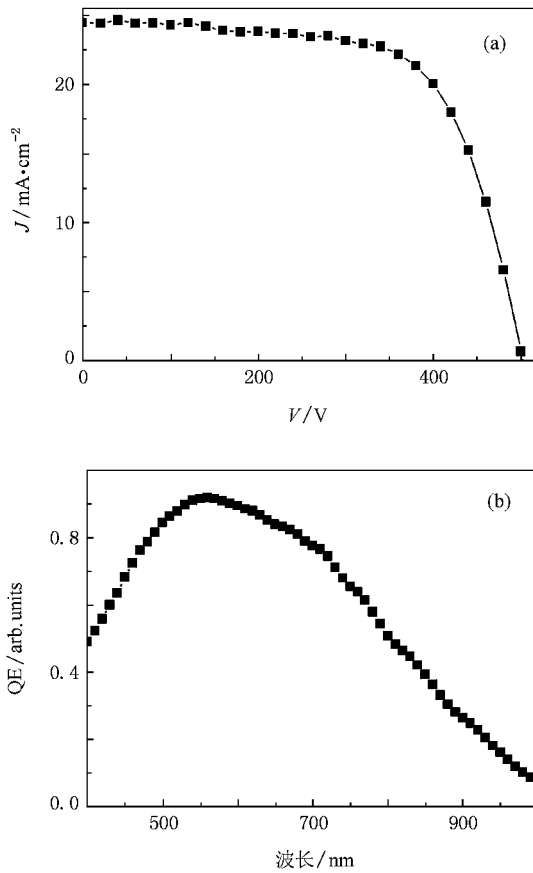


图7 在湿法腐蚀的 ZnO 衬底上制备的单结 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池的 $J-V$ 曲线和 QE 曲线 (a) 电池的 $J-V$ 曲线 (b) 电池的 QE 曲线

特性的上述变化,可能与其生长过程有关.由晶核通过生长形成连续的薄膜,一般经历四个阶段,即形成孤立的岛、聚结、连续网络、沟道和孔洞等的填

充^[11].当低速沉积的材料较厚时,由于这时的微晶材料已经联网并可能已经进入柱状生长阶段,再在其上高速生长 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜可能会使得高/低速材料之间形成另一界面层,增加了载流子在材料中的复合,从而降低了电池性能.这表明低速界面层的厚度存在着最佳值,在本实验中,界面层的最佳值是 100 nm.

将界面层厚度为 100 nm 的工艺条件应用到湿法腐蚀的 ZnO 衬底上,并加 ZnO/Al 背电极,在电极面积为 0.25 cm^2 、沉积速率为 0.85 nm/s 时制备得到光电转换效率为 8.11% ($J_{\text{sc}} = 24.45 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 508 \text{ mV}$, 填充因子为 65.4%) 的 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池,其 $J-V$ 曲线和 QE 曲线见图 7.

4. 结 论

在高速沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳能电池过程中引入低速界面层,明显地改善了 p/i 界面特性和薄膜结构的纵向不均匀性,且随界面层厚度的增加改善的程度也随之增强,而暗态 $J-V$ 结果表明,随界面层厚度增加材料的缺陷态先降低后增加,使得具有较厚界面层的电池性能降低.这说明界面层厚度存在着最佳值.在最佳界面层厚度时电池的各参数都有不同程度的提高,从而得到较高的电池效率.当界面层厚度为 100 nm 时,电池效率提高了约一个百分点.在优化其他条件下,成功制备出沉积速率约为 0.85 nm/s 、光电转换效率为 8.11% 的单结 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳能电池.

- [1] 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]
- [2] Kondo M, Matsui T, Nasuno Y 2006 *Thin Solid Films* **501** 243
- [3] 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]
- [4] Shah A, Torres P, Tschamer S, Wyrsh N, Keppner H 1999 *Science* **285** 692
- [5] Suzuki S, Kondo M, Matsuda A 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **74** 489

- [6] Madan A, Morrison S 1998 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55** 127
- [7] Matsui T, Kondo M, Matsuda A 2003 *Photonolt. Energy Conv.* **3** 1570
- [8] Graf U, Meier J, Kroll U, Bailat J, Droz C, Vallat-Sauvain E, Shah A 2003 *Thin Solid Films* **427** 37
- [9] Matsuda A 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **59—60** 767
- [10] Mai Y, Klein S, Carius R, Stiebig H, Houben L, Geng X, Finger F 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 1859
- [11] Dai D S, Han R Q 1989 *Non-crystal Physics* (Beijing: Electronic Industry Press) p551 (in Chinese) [戴道生、韩汝琪 1989 非晶态物理(北京:电子工业出版社)第 551 页]



Influence of low rate p/i interface layer on the performance of high growth rate microcrystalline silicon solar cells *

Han Xiao-Yan Hou Guo-Fu Li Gui-Jun Zhang Xiao-Dan Yuan Yu-Jie Zhang De-Kun

Chen Xin-Liang Wei Chang-Chun Sun Jian Geng Xin-Hua

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

(Received 6 November 2007 ; revised manuscript received 5 March 2008)

Abstract

In the process of the high growth rate $\mu\text{c-Si:H}$ film deposited by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD), the high energy ion impinging on the growing surface could deteriorate the device performance. Incorporation of a low growth rate intrinsic $\mu\text{c-Si:H}$ p/i buffer layer was advanced in this paper. The results show that the introduced low growth rate buffer layer could improve the characteristics of p/i interface and the vertical uniformity of the intrinsic layer. It was found that the defects in intrinsic layer first decreased and then increased with increasing thickness of the buffer layer. These results led to an optimal thickness for the buffer layers. The efficiency of solar cells was increased about 1% when the thickness was optimized. As a result, the efficiency of 8.11% has been achieved at an i-layer deposition rate of 8.5 nm/s.

Keywords : microcrystalline silicon solar cell , very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition , p/i interface

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) , and the Assistant Foundation for the National Science and Technology Research Program of Tianjin , China (Grant No. 07QPTJC29500).