

微晶硅薄膜太阳能电池中孵化层研究*

张晓丹[†] 赵 颖 高艳涛 朱 锋 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)

摘要: 对甚高频等离子体增强化学气相沉积技术制备的微晶硅薄膜太阳能电池进行了研究. 喇曼测试结果显示: 微晶硅薄膜太阳能电池在 p/i 界面存在着一定的非晶孵化层. 孵化层的厚度随硅烷浓度的增加或辉光功率的降低而增大. 可以通过适当的硅烷浓度或适当的辉光功率来降低孵化层的厚度.

关键词: 微晶硅薄膜太阳能电池; 孵化层; 喇曼光谱

PACC: 8115H

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)06-1030-04

1 引言

薄膜太阳能电池的研究已经成为下一代光伏研究的关键^[1,2]. 硅薄膜太阳能电池的研究是热点, 因为自然界中硅薄膜原材料相对丰富, 而且硅薄膜太阳能电池的制备技术也简单, 便于大面积连续、自动化生产, 有助于将来的产业化发展. 在硅薄膜太阳能电池的研究中, 微晶硅薄膜太阳能电池的研究已经成为焦点, 因为微晶硅薄膜太阳能电池的稳定性好, 同非晶硅薄膜太阳能电池组成叠层电池将充分地利用太阳光谱, 提高电池的光电转换效率^[3~5].

目前, 非晶硅薄膜太阳能电池技术已经比较成熟, 而对于微晶硅薄膜太阳能电池, 虽然国际上单结微晶硅太阳能电池的效率已接近 10%^[6], 国内在这方面的研究也逐步深入^[7~9], 但有很多问题还没有深入研究.

已知微晶硅材料存在着结构纵向不均匀^[10], 即微晶 i 层在生长的初始阶段存在着非晶孵化层, 随厚度增加, 薄膜晶化率逐渐增加. 这一孵化层的存在将影响器件的性能, 例如, p/i 界面特性. 本文将针对不同沉积条件制备电池中孵化层的影响大小, 以及如何解决的方法进行研究. 主要以不同硅烷浓度和辉光功率制备的微晶硅太阳能电池为主.

2 实验

实验中所有样品都是在连续的 PECVD 系统中

制备而成. 本底真空度都在 10^{-4} Pa 量级. 电池用前电极为 SnO_2/ZnO 复合膜^[11]. 电池有源层所用气体流量为: 60sccm, 辉光功率为 20~50W, 反应气压为 120Pa, 硅烷浓度在 4%~6% 之间, 对应电源的激发频率为 60MHz.

电池的基本结构为 $\text{glass}/\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{p}(\mu\text{c-Si:H})/\text{i}(\mu\text{c-Si:H})/\text{n}(\mu\text{c-Si:H})/\text{Al}$. 所有电池的厚度都在 $1.0\mu\text{m}$ 左右. 测试电池晶化率采用的设备是 MKI Renishaw 2000 型, 所用激光器是波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光器, 探测器是 CCD 致冷型.

3 结果与讨论

图 1 为 4% 硅烷浓度制备电池的喇曼谱. 分别从电池的 n 层和 p 层两个方向, 采用相同波长的激光器进行测试. 从图中可看出: 电池从 p 和从 n 测试所得到的晶化程度几乎没有区别, 按照高斯三峰拟合计算的结果, 晶化率 (Xc) 分别为 73% 和 72.6%. 一般 4% 硅烷浓度条件下制备材料的晶化率较高^[12], 再加上在高晶化率 p 层基础上^[13] 的沉积, 这时 p/i 界面的非晶孵化层厚度很薄, 以至于它的存在对从电池 p 方向和从 n 方向测试得到的晶化率几乎没有影响.

将有源 i 层的硅烷浓度提高到 5%, 以同样的 p 和 n 层制备微晶硅电池, 喇曼测试的结果如图 2 所示. 结果表明: 晶化率明显低于硅烷浓度为 4% 的电池. 而且从电池 n 方向测试的结果和从 p 方向测试的结果有很大的差别, 从 n 方向所测晶化率远高于从 p 方向的结果. 这说明此工艺条件下, 电池 p/i 界

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G2000028202, G2000028203), 天津市科技攻关 (批准号: 043186511) 和国家自然科学基金 (批准号: 60506003) 资助项目

