

VHF-PECVD 制备微晶硅材料及电池*

张晓丹 赵颖 朱锋 魏长春 高艳涛 孙健 侯国付 薛俊明 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,
光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 采用 VHF-PECVD 技术制备了不同功率系列的微晶硅薄膜和电池, 测试结果表明: 制备的适用于微晶硅电池的有源层材料的暗电导和光敏性都在电池要求的参数范围内. 低功率或高功率条件下, 电池从 n 和 p 方向的喇曼测试结果是不同的, 在晶化率方面材料和电池也有很大的差别, 把相应的材料应用于电池上时, 这一点很重要. 采用 VHF-PECVD 技术制备的微晶硅电池效率为 5%, $V_{oc} = 0.45V$, $J_{sc} = 22mA/cm^2$, $FF = 50\%$, $Area = 0.253cm^2$.

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积; 微晶硅薄膜; 微晶硅电池

PACC: 8115H

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)05-0000-06

1 引言

太阳能光伏发电成为目前洁净能源的研究热点^[1-3]. 在太阳能电池研究中, 非晶硅/微晶硅迭层电池^[4-6]成为人们关注的焦点, 因为其利用了非晶硅电池和微晶硅电池分别对太阳光谱的短波响应和长波响应高的特点. 这一方面提高了电池的光电转换效率, 另一方面也提高了电池的稳定性. 要想制备出高效率的迭层电池, 制备高效率的单结微晶硅电池是很重要的. 对于微晶硅电池的研究虽只有十多年的历史, 但已取得了很好的结果. 目前国内在这方面的研究正逐步深入^[7-12].

影响微晶硅电池和材料的工艺参数有很多, 本文主要研究了不同功率条件下制备微晶硅材料和电池的电学特性和结构特性, 以及材料和电池之间的关系.

2 实验

实验中用的所有材料和电池都是在本研究所三室连续的 PECVD 系统中制备而成的. 其中 p 层和本征 i 层所用的激发频率为 60MHz, n 层的激发频

率为 13.56MHz, 功率的变化范围为 9~26W, 其他工艺参数固定, 硅烷浓度为 4%, 衬底温度为 170℃. 材料制备时采用的衬底为 Corning 7059 玻璃(经过 5%的 HF 酸腐蚀), 电池的前电极为 SnO₂/ZnO 复合膜. 其中 SnO₂ 为日本 A Shahi 公司生产, 而 ZnO 是我们用磁控溅射制备的, 厚度为 50nm 左右, 方块电阻为 8 Ω/cm² 左右. 通过控制沉积时间使电池的 p, i 和 n 各层的厚度分别为 20, 1000 和 20nm 左右.

材料的光、暗电导采用 Keithly 617 繁用表测试完成. 电池的光态和暗态 I-V 测试是 Keithly 2420 通过自编程序完成, 其中光态 I-V 所用光强为 100mW/cm² (AM1.5). 材料和电池的晶化程度是通过喇曼测试分析得到的, 喇曼测试设备是 MKI Renishaw 2000 型, 激光器是波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光器.

3 结果和讨论

3.1 微晶硅材料

图 1(a) 给出了硅烷浓度 SC 为 4% 时, 制备薄膜的暗电导和光敏性(光电导/暗电导)随功率变化的情况. 从图中可以看出, 功率为 15W 左右时是一个

*国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028202, G2000028203), 天津市教育局重点项目(批准号: 02176), 教育部重大项目(批准号: 02167)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2002303261)资助项目

转变点. 小于 15W 时制备薄膜的暗电导都在 10^{-8} S/cm 量级上, 即从 2×10^{-8} S/cm 升高到 7×10^{-8} S/cm 时, 相应的光敏性从 1770 降低到 800; 而大于 15W 时, 暗电导都在 4×10^{-7} S/cm 以上, 光敏性也降低到 300 ~ 100 之间. 一般对于 pin 型微晶硅电池有源层(i 层)来说, 不同实验室在将材料应用于电池时, 对材料的性能表征参数要求是不一样的, 因为有源层是制备在一定晶化程度的微晶 p 层基础上的. 由于 p 层材料不同, 使其其上生长的有源层要求也不一样. 但一般来说, 光敏性为 $10^2 \sim 10^3$, 暗电导大于 10^{-8} S/cm, 小于 10^{-6} S/cm^[13]. 因此, 从电学特性方面看, 我们制备的有源层材料是可以应用于电池上的.

为晶体硅的类 TO 模式. 图 1(b) 定量地给出了经过高斯三峰拟合计算得到的样品晶化率随功率的变化情况, 从图中可以看出, 在实验的功率范围内, 随着功率的逐步增大, 样品中的晶体成分越来越多. 但值得注意的是: 当功率增加到 26W 时, 晶化程度反而降低. 分析原因: 在固定其他工艺条件时, 功率为 26W 时可能已经达到硅烷耗尽状态, 氢的过度刻蚀使得材料中的空洞增多, 表现为晶化率下降, 但所有材料的晶化率都在 30% 以上. 从上面的结构特性测试结果也可判定, 制备的是适用于电池有源层的微晶硅材料. 下面具体分析将材料应用于电池上的结果.

3.2 微晶硅电池

实验中微晶硅电池的基本结构为 glass/ SnO₂/ ZnO/p (μ c-Si:H)/ I (μ c-Si:H)/ n (μ c-Si:H)/ Al. 图 2 给出了不同功率条件下, 制备微晶硅(p/i/n) 电池的性能参数随功率的变化. 从图中可以看出, 电池的效率在功率为 12W 时达到最高点为 5%. 同效率相关的三个参数中, 对于开路电压来说, 随功率的逐渐增大, 相应的开路电压逐渐降低. 可能的原因是: 随功率的增加, 等离子体的刻蚀作用增强, 其结果类似于加大氢稀释, 即功率的增大或氢稀释的增加会使材料中的晶体成分越来越多, 非晶组分则越来越少, 从而材料中晶粒间界增加, 缺陷态密度随之增大, 载流子体复合增加, 导致开路电压逐步降低. 也就是一定的开路电压和材料的结构(晶化程度)是密切相关的. 电池的短路电流密度基本上在 17 ~ 22mA/cm² 之间, 所有电池的填充因子都小于 50%. 对于电池来说, 这样低的填充因子, 效率是不会高的. 为了分析影响电池性能的具体原因, 进行了如下的测试: 图 3(a) 给出了效率为 5% 的电池的光态 I-V 曲线, 从图中谱线可以看出电池的并联电阻小, 这是影响电池填充因子的一个关键因素. 图 3 (b) 给出了相应的暗态 I-V 测试结果, 通过曲线拟合可以计算得出样品的暗态饱和电流密度为 1.2×10^{-6} A/cm². 根据二极管原理, 反向饱和电流密度大, 相应的开路电压小^[14], 这就说明了为什么我们制备的微晶硅电池的开路电压只有 0.43V. 另外, 拟合计算得出品质因数为 2.4, 而一般好的微晶硅电池的品质因数为 1 ~ 2 之间^[15], 从此计算结果可以判断, 我们制备的微晶硅电池中有源层材料中载流子体复合比较严重, 即缺陷态密度相对较高. 而且暗

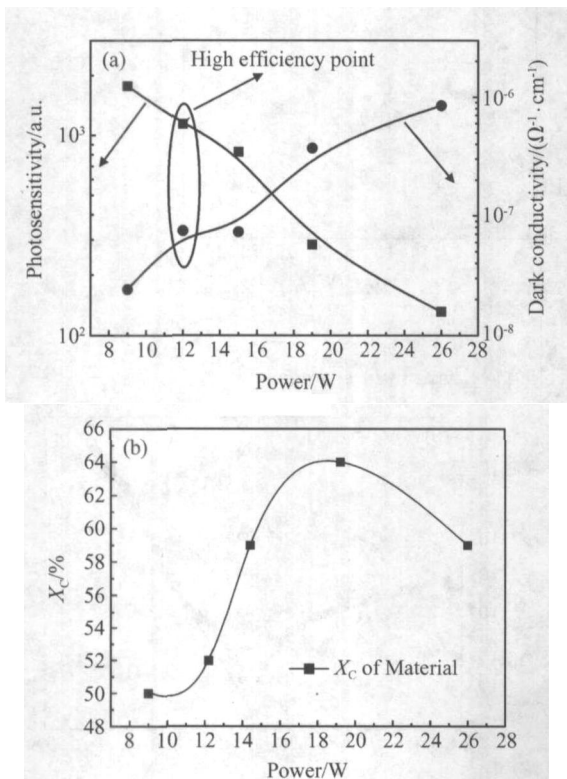


图 1 (a) 材料的暗电导和光敏性随功率的变化; (b) 材料的晶化率随功率的变化

Fig. 1 (a) Dark conductivity and photosensitivity vary with power; (b) Crystalline volume fraction (X_c) varies with power

在把相应的材料应用于电池中时, 我们先关注材料的结构特性, 即制备薄膜的晶化情况. 一般对于玻璃衬底上制备的硅薄膜来说, 判别样品是否晶化主要是观察 480cm^{-1} 和 520cm^{-1} 峰位的情况. 因为一般认为 480cm^{-1} 是非晶硅的类 TO 模式, 520cm^{-1}

态 $I-V$ 曲线给出正偏压的高压端 ($> 0.6V$) 和低压端 ($< 0.1V$) 都明显偏离曲线的指数型拟合, 这一偏离程度和电池的 p/i 和 i/n 界面有着直接的关系. 因

此, 上述分析的一些因素或其组合的结果, 使得电池填充因子较低, 从而电池效率相对不高. 为进一步提高电池的效率, 必须针对相关因素进行深入研究.

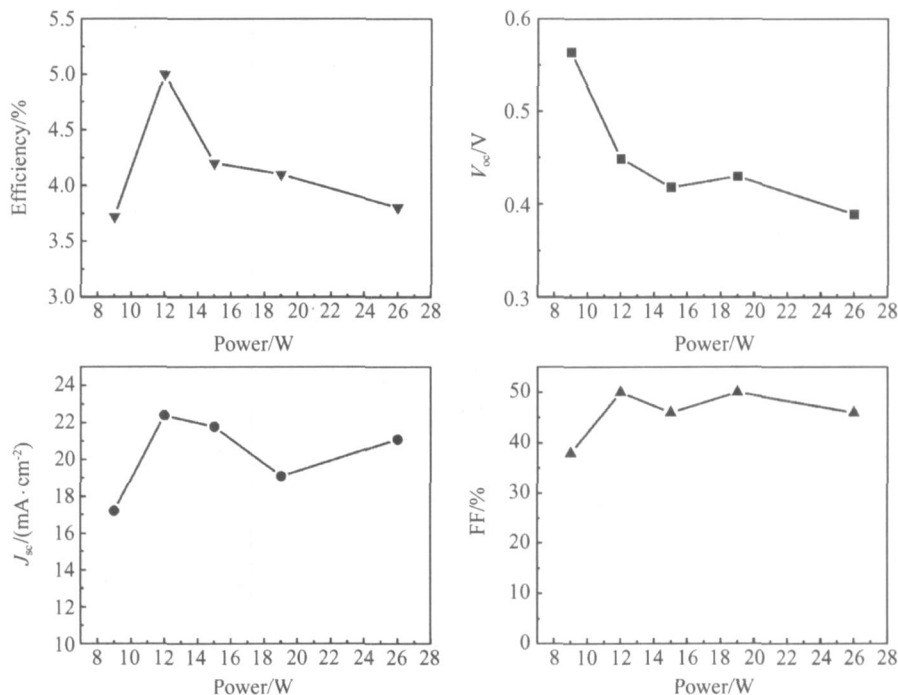


图 2 电池的性能参数随功率的变化

Fig. 2 Characteristic parameters of solar cells vary with different powers

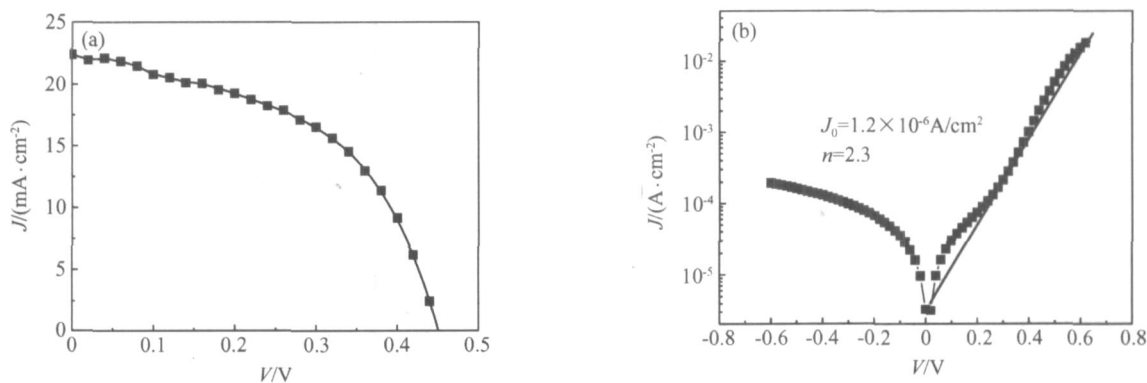


图 3 (a) 有源层功率为 12W 时电池的光态 $I-V$ 曲线; (b) 有源层功率为 12W 时电池的暗态 $I-V$ 曲线

Fig. 3 (a) Photo $I-V$ graph of solar cell deposited at 12W; (b) Dark $I-V$ graph of solar cell deposited at 12W

下面具体分析电池随功率变化的规律性. 图 4 (a), (b) 和 (c) 分别给出了微晶硅电池以及和电池有源层沉积条件完全一致的材料 (7059 玻璃为衬底) 的喇曼测试结果 (功率为 12W). 其中图 4(a) 是从电池的 p 层方向测试得到的结果, 图 4(b) 是从 n 层方向测试得到的. 为了定量地确定样品的晶化程度, 用高斯三峰拟合法进行了分析, 具体结果如图中所示.

可以看出材料和电池上的晶化率有很大的差别, 而且电池上从 p 和从 n 方向测试得到的结果是不一样的. 其原因可能是: 材料是制备在光滑的 7059 玻璃上, 而电池中的有源层 (i 层) 材料是制备在一定晶化程度的微晶 p 层上. 在 p 层上制备的本征微晶硅层, 已经有了很好的晶体孵化层基础, 在其上制备的硅薄膜也就更容易晶化, 故而图 4(a) 所示材料的晶化

率比图 4(c) 高. 从电池 p 层和 n 层分别进行喇曼测试, 其结果不同的原因可能是: 从 p 方向测试时, 喇曼测试收集的信息是薄膜 p 层、p/i 界面以及一部分起始 i 层; 而从 n 方向测试时, 收集的信息是薄膜 n 层、i/n 界面以及一部分末端 i 层. 由于是 pin 型电池, p 层材料晶化虽然很好, 但也有一定限度. p/i 界

面孵化层中的非晶组分会占有较大比重. 而 n 层是在一定晶化的末端 i 层基础上制备的. 一般微晶硅薄膜存在着纵向生长的不均匀性, 末端 i 层的晶化要大于起始 i 层, 这也就说明了为什么电池从 p 方向测试其晶化率要小的原因.

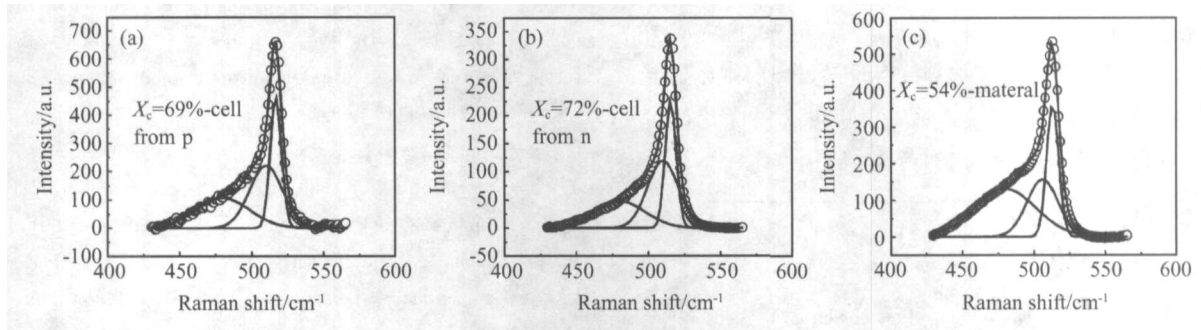


图 4 材料和电池的喇曼测试结果

Fig. 4 Raman results of material and solar cell (12W)

图 5(a) 给出了不同功率条件下制备材料和电池的晶化率, 在 15W 左右时晶化率变化趋势不一样. 对材料而言, 小于 15W 时晶化率随功率变化的趋势较快, 而大于 15W 时随功率的变化缓慢, 功率达到 26W 时材料的晶化率下降. 而在电池上却没有体现, 这一结果说明材料和电池所处的功率耗尽点, 从晶化的角度来说是不同的, 在电池上可能要延迟. 另外, 功率小于 15W 时电池从 p 和从 n 方向测试计算的结果是有明显差别的. 但在其他功率条件下, 则差别不是很大. 这说明, 不同功率条件下制备薄膜的 p/i 界面的结构是不一样的. 如果从降低 p/i 界面孵化层的角度来说, 可以采用不同功率匹配来制备相应的有源层. 在制备电池有源层和材料时, 沉积时间都是相同的, 这样材料和电池之间的关系才能揭示得更准确. 从晶化得出的结果可以判定: 材料和电池晶化率的差别是很大的, 这意味着在衡量材料是否能应用于电池时, 必须要考虑这一点.

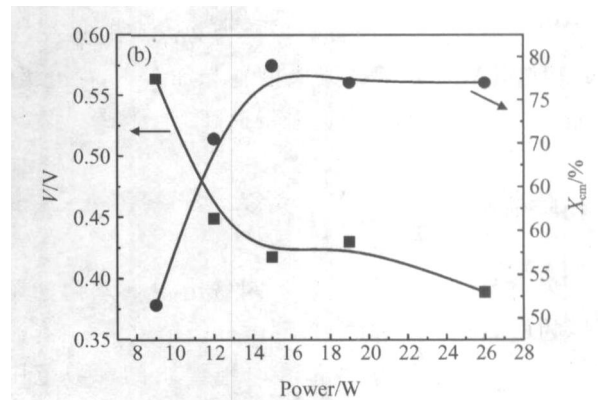
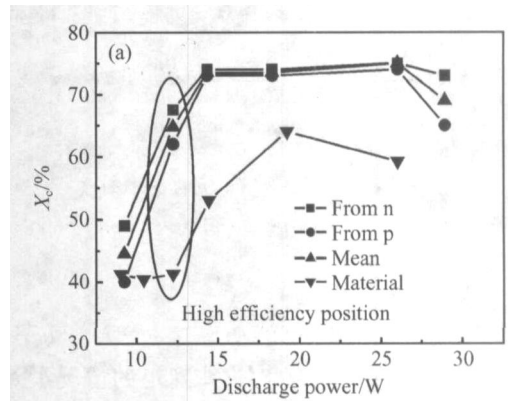


图 5 (a) 材料和电池的晶化率随功率的变化; (b) 电池的开路电压和晶化率随功率的变化

Fig. 5 (a) X_c of materials and solar cells varies with power; (b) V_{oc} and X_{cm} of solar cells vary with power

图 5(b) 给出了电池的平均晶化率 ($X_{cm} = [X_{cn} + X_{cp}] / 2$) 和开路电压随功率的变化. 图中明显可以看出晶化率低, 相应的开路电压大, 这与前面的分析是一致的, 即电池的开路电压 V_{oc} 和晶化率 X_{cm} 基本上成反比关系.

另外, 我们也关注电池的光谱响应情况 (如图 6 所示). 功率小于 9W (low power) 时, 制备电池的长波响应 ($> 600nm$) 不是很好, 当功率增大到 12W (medium power) 时, 长波响应明显增强, 而随功率

进一步增大到 26W (high power), 相应的长波响应反而下降. 功率不同, 光谱响应的区别来源于材料结

构. 9W 时材料中非晶组分比较多, 电池体现非晶特点即短波响应相对较好; 而当功率增加到 12W 时, 电池的晶化已经达到了相应的要求, 使得电池的长波响应体现了微晶硅电池的特点. 而随着功率的进一步增大, 制备的电池有源层中空洞可能较多, 缺陷态密度也随之增大, 载流子复合增加, 因此电池长波响应降低. 实际上对于微晶硅电池来说, 它最主要的优点是利用太阳光谱的长波响应, 同短波响应好的非晶硅电池组成迭层电池, 将能充分利用太阳光谱, 提高电池的光电转换效率. 可见在这一优化研究中, 功率为 12W 是一个相对好的条件.

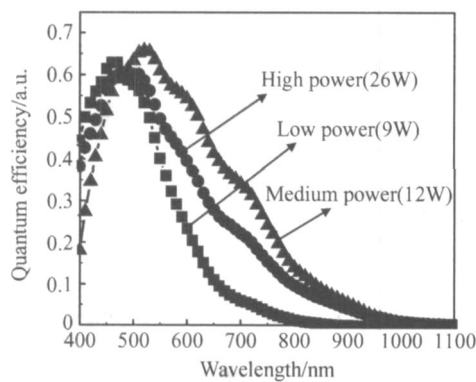


图 6 不同功率条件下电池的光谱响应

Fig. 6 Spectroscopy response of solar cells deposited at different powers

从以上分析可知, 单就功率这一参数, 功率过低和过高都不好, 在其他工艺条件确定的情况下, 有最佳的功率用于电池上. 对于目前制备的电池, 长波响应可以进一步提高, 即背电极改为 ZnO/Al 或 ZnO/Ag. 相信针对填充因子采取措施和加 ZnO 背电极, 微晶硅电池的效率有望进一步提高.

4 结论

采用 VHF-PECVD 技术制备出了一系列功率不同的微晶硅材料和电池, 测试分析结果表明: 有源材料的暗电导和光敏性都在电池要求的参数范围内; 随功率的增大, 材料的晶化率由小变大, 但当功率达到 26W 时, 晶化率反而下将; 功率低和高两种情况下, 电池从 n 和 p 方向测试得到的晶化率是不同的, 最主要的原因是 p/i 界面中的孵化层; 材料和电池在晶化率方面的差别是很大的, 在研究材料并且应用于电池上时, 这一点很重要. 采用 VHF-PECVD 技术制备出效率为 5% 的微晶硅电池.

参考文献

- [1] Goetzberger A, Hebling C. Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1995, 6(3): 291
- [2] Hamakawa Y. Recent advances in amorphous silicon technologies and its application to solar cells. *Renewable Energy*, 1996, 8(1~5): 10
- [3] Green M A. Recent developments in photovoltaics. *Solar Energy*, 2004, 76(1~3): 3
- [4] Meier J, Vallat-Sauvain E, Dubail S, et al. Microcrystalline/micromorph silicon thin-film solar cells prepared by VHF-GD technique. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 66: 73
- [5] Kepper H, Meier J, Torres P, et al. Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells. *Appl Phys*, 1999, A69: 169
- [6] Shah A V, Meier J, Vallat-Sauvain E, et al. Material and solar cell research in microcrystalline silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 78: 469
- [7] Yang Huidong, Wu Chunya, Zhu Feng, et al. Optical emission spectroscopy investigation on the RF-generated SiH₄ plasma. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2003, 14(4): 375 (in Chinese) [杨恢东, 吴春亚, 朱锋, 等. 射频辉光放电硅烷等离子体的光发射谱研究. *光电子·激光*, 2003, 14(4): 375]
- [8] Zhang Shibin, Liao Xianbo, An Long, et al. Micro-Raman study on hydrogenated protocrystalline silicon films. *Acta Physica Sinica*, 2002, 51(8): 1811 (in Chinese) [张世斌, 廖显伯, 安龙, 等. 非晶/微晶过渡区域硅薄膜的微区喇曼散射研究. *物理学报*, 2002, 51(8): 1811]
- [9] Yang Huidong, Wu Chunya, Zhao Ying, et al. Investigation on the oxygen contamination during the deposition of $\mu\text{-c-Si-H}$ thin film by VHF-PECVD. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2003, Supplement: 5 (in Chinese) [杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 等. 氢化微晶硅薄膜制备过程中的氧污染问题. *太阳能学报*, 2003, 增刊: 5]
- [10] Liu Fengzhen, Zhu Meifang, Feng Yong, et al. Poly-Si thin films prepared by plasma-hot wire CVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(5): 499 (in Chinese) [刘丰珍, 朱美芳, 冯勇, 等. 等离子体-热丝 CVD 技术制备多晶硅薄膜. *半导体学报*, 2003, 24(5): 499]
- [11] Yang Huidong, Wu Chunya, Mai Yaohua, et al. Fabrication of hydrogenated microcrystalline silicon thin films at low temperature by VHF-PECVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(9): 902
- [12] Yang Huidong, Wu Chunya, Huang Junkai, et al. High growth-rate deposition of hydrogenated microcrystalline silicon thin film with VHF-PECVD. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2004, 25(2): 127 (in Chinese) [杨恢东, 吴春亚, 黄君凯, 等. VHF-PECVD 法高速率沉积氢化微晶硅薄膜. *太阳能学*

- 报,2004,25(2):127]
- [13] Vetterl O, Finger F, Carius R, et al. Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 62: 97
- [14] Wang Jiahuan, Li Changjian, Niu Wencheng. *Semiconductor devices and physics*. Beijing: Science Press, 1983: 338][王家骅,李长健,牛文成. *半导体器件物理*. 北京: 科学出版社, 1983: 338]
- [15] Vetterl O, Lambertz A, Dasgupta A, et al. Thickness dependence of microcrystalline silicon solar cell properties. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 2001 66: 345

Microcrystalline Silicon Material and Solar Cells Fabricated by VHF-PECVD *

Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Zhu Feng, Wei Changchu, Gao Yantao, Sun Jian, Hou Guofu, Xue Junming, Geng Xinhua, and Xiong Shaozhen

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

Abstract: A series of microcrystalline silicon films and solar cells are deposited at different powers using VHF-PECVD. The results of dark conductivity and photosensitivity show active materials deposited are suitable for the application of solar cells. Raman results of solar cells measured from p and n sides are different. Crystalline volume fraction (X_c) of materials and solar cells have evident dissimilarity, which is very important for solar cells. Conversion efficiency 5% of microcrystalline silicon solar cells is obtained.

Key words: very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition; microcrystalline silicon thin film; microcrystalline silicon solar cell

PACC: 8115 H

Article ID: 0253-4177(2005)05-0952-06

* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G2000028202, G2000028203), Key Project of Education Bureau of Tianjin (No. 02167), and National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA303261)

Received 5 June 2004, revised manuscript received 2 September 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics