

# 纳米硅层状薄膜及其 p-i-n 太阳能电池的研制

金 飞<sup>1,†</sup> 张维佳<sup>1</sup> 贾士亮<sup>1</sup> 丁照崇<sup>1</sup> 闫兰琴<sup>1</sup> 王天民<sup>1</sup> 李国华<sup>2</sup>

(1 北京航空航天大学理学院 凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100083)

(2 中国科学院半导体研究所 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法分别制备了本征、掺磷和掺硼的氢化纳米硅薄膜(nc-Si:H), 并制备出纳米硅复合层状薄膜. 对薄膜样品进行了喇曼(Raman)散射谱, X 射线衍射等分析测试. 结果表明: 掺杂元素对纳米硅薄膜的晶态比和晶粒大小存在不同程度的影响; 通过薄膜表面衍射(XRD)可得到硅的(111), (220)和(311)三个晶面衍射峰; 并在制得的纳米硅复合层状薄膜的基础上, 制备了结构为 Al/ITO/n<sup>+</sup>-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si/Al/Ag 的太阳能电池. 该电池的开路电压、短路电流和填充因子与非晶硅太阳能电池相比, 均得到很大的提高.

**关键词:** PECVD; 太阳能电池; 半导体薄膜

**PACC:** 8115H; 8680J; 7360F

**中图分类号:** TM914.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0333-04

## 1 引言

自 1985 年以来, 在固体材料领域中派生出一种叫纳米微晶或毫微晶的材料. 而关于纳米硅薄膜(nc-Si:H), 国外自 1987 年开始就有报道<sup>[1]</sup>: 纳米硅薄膜是由占体积百分比约 50% 的细微晶粒组成, 晶粒之间是完全无序状态的界面区. 纳米硅薄膜具有电导率高、光热稳定性好、光吸收能力强、光学能隙宽化等独特性质, 并有明显的量子尺寸效应, 是一种有望实现硅基光电集成的低维量子功能材料<sup>[2,3]</sup>. 在光伏电池的应用方面, 纳米硅薄膜可用来取代非晶硅太阳能电池中的非晶硅薄膜部分, 并可以克服长期困扰非晶硅太阳能电池的 S-W 效应, 有望应用于太阳能电池工业化的生产中.

本文将报道在前人的基础上<sup>[4]</sup>, 以沉积本征纳米硅膜为基础, 在反应气氛中分别加入磷烷(PH<sub>3</sub>)、乙硼烷(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)并在工艺过程中有效控制 PH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub> 和 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/SiH<sub>4</sub> 气态比制备掺磷和掺硼的纳米硅薄膜, 以此制成结构为 Al/ITO/n<sup>+</sup>-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si/Al/Ag 的太阳能电池.

## 2 实验

纳米硅薄膜是在等离子体增强化学气相沉积(PECVD)设备中制成的, 系统本底真空度可达  $1 \times 10^{-3}$  Pa. 气源采用的是高氢稀释的硅烷、磷烷和硼

烷, 浓度分别为 5%, 0.5% 和 5%. 极板间距为 30m. 衬底温度为 150~300℃, 射频功率为 20~60W, 沉积时加直流负偏压 200V, 气体流量比 SiH<sub>4</sub>/[(PH<sub>3</sub> 或 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) + SiH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>] 不超过 1%, 反应气压为 66.66Pa. 衬底分别采用载玻片和单晶硅, 并同时进行沉积.

采用高氢稀释的 SiH<sub>4</sub> 生长 nc-Si:H 膜, 是一个 SiH<sub>4</sub> 在等离子体中进行分解产生氢化硅自由基(SiH<sub>x</sub>, x≤3), 继而在衬底表面进行迁移、分解、成核、生长以及脱氢等复杂的过程<sup>[4]</sup>. 在 nc-Si:H 膜形成的过程中, 主要有两步: 一是沉积膜层表面不断吸附 SiH<sub>x</sub> 的过程; 二是沉积膜层表面的脱氢及 [H] 基蚀刻弱 Si—Si 键的过程.

## 3 结果与讨论

### 3.1 nc-Si:H 膜层分析

对于制备出的 nc-Si:H 薄膜样品, 我们分别进行了 XRD 和 Raman 测试, 在室温下采用理学 X 射线衍射仪(Rigaku RINT 2500, CuK)测试了薄膜的 XRD 谱, 薄膜中 nc-Si 的大小由 Debye-Scherrer 公式得出; 采用 Raman 谱仪(Renishaw PLC 系统, 氦氮激光光源波长 632.8nm, 功率为 5mW, 实验光路为背散射设置)测试了其 Raman 谱.

从这组 nc-Si:H 膜样品的 XRD 谱(图 1)可以看出, 本征(i-nc-Si:H)和掺磷(n-nc-Si:H)纳米硅薄

† 通信作者. Email: jeffhxi@sina.com

2006-12-12 收到, 2006-12-13 定稿

膜的(111),(220)和(311)衍射峰均可以完整显示出来,说明样品中晶粒的晶格完整性较好,且晶体化趋势比较明显.相比而言,掺硼(p-nc-Si:H)薄膜的XRD谱只有一个衍射峰,峰位在 $2\theta = 56^\circ$ ,且已经比较钝化.晶面指数为(311).推测原因是:在适当极板电压产生的电场导致其中nc-Si晶晶晶面的择优生长.随着掺硼浓度的增加,nc-Si:H薄膜逐步非晶化.一定范围内增大稀释比 $C_p$ ,有利于nc-Si晶粒的生长.随着掺硼浓度增加,纳米硅晶粒的晶格被破坏,使整个薄膜无序度增大,变成非晶硅薄膜.

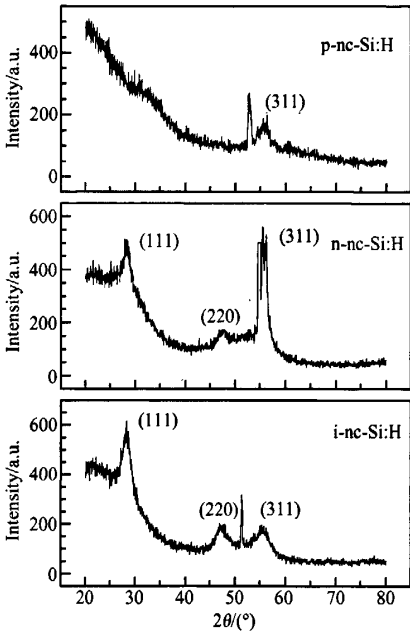


图 1 纳米硅薄膜 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD spectra of silicon thin films

纳米晶态 Si 的 Raman 光谱(图 2)测试证实,与本征 nc-Si:H 膜相比,n-nc-Si:H 膜发生了如下两个方面的变化:一是反映 Si 纳米晶粒的谱峰向短波方向蓝移,其晶态峰一般在  $508 \sim 518 \text{cm}^{-1}$  之间,对应的 Si 微晶粒尺寸由本征样品的  $3 \sim 5 \text{nm}$  减小到  $2 \sim 4 \text{nm}$ ,即晶粒平均尺寸减小.其二是非晶谱峰位置较本征样品红移,峰值半宽减小.这意味着掺杂后的 n-nc-Si:H 膜,非晶界面体系的无序度减小,即 P 原子的掺入使晶界部分更加有序.

### 3.2 太阳能电池结构设计

太阳能电池的结构采用了纳米硅/晶体硅异质结构,其中纳米硅薄膜采用 n/i 双层带状渐变带隙的薄膜构成.电池结构为 Al(栅极)/ITO/n<sup>+</sup>-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si:H/Al/Ag,电池结构如图 3 所示.

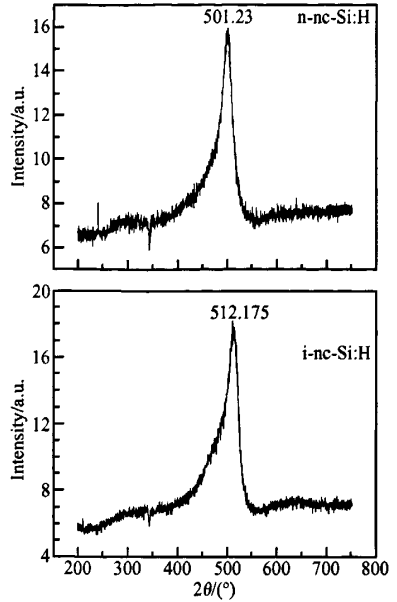


图 2 纳米硅薄膜 Raman 谱图  
Fig. 2 Raman spectra of silicon thin films

电池衬底为  $360 \mu\text{m}$  厚的 p 型(100)面晶硅,电阻率为  $0.97 \Omega \cdot \text{cm}$ .背电极采用了热蒸发法分别制备的铝和银薄膜,厚度各约为  $600 \sim 2000 \text{nm}$ .n 型纳米硅层采用掺磷的纳米硅层,厚度为  $10 \sim 40 \text{nm}$ ,本征纳米硅缓冲层厚度为  $20 \sim 80 \text{nm}$ .ITO 层起减反射作用,厚度为  $400 \text{nm}$ .

测试结果表明,一方面开路电压随本征硅厚度增加而提高,变化趋势变缓,最后基本不随本征层厚度增加而变化.如图 3 所示,本征层厚度在小于  $40 \text{nm}$  时,开路电压随本征层厚度增加很快,大于  $40 \text{nm}$  时,开路电压基本不再随厚度增加而提高;而另一方面短路电流却随缓冲层厚度的增加而单调下降.如图 4 所示,短路电流在本征层厚度小于  $40 \text{nm}$  时我们得到的太阳能电池的短路电流约为  $15 \text{mA}/\text{cm}^2$ ,本征层厚度大于  $40 \text{nm}$  时,短路电流下降比较明显,当本征层厚度为  $400 \text{nm}$  时,短路电流已减小到  $4.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ .

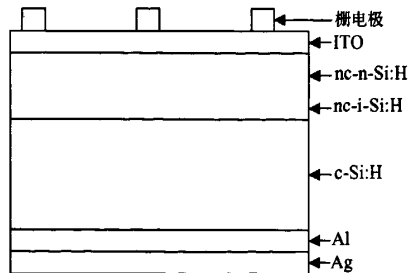


图 3 太阳能电池结构简图  
Fig. 3 Schematic diagram of solar cell

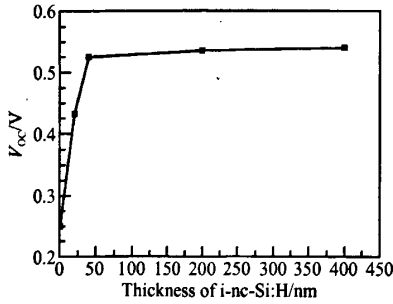


图 4 开路电压随本征缓冲层厚度的变化曲线

Fig. 4 Open-circuit voltage changing with thickness of i-nc-Si:H

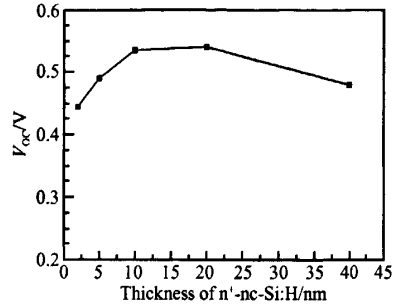


图 5 开路电压随 n 型纳米硅窗口层厚度的变化曲线

Fig. 5 Open-circuit voltage changing with thickness of n<sup>+</sup>-nc-Si:H

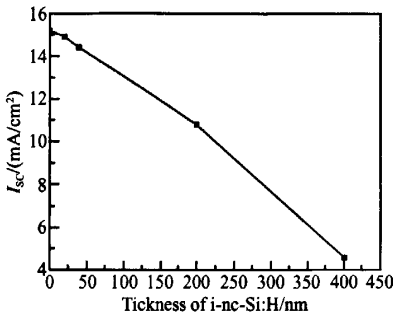


图 5 短路电流随本征缓冲层厚度的变化曲线

Fig. 5 Short-circuit current changing with thickness of i-nc-Si:H

太阳能电池的窗口材料由掺磷纳米硅层构成,从电流收集方面来看,表面重掺杂层是一死层,其中的光生电子-空穴对会由于复合而消失,不能被电极收集而形成光电流.因此,要想提高短波响应,必须减小死层的厚度,即减小重掺杂 n 型纳米硅薄膜的厚度.另一方面,过分减小重掺杂层厚度,会导致本征层与表面导体间的隧道效应,从而降低了有效势垒的高度.图 5 是我们在其他结构参数不变的情况下得到的太阳能电池的开路电压随窗口层厚度的变化趋势,窗口层太薄时因不能形成有效的势垒高度而使开路电压不高;而窗口层太厚时由于短波损失严重,产生的光生载流子在窗口层内被复合,也导致了开路电压的减小.可见选择合适的表面重掺杂层厚度是电池设计的另一个重要问题.一般来说,这层的厚度为 10~40nm 为宜.

因此,通过对所制得样品的分析,我们得到了开路电压为 534.7mV,短路电流为 49.24mA 的最优性能的太阳能电池,其窗口层为 20nm,本征层为 40nm.

与同类非晶硅太阳电池相比,性能有很大提高.进一步的工作还在研究之中.

### 4 结论

我们利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法分别制备了本征、掺磷和掺硼的纳米硅薄膜(nc-Si:H),对其进行了喇曼(Raman)散射谱,X 射线衍射等分析测试.结果表明:(1)本征和掺磷的 nc-Si:H 薄膜均沿(111),(220)和(331)晶向择优生长.(2)一定浓度的磷元素掺入可使纳米硅薄膜中晶粒尺寸和无序度均减小.(3)在纳米硅层状薄膜的基础上,制备了结构为 Al/ITO/n<sup>+</sup>-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si/Al/Ag 的太阳能电池,其开路电压为 534.7mV,短路电流为 49.24mA.(4)窗口层和本征层的厚度对太阳能电池的短路电流和开路电压存在着相反的抑制作用.

### 参考文献

- [1] Chen L R, Tauc J. Transient photomodulation spectroscopy of nanocrystalline hydrogenated silicon. *Phys Rev B*, 1989, 39:5121
- [2] Liu Ming, He Yuliang, Jiang Xingliu, et al. Photoluminescence study on hydrogenated nanocrystalline silicon film. *Acta Phys Sin*, 1998, 47(5):864 (in Chinese)[刘明,何宇亮,江兴流,等.纳米硅薄膜的光致发光特性.物理学报,1998,47(5):864]
- [3] He Yuliang, Hu Genyou, Yu Mingbin, et al. Conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films. *Phys Rev B*, 1999, 59:15352
- [4] Peng Yingcai, Liu Ming, He Yuliang. Effects of technique parameters on quality of nc-Si:H films. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1998, 22(4):277 (in Chinese)[彭英才,刘明,何宇亮. PECVD 工艺参数对 nc-Si:H 膜质量的影响.稀有金属,1998,22(4):277]

## Monotonous Linearity Varying Stratified Nanocrystalline Silicon Films and as p-i-n Layer in Thin Film Solar Cells

Jin Fei<sup>1</sup>, Zhang Weijia<sup>1</sup>, Jia Shiliang<sup>1</sup>, Ding Zhaochong<sup>1</sup>, Yan Lanqin<sup>1</sup>,  
Wang Tianmin<sup>1</sup>, and Li Guohua<sup>2</sup>

(1 *Center of Condensed Physics & Material Physics, School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China*)

(2 *National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Phosphorus-doped nanocrystalline silicon films ( $n^+$ -nc-Si:H), boron-doped nanocrystalline silicon films ( $p^+$ -nc-Si:H) and intrinsic nanocrystalline silicon films (nc-Si:H) are prepared through plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), and the monotonous linearity varying stratified nanocrystalline silicon films are also prepared. The films' structure and surface topography are measured with Raman spectrum, X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet-visible-near-infrared band spectral photometer. The results show that the crystalline composition and the grain size of the nanocrystalline silicon films are influenced by the doped chemical element; three diffraction peaks of the crystal plane (111), (220), and (311) are found through the X-ray diffraction of the film surface; the solar cell with the monotonous linearity varying stratified nanocrystalline silicon films were prepared, and the solar cell's structure is Al/ITO/ $n^+$ -nc-Si:H /i-nc-Si:H /p-c-Si /Al/Ag. And its performances are measured, the open-circuit voltage, short-circuit current and the fill factor are improved more largely than the amorphous silicon solar cell ever before.

**Key words:** PECVD; film; solar cell

**PACC:** 8115H; 8680J; 7360F

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0333-04

† Corresponding author. Email: jeffhxi@sina.com

Received 12 December 2006, revised manuscript received 13 December 2006