[†] 通信作者. Email: xdzhang@nankai.edu.cn

2005-10-08 收到, 2005-11-16 定稿

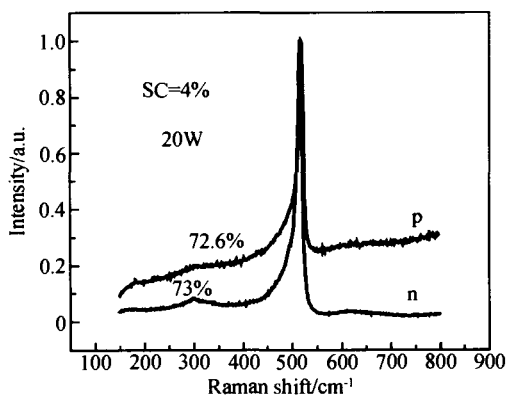


图 1 从 p 和 n 方向测试电池的喇曼谱

Fig.1 Raman spectra of solar cells measured from p side and n side

面存在着一定厚度的非晶成分. 以上结果表明: 在电池其他沉积条件确定的前提条件下, i 层沉积条件的选择决定着电池的晶化率, 同时也决定着电池 p/i 界面间孵化层的厚度.

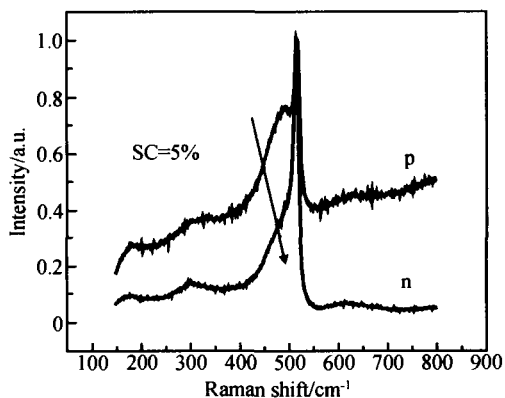


图 2 从 p 和 n 方向测试电池的喇曼谱

Fig.2 Raman spectra of solar cells measured from p side and n side

图 3 是进一步提高硅烷浓度(6%)制备电池的喇曼测试结果. 从该结果可看出: 制备的电池基本上就是非晶硅太阳能电池, 因为喇曼谱测试得到样品的峰位就在 480cm^{-1} 处, 没有出现有关晶化特征的“尖峰”. 但当从 n 方向测试电池时, 喇曼谱在长波数端有一“肩膀”, 这一“肩膀”的出现意味着材料中有晶化的成分, 此晶化成分可能是由于电池的 n 层也是微晶 n, 结果显示电池从 n 方向测试具有一定的晶化信息.

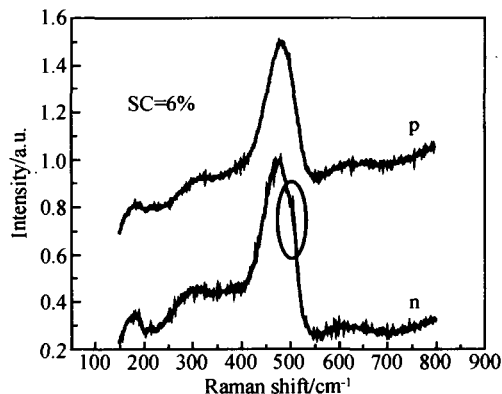


图 3 从 p 和 n 方向测试电池的喇曼谱

Fig.3 Raman spectra of solar cells measured from p side and n side

总之, 从上面的结果可看出: 硅烷浓度大, p/i 界面孵化层的厚度就大; 换言之, 非晶成分多的微晶硅电池, p/i 界面孵化层厚. 要想降低 p/i 界面非晶孵化层的厚度, 可以适当地降低硅烷浓度.

影响材料结构的沉积参数很多. 除硅烷浓度外, 辉光功率对材料结构的影响也比较大. 图 4 是硅烷浓度 6%、对应辉光功率分别为 30W 和 50W 条件下, 电池的喇曼测试结果. 图中很清楚地表明: 低功率条件下, p/i 界面的非晶孵化层比较厚.

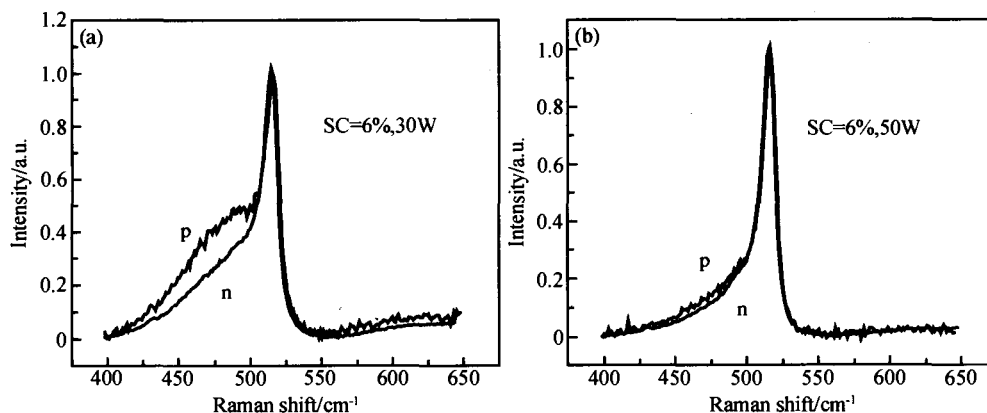


图 4 从 p 和 n 方向测试电池的喇曼谱 (a) 6%, 30W; (b) 6%, 50W

Fig.4 Raman spectra of solar cells measured from p side and n side (a) 6%, 30W; (b) 6%, 50W

图 5 是不同功率下制备的电池从 p 和 n 方向测试的晶化率,从高斯三峰拟合解谱分析计算得到的结果可看出:随辉光功率的增加,制备电池的晶化率逐渐增大.正如我们在对材料^[14]的系列研究中所表明的:在研究的功率范围内,随辉光功率增加,材料的晶化程度越来越高,这和电池中材料的研究结果是完全对应的.另外,从图 5 中还可看出:当功率为 30W 时,p 方向得到的晶化率和 n 方向得到的晶化率相差较大,而随着功率的加大,两个方向晶化率相差的较小.功率的增加,将导致制备电池的结构由非晶成分较多逐渐过渡到微晶成分较多^[15].因此,有利于减薄 p/i 界面非晶孵化层的厚度,故而 n, p 两方向的差异缩小.而低功率下 p/i 非晶孵化层的贡献是使两者差异增大的主要原因.从减薄非晶孵化层来说,i 层材料沉积的初始条件要选择能使制备材料的晶化率足够高为佳.

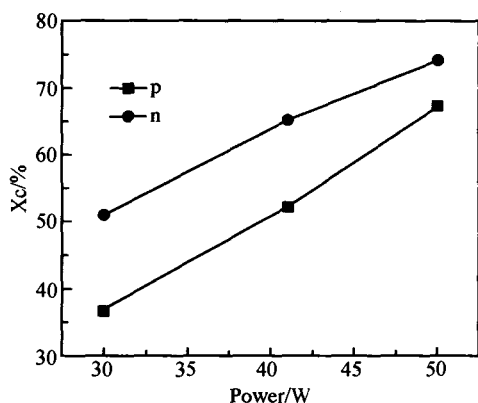


图 5 从 p 和 n 方向测试电池的晶化率

Fig.5 Xc of solar cells measured from p side and n side

为进一步加深功率和硅烷浓度综合作用对电池的结构参数晶化率影响的了解,分别对硅烷浓度为 4%, 5% 和 6% 在不同功率条件下制备的微晶硅电池进行了喇曼光谱测试,结果如图 6 所示.对于 4% 硅烷浓度的系列,当功率从 9W 增加到 12W 时,电池的晶化率随功率的增加而快速增大,而 12W 后一直到 26W,晶化率保持在 78% 不变,当功率增加到 29W 时,电池的晶化率略微有点下降.而对于 5% 硅烷浓度系列,在研究的功率范围内,随着功率的增加,薄膜的晶化率一直在增加.6% 的硅烷浓度给出了相同的变化规律.而且图中也很清楚地给出:同样的辉光功率,硅烷浓度越大,相应的晶化率越低.因此,从对电池晶化率的分析可知:要想降低微晶硅电池中 p/i 界面非晶孵化层的厚度,要选择合适的沉积条件,选择的原則是是要保证制备电池具有一定的晶化率.

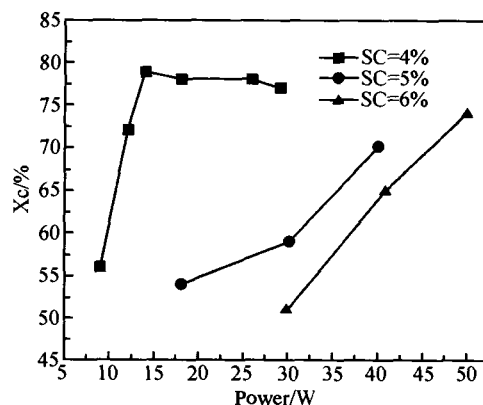


图 6 不同硅烷浓度和辉光功率制备电池的晶化率

Fig.6 Xc of solar cells prepared at different silane concentrations and discharge powers

4 结论

本文主要对甚高频等离子增强化学气相沉积技术制备的不同硅烷浓度和辉光功率条件下微晶硅薄膜太阳能电池的结构进行了分析.喇曼光谱对电池从 p 和 n 方向测试晶化率的差别表明:微晶硅薄膜太阳能电池中 p/i 界面的非晶孵化层的厚度随硅烷浓度的增加而增大,随辉光功率的增大而减小.适当的硅烷浓度或适当的辉光功率可以降低孵化层的厚度.

致谢 感谢中国-希腊政府间合作项目对本论文的支持.

参考文献

- [1] Guha S. Thin film silicon solar cells grown near the edge of amorphous to microcrystalline transition. *Solar Energy*, 2004, 77(6): 887
- [2] Kondo M, Matsuda A. Novel aspects in thin film silicon cells-amorphous, microcrystalline and nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films*, 2004, 457(1): 97
- [3] Keppner H, Meier J, Torres P, et al. Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells. *Appl Phys A*, 1999, 69: 169
- [4] Meier J, Dubail S, Golay S, et al. Microcrystalline silicon and the impact on micromorph tandem solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 74: 457
- [5] Takatsuka H, Noda M, Yonekura Y, et al. Development of high efficiency large area silicon thin film modules using VHF-PECVD. *Solar Energy*, 2004, 77(6): 951
- [6] Mai Y, Klein S, et al. Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure. Preprint-19th EU PVSEC, Paris, 2004
- [7] Guo Xiaoxu, Zhu Meifang, Liu Jinlong, et al. Microstructures of micro-crystalline silicon thin films prepared by hot wire chemical deposition with hydrogen dilution. *Acta Physica Sinica*, 1998, 47(9): 1542 (in Chinese) [郭晓旭, 朱美芳, 刘金

- 龙,等.高氢稀释制备微晶硅薄膜微结构的研究.物理学报,1998,47(9):1542]
- [8] Zhu Feng, Zhang Xiaodan, Zhao Ying, et al. Effect of silane concentration on intrinsic microcrystalline silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(12): 1700 (in Chinese) [朱锋, 张晓丹, 赵颖, 等. 硅烷浓度对本征微晶硅材料的影响. 半导体学报, 2004, 25(12): 1700]
- [9] Yang H, Wu C, Mai Y, et al. Fabrication of hydrogenated microcrystalline silicon thin films at low temperature by VHF-PECVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(9): 902
- [10] Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Zhu Feng, et al. Study of vertical non-uniformity of microcrystalline silicon thin film using Raman spectra and AFM. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(6): 960 (in Chinese) [张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等. 微晶硅薄膜纵向不均匀性的 Raman 光谱和 AFM 研究. 人工晶体学报, 2004, 33(6): 960]
- [11] Zhu Feng, Zhou Zhenhua, Xiong Shaozhen, et al. Study of multiple textured transparent conductive films. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2003, 24(3): 344 (in Chinese) [朱锋, 周祯
- 华, 熊绍珍, 等. 复合绒面透明导电薄膜研究. 太阳能学报, 2003, 24(3): 344]
- [12] Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Zhu Feng, et al. Fabrication of high growth rate solar-cell-quality $\mu\text{C-Si:H}$ thin films by VHF-PECVD. *Chinese Physics*, 2004, 13(8): 1370
- [13] Zhu Feng, Zhao Ying, Zhang Xiaodan, et al. P-nc-Si:H film materials and its application in microcrystalline silicon solar cells. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2004, 15(4): 381 (in Chinese) [朱锋, 赵颖, 张晓丹, 等. P-nc-Si 薄膜材料及其在微晶硅薄膜太阳能电池上的应用. 光电子·激光, 2004, 15(4): 381]
- [14] Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Zhu Feng, et al. Effects of discharge power on silicon-based films fabricated by VHF-PECVD. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(4): 662
- [15] Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Zhu Feng, et al. Microcrystalline silicon material and solar cells fabricated by VHF-PECVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(5): 52 (in Chinese) [张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等. VHF-PECVD 制备微晶硅材料及电池. 半导体学报, 2005, 26(5): 52]

Study of Incubation Layers in Microcrystalline Silicon Solar Cells*

Zhang Xiaodan[†], Zhao Ying, Gao Yantao, Zhu Feng, Wei Changchun,
Sun Jian, Geng Xinhua, and Xiong Shaozhen

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

Abstract: The structure of microcrystalline silicon thin film solar cells prepared by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, is studied. Raman measurements indicate that there is an amorphous incubation layer at the p/i interface in the solar cells. The thickness of the incubation layer increases with increasing silane concentration and decreasing discharge power. A suitable silane concentration and discharge power can be used to reduce the thickness of the incubation layer.

Key words: microcrystalline silicon thin film solar cells; incubation layer; Raman scattering spectra

PACC: 8115H

Article ID: 0253-4177(2006)06-1030-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G2000028202, G2000028203), the Key Project of Tianjin Municipal Science and Technology Commission (No. 043186511), and the National Natural Science Foundation of China (No. 60506003)

[†] Corresponding author. Email: xdzhang@nankai.edu.cn

Received 8 October 2005, revised manuscript received 16 November 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics