

·光电子器件和系统·

NIP型非晶硅薄膜太阳能电池的研究^{* *}王锐^{1,2}, 薛俊明^{2*}, 俞远高^{1,2}, 侯国付², 李林娜³, 孙建², 张德坤², 杨瑞霞¹, 赵颖², 耿新华²

(1. 河北工业大学信息工程学院, 天津 300130; 2. 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 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; 3. 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

摘要:采用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)技术制备非晶硅(α -Si)NIP太阳能电池,其中电池的窗口层采用P型晶化硅薄膜,电池结构为Al/glass/SnO₂/N(α -Si:H)/I(α -Si:H)/P(cryst-Si:H)/ITO/Al。为了使P型晶化硅薄膜能够在 α -Si表面成功生长,电池制备过程中采用了H等离子体处理 α -Si表面的方法。通过调节电池P层和N层厚度和H等离子体处理 α -Si表面的时间,优化了太阳能电池的制备工艺。结果表明,使用H等离子体处理 α -Si表面5 min,可以在 α -Si表面获得高电导率的P型晶化硅薄膜,并且这种结构可以应用到电池上;当P型晶化硅层沉积时间12.5 min,N层沉积12 min,此种结构电池特性最好,效率达6.40%。通过调整P型晶化硅薄膜的结构特征,将能进一步改善电池的性能。

关键词:非晶硅(α -Si); 太阳能电池; I/P界面; NIP电池**中图分类号:** TM914.4⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2007)05-0511-04**Investigation on NIP Hydrogenated Amorphous Silicon Solar Cell**WANG Rui^{1,2}, XUE Jun-ming^{2*}, YU Yuan-gao^{1,2}, HOU Guo-fu², LI Lin-na³, SUN Jian², ZHANG De-kun², YANG Rui-xia¹, ZHAO Ying², GENG Xin-hua²

(1. School of Information Technical Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technique of Nankai University, Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Key Laboratory of Optoelectronics Information Science and Technology, Chinese Ministry of Education, Tianjin, 300071, China; 3. School of Material Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A series of NIP amorphous silicon solar cells is prepared by RF-PECVD, whose P-layer is made of hydrogenated crystallized silicon (cryst-Si:H). The structure of the solar cells is Al/glass/SnO₂/N(α -Si:H)/I(α -Si:H)/P(cryst-Si:H)/ITO/Al. Hydrogen plasma treatment is adopted to ensure the growth of cry-Si:H on amorphous substrate. The performance of solar cells is optimized by adjusting the thickness of P-layer and N-layer and the time of hydrogen plasma treatment. The results show that high quality P-type cryst-Si:H can be obtained by hydrogen plasma treatment at the interface of α -Si:H/P-layer. When the deposition time of N-layer and P-layer was optimized respectively, the α -Si:H solar cell with conversion efficiency of 6.40% is obtained. The performance of the solar cells can be improved by adjusting the structure of P-layer.

Key words: amorphous silicon(α -Si); solar cell; I/P interface; NIP cells

1 引言

在NIP太阳能电池中,采用适当晶化的晶化硅薄膜作为P型窗口层,晶化硅薄膜高的电导可以提高NIP结的内建电势,改善TCO膜和P型窗口层间的N/P界面隧穿特性,降低电池的串联电阻;另外,适当晶化的P型晶化硅薄膜可以提高窗口层的光学带隙^[1],得到高的开路电压和短路电流,从而得到高的光电转换效率。但是,在非晶硅(α -Si)层表面生长P型晶化

硅薄膜非常困难,即使在很高的H稀释率下,在 α -Si层表面生长的P型晶化硅薄膜仍然极有可能是非晶结构^[2]。如何处理好I/P界面,在 α -Si表面生长出合适的P型晶化硅薄膜,是制备优质的NIP型 α -Si电池的关键问题之一。

在NIP型 α -Si太阳能电池的研究中,使用晶化硅薄膜作为电池窗口层,显著提高了电池的开路电压和转换效率^[3,4];国内在该领域也取得了相当的进展^[5],但由于制备工艺复杂和对设备性能的高要求,目前还没有制备出高效率NIP电池的报

* 收稿日期:2006-06-20 修订日期:2006-09-26

* 基金项目:国家重点基础研究发展规划"973"资助项目(2006CB202602,2006CB202603);天津市科技发展计划资助项目(06YFGZGX02100)

* * E-mail: xuejm@nankai.edu.cn

道。本文采用常规的射频等离子体增强化学气相沉积(RFPECVD)技术,在玻璃衬底上制备了NIP型 α -Si薄膜太阳能电池;通过优化 α -Si表面的处理工艺,使 α -Si表面P型晶化硅薄膜的电导率 $10^{-1}(\text{s}\cdot\text{cm})^{-1}$ 量级;通过优化P型晶化硅薄膜的沉积时间,在国内获得NIP电池的最高效率。

2 实验

采用的NIP单结电池是用射频辉光放电法在线列式七室连续电容耦合式沉积系统中制备的,使用AE-RFX600A自动匹配射频电源,射频频率为13.56 MHz,预真空小于 5×10^{-4} Pa,反应气体为 SiH_4 、 H_2 和 B_2H_6 ,反应气压为50~300 Pa,辉光功率为30~80 mW/cm²,衬底温度为150~250℃。为了研究非晶I层和微晶P层间界面匹配问题,在玻璃衬底上制备了I/P界面薄膜,并进行了表面薄膜导电特性和微结构的研究,目的是优化I/P界面处理的工艺条件,以提高太阳能电池的性能。界面样品生长方法为:首先在玻璃上生长 α -Si,界面处理后在 α -Si上生长P型晶化硅,测量薄膜导电特性,以判断晶化硅P层是否在 α -Si表面成功生长。I/P界面电导率测量采用共面Al电极法,使用KEITHLEY617数字表测试暗电流。 α -Si太阳能电池样品结构为Al/glass/SnO₂/N(α -Si:H)/I(α -Si:H)/P(cryst-Si:H)/ITO/Al。太阳能电池的FV特性在AM1.5/100 mW/cm²条件下测量。

3 结果与讨论

3.1 N层沉积时间对电池特性的影响

制备NIP电池的P层窗口层采用掺B非晶材料,详细研究N层沉积时间对NIP太阳能电池特性的影响。图1给出了电池特性随N层沉积时间的变化趋势。可以看出,在N层沉积时间由12 min增大到18 min过程中,电池的短路电流密度 J_{sc} 、填充因子FF及效率 E_{ff} 都有所下降。 J_{sc} 逐渐变小的原因是:随着N层沉积时间的增长,N层厚度增大,从而增强了N层对光的吸收,N层吸收的光对电流没有贡献,所以N层厚了 J_{sc} 变小;N层厚度的增加,使得N层纵向电阻增大,进而增大了电池的串联电阻,这使得FF随之变差;而开路电压 V_{oc} 没有明显变化的原因是沉积12 min的N层厚度可以和P层产生足够的电场,使I层的光生载流子被收集,N层厚度的进一步增加也将不会引起内建电场的增强,所以这个过程中 V_{oc} 没有明显变化。各个参数的变化引起 E_{ff} 的变化:N层沉积12 min时, E_{ff} 为最大值,随着N层沉积时间的增长,电池初始效率降低。当N层沉积时间为10 min时,由于这时N层厚度太薄不能与P层产生足够强的内建电场收集光生载流子,导致 V_{oc} 开始下降,电池的其他参数均随之变差。

3.2 H处理I/P界面对薄膜电特性的影响

实验过程为:先在玻璃上生长500 nm左右厚度的非晶材料,H处理 α -Si表面后,再生长30 nm左右厚的P型晶化硅材料。P层晶化硅的沉积条件是: SiH_4 浓度为0.5%, B_2H_6 掺杂浓度为0.7%,反应气压为200 Pa。图2是I/P界面薄膜电导率随H等离子体处理时间的变化。可以看出,随着H等离子体处理时间的增加,薄膜电导率并不是一直增大,而是存在一极值。H等离子体处理时间由0 min增加到5 min过程中,薄

膜的电导率由原来的 $10^{-5} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 量级突变到 $10^{-1} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 量级;但H处理时间超过5 min后,薄膜电导率不再增大反而又迅速下降,H处理9 min时,薄膜电导率又变成 $10^{-5} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 量级。图3是不同H体处理时间制备薄膜的喇曼谱。由于表面P层薄膜厚度仅有30 nm左右,受测试手段的限制,不可避免地测试到底部 α -Si薄膜,所以3种膜喇曼谱的峰位基本就在 480 cm^{-1} 左右。但是还是可以看出来,界面H等离子体处理5 min制备的薄膜 520 cm^{-1} 附近有明显的“肩膀”,说明材料中已经含有一定的晶化成分。界面等离子体处理7 min制备的薄膜,其电导率在 $10^{-3} \text{ s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 量级,具有典型的晶化硅特征。可以认为,这种薄膜也是晶化硅薄膜,只是受测试灵敏度的影响,在喇曼谱上不能反映出来。随H等离子体处理时间的增长,表面薄膜由 α -Si渐变成晶化硅结构且晶化状况逐渐变好,当H处理5 min时,表面薄膜晶化状况最好,而H处理超过5 min后,表面薄膜又由晶化硅结构渐变成 α -Si。薄膜微结构的这种变化可以从晶化硅生长机制和H等离子体刻蚀理论^[6]来解释。在 α -Si衬底上低温制备晶化硅薄膜时,晶化不直接发生,衬底上先形成 α -Si层,然后逐渐过渡到晶化硅结构,这层过渡层也称为孵化层(incubation layer)^[7~9]。此外随着硅薄膜厚度增加,晶态比逐渐增加,呈现结构在生长方向的不均匀性^[10,11]。已有报道孵化层的厚度通常大于10 nm^[8]。薄膜微结构随H等离子体处理时间而变化的原因可能是:H等离子体通过刻蚀改善 α -Si薄膜表面,降低孵化层的厚度。根据H等离子体刻蚀理论,H等离子体由 H_2 、 H^+ 和 H^0 组成。 H_2 由于化学势低于Si-H键而不与 α -Si:H反应。 H^+ 具有很强的电负性,当其到达 α -Si:H薄膜表面时会立刻夺得1个电子,使之成为 H^0 。H等离子体处理 α -Si:H表面主要表现为 H^0 与 α -Si:H的反应。 H^0 作用到 α -Si薄膜表面时,对 α -Si薄膜不断进行轰击,将会打断 α -Si薄膜中弱的Si-Si键,从而导致 α -Si薄膜表面较弱的键(非晶模式)被去掉。Saravanapriyan等人运用分子动力学模拟和原位的全反射傅立叶红外谱,认为 H^0 诱导 α -Si:H表面晶化的原因是:第1步, H^0 插入有应力的Si-Si弱键生成过渡产物Si-H-Si键;第2步,在 H^0 的作用下,结构弛豫成Si-Si强键^[12]。H处理时间的长短反映了有多少比例的Si-Si弱键被刻蚀掉和 α -Si薄膜表面状况的改善情况。当时间较弱时,只有少部分的Si-Si弱键被打断, α -Si薄膜表面的非晶模式在减少,P型晶化硅薄膜和非晶I材料匹配情况逐渐改善,界面处的孵化层厚度逐渐变薄,所以这时在 α -Si上生长的P材料的微结构和电特性逐渐变好。当H处理时间增长到5 min时, α -Si薄膜表面结构最适合P型晶化硅材料的生长,2种薄膜结构能最佳匹配,非晶微晶界面孵化层也最薄,这时在 α -Si上生长的P型晶化硅材料的微结构和电特性为最好。当时间超过5 min时,非晶薄膜中有更多比例的Si-Si弱键被打断,2种薄膜结构又变得不能匹配,孵化层层又会变厚,所以相同厚度P型晶化硅材料的微结构和电特性又变差。

3.3 P层沉积时间对电池特性的影响

把采用H等离子体处理 α -Si表面的办法制备的I/P界面薄膜应用到 α -Si薄膜电池上,并且调节P型晶化硅薄膜的厚度以改善此种结构电池的特性。

表1列出了使用0.7% B掺杂含量的P型晶化硅材料,I/P界面使用H等离子体处理5 min时,P层的沉积时间对 α -Si

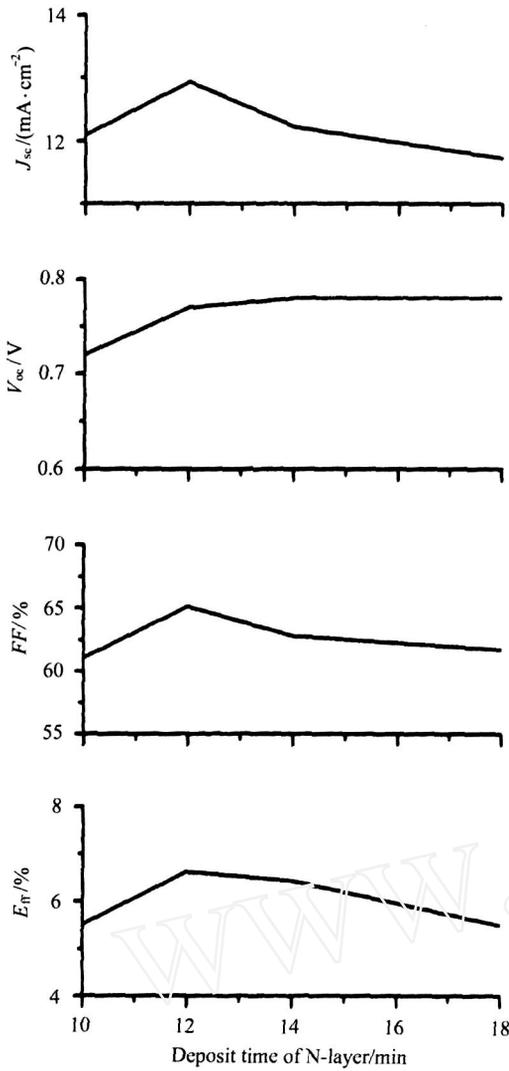


图1 N层沉积时间对电池特性的影响
Fig.1 Characteristic properties of solar cells variation with deposit time of N-layer

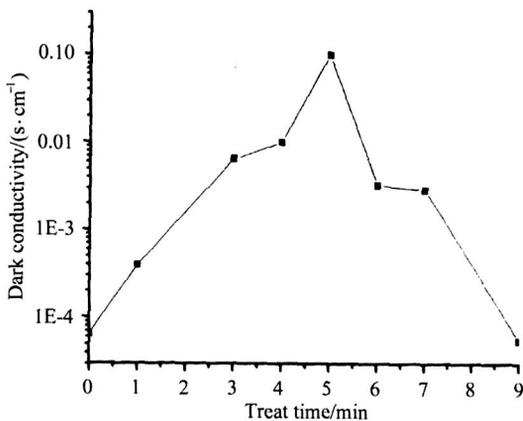


图2 H处理时间对薄膜暗电导率的影响
Fig.2 The influence of treating the interface with H plasma on dark conductivity

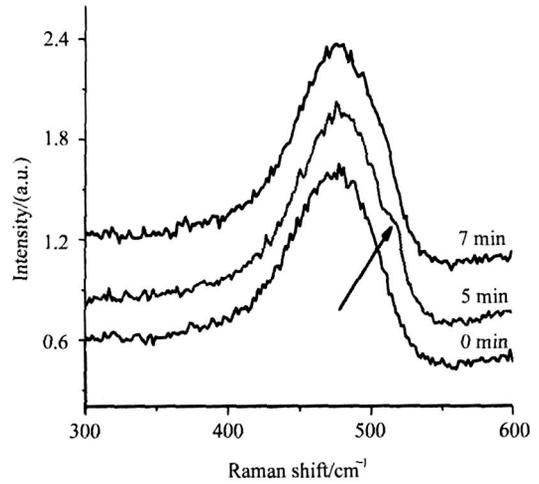


图3 H处理界面不同时间薄膜的喇曼谱
Fig.3 Raman spectrum of samples with different H plasma treating time

薄膜电池性能的影响。

表1 P层沉积时间对电池的性能的影响
Tab.1 Characteristic properties of solar cells variation with deposit time of P layer

T/ min	$J_{sc}/ (mA \cdot cm^{-2})$	V_{oc}/ V	FF/ %	$E_{ff}/ %$
10.0	10.24	0.61	42.0	2.63
12.5	14.59	0.74	59.2	6.40
15.0	13.17	0.76	57.0	5.71

由表1可以看出,采用H等离子处理 $a-Si$ 表面的方法制备的V/P界面薄膜可以应用到电池上。 E_{ff} 在P层沉积时间12.5 min时,达到最高点为6.40%。同 E_{ff} 相关的3个参数中,对于 V_{oc} 随P层沉积时间的增长,相应的 V_{oc} 逐渐变大。原因是:随沉积时间的增加,微晶P层变厚,P层与N层形成的内建电场强度增加,使得更多的光生载流子能够漂移到P区和N区,最终导致 V_{oc} 增加。 J_{sc} 先变大后变小的原因是:沉积时间由10.0 min变化到12.5 min,属于电池内建电场建立的过程,在这个过程中,随着P层厚度的增加,有更多的载流子被内建电场收集,导致 J_{sc} 增加。沉积时间由12.5 min增加到15.0 min时,内建电场变化对 J_{sc} 的影响远没有P层光吸收对 J_{sc} 影响大,从而 J_{sc} 减小;P层变厚增大了P区的体电阻,进而增大了电池的串联电阻。这也是引起FF变差的主要原因。图4是微晶P层沉积时间为10.0 min、12.5 min和15.0 min时的电池J-V特性曲线。

由图4可以看出,P层沉积12.5 min的电池特性要明显优于P层沉积15.0 min的电池。当 $V = V_{oc}$ 时,P层沉积12.5 min的电池的 J_{sc} 比P层沉积15.0 min的电池变化要陡一些。而 $V = V_{oc}$ 时曲线的斜率反映了电池的串联电阻,说明P层沉积12.5 min时,电池串联电阻要小。

由表1和图4的结果可见,目前我们研制的 $a-Si$ 硅NIP电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 和FF和国际先进水平还有一定差距,我们将通过调整P型晶化硅薄膜的结构特性,提高其光学带隙,并保证V

P界面过渡良好,则能进一步改善此种结构电池的性能。

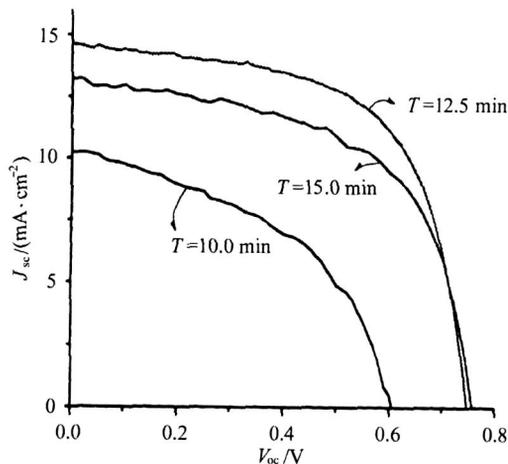


图4 P层沉积不同时间电池的J-V特性曲线

Fig.4 I-V graph of solar cells prepared at different deposit time of P-layer

4 结论

采用RF-PECVD技术制备了NIP型 α -Si薄膜太阳能电池,着重研究了NIP电池的I/P界面以及P层和N层厚度对电池特性的影响。研究表明,采用H等离子体处理 α -Si表面的办法可以有效地改善I/P界面的过渡情况,当处理时间为5 min时,可以在 α -Si薄膜表面上制备出优良结构的晶化硅薄膜;把采用这种方法制备的I/P薄膜应用到 α -Si电池上,当P层晶化硅沉积12.5 min左右、N层沉积12 min时,电池特性最好,效率达6.40%。通过调整P型晶化硅薄膜的结构特性,则能进一步改善电池的性能。

参考文献:

- [1] ZHU Feng, ZHAO Ying, ZHANG Xiao-dan, et al. P-n α -Si:H film materials and its application in microcrystalline silicon solar cells[J]. Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 2004, 15(4): 381-384. (in Chinese)
- [2] YANG Hui-dong, WU Churya, ZHU Feng, et al. Optical emission spectroscopy investigation on the RF generated SiH₄ plasma[J]. Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 2003, 14(4): 375-379. (in Chinese)
- [3] LIAO Xiabo. Nanostructure in the p-layer and its impacts on amorphous silicon solar cells[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 1841-1846.
- [4] LIAO Xiabo. Hydrogenated nanocrystalline silicon p-layer in α -Si:H n-p solar cells[A]. 8th IEEE PVSC[C]. 2003, 295-298.
- [5] HU Zhi-hua. NIP α -Si:H solar cells on stainless steel with p-type n α -Si:H window layer[J]. Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 54(6): 1841-1846. (in Chinese)
- [6] Tsai C C, Anderson GB, Thompson R, et al. Control of silicon network structure in plasma deposition[J]. Non-Cryst Solids, 1989, 114: 151-153.
- [7] Birkholz M. Evolution of structure in thin microcrystalline silicon films grown by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition[J]. J Appl Phys, 2000, (88): 4376-4379.
- [8] ZHOU Jiang-huai. Control of crystallinity of microcrystalline silicon film grown on insulating glass substrates[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, (227-230): 857-860.
- [9] ZHANG Xiao-dan, ZHAO Ying, ZHU Feng, et al. Structure studies of microcrystalline silicon thin film using Raman scattering and photo thermal deflection spectra[J]. Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 2005, 16(2): 167-170. (in Chinese)
- [10] Collins R W. Real time optics of the growth of silicon thin films in photovoltaics: analysis of the amorphous to microcrystalline phase transition[A]. NCPV and Solar Program Review Meeting[C]. 2003, 987-990.
- [11] YAN Bao-jie, YUE Guo-zhen, YAN Jeffrey, et al. Microstructure evolution with thickness and hydrogen dilution profile in microcrystalline silicon solar cells[A]. Mat Res Soc Symp Proc[C]. 2004, (808): 575-580.
- [12] RUI Yun-jun, XU Jun, MEI Jia-xin, et al. Influence of hydrogen plasma annealing on the microstructural ordering of hydrogenated amorphous silicon[J]. Journal of Nanjing University · Natural Sciences(南京大学学报·自然科学版), 2005, 41(1): 61-65. (in Chinese)

作者简介:

王锐 (1980-),男,硕士研究生,从事新型半导体材料与器件的研究。