

1nm/s 高速率微晶硅薄膜的制备及其在太阳能电池中的应用*

张晓丹[†] 张发荣 赵颖 陈飞 孙建 魏长春 耿新华 熊绍珍

(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, 天津 300071)

摘要: 采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术, 在相对较高气压和较高功率条件下, 制备了不同硅烷浓度的微晶硅材料. 材料沉积速率随硅烷浓度的增加而增大, 通过对材料的电学特性和结构特性的分析得知: 获得了沉积速率超过 1nm/s 高速率器件质量级微晶硅薄膜, 并且也初步获得了效率达 6.3% 的高沉积速率微晶硅太阳能电池.

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积; 微晶硅薄膜太阳能电池; 高沉积速率

PACC: 8115H

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)02-0209-04

1 引言

氢化微晶硅薄膜和微晶硅太阳能电池已经成为硅薄膜太阳能电池的研究热点^[1~3]. 因为微晶硅薄膜太阳能电池的制备技术与现有的非晶硅薄膜和电池的制备技术兼容, 而且微晶硅薄膜太阳能电池几乎不存在光致衰退效应(SWE)^[4]. 另外, 微晶硅薄膜太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池组成叠层电池将充分利用太阳光谱, 提高太阳能电池的光电转换效率^[5].

目前, 国际上对于微晶硅薄膜和太阳能电池的研究非常关注, 主要集中在中国的南开大学光电子薄膜器件与技术研究所^[6], 美国的 United Solar^[7], 日本的 Kaneka 公司^[8], 德国的 Julich 光伏研究所^[9], 荷兰的 Utrecht 大学^[10] 和瑞士的 IMT 研究所^[11]. 这些单位在微晶硅太阳能电池上效率都已经达到 9% 以上, 但沉积速率都还不是很高(0.5nm/s 以下). 实际上, 太阳能光伏发电是解决能源危机和环境保护问题的一个非常有前景的技术. 但要实现硅薄膜太阳能电池产业化, 特别是微晶硅薄膜太阳能电池的产业化, 提高其沉积速率是重中之重. 这是由于对于微晶硅薄膜, 其在可见光的吸收系数要比非晶硅薄膜低^[3], 这样为了充分利用太阳光, 微晶硅薄膜太阳能电池的厚度要大于 1.0 μ m. Mai^[12] 和 Kondo^[13] 分别报道了在沉积速率达到 1nm/s 以上的微晶硅薄膜和微晶硅太阳能电池. 而国内目前对微晶硅薄膜和太阳能电池的研究报道还仅限于低沉积速率^[14,15], 对高沉

积速率微晶硅薄膜, 特别是高速率器件质量级微晶硅薄膜的研究还处于起步阶段.

本文采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术, 在较高气压和较高功率的前提下, 获得了沉积速率达 1nm/s 以上的器件级微晶硅薄膜, 微晶硅薄膜太阳能电池的效率也达到了 6.3%.

2 实验

实验中所有微晶硅材料和电池都是在新研制的国际先进的多功能化学气相沉积系统(cluster CVD system)中制备的. 如图 1 所示, 该系统由 5 个沉积室、一个装片室(LL)和中央传输室组成, 分别可用于沉积太阳能电池中的 p 层, i 层(VHF 室和 HW 室)和 n 层,

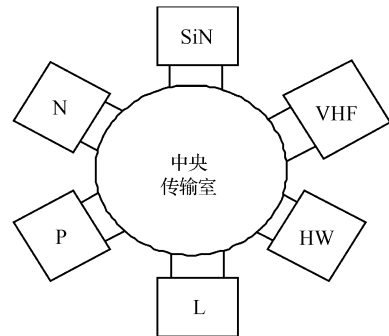


图 1 实验用多功能 CVD 系统(cluster CVD system)
Fig. 1 Multi-functional cluster CVD deposition system

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2006CB202600), 国家自然科学基金(批准号: 60506003), 天津市自然科学基金(批准号: 05YFJMC01600), 中国-希腊政府间合作基金和新世纪优秀人才计划资助项目

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

2006-09-06 收到, 2006-10-09 定稿

另外, SiN 室可以用于沉积薄膜晶体管中的绝缘层. 材料沉积所采用的衬底为氢氟酸(5%)腐蚀过的 Corning 7059 玻璃. 硅烷浓度 ($SC = [\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2]$) 为 5%~9%, 采用的沉积气压为 267Pa, 功率为 65W.

材料的沉积速率采用 AMBios 公司的台阶仪 (XP-2 型) 测试. 光、暗电导测试是通过 Keithly617 采用共面蒸发铝电极测试. 激活能测试是在真空条件下进行的. 喇曼散射光谱采用 MKI Renishaw 2000 型进行测试, 激光器是波长 632.8nm 的 He-Ne 激光器, 探测器是 CCD 制冷型, 功率为 2.5mW. 采用对喇曼谱进行高斯拟合计算得到晶化率^[16]. X 射线衍射谱测试采用 D/max-2500 X 射线衍射仪, 波长为 0.1504nm ($\text{CuK}\alpha$).

3 结果与讨论

由于硅烷浓度是影响硅薄膜材料结构敏感的沉积参数之一^[17], 因此, 在固定其他沉积参数的前提下, 制备了不同硅烷浓度条件下的薄膜. 图 2 给出了系列薄膜的沉积速率随硅烷浓度的变化. 从图中可以看出: 在此实验沉积条件下, 随着硅烷浓度的增加, 薄膜的沉积速率几乎线性地增加, 而且沉积速率增加的斜率大于硅烷浓度增加的斜率, 这说明在我们的沉积条件下, 硅烷浓度得到了有效使用. 而且值得注意的是: 在硅烷浓度大于 6% 时, 薄膜的沉积速率已经达到 1nm/s 以上.

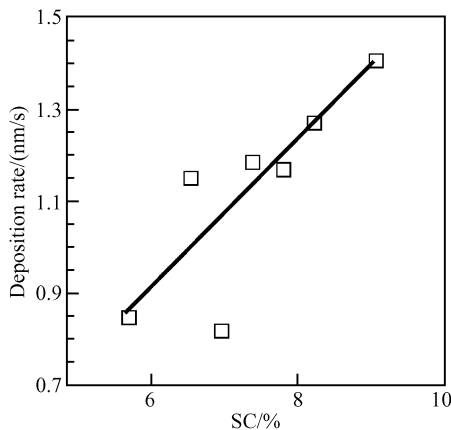


图 2 材料的沉积速率随硅烷浓度的变化

Fig.2 Deposition rate of films prepared at different SCs

研究材料的目的是制备出高效率的微晶硅太阳能电池. 要想获得高速、高效的微晶硅薄膜太阳能电池, 制备出高质量、高速率的微晶硅材料是前提. 首先考察了制备材料的电学特性, 图 3 给出了系列薄膜的暗电导和光敏性随硅烷浓度的变化. 从图中可以看

出: 总的趋势是随硅烷浓度增加, 材料的暗电导在逐渐减小, 而光敏性则给出了相反的规律. 这主要是由于硅烷浓度的增加, 使得制备薄膜的结构由微晶向非晶转变(图 4 和图 5). 而非晶硅材料相比, 微晶硅薄膜在电学特性上表现为暗电导大, 光敏性小. 在硅烷浓度为 7%~7.5% 时, 制备材料的光敏性在 500~1000 之间, 暗电导在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ S/cm 之间.

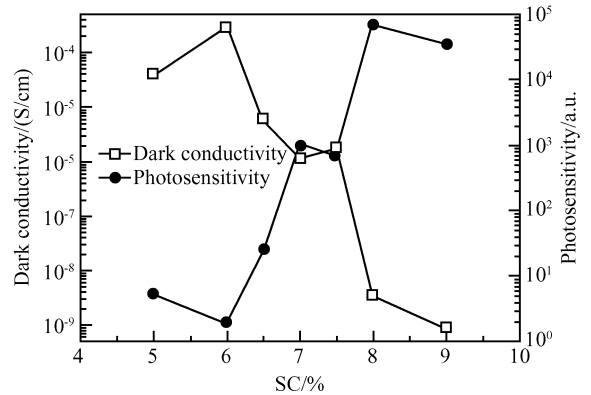


图 3 不同硅烷浓度制备材料的暗电导和光敏性

Fig.3 Dark conductivity and photosensitivity of films prepared at different SCs

为进一步确定制备材料的质量, 对其进行了 X 射线衍射的测试分析. 图 4 给出了制备薄膜的 X 射线衍射测试结果. 从图中很清楚地看出: 在此实验研究的硅烷浓度范围内, 薄膜显示出了 (220) 的择优取向, 而且在此实验范围内, 随硅烷浓度的增加, (220) 择优取向的强度逐渐降低. 当硅烷浓度达到 8% 和 9% 时, X 射线衍射结果显示制备的材料是非晶硅, 因为其没有任何衍射峰出现.

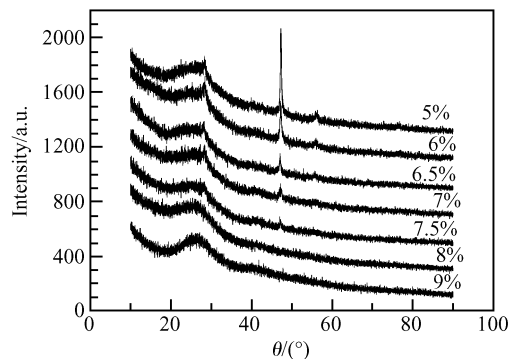


图 4 不同硅烷浓度制备材料的 XRD 图

Fig.4 XRD profiles of films prepared at different SCs

对于微晶硅薄膜和非晶硅薄膜结构特性最有效的衡量手段之一就是喇曼散射光谱. 图 5 给出了系列薄膜对应的喇曼光谱测试结果. 从图中可以看出:

随氢稀释的增加(硅烷浓度的减小),制备材料对应晶化峰所在位置的强度逐渐增强.在硅烷浓度为9%时,薄膜的喇曼谱显示其为非晶硅薄膜,因为仅在 480cm^{-1} 处出现了典型的非晶硅的类TO模.而当硅烷浓度为8%时,材料的结构发生了微小的变化,因为在 480cm^{-1} 处的右端长波数方向出现了“峰包”,此“峰包”的出现意味着材料有一定程度的晶化,用高斯三峰拟合进行了分析,其晶化率为5%.随硅烷浓度的进一步减小,材料的晶化率则逐渐地增加.

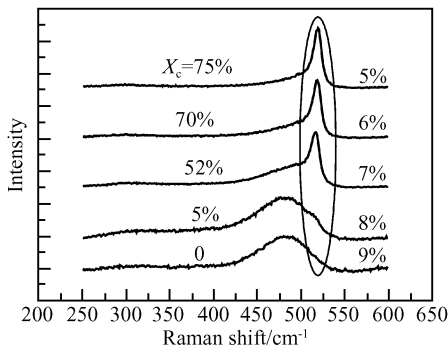


图5 不同硅烷浓度制备材料的喇曼谱

Fig.5 Raman results of films prepared at different SCs

综合上面的分析可知:当硅烷浓度为7%时,制备薄膜的晶化率达到了52%,X射线衍射测试结果显示出了其(220)择优取向.另外,材料的电学测试结果表明:其暗电导为 $1.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$,光敏性为1000,激活能的大小为0.52eV.通过我们对低沉积速率微晶硅薄膜材料和太阳能电池的研究可推知该材料可以应用到太阳能电池的有源层^[18].因为对于低沉积速率的微晶硅薄膜,如果其晶化率在50%左右,激活能大于0.5eV,材料具有(220)择优取向,其暗电导在 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ 量级上,光敏性在 $10^2 \sim 10^3$ 量级上,可以应用到太阳电池的有源层.当然衡量材料质量最直接的手段是将其应用到太阳能电池中.为此我们在一定的p和n条件下,在本征材料选取硅烷浓度为7%的条件下,制备了单结微晶硅薄膜太阳能电池(图6).图6的I-V曲线测试结果给出:在沉积速率达到1.2nm/s的前提下,单结微晶硅薄膜太阳能电池的效率达到了6.3%(电池的厚度为 $2.2\mu\text{m}$).值得注意的是:此电池结构为1737glass/ZnO/p($\mu\text{c-Si:H}$)/i($\mu\text{c-Si:H}$)/n(a-Si:H)/Al,其背反射电极仅采用的是Al.大量的实验结果已经证明^[19,20]:背反射电极对电池的各个性能参数都有很大影响,相信改进背反射电极后电池的效率将会进一步提高.

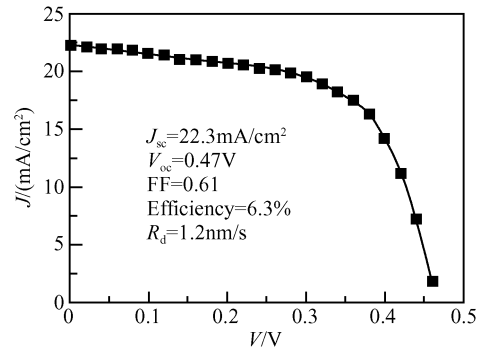


图6 高速率微晶硅薄膜太阳能电池(SC=7%)的I-V曲线

Fig.6 I-V curve of solar cells prepared at high deposition rates (SC = 7%)

4 结论

采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术制备了系列不同硅烷浓度的微晶硅薄膜.通过对材料特性的测试结果分析可知,获得了高速率的器件质量级的微晶硅薄膜材料:其暗电导为 $1.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$,光敏性为1000,激活能为0.52eV,晶化率为52%,材料具有(220)择优取向.在电池结构不是很优化的前提条件下,获得了效率达6.3%的单结微晶硅薄膜太阳能电池(沉积速率达1.2nm/s).

参考文献

- [1] Meier J, Fluckiger R, Keppner H, et al. Complete microcrystalline p-i-n solar cell-crystalline or amorphous cell behavior. *Appl Phys Lett*, 1994, 65:860
- [2] Finger F, Hapke P, Luysberg M, et al. Improvement of grain size and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(20):2588
- [3] Vetterl O, Finger F, Carius R, et al. Intrinsic microcrystalline silicon: a new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 62:97
- [4] Stabler D L, Wrongski C R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Appl Phys Lett*, 1977, 31:292
- [5] Meier J, Torres P, Platz R, et al. On the way towards high efficiency thin film silicon solar cells by the "micromorph" concept. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1996, 420:3
- [6] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, et al. Fabrication of intrinsic microcrystalline silicon thin films used for solar cells and its structure. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54:4874 (in Chinese) [张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 等. 太阳能电池用本征微晶硅材料的制备及其结构研究. *物理学报*, 2005, 54:4874]
- [7] Yan B J, Yue G Z, Yang J, et al. Hydrogenated microcrystalline silicon single-junction and multi-junction solar cells. *Mater Res Soc Symp Proc*, 2003, 762
- [8] Yamamoto K, Nakajima A, Yoshimi M, et al. A high efficiency thin film silicon solar cell and module. *Solar Energy*, 2004, 77:939

- [9] Klein S, Repmann T, Brammer T. Microcrystalline silicon films and solar cells deposited by PECVD and HWCVD. *Solar Energy*, 2004, 77: 893
- [10] Van Veen M K, Van der Werf C H M, Rath J K, et al. Incorporation of amorphous and microcrystalline silicon in n-i-p solar cells. *Thin Solid Films*, 2003, 430: 216
- [11] Shah A, Vallat-Sauvain E, Torres P, et al. Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics. *Mater Sci Eng B*, 2000, 69/70: 219
- [12] Mai Y, Klein S, Carius R, et al. J. Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates. *Appl Phys*, 2005, 97: 114913
- [13] Kondo M, Nishimoto T, Takai M, et al. High rate growth of amorphous and microcrystalline silicon. 12th PVSEC, 2001, 41
- [14] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, et al. Effect of optimization of deposition parameters on the performance of microcrystalline silicon solar cells. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, 35(1): 170 (in Chinese) [张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 等. 优化沉积参数对微晶硅薄膜太阳能电池性能的影响. *人工晶体学报*, 2005, 35(1): 170]
- [15] Gao Y T, Zhang X D, Zhao Y, et al. Intrinsic microcrystalline silicon and its application in solar cells. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2005, 25: 388 (in Chinese) [高艳涛, 张晓丹, 赵颖, 等. 本征微晶硅材料及其在电池中的应用. *真空科学与技术学报*, 2005, 25: 388]
- [16] Zhang X D, Zhao Y, Zhu F, et al. A study of Raman and optical emission spectroscopy on microcrystalline silicon films deposited by VHF-PECVD. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54: 445 [张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等. VHF-PECVD 低温制备微晶硅薄膜的喇曼散射光谱和光发射谱研究. *物理学报*, 2005, 54: 445]
- [17] Zhang X D, Zhao Y, Zhu F, et al. A combinatorial analysis of deposition parameters and substrates on performance of $\mu\text{c-Si:H}$ thin films by VHF-PECVD. *Appl Surf Sci*, 2005, 245: 1
- [18] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, et al. Fabrication of device-quality $\mu\text{c-Si:H}$ thin films and high efficiency $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells. 15th PVSEC, 2005: 780
- [19] Müller J, Rech B, Springer J, et al. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Solar Energy*, 2004, 77: 9177
- [20] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, et al. Influence of front electrode and back reflector electrode on the performances of microcrystalline silicon solar cells. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 1863

Fabrication of 1nm/s High Deposition Microcrystalline Silicon and Its Application in Solar Cells*

Zhang Xiaodan[†], Zhang Farong, Zhao Ying, Chen Fei, Sun Jian, Wei Changchun, Geng Xinhua, and Xiong Shaozhen

(Key Laboratory of Photo-Electronics, Thin Film Devices, and Technology of Tianjin, Institute of Photo-Electronics, Thin Film Devices, and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: A series of microcrystalline silicon thin films were fabricated by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at different silane concentrations using relatively high pressure and power. The deposition rate of the materials increases with the increase of the silane concentration. Through analysis of the structural and electrical properties of the materials, it can be concluded that with a high deposition rate (above 1nm/s), device-quality microcrystalline silicon is obtained. As a result, a microcrystalline silicon solar cell with 6.3% conversion efficiency is obtained.

Key words: very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition; microcrystalline silicon solar cells; high deposition rate

PACC: 8115H

Article ID: 0253-4177(2007)02-0209-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB202600), the National Natural Science Foundation of China (No. 60506003), and the Natural Science Foundation of Tianjin (No. 05YFJMJC01600)

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

Received 6 September 2006, revised manuscript received 9 October 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics