

角线方向的分布图,可以看出采用线性热丝结构沉积的样品 A,沿对角线上的均匀宽度 U_R 为 7cm。采用非线性热丝结构 ($T_2=2223\text{K}$, $T_3=2123\text{K}$) 沉积的样品 B,沿对角线方向薄膜厚度下降减缓, U_R 达到了 11cm。对于样品 C,当 T_2 和 T_3 分别增加到 2423K 和 2223K 时, U_R 增加到了 16cm,在 $12\times 12\text{cm}^2$ 面积上均匀性小于 $\pm 5\%$ ^[9]。

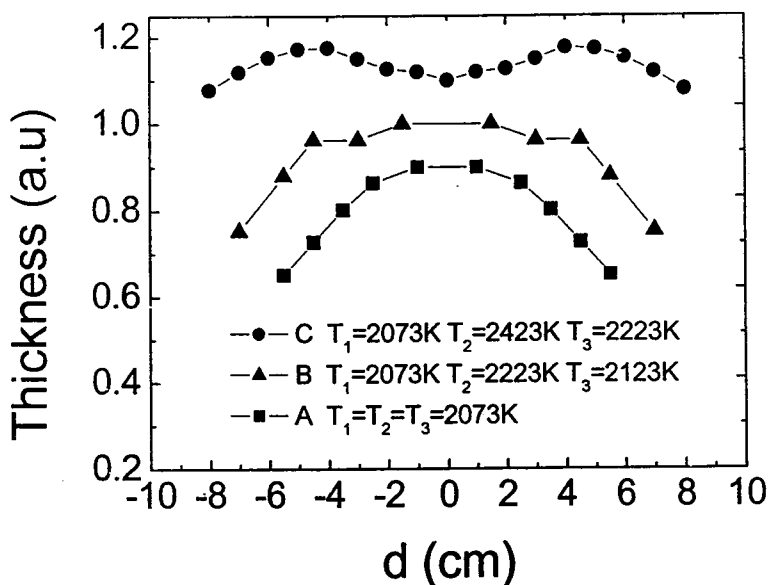


图 4.11: 不同热丝结构下薄膜厚度沿对角线方向的分布

§ 4.2 薄膜硅材料的沉积

HWCVD 技术制备的薄膜硅材料性质主要受热丝温度、衬底温度、氢稀释度以及沉积气压等参数的影响^[10], HWCVD 技术制备的薄膜非晶硅材料的性质已有很多研究^[11,12]。在各沉积参数对薄膜微晶硅和多晶硅材料性质的影响方面,我们实验室已经做了大量的研究工作^[13,14]。本论文为了纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的制备,需要制备不同晶态比的器件质量薄膜硅材料,为此主要研究了氢稀释度 S_H 、热丝温度 T_f 和衬底温度 T_s 对薄膜硅材料光电性质的影响。

§ 4.2.1 实验条件

采用热丝化学气相沉积技术制备薄膜硅材料,催化器采用单根钽丝结构,衬

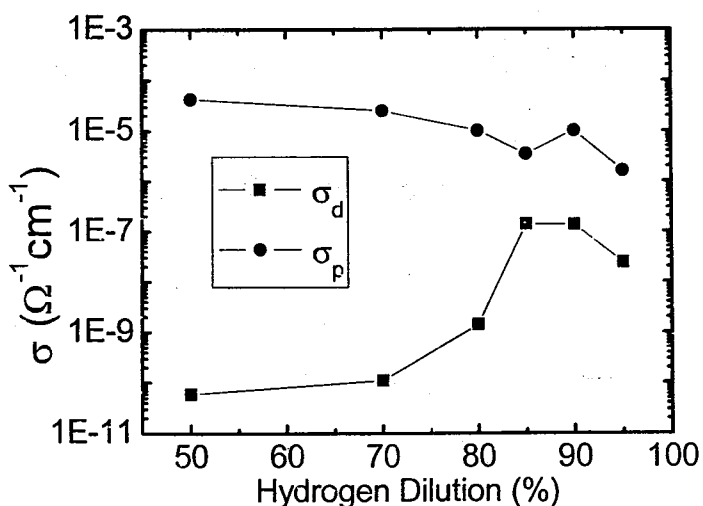
底为普通玻璃, 背景真空度为 $4.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 沉积气压固定在 10Pa , 分别制备了氢稀释度 S_H 、热丝温度 T_f 和衬底温度 T_s 三个系列样品, 沉积参数如表 4.1 所示, 在薄膜硅材料沉积前, 用原子 H 处理玻璃衬底表面一段时间, 样品的电极采用共面电极, 通过电导率测试和迁移率-寿命乘积测试研究薄膜硅材料的电学性质, 光暗电导率的测试在室温真空条件下进行, 偏压为 100V , 光电导率测试的光强为 100mW/cm^2 , 迁移率-寿命乘积测试使用单色 700nm 波长的入射光。

表 4.1 沉积参数表

Layer	S_H (%)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)
i-layer	50~95	1700~1910	150~250

§ 4.2.2 电学性质

电导率是材料的重要电学参数, 决定了材料的导电能力, 而对于半导体材料, 由于光照条件下大量光生载流子产生会导致电导率升高, 因此存在暗电导和光电导, 一般较好的非晶硅薄膜光暗电导比可以达到 5~6 个量级, 而较好的微晶硅薄膜光暗电导比大概有 2~4 个量级。首先我们研究了氢稀释度对材料光暗电导的影响, 如图 4.12 所示, 光暗电导比随着 S_H 的增加逐渐减小, 表明氢稀释度的增加, 暗电导率增加, 薄膜从非晶态向微晶和多晶态转变。当 $S_H=50\%$ 时, 光暗电导比

图 4.12: 不同 S_H 条件下薄膜硅光暗电导

约为 6 个量级, 说明器件质量的非晶硅薄膜。当 $S_H=80\%$ 时, 此时的光暗电导比约 4 个量级, 此时薄膜硅材料处于非晶向微晶过渡区^[15], 当 $S_H>85\%$, 光暗电导比都在 2 个量级左右, 此时的材料为较好的微晶硅。

图 4.13 给出不同 T_f 条件下薄膜硅的光暗电导, 可以看出, 随着 T_f 的增加, 薄膜硅的光暗电导比单调减小, 说明增加 T_f 也可以增加薄膜硅材料的晶化度, 这可能是因为高热丝温度条件下, 反应基元具有较高的能量, 在衬底上迁移率较大, 有利于薄膜的晶化。当 $T_f=1700^\circ\text{C}$ 时, 为质量较好的非晶硅材料, 随着热丝温度增加, 薄膜硅开始从非晶态向微晶和多晶态转变, 当 $T_f=1800^\circ\text{C}$ 时, 光暗电导比约 2 个量级, 此时材料为较好的微晶硅材料, 温度继续升高, 光暗电导比继续减小, 在 $T_f=1910^\circ\text{C}$ 时光暗电导比不到一个量级, 此时薄膜硅材料已经很好的晶化, 晶态比较大, 材料应为多晶硅。

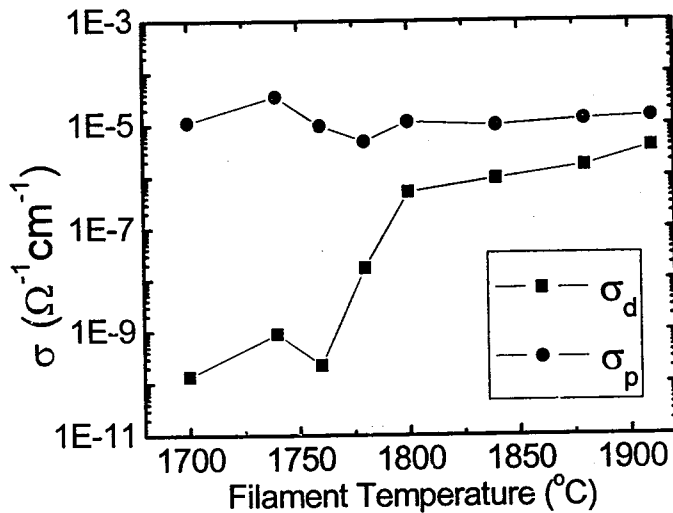
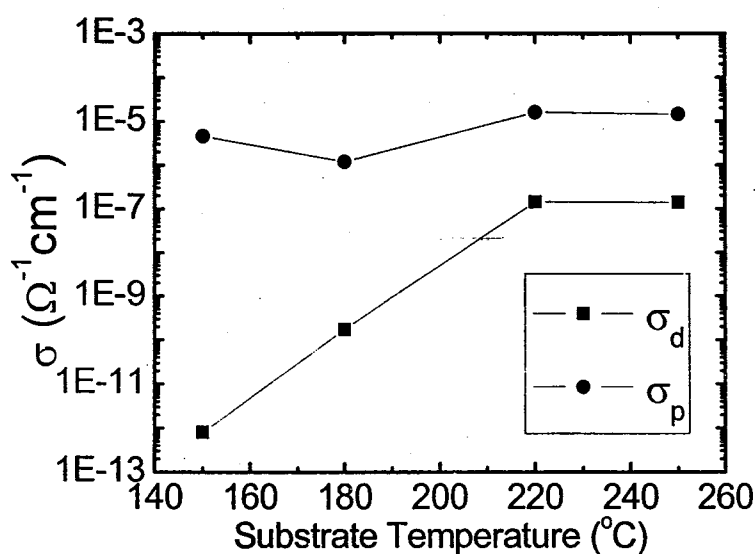


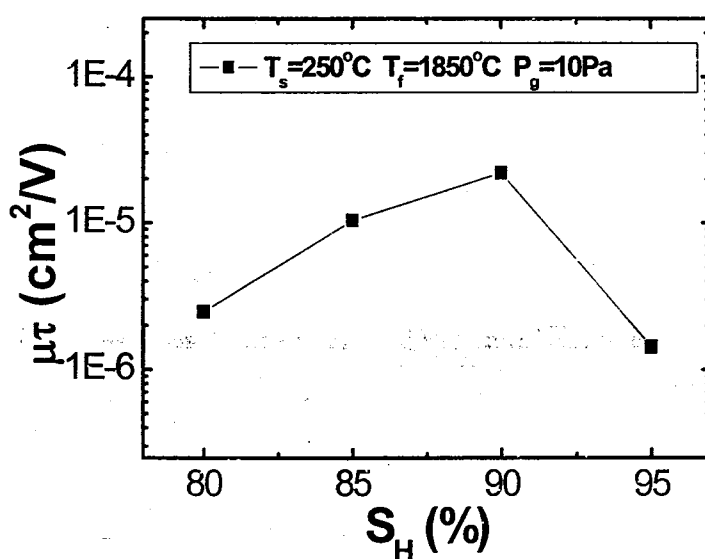
图 4.13: 不同 T_f 条件下薄膜硅光暗电导

薄膜硅材料的电导率随衬底温度的变化关系如图 4.14 所示, 暗电导率是随 T_s 增加而增大的, 因为随着 T_s 的增加, 化学基元在衬底上迁移率将变大, 促进晶核的形成和长大, 有利于材料的晶化, 晶化度增加从而光暗电导比减小, 由图可见低衬底温度下仍然可以获得质量较好的非晶硅薄膜, 当衬底温度在 $220\sim 250^\circ\text{C}$ 时, 材料为微晶硅。

图 4.14: 不同 T_s 条件下薄膜硅光暗电导

§ 4.2.3 迁移率-寿命乘积

薄膜硅材料中载流子迁移率 μ 与寿命 τ 的乘积是材料质量的重要表征参数之一,特别是应用于太阳能电池中,载流子的迁移率与寿命直接决定了太阳能电池的性能,在同样光强条件下, $\mu\tau$ 乘积越大,太阳能电池的效率越高。因此测试了不同 S_H 和 T_s 条件下薄膜硅材料的 $\mu\tau$ 乘积,图 4.15 给出了不同氢稀释度条件下,薄膜硅材料的 $\mu\tau$ 乘积,可以看到 $\mu\tau$ 乘积是随着氢稀释度的增加开始增加,当

图 4.15: 不同 S_H 条件下薄膜硅材料 $\mu\tau$ 乘积

$S_H=90\%$ 时, 达到最大, 之后随着 S_H 的增加而减小, 开始的 $\mu\tau$ 乘积增加显然是由于晶化度的增加, 当 $S_H=95\%$, $\mu\tau$ 乘积减小了一个量级, 从图 4.12 可知, 尽管 $S_H=95\%$ 时材料仍然有两个量级的光暗电导比, 但是光电导较低, 这可能是由于此时材料质量变差, 复合增加导致载流子寿命和迁移率减小。此外由于高的氢稀释度, 晶态比增大将增加微空洞等结构缺陷, 这些结构缺陷将成为载流子的复合中心, 也将减小 $\mu\tau$ 乘积值。

不同衬底温度条件下薄膜硅材料的 $\mu\tau$ 乘积如图 4.16 所示, 可以看出, 随着衬底温度从 150°C 变化到 250°C , $\mu\tau$ 乘积是增加的, 由于衬底温度的增加, 薄膜硅材料晶态比会增大, $\mu\tau$ 乘积增加。另一方面研究发现低温沉积过程中晶粒间界得到 H 原子钝化, 有效地缩减了薄膜中微空洞含量^[16], 且低衬底温度下氧处于非激活状态, 不会增加薄膜的电导率^[17]。

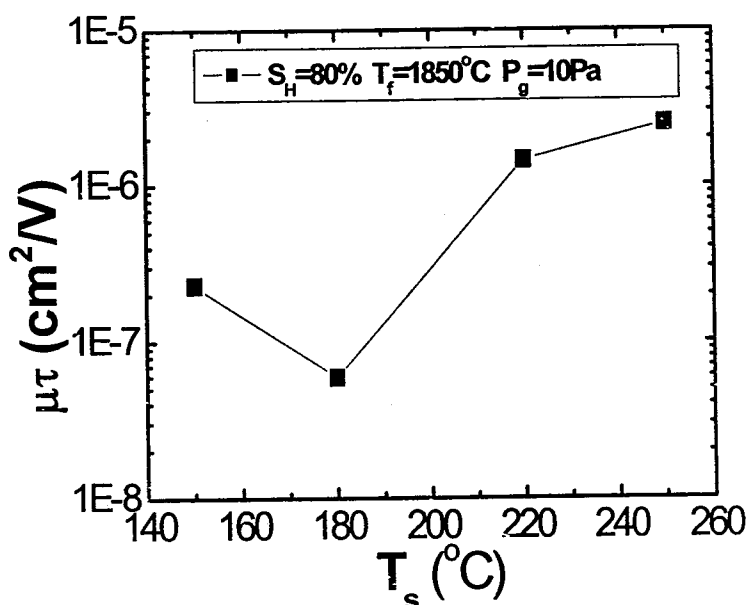


图 4.16: 不同 T_s 条件下薄膜硅材料 $\mu\tau$ 乘积

通过上面的分析, 我们知道通过改变 S_H 、 T_f 和 T_s 都能获得不同电学性质和晶化度的薄膜硅材料, 考虑到低热丝温度条件下容易形成硅化物和高热丝温度材料致密性变差等因素, 此外还考虑到低衬底温度时 $\mu\tau$ 乘积小和高衬底温度薄膜悬键态密度增加, 因此通常固定 $T_f \sim 1800^\circ\text{C}$, $T_s \sim 250^\circ\text{C}$, 通过改变氢稀释度 S_H 来获得不同电学性质和晶化度的薄膜硅材料。

§ 4.3 薄膜硅材料中氧问题的研究

§ 4.3.1 薄膜硅电导率变化

在实验中我们发现薄膜硅材料的暗电导率会随着其暴露在空气中时间的增加发生变化，他们暴露在空气中以后电导率呈现不同的表现。如图 4.17 所示，当同时把三个样品暴露在空气中一段时间后，发现样品 1 的暗电导下降了，样品 3 的暗升高，而样品 2 的暗电导几乎不变。

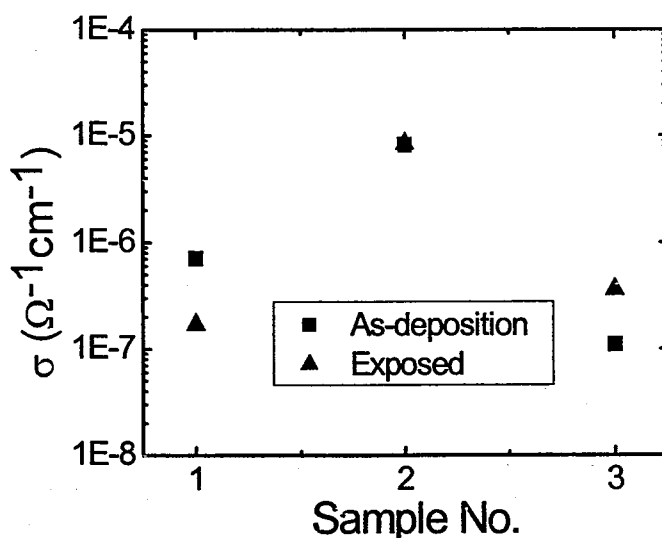


图 4.17: 薄膜硅材料暗电导的变化

样品 1-3 的沉积参数如表 4.2 所示，其刚沉积时和暴露在空气中 80 天以后的红外吸收谱如图 4.18 所示，可见样品 1 暴露在空气中很容易吸附空气中氧，导致红外谱 Si-O 键 ($980\sim1200\text{cm}^{-1}$) 对应的峰强度明显增加，说明薄膜材料很不致密，这可能是由于样品 1 制备时沉积气压高 (50Pa) 生长速度快导致的，红外谱中 Si-O 键对应的峰强度比 Si-H 键 ($630\sim640\text{cm}^{-1}$) 对应的峰强度还要高，表明薄膜硅材料中含有大量的氧，氧以二氧化硅形态存在可能是导致样品 1 暴露在空气中电导率下降的原因。样品 2 的红外谱显示暴露在空气中以后 Si-O 键峰强度几乎不变，说明薄膜硅样品 2 比较致密，这是由于样品 2 在制备过程中采用调制氢稀释度方法^[18]，从而使得样品 2 比较致密，暴露在空气以后氧很难进入薄膜，

表 4.2 样品 1-6 沉积参数表

Sample	S _H (%)	T _f (°C)	T _s (°C)	P _g (Pa)	P _b (Pa)
1	90	1780	250	50	5.6E-4
2	99/90	1780	250	10	4.5E-4
3	99/90	1780	450	10	1.3E-3
4	90	1800	250	10	4.3
5	90	1800	250	10	1E-3
6	90	1800	250	10	3E-4

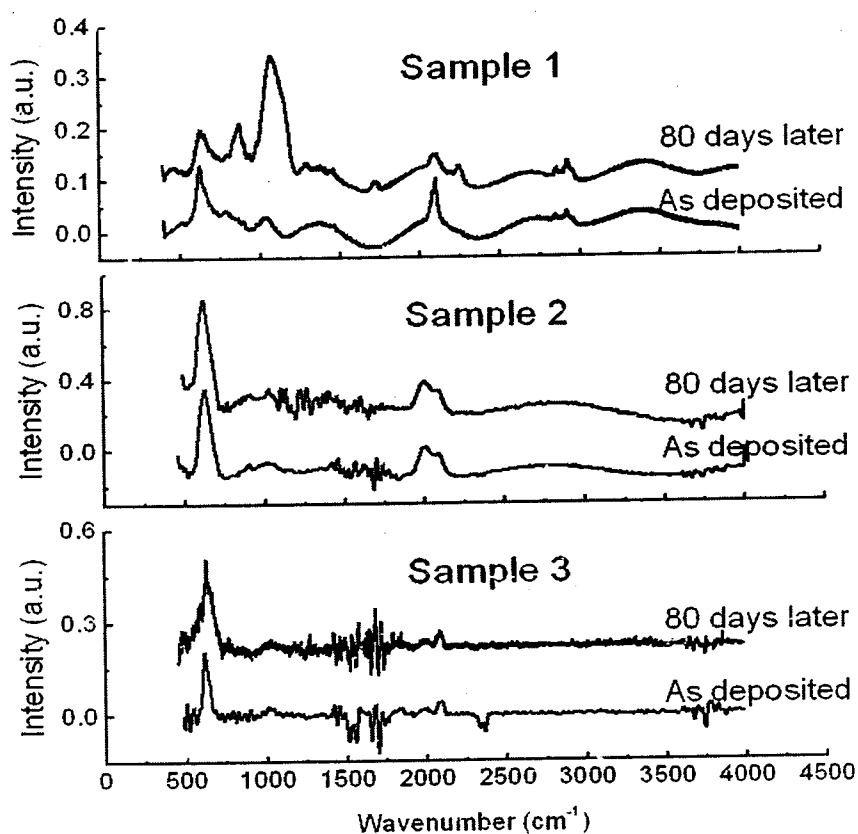


图 4.18: 样品 1-3 红外吸收谱

因此薄膜硅的电导率几乎不变化。样品 3 也采用了调制氢稀释度技术,但是由于其制备温度相对较高($\sim 450^{\circ}\text{C}$)且背景真空度比较低,因此刚沉积时薄膜硅材料中就有一定的氧含量(图 4.18),材料相对不是很致密,暴露在空气中以后红外谱的 Si-O 峰强度稍微增加,这可能是样品 3 暴露在空气中后电导率升高的原因。

电导率的变化被认为是由于薄膜不够致密空气中氧吸附并扩散到薄膜内的缘故, 薄膜硅材料里的 O 氧原子以多种形态与 Si 原子成键^[19], O 原子如果是施主激活则会提高材料的电导率, 如果 O 原子不激活以 SiO₂ 形态成键则会降低电导率。如果材料比较致密, 则空气中氧很难扩散进薄膜内从而影响薄膜硅的电导率, 此时电导率则几乎不会变化。

为了进一步了解氧对薄膜硅材料电导率的影响, 我们通过改变背景真空有意识地在薄膜硅沉积过程中引进氧, 制备了不同背景真空系列样品 4, 5, 6, 沉积参数如表 4.2 所示, 硅薄膜沉积后立即进行红外谱和电导率测试, 图 4.19 为不同背景气压条件下薄膜硅在刚沉积时红外吸收谱, 发现 Si-O 键对应的峰强度随着背景真空度的增加而减小, 高的背景真空下薄膜硅体内氧含量较少, 可见通过降低背景真空在薄膜生长过程中引入了氧。

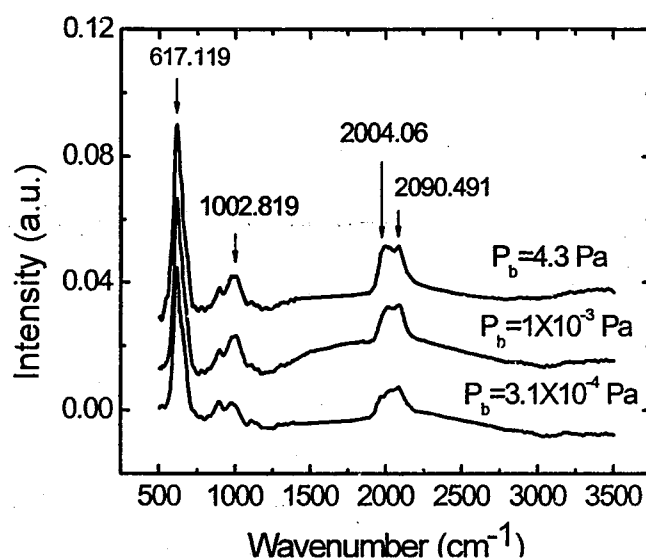


图 4.19: 不同背景气压条件下红外吸收谱

图 4.20 给出了相应的电导率测试结果, 发现电导率随着背景真空度的增加而升高, 由于在薄膜制备过程中就引入了氧, 所以这些氧存在于薄膜硅的体内, 上述结果表明体内的氧越多薄膜硅材料的电导率越小, 电导率小可能是由于制备温度低且背景真空度低, 薄膜沉积时氧原子处于非激活状态且主要以 SiO₂ 形态成键, 所以低背景真空下电导率较低。

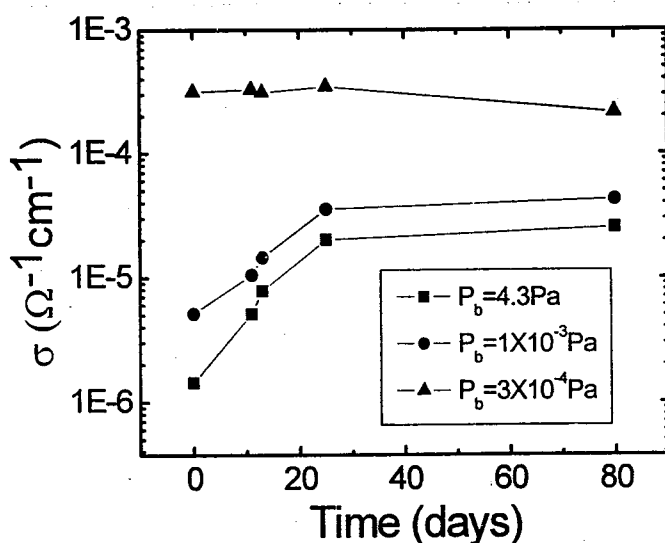


图 4.20: 不同背景气压条件下暗电导随时间的变化

将不同背景真空度系列样品暴露在空气中不同的时间以后再进行电导率测试, 结果如图 4.20 所示, 发现在背景真空度较低的情况下 ($>10^{-3}$ Pa) 沉积的薄膜硅电导率随着暴露时间增加逐渐升高, 而在高背景真空度条件下沉积的薄膜硅的电导率几乎维持不变。这是由于高背景真空度条件下, 薄膜硅中氧等杂质含量较低, 因此硅薄膜比较致密, 微空洞等结构缺陷较少, 所以暴露在空气中以后, 表面几乎不吸附氧原子, 所以材料比较稳定。不致密的薄膜硅暴露在空气中后, 会吸附空气中的氧, 此时分两种情况: (1) 薄膜硅体内氧含量高, 此时薄膜中的 Si 原子很容易与空气中的 O 原子成键从而形成 SiO_2 形态, 薄膜的电导率会降低; (2) 薄膜硅体内氧含量相对较少, 则 Si 原子与 O 原子较难以 SiO_2 形态成键, 而是以其他形态成键, 氧作为施主杂质存在, 此时薄膜的电导率会升高。样品 3、4 和 5 属于氧含量相对较少情况, 因此暴露在空气中以后电导率升高, 样品 1 的红外谱 (图 4.18) 显示其氧含量非常高, 因此属于氧含量高的情况, 暴露在空气中以后电导率下降, 样品 2 和 6 薄膜比较致密, 因此在空气中暴露以后电导率几乎不变化。

不同 T_f 条件下薄膜硅材料暴露在空气中以后与刚沉积时的暗电导比较如图 4.21 所示, 在较低热丝温度下 ($T_f < 1780^\circ\text{C}$), 由于薄膜硅是非晶态的, 因此材料比较致密, 所以暴露在空气中一段时间其暗电导率几乎不变化, 当 $T_f > 1780^\circ\text{C}$ 时,

薄膜硅开始晶化, 因此微空洞等结构缺陷增加, 导致薄膜硅不够致密, 暴露在空气中后, 会吸附空气中的氧, 由于氧含量不是很高, 所以暴露在空气中以后暗电导率增加。

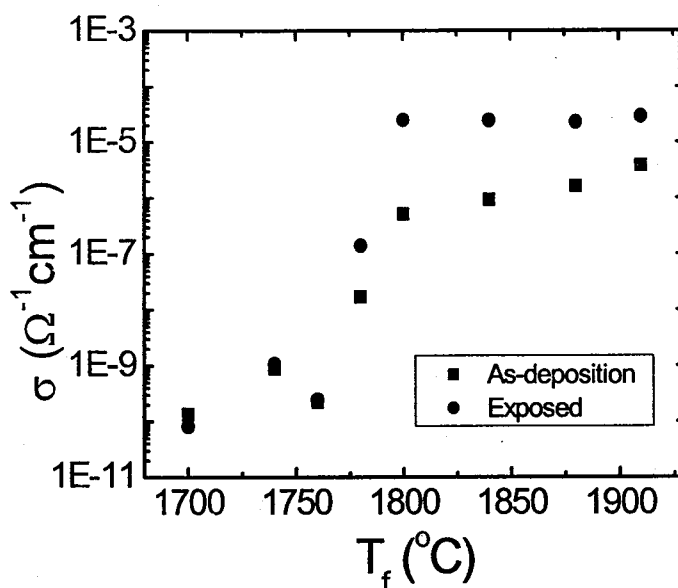


图 4.21: 不同热丝温度条件下暗电导的变化

§ 4.3.2 薄膜硅材料的 XPS 谱

为了进一步了解氧对电导率影响的机制, 我们通过 XPS 测试研究了薄膜硅中氧原子与硅原子的成键形态^[20], 图 4.17 显示样品 1 暴露在空气中以后电导率降低, 而样品 3 暴露在空气中后电导率升高, 图 4.22 为样品 1 和 3 暴露在空气中以后表面的 Si-2P_{3/2} 态 XPS 谱线, XPS 峰位所对应的成键形态可以参考文献^[21], 通过 XPS 谱的解谱发现薄膜硅材料表面 Si 与 O 以 SiO₂ 和 Si-O 两种形态成键, 样品 1 的 O-Si-O 键 (102.5 eV) 与 Si 键 (98.6 eV) 强度比值为 0.357, 比样品 3 的比值 0.467 小, 说明样品 1 表面的氧含量较少。当不够致密的薄膜硅暴露在空气中以后, 由于悬挂键和微空洞等结构缺陷的存在, 氧原子将进入薄膜中并与 Si 成键, 使得薄膜硅结构发生变化, XPS 谱峰位的不同反映了 O 成键形态的不同, 也就说明了样品 1 和 3 在结构上存在一定的差异, 这反映到宏观上也就是电

导率的差别, 相应能量对应的 O 成键态没有一致的报到, 具体这里峰位对应的氧成键态形态暂时还没有办法确定, 还需要进一步的研究。

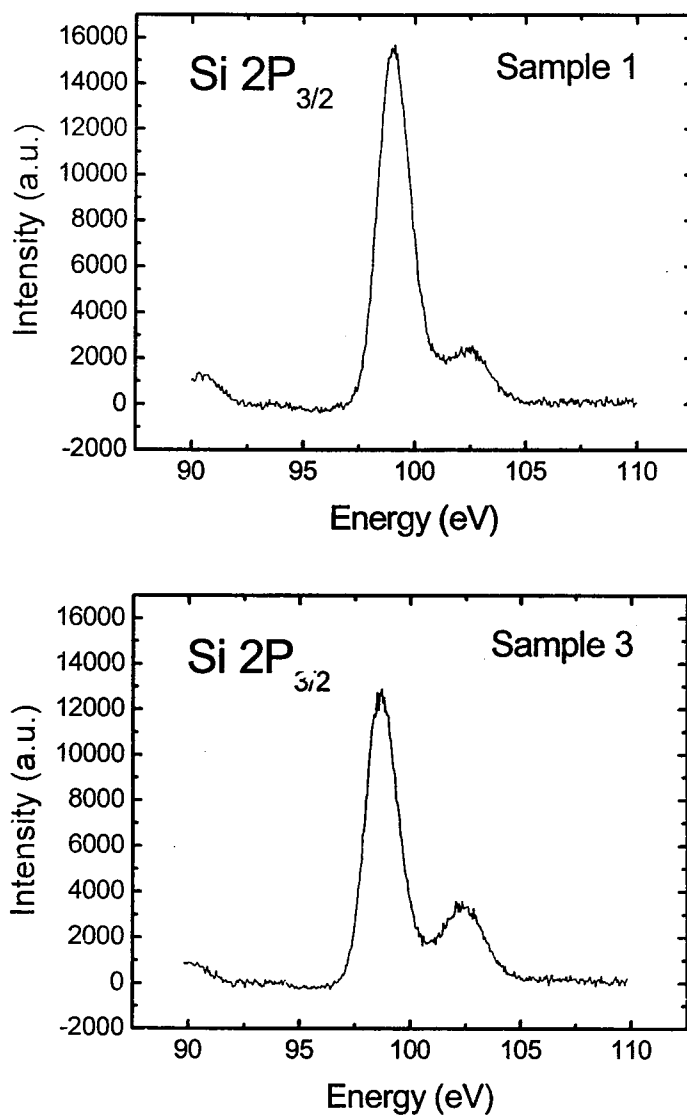


图 4.22: 样品表面 Si-2P_{3/2} 态的 XPS 谱线

后氧化问题是薄膜硅材料研究中重要的问题, 上述结果表明, 当不够致密的薄膜硅暴露在空气中以后, 由于悬挂键和微空洞的存在, 氧原子将进入薄膜与 Si 以特定的形态成键, 氧原子成键形态的不同对薄膜硅的电导率影响不同, 可能

增加电导率也可能减小电导率,从而影响薄膜硅材料的稳定性,为了解决这个问题,沉积致密的薄膜硅是关键,通过上面的分析,我们知道采用 HWCVD 技术要获得致密性好稳定的薄膜硅材料,需要采用高的背景真空,较低的晶态比且较低的衬底温度。此外在热丝化学气相沉积技术中,薄膜的沉积速率也会影响薄膜致密性。

§ 4.4 本章小结

本章通过模拟计算分析了热丝催化器结构对衬底热分布均匀性的影响,通过计算催化器辐射到衬底上的能量分布来研究薄膜厚度均匀性,大大简化了计算模型,结果表明均匀性宽度 U 随着热丝间距的增加先增大,当间距太大时,由于能量无法补偿, U 迅速减小。采用非均匀的平行热丝结构的催化器可以有效地改善 x 方向薄膜厚度均匀性,将 x 方向 R (均匀性宽度 U 与催化器最外端间距之间的比值) 从 55% 提高到 80%。采用非线性热丝结构可以改善 y 方向均匀性提高 y 方向的 R 。

在 HWCVD 沉积硅薄膜时,尽管 S_H 、 T_f 和 T_s 均能改变薄膜硅材料的晶化度,但是要获得器件质量的不同晶态比薄膜硅材料,则应该固定 T_f 和 T_s 改变 S_H 。

通过 XPS 测试分析了薄膜硅中氧的成键形态和含量,结果表明电导率变化主要是由薄膜硅中氧的成键形态和含量多少决定。对于比较致密的薄膜硅材料暴露在空气中电导率则不会发生变化,因此沉积致密的薄膜硅是关键,采用 HWCVD 技术要获得致密性好且稳定的薄膜硅材料,需要采用高的背景真空,较低的晶态比且较低的衬底温度。

参考文献:

- [1] F. Liu, M. Zhu, et al., Thin Solid Films, 395, 97, 2001
- [2] S. Klein, J. Wolff, et al., Jap. J. Of Appl. Phys., 41, L10-L12, 2002
- [3] Andrea Ledermann, Urban Weber, Thin Solid Films, 395, 61, 2001
- [4] A.H. Mahan, J. Carapella, et al., J. Appl. Phys., 69, 6728, 1991
- [5] M. Heintze, R. Zedlitz, et al., J. Appl. Phys., 79, 2699-2706, 1996

- [6] K. Ishibashi, Thin Solid Films, 395, 55, 2001
- [7] J.V. Sali, S.B. Patil, et al., Thin Solid Films, 395, 66, 2001
- [8] 杨世铭,《传热学》,高等教育出版社, 275, 1987
- [9] 谷锦华, 博士学位论文, 第八章, 2005
- [10] Makoto Konagai, Takeshi Tsushima, et al., Thin Solid Films, 395, 152, 2001
- [11] Daxing Han, Guozhen Yue, et al., Thin Solid Films, 395, 134, 2001
- [12] Masaya Itoh, Yoriko Ishibashi, et al., Thin Solid Films, 395, 138, 2001
- [13] 汪六九, 硕士学位论文, 2003
- [14] 刘丰珍, 博士学位论文, 2001
- [15] M. Birkholz, B. Selle, et al., Physics Review B, 64, 085402, 2001
- [16] J. K. Rath, Solar Energy Materials & Solar Cells, 76, 431-437, 2003
- [17] Y. Nasuo, M. Kondo, et al., Appl. Phys. Lett., 78, 2330, 2001
- [18] 谷锦华, 朱美芳等, 第八届光伏会议, 310-313, 中国深圳-香港, 2004
- [19] Toshihiro Kamei, Takehito Wada, et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 664, 2001
- [20] K. M. Brunson, David Sands, et al., Philosophical Magazine B, 61, 3, 361-376, 1990
- [21] J. A. Conner, Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, New York, Heyden, 1977

第五章 n 型器件质量纳米晶硅薄膜的制备

半导体材料作为光电器件材料,重要的是要实现该半导体材料的掺杂,从而通过掺杂来控制其电学性质,薄膜硅材料的掺杂已经有了广泛的研究,不同结构的薄膜硅材料,掺杂效率是不一样的,掺杂可以改变薄膜硅材料的电导率,通常非晶硅的掺杂效率较低,而对于纳米晶硅和多晶硅材料,掺杂效率则相对较高。薄膜硅的掺杂是通过在反应气体中加入磷烷或硼烷实现的。对于非晶硅材料,本征非晶硅电导率大概在 $10^{-11} \sim 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 之间,随着掺杂比 R (磷烷或硼烷与硅烷分子比) 增加, n 型掺杂非晶硅的电导率增大,最大可以增长 7 个数量级^[1],之后再增加掺杂比,电导率没有很大变化。而非晶硅的 p 型掺杂开始电导率表现为降低,这主要是由于本征非晶硅材料是偏 n 型材料, p 型掺杂开始时起到补偿作用。此后随着掺杂比增加,电导率升高且有个陡峭的变化,电导率最高可以升高 6 个量级^[2]。

HWCVD 方法制备的本征材料具有低的缺陷态密度^[3],从而使材料具备了实现有效掺杂的必要条件,同时 HWCVD 方法制备的薄膜硅材料易于晶化,在器件制备上有重要意义。微晶硅、纳米晶硅以及多晶硅材料的特性决定了其在太阳能电池应用中具有广阔前景,因此需要研究掺杂薄膜硅材料的性质。C. Mukherjee 和 M. Fonrodona 等研究了 HWCVD 技术制备 p 型微晶硅^[4,5],成功获得了器件质量的 p 型微晶硅材料并应用于太阳能电池中。考虑到我们的异质结太阳能电池应用,需要系统地研究 HWCVD 的掺杂工艺条件以及掺杂对纳米晶硅材料性质的影响。我们异质结太阳能电池的结构是 $n\text{-nc-Si:H/p-c-Si}$,因此主要研究 n 型掺杂薄膜硅材料性质,分析了 HWCVD 过程中不同沉积参数对 n 型掺杂纳米晶硅电导率、载流子迁移率及缺陷态密度分布的影响,此外还研究了 n 型掺杂对纳米晶硅结构性质的影响,给出了 n 型器件质量掺杂纳米晶硅薄膜的优化沉积参数。

§ 5.1 实验方法

采用 HWCVD 技术在玻璃衬底上沉积 n 型掺杂纳米晶硅薄膜,掺杂气体为 PH_3 ,系统的背景气压为 $4.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$,衬底温度固定在 250°C ,沉积前用原子 H

处理衬底表面 5 分钟, 通过改变掺杂浓度比($R=PH_3/SiH_4$)、热丝温度(T_f)、氢稀释度(S_H)及沉积气压(P_g)分别制备了四个系列的样品, 沉积参数如表 5.1 所示。用光热偏转谱(PDS)研究了掺杂对薄膜缺陷态密度的影响。Raman 光谱采用 T64000 型 Raman 光谱仪测得, 通过 Raman 谱的解谱得到薄膜晶态比。通过时间分辨微波电导测试 (TRMC) 获得载流子的迁移率, TRMC 的样品采用晶体硅衬底。

表 5.1 不同系列样品沉积参数表

系列	R (%)	S_H (%)	T_f (°C)	P_g (Pa)
R	0.05~1	90	1800	2, 5, 10
S_H	1	67~95	1800	2, 10
T_f	1	90	1700~1900	10
P_g	1	90	1800	1~10

§ 5.2 沉积参数的优化

§ 5.2.1 n 型掺杂对纳米晶硅薄膜性质的影响

薄膜硅材料的 n 型掺杂不仅影响其电学性质而且对其结构性质也有一定的影响, 为了获得器件质量 n 型纳米晶硅薄膜并应用于异质结太阳能电池中, 需要深入研究 n 型掺杂对纳米晶硅薄膜电学及结构性质的影响。不同掺杂浓度条件下 ($P_g=2Pa$, $S_H=90\%$, $T_s=250^\circ C$) n 型 nc-Si:H 的光暗电导如图 5.1 所示, 可以看到随着掺杂浓度的提高, n 型纳米晶硅的暗电导率迅速增加, 当 $R>1\%$ 时, 暗电导趋向于饱和, 这是由于随着掺杂浓度比的增加, 尽管载流子浓度会提高, 但杂质离子散射中心也将增加, 载流子的迁移率减小, 因此随着掺杂浓度的提高, 纳米晶硅的电导率最后会趋向于饱和。纳米晶硅的 n 掺杂可以使暗电导率达到 5 个量级以上的变化。图 5.1 中还可以看到光电导也是随着掺杂浓度的增加而增大的, 可以达到两个量级的变化。D. A. Anderson 和 W. Rehm 等在非晶硅的掺杂中观察到光电导大小随掺杂情况变化^[6,7], 他们发现 n 型掺杂会使光电导及复合寿命增大, 与此时光电导从单分子过程变为双分子过程。光电导的变化主要是由于掺杂所引起的隙态中电荷分布的改变引起的。在纳米晶硅中, 施主态和受主态交叠, 在费米能级附近产生荷正电的施主态与荷负电的受主态, 由于库仑相互作用, 荷

正电的施主对光生电子有较大的俘获截面。在不掺杂情况下, 光电子的寿命主要取决于电子被荷正电施主俘获的俘获速率, 光电导是单分子行为, 光电子的寿命反比于正电中心的浓度。正电中心的浓度取决于费米能级位置, 当 n 掺杂时, 费米能级移向导带, 正电中心减小, 光电子寿命和光电导均增大。当荷正电的施主减小到一定程度时, 光生电子和空穴的直接复合是主要复合途径, 此时呈现双分子过程。

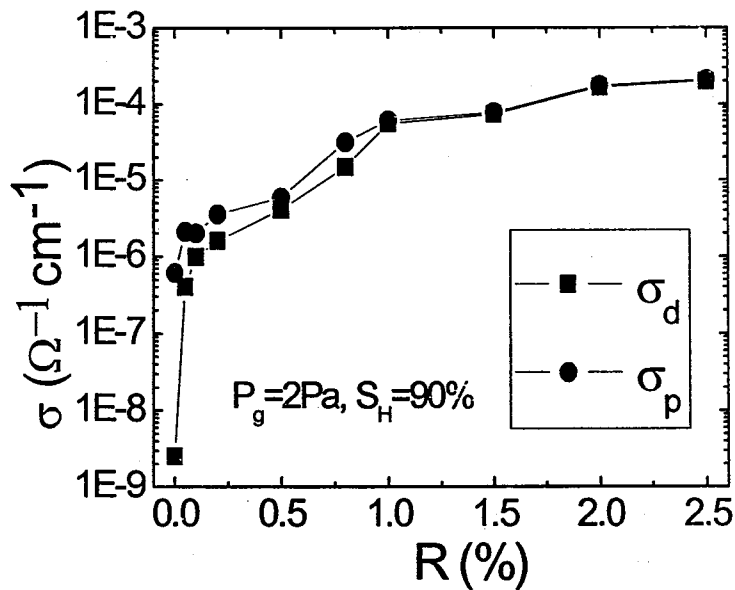


图 5.1: 不同掺杂浓度条件下光暗电导率

实验观察到光暗电导率比是随 R 增加单调减小的 (图 5.1), 在不掺杂时, 纳米晶硅的光暗电导比可以达到两个量级以上, 而掺杂浓度 $R > 1\%$ 时, 光暗电导几乎不变化。这是由于低掺杂浓度时, 纳米晶硅材料本征电导率较低, 暗电导率较小, 光照后大量光生载流子产生提高了纳米晶硅中载流子浓度, 从而增加电导率。而较高掺杂浓度时, 由于掺杂效应纳米晶硅中载流子浓度大大提高, 有较高的暗电导率, 光照后电导率几乎不改变。

纳米晶硅的掺杂将引入杂质缺陷态, 因此我们测试了不同掺杂浓度条件下纳米晶硅的光热偏转谱 (PDS)^[8], 如图 5.2 所示, 可发现当掺杂浓度比为零, 即不掺杂的情况下, 低能端的吸收较低, 说明带隙内缺陷态密度较小, 当掺杂浓度比 $R = 0.05\%$ 时, 低能端吸收开始增加, 带隙内缺陷态密度增加, 但是当 R 在

0.05~1%范围内变化时,低能端吸收只是稍微有些增加,增加的幅度小。器件质量的 n 型纳米晶硅薄膜应该具有较高的电导率和低的缺陷态密度,通过上面的分析,因此我们选择掺杂浓度比为 1%。

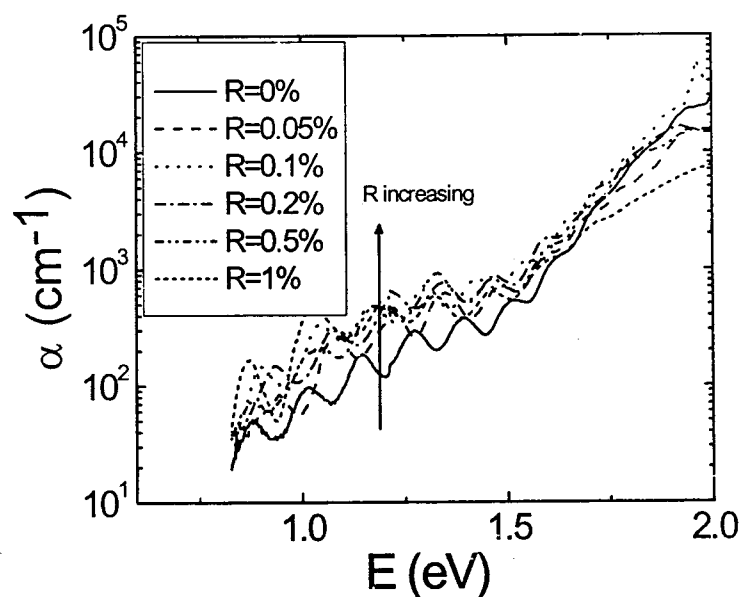


图 5.2: 不同掺杂浓度比条件下 PDS 谱

图 5.3 为时间分辨微波电导方法 (TRMC) 测试的不同掺杂浓度条件下纳米晶硅的迁移率^[9], 在 PH_3 与 SiH_4 比 $R=0.05\%$ 时, 迁移率为 $0.37\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 随着掺

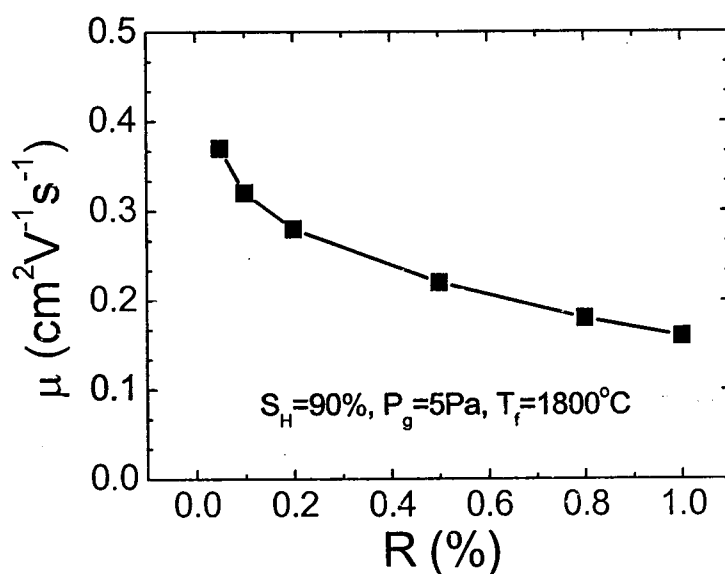


图 5.3: 不同 R 条件下 TRMC 迁移率

杂浓度比的增加, nc-Si:H 薄膜的迁移率下降, 这是由于高浓度的离化杂质散射中心的增加, 导致迁移率的下降。通过测试发现通过 TRMC 测得的迁移率都偏低, 这可能是由于测试的纳米晶硅样品晶化度比较低, 非晶相在载流子输运过程中起决定作用, 因此用 TRMC 测得的迁移率主要反映非晶相里载流子的迁移率, 因此数值偏低。TRMC 测得的迁移率实际上是有效迁移率。

采用 Hall 方法^[10]测得的不同 R 条件下载流子浓度 n 如图 5.4 所示, 可以看到载流子浓度开始是随 R 增加而增大的, 当 $R > 0.2\%$ 时, 载流子浓度开始饱和, 这说明掺杂比 R 增加尽管能使得更多的磷原子进入硅薄膜, 但是这些杂质原子并不都作为施主杂质被激活, 对载流子浓度没有贡献, 故这些磷原子的存在只会增加载流子在输运过程中的散射, 减小载流子的迁移率。

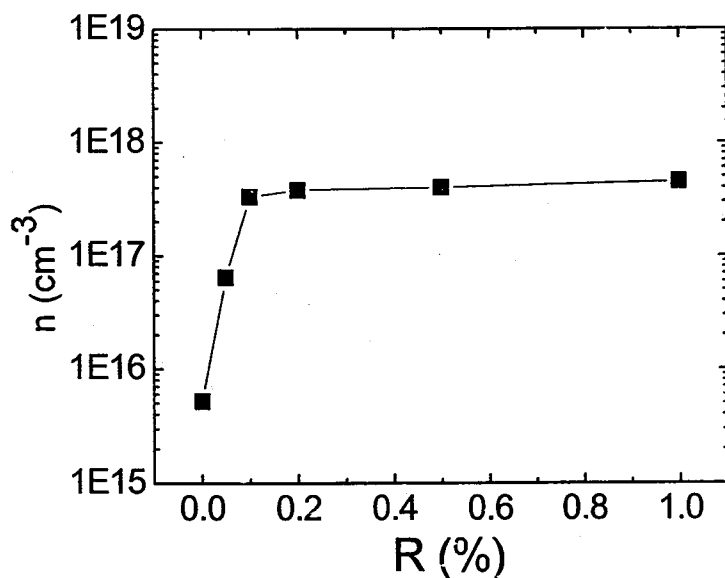


图 5.4: 不同 R 条件下 n 层载流子浓度

掺杂对纳米晶硅结构特性也会有影响, 图 5.5 给出了不同掺杂浓度条件下纳米晶硅的拉曼 (Raman) 散射谱, 可以看出随着掺杂浓度的增加纳米晶硅 Raman 散射峰 (518.4cm^{-1}) 强度稍微减小, 且相对于晶体相的峰位 (520cm^{-1}) 发生偏移, 说明材料主要是由小晶粒组成。此外 Raman 峰的半高宽会随掺杂浓度比 R 的增加而增大, 半高宽大小与晶粒大小成反比, 因此随着 R 增加晶粒变小, 说明掺

杂会使晶粒变小有退晶化的作用, 这与 C. Mukherjee 和 D. Soler 等报的结果一致^[11,12]。通过解谱得到纳米晶硅的晶态比 $X_c = (I_{520} + I_{510}) / (I_{520} + I_{510} + I_{480})$, 图 5.6 画出了晶态比随掺杂浓度比变化的关系曲线, 可以看出, 纳米晶硅的晶态比随掺杂浓度比的增加几乎不改变, 这是由于计算晶态比时把大晶粒和小晶粒都作为晶态相考虑, 掺杂会使晶粒大小变化但是并不改变计算的晶态比。

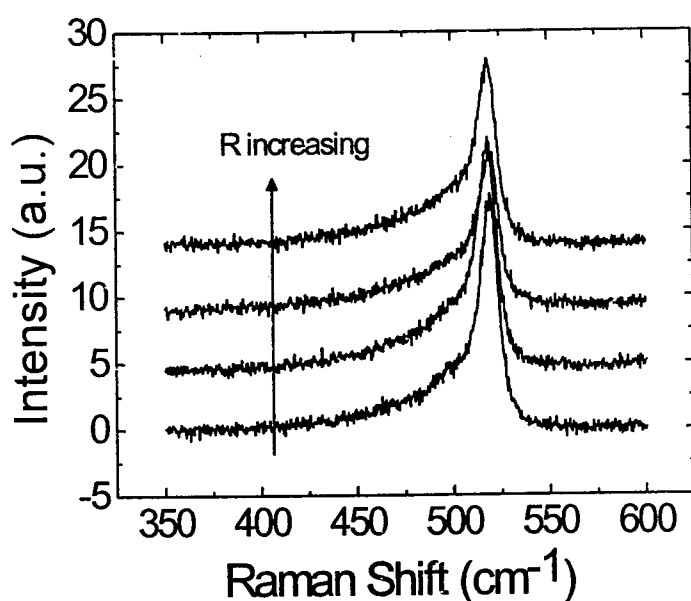


图 5.5: 不同 R 条件下 Raman 散射谱

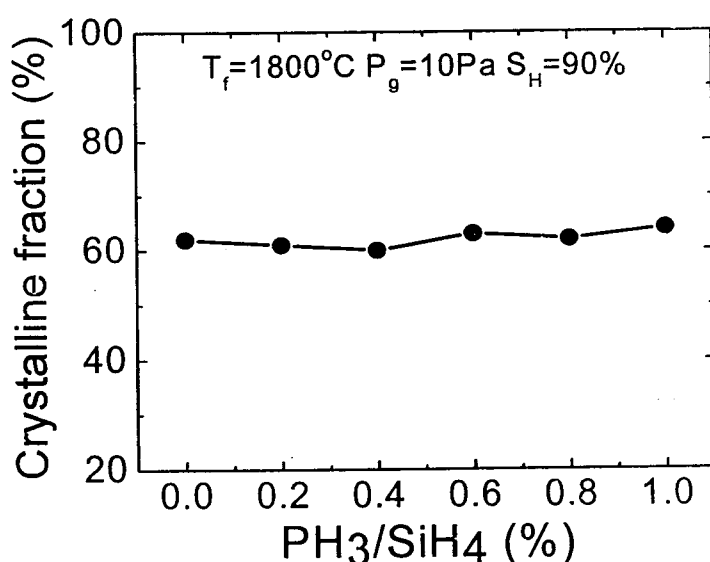
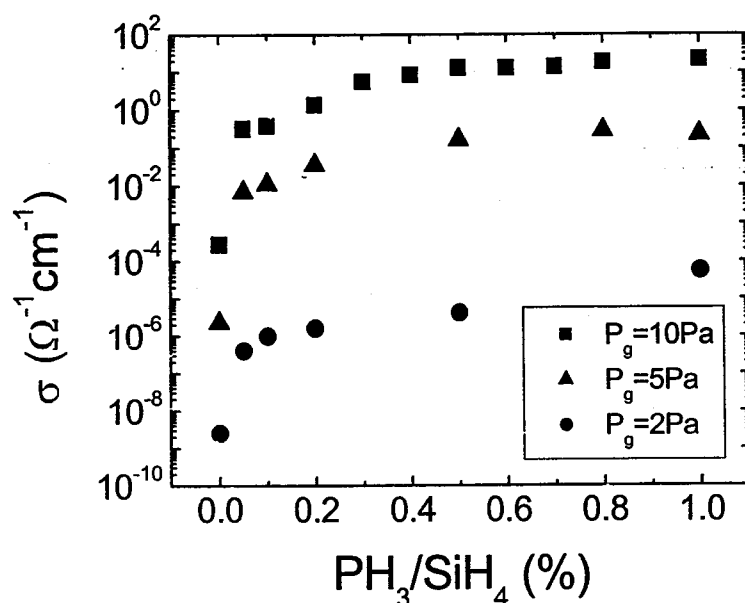


图 5.6: 晶态比随掺杂浓度比 R 的变化关系图

§ 5.2.2 沉积气压 P_g 对 n 型纳米晶硅薄膜性质的影响

不同沉积气压 P_g 条件下 ($S_H=90\%$, $T_s=250^\circ\text{C}$) n 型纳米晶硅电导率随掺杂浓度比 R 的变化如图 5.7 所示, 可以看出当 $P_g=10\text{Pa}$ 时, 电导率在 $R>0.3\%$ 时趋向饱和。而当 $P_g=5\text{Pa}$ 时, $R>0.5\%$ 时电导率才饱和, 随着沉积气压的降低, 电导率趋向饱和时所对应的掺杂浓度比 R 是增大的, 这可能是由于高沉积气压下气相反应充分, 掺杂效率高的原因。比较不同沉积气压时电导率结果发现低沉积气压下电导率较低, 而较高沉积气压下电导率高, 当 $P_g=10\text{Pa}$, $R=0.05\%$ 时电导率就已经达到 0.2S/cm , 最高电导率可达到 20S/cm , 可认为是高沉积气压下气相反应充分, 有较高的与磷相关的反应基元浓度, 同时高压下纳米晶硅的晶化度增大, 从而提高了掺杂效率, 使得电导率增加。

图 5.7: 不同 P_g 条件下电导率随 R 的变化曲线

尽管高沉积气压下掺杂效率高, 然后研究发现高 P_g 条件下, n 型纳米晶硅材料的质量变差, 图 5.8 给出了不同沉积气压条件下 n 型纳米晶硅的光热偏转谱 (PDS) 曲线, 从图可看出随着沉积气压从 1Pa 增加到 4Pa , 低能端的吸收几乎不变, 而当 P_g 增加到 6Pa 时, 低能端的吸收迅速增加, 带隙能缺陷态密度增大,

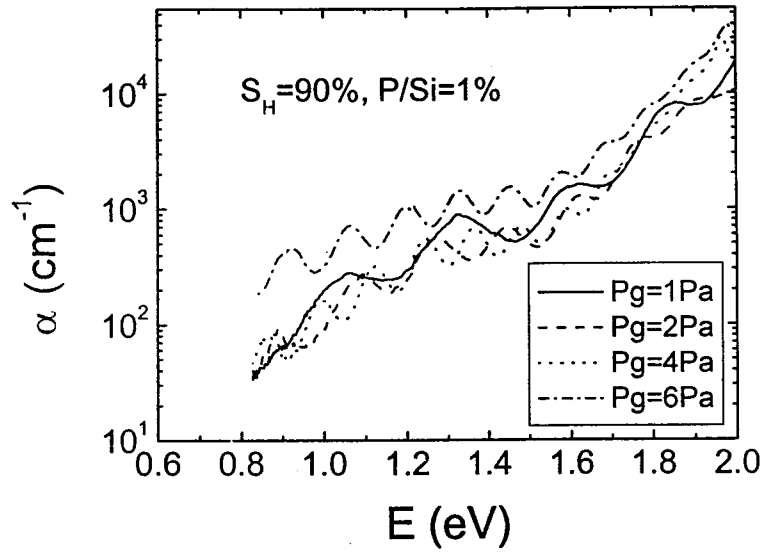


图 5.8: 不同沉积气压条件下薄膜硅的 PDS 谱线

材料质量变差。分析 PDS 谱计算出不同沉积气压的杂质缺陷态密度^[13], 如图 5.9 所示, 缺陷态密度随着沉积气压的升高开始缓慢增加, 当 $P_g=6\text{Pa}$ 时, 缺陷态密度迅速增大一个量级, 导致薄膜质量的下降, 并且高沉积气压下沉积速率快, 导

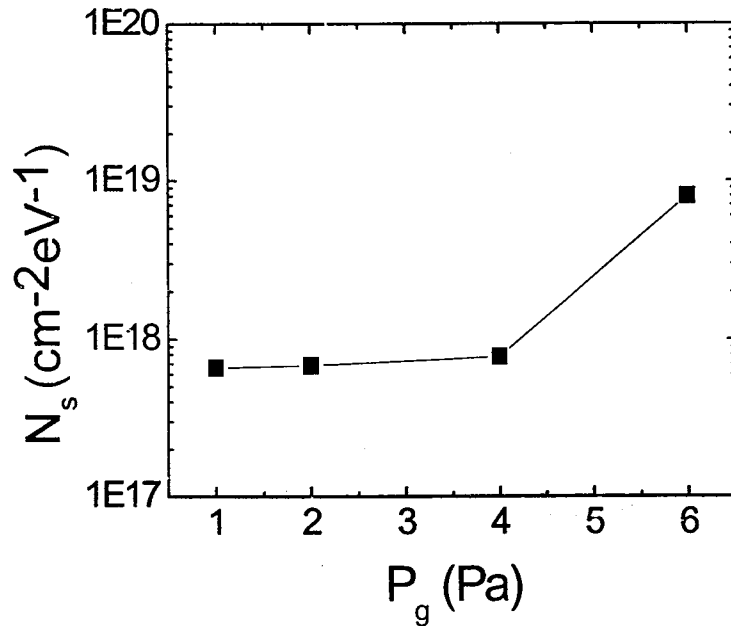


图 5.9: 不同沉积气压条件下杂质缺陷态密度

致薄膜不致密, 从而致使薄膜光电性质下降。因此为了获得较好质量的 n 型 nc-Si:H 薄膜, 选择在低的沉积气压条件下沉积薄膜, 同时还考虑到沉积速率和电导率的因素, 因此 P_g 选择在 2Pa。

§ 5.2.3 氢稀释度 S_H 对 n 型纳米晶硅薄膜性质的影响

图 5.10 画出了 $R=1\%$, $P_g=10\text{Pa}$, $T_s=250^\circ\text{C}$ 条件下沉积的纳米晶硅电导率随氢稀释度的变化曲线, 通常提高氢稀释度可以增加纳米晶硅晶态比和晶粒的大小, 因此电导率随氢稀释度的增加先增加, 当 $S_H=90\%$ 时, 电导率达最大, 此后电导率随着 S_H 的增加而减小, 这可能是由于高氢稀释度下晶粒较大, 纳米晶硅薄膜中微空洞增加导致缺陷态密度增加迁移率下降的结果。图 5.11 为不同氢稀释度条件下 n 型纳米晶硅的 PDS 谱线, 我们发现当 $S_H=67$ 、80、90% 时, 低能端的吸收都较低, 表明缺陷态密度较低, 而当 $S_H=95\%$ 时, 低能端的吸收较高, 缺陷态密度也较高。计算得出氢稀释度从 67% 增加到 95%, 缺陷态密度从 $2.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 增加到 $1.9 \times 10^{18} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 。为了获得器件质量的 n 型 nc-Si:H 薄膜, 选择适当的氢稀释度, 使薄膜既有较高的电导率, 同时缺陷态密度也较低。

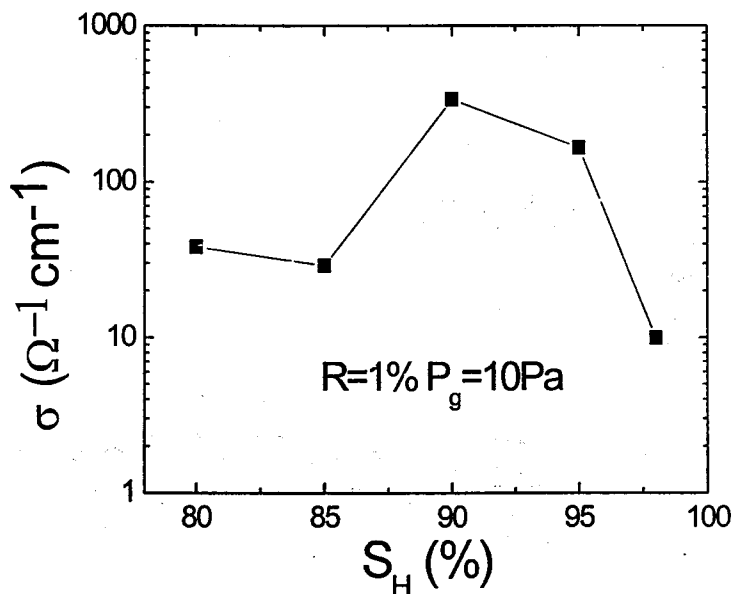


图 5.10: 电导率随氢稀释度的变化曲线

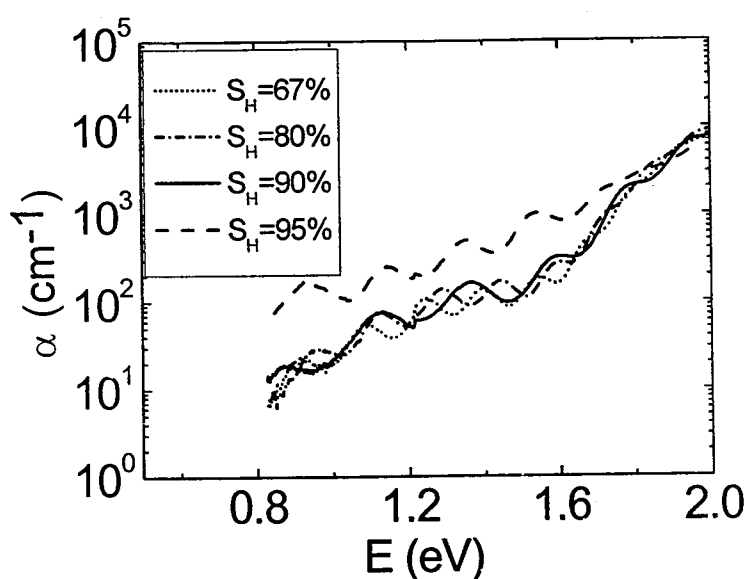
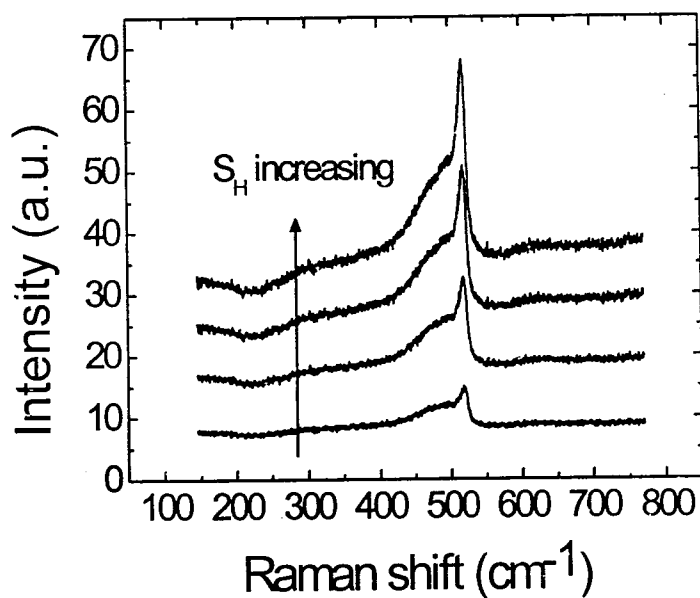


图 5.11: 不同氢稀释度的 PDS 谱线

不同氢稀释度 S_H 条件下掺杂纳米晶硅薄膜的 Raman 散射谱如图 5.12 所示, Raman 峰强度是随着氢稀释度的增加而增加的, Raman 峰半高宽是随 S_H 增加而减小的, 晶粒变大。上面的结果显示, 在掺杂情况下, 纳米晶硅的晶态比随 S_H 的增加而增大。为了进一步了解掺杂对 n 型纳米晶硅晶态比的影响, 我们比较了


 图 5.12: 不同 S_H 条件下 Raman 散射谱

不同 S_H 条件下掺杂和不掺杂时纳米晶硅的晶态比。图 5.13 给出了掺杂和未掺杂条件下晶态比随氢稀释度的变化关系, 可看出当 S_H 从 75% 变化到 90% 时, 对于未掺杂 nc-Si:H, 晶态比从 40% 变化到 60%, 而对于掺杂 nc-Si:H, 晶态比仅从 38% 变化到 46%, 这可能是因为杂质离子的引入退晶化的缘故, C. Mukherjee 和 D. Soler 等报导了相似的现象, 然而对这个现象的解释还不清楚。

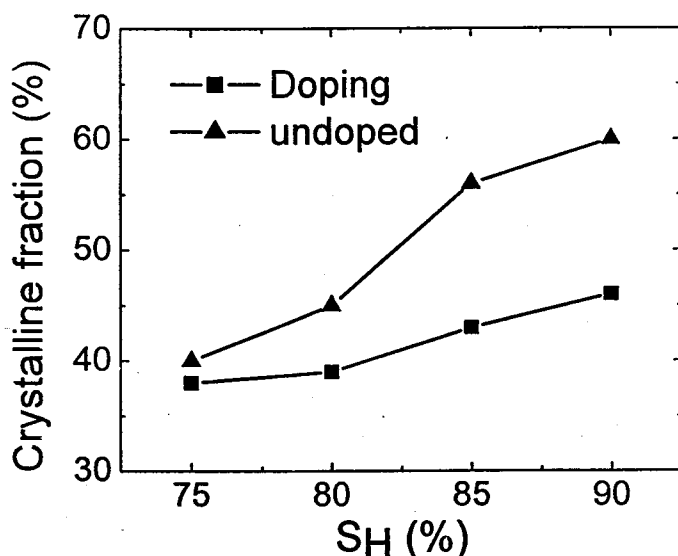


图 5.13: nc-Si:H 薄膜晶态比随氢稀释度的变化关系图

§ 5.2.4 热丝温度 T_f 对 n 型纳米晶硅薄膜性质的影响

n 型纳米晶硅薄膜电导率随热丝温度的变化关系曲线如图 5.14 所示 ($P_g=10\text{Pa}$, $S_H=90\%$, $R=1\%$, $T_s=250^\circ\text{C}$), 随热丝温度的增加, 电导率先增加, 这增加可以解释为晶态比的增加 (图 5.16), 然而当热丝温度超过 1800°C 时电导率减少, 这可以解释为: 热丝温度升高, 会导致高的晶态比 ($\sim 70\%$), 因此 n 型纳米晶硅薄膜中微空洞等缺陷态密度增加, 载流子在输运过程中复合几率增大, 降低了载流子迁移率, 由于此时载流子浓度是一定的, 因此电导率会降低。考虑到这些因素, 我们在薄膜硅制备过程中, 将热丝温度控制在 $1750\sim 1810^\circ\text{C}$ 范围内, 此时电导率较大, 材料质量较好。

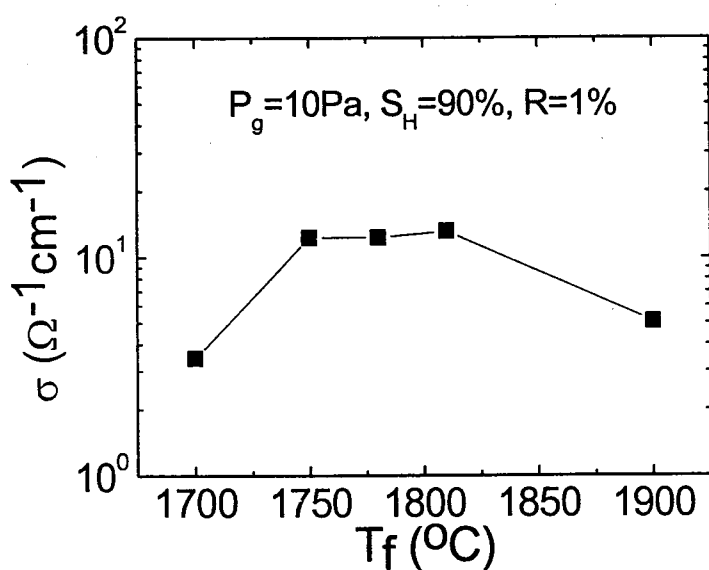
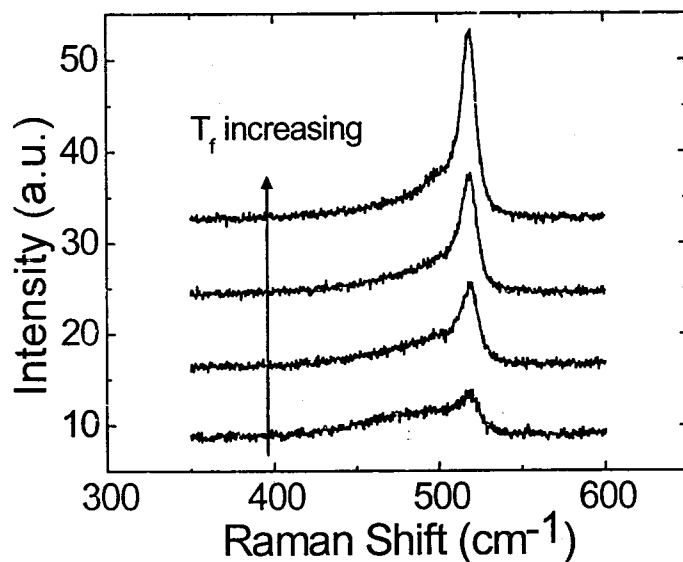


图 5.14: 电导率随热丝温度的变化曲线

图 5.15 为不同热丝温度 T_f 条件下 n 型纳米晶硅薄膜的 Raman 散射谱, 可以看出, 随着热丝温度的增加, Raman 峰强度明显增加, 当 T_f 从 1700°C 增加到 1900°C, 晶态比是单调增加的, 图中可以看出 Raman 峰半高宽随热丝温度增加而减小, 说明热丝温度增加晶粒变大, 同时高热丝温度下沉积速率也会增加, 因此薄膜硅材料中微空洞等缺陷态密度增加, 薄膜质量变差。

图 5.15: 不同 T_f 条件下 Raman 散射谱

掺杂和不掺杂时纳米晶硅薄膜晶态比随热丝温度的变化曲线如图 5.16 所示, 当热丝温度从 1700°C 变化到 1900°C 时, 未掺杂 nc-Si:H 的晶态比从 37% 变化到 75%, 掺杂 nc-Si:H 的晶态比从 36% 变化到 70%, 没有明显的退晶化, 具体什么原因导致这个结果还有待于进一步研究。

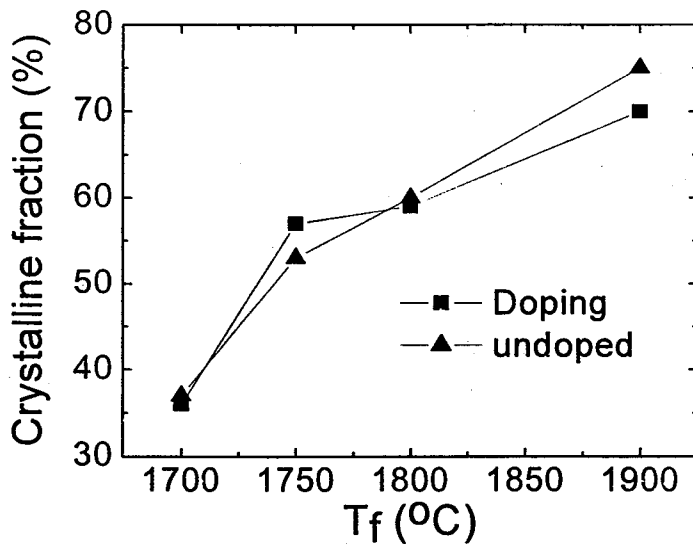


图 5.16: nc-Si:H 薄膜晶态比随热丝温度的变化关系图

综上可知通过控制热丝温度和氢稀释度可以得到不同晶态比的纳米晶硅薄膜, 然而热丝温度的变化可能会导致气体反应基元的变化, 从而影响薄膜的生长机制, 所以通常通过氢稀释度的改变来获得不同晶态比的 n 型掺杂纳米晶硅薄膜。

§ 5.3 本章小结

通过 HWCVD 技术制备了 n 型纳米晶硅薄膜, 分析了不同沉积参数对 n 型纳米晶硅薄膜电导率和缺陷态密度的影响, 确定了 n 型器件质量纳米晶硅薄膜的沉积参数为 $T_s=250^{\circ}\text{C}$, $R=1\%$, $P_g=2\text{Pa}$, $T_f=1800^{\circ}\text{C}$, $S_H=90\%$ 。通过 TRMC 测试研究了 n 型掺杂对纳米晶硅迁移率的影响, 随着掺杂浓度 R 的增加, 迁移率单调下降。掺杂对纳米晶硅薄膜的结构也有影响, 在 n 型掺杂情况下, 纳米晶硅的晶态比会随 S_H 和 T_f 的增加而增大, 进一步研究发现掺杂具有一定的退晶化作用,

特别是在氢稀释度变化情况下更明显,然而考虑到热丝温度的变化可能会导致气体反应基元的变化,因此通常通过氢稀释度的改变来获得不同晶态比的 n 型掺杂纳米晶硅薄膜。

参考文献:

- [1] W. E. Spear, Adv. Phys., 26, 811, 1977
- [2] 戴道生, 韩汝琪等, 编著, 《非晶态物理》, 电子工业出版社, 1989
- [3] Stefan Klein, Friedhelm Finger, et al., Thin Solid Films, 430, 1-2, 202-207, 2003
- [4] C. Mukherjee, U. Weber, et al., Thin Solid Films, 395, 1-2, 310-314, 2001
- [5] M. Fonrodona, A. Gordijn, et al., Thin Solid Films, 430, 1-2, 145-148, 2003
- [6] D. A. Anderson, W. E. Spear, Phil. Mag., 36, 695, 1977
- [7] W. Rehm, et al., Phys. Status Solid, B, 79, 539, 1977
- [8] Frank Siebke, Shigeo Yata, et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 227-230, 977-981, 1998
- [9] R. Brenot, P. Bulkin, et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 5915, 1998
- [10] R. W. Willardson, T. Harman, et al., Phys. Rev., 96, 1512, 1954
- [11] C. Mukherjee, U. Weber, et al. Thin Solid Films, 395, 310-314, 2001
- [12] D. Soler, M. Fonrodona, et al. Thin Solid Films, 430, 157-160, 2003
- [13] M. Zhu, H. Fritzsche, Phil. Mag., B53, 41, 1986

第六章 nc-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池工艺参数的优化

薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池最近已经被广泛的研究,因为它结合了薄膜硅和晶体硅的特点,具有低温、低成本、重量轻、高效率及高稳定的优点^[1],这种电池中薄膜硅层具有较大的能隙,从而使入射光透过被晶体硅吸收,常见的应用于异质结太阳能电池的薄膜硅材料有氢化非晶硅、氢化非晶硅碳及微晶硅等^[2-4],这些薄膜硅材料通常通过等离子体分解硅烷等气体在低温下获得。薄膜硅材料的电学性质及薄膜硅/晶体硅界面的质量对异质结太阳能电池的性能有很大的影响^[5],为了减小串联电阻和光生载流子在薄膜硅层的复合,太阳能电池的发射极通常是高掺杂的而且要尽可能的薄,由于载流子寿命是随掺杂浓度增加而减小的^[6],因此薄膜硅层只是一个光学不激活的窗口层。为了改善薄膜硅发射极材料的质量,不同的沉积方法被采用,如甚高频等离子体化学气相沉积(VHF-PECVD)^[7]、电子自旋共振化学气相沉积(ECR-CVD)^[8]及热丝化学气相沉积(HWCVD)^[9]等。

由于HWCVD过程中大量自由原子氢的存在,原子氢可以钝化晶体硅表面改善界面缩减界面缺陷态,同时HWCVD可以很好的控制和制备薄的纳米晶硅薄膜,以及HWCVD过程中不存在离子轰击,这些因素决定了HWCVD在异质结太阳能电池制备中具有很多优势。异质结太阳能电池中界面的情况对太阳能电池中载流子的输运和光伏特性有重要的影响^[10,11],为了获得高质量的界面,通常采用HF处理、原子H处理以及非晶硅和微晶硅本征缓冲层方法来改善界面^[12,13]。太阳能电池各层材料的质量以及结构同样会影响太阳能电池的性能,因此要提高纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的性能,必须要对电池各层工艺参数进行系统的优化。

我们通过分析HWCVD过程中不同工艺参数的改变对太阳能电池性能的影响,优化了太阳能电池制备的工艺参数。研究了蒸发法制备透明导电膜ITO时沉积参数对ITO性能的影响,优化了上电极ITO的沉积参数。并且通过分析各层结构的变化对太阳能电池光电特性的影响,改善了纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的光谱响应,提高了太阳能电池的性能。最后分析了太阳能电池J-V测试中需要注意的问题。

§ 6.1 实验方法

采用 HWCVD 技术制备 nc-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池, 衬底为无织构的 P 型 (100) CZ c-Si, 厚度 300 微米, 电阻率为 $1\sim3\Omega\text{cm}$, 在 c-Si 背面蒸发一层铝, 然后氮气中退火得到背电极, 透明导电膜(ITO)通过蒸发制备, 上电极采用蒸发的 Ti-Pa-Ag 栅极。纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池结构如图 6.1 所示, 相关的沉积参数如表 6.1 所示, Si 薄膜沉积前用 1%HF 除去 c-Si 衬底表面氧化物。电池的 I-V 特性在 AM1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 太阳模拟器照射下测得。本征层和掺杂层在同一个腔体制备, 它们的暗电导率和激活能等参数如表 6.2 所示, 激活能通过电导率温度特性曲线测得, 晶态比是通过 Raman 散射测得。

表 6.1 沉积参数表

	P_g (Pa)	S_H (%)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	R (%)
i 层	2	0~99	1780	250	
n 层	2	67~95	1780~1900	250	0.5~3

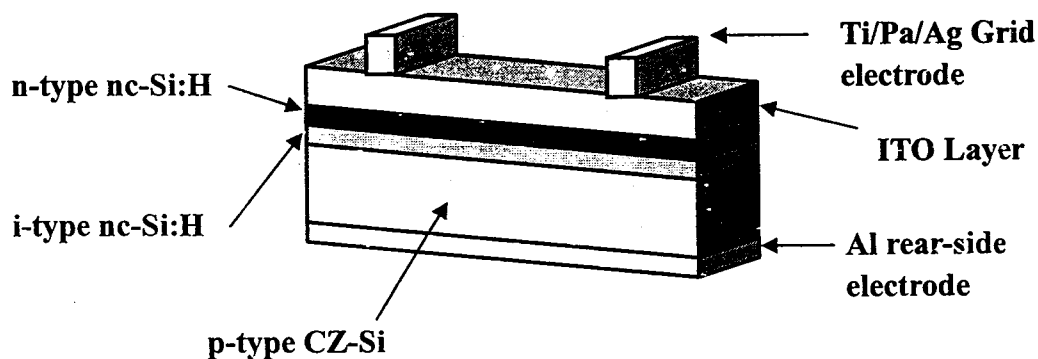


图 6.1: 异质结太阳能电池结构图

表 6.2 生长在玻璃衬底上的薄膜硅材料参数表

Layer	S_H (%)	R	Xc (%)	σ_d ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
i-a-Si:H	0~50			1.47×10^{-9}	0.68
i-nc-Si:H	50~97		0~73	2.5×10^{-5}	0.41
n-nc-Si:H	67~95	0.01	46	8.5×10^{-3}	0.13

§ 6.2 晶体硅表面处理工艺的优化

§ 6.2.1 HF 处理

异质结太阳能电池界面至关重要, 晶体硅的表面由于存在氧化硅, 氧化硅的存在将降低电流的输出, 因此在生长纳米晶硅薄膜之前, 需要通过 HF 溶液移除晶体硅表面的氧化硅, 为此不同 HF 溶液处理时间的太阳能电池被制备, 其 J-V 曲线如图 6.2 所示, 开路电压是随着 HF 处理时间的增加而减小的, 短路电流随 t_{HF} 增加开始减小然后几乎不变, 随着 HF 处理时间的增加, 太阳能电池的性能变差, 因此在 HF 处理时要尽可能使用较短的时间。

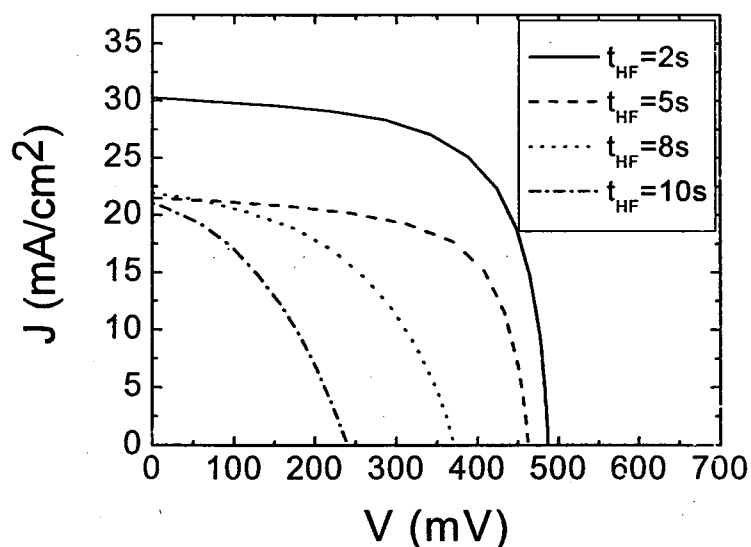


图 6.2: 不同 HF 处理时间太阳能电池 J-V 曲线

§ 6.2.2 原子 H 处理

经过 HF 处理后, 晶体硅表面的氧化硅被移除, 但是在晶体硅表面还存在许多悬挂键和结构缺陷, 这些悬挂键和结构缺陷的存在使晶体硅表面缺陷态密度增加, 增加载流子在界面的复合, 会降低太阳能电池的性能, 因此需要通过原子氢处理去钝化, 氢原子会刻蚀晶体硅表面, 引起粗糙度的增加, 有利于增加光吸收, 同时氢原子也会进入晶体硅体内, 对晶体结构有弛豫作用, 形成结构缺陷, 因此

合适的氢处理时间是必要的。

不同氢处理时间条件下太阳能电池的性能如图 6.3 所示,可以看出随着氢处理时间的增加,开路电压和短路电流开始都增加,当 $t_H=60s$ 时达到最大值,之后随着 t_H 增加,开路电压和短路电流都减小。这是由于 H 处理会钝化 c-Si 表面的悬键,从而提高开路电压和短路电流,但是较长时间 H 处理以后, H 原子会刻蚀 c-Si 表面引起缺陷态的增加,又会降低开路电压和短路电流。填充因子随着氢处理时间增加开始增加,当 $t_H=600s$ 时达到最大值,然后随着 t_H 增加, FF 减小。

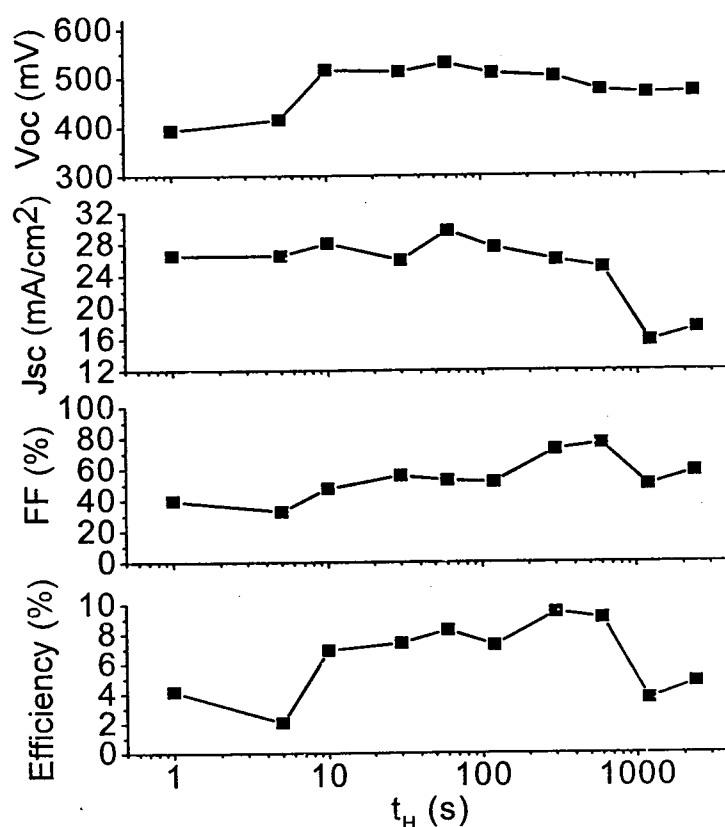


图 6.3: 不同氢处理时间条件下太阳能电池性能参数

§ 6.3 沉积工艺的优化

§ 6.3.1 热丝温度

图 6.4 给出了不同热丝温度下太阳能电池的 J-V 曲线, 图 6.5 为不同热丝温

度条件下太阳能电池的开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} , 可以看到 V_{oc} 随热丝温度增加几乎不变, 而 J_{sc} 先随 T_f 增加从 $18.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加到 $31\text{mA}/\text{cm}^2$, 之后随 T_f 增加短路电流减小, 开始的增加是由于晶态比的增大, 当 $T_f > 1850^\circ\text{C}$ 时, J_{sc} 减小是因为在高的热丝温度下, nc-Si:H 薄膜的晶态比较大, 微空洞等结构缺陷增加, 导致缺陷态密度变大, 载流子在输运过程中复合几率增加, 从而短路电流减小。因此, 在电池的制备中, 选择合适的热丝温度 ($\sim 1800^\circ\text{C}$), 以改善太阳能电池的性能。

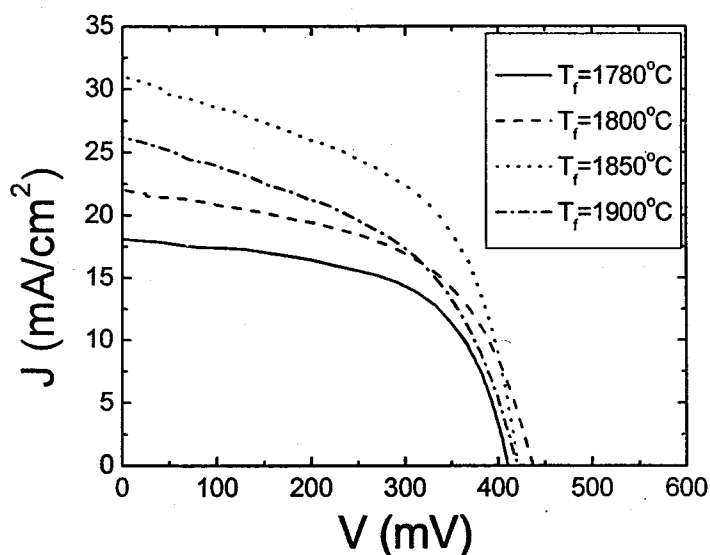


图 6.4: 不同 T_f 条件下太阳能电池 J-V 曲线

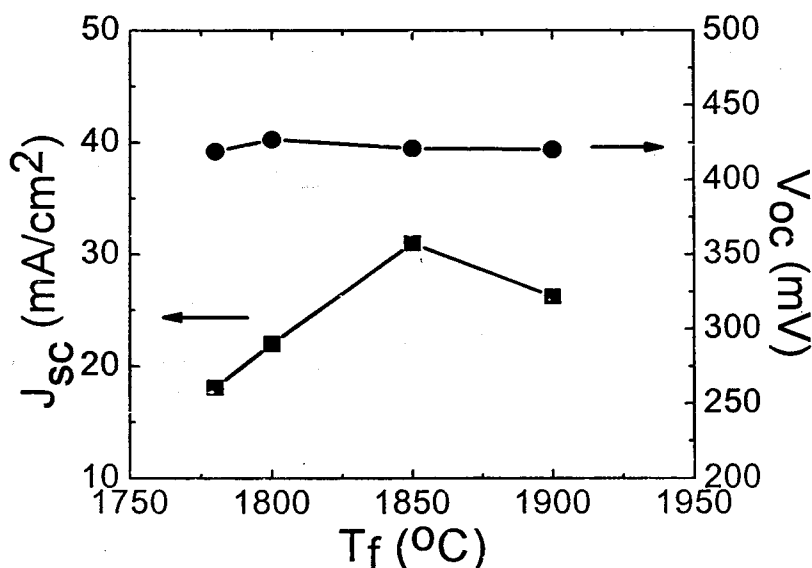


图 6.5: 不同 T_f 条件下太阳能电池 V_{oc} 和 J_{sc}

§ 6.3.2 衬底温度

不同衬底温度条件下太阳能电池的 J-V 曲线如图 6.6 所示, 随着衬底温度从 100°C 变化到 250°C , 开路电压从 260mV 增加到 550mV , 短路电流先减小后增加。衬底温度会影响反应基元在衬底表面的迁移率, 从而影响薄膜硅材料的晶化度和掺杂效率, 在低衬底温度 (100°C) 时, 由于不利于晶粒长大, 因此薄膜晶化度较低, 且杂质原子在薄膜内可能是不激活的, 因此掺杂效率降低, 故内建势较小, 因此开路电压较小, 随着衬底温度提高到 250°C , 掺杂效率升高, 开路电压会增加。短路电流开始时较高, 是由于低衬底温度下掺杂效率低, 杂质散射少, 因此光生载流子很容易被收集, 因此短路电流较高, 随着衬底温度增加, 掺杂效率的提高的同时也会增加缺陷态密度, 从而使得载流子复合增加, 会引起短路电流的减少, 然而由于掺杂会增加薄膜硅的电导率, 电导率的增加会改善载流子的收集从而提高太阳能电池的短路电流, 从而提高太阳能电池的性能。

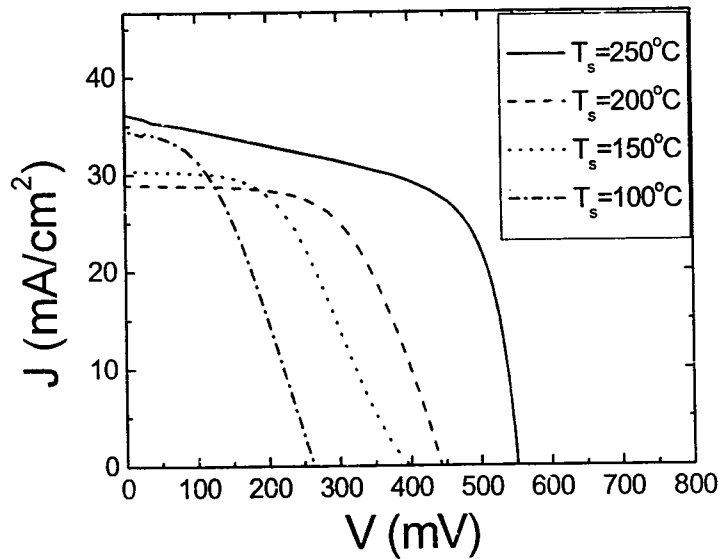


图 6.6: 不同 T_s 条件下太阳能电池 J-V 曲线

§ 6.3.3 沉积气压

沉积气压的大小也会影响纳米晶硅材料的掺杂效率, 从而影响太阳能电池的

性能, 不同沉积气压条件下太阳能电池的性能参数如表 6.3 所示, 随沉积气压从 1Pa 增加到 6Pa, 开路电压开始增加, 在 4Pa 时达到最大 577.4mV, 之后开路电压随沉积气压增大而减小。开始的增加是由于掺杂效率的提高, 但是高压下带隙内缺陷态密度也将增加, 因此会使得开路电压最后减小, 短路电流变化也是先增加后减小。在 $P_g < 6\text{Pa}$ 时, 填充因子都大于 75%, 而在 $>6\text{Pa}$ 的高气压条件下, 填充因子迅速减小, 说明材料内的缺陷态密度迅速增加, 材料质量变差。

表 6.3 不同 P_g 条件下太阳能电池性能参数

P_g (Pa)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1	502.1	17.64	78.83	6.98
2	513.6	28.06	77.33	11.15
4	577.4	24.12	75.75	10.55
6	452.3	21.24	48.19	9.26

图 6.7 给出了不同沉积气压下薄膜的 PDS 谱, 可以看到当 $P_g < 6\text{Pa}$ 时, 低能端的吸收较低, 说明相对较低的带隙缺陷态密度, 而当 $P_g = 6\text{Pa}$ 时, 低能端的吸收增加, 薄膜内缺陷态密度迅速增加, 材料质量变差, 太阳能电池的性能降低, 与表 6.3 的 J-V 结果相一致。

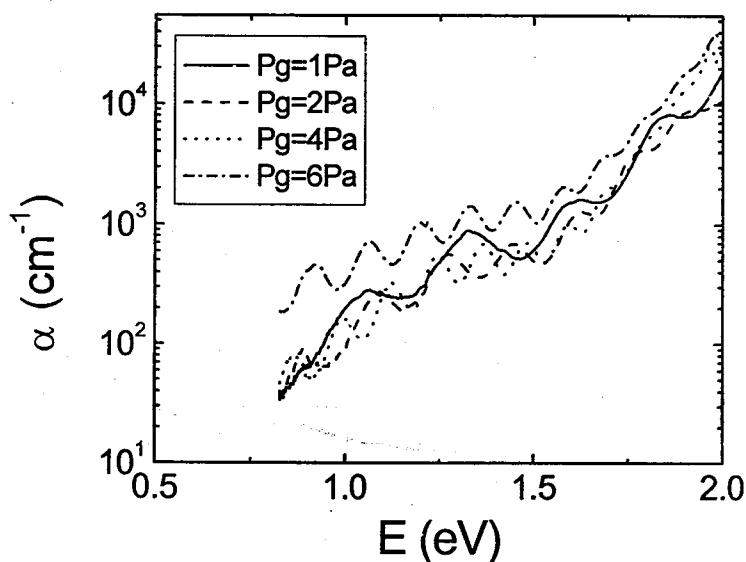


图 6.7: 不同 P_g 条件下 PDS 曲线

§ 6.3.4 氢稀释度

图 6.8 给出了不同 i 层氢稀释度下太阳能电池的性能参数, 可看出, 随着 i 层氢稀释度的增加, 太阳能电池的开路电压从 586mV 变化到 552mV 减少了约 4%。而短路电流是随 i 层氢稀释度增加较快从 30mA/cm² 增加到 38mA/cm², 增大了 27%, 然而当 $S_H > 97\%$, 短路电流迅速减小。另一方面我们看到填充因子不随 i 层氢稀释度增加而变化。在其他工艺相同的情况下, 太阳能电池开路电压主要受掺杂水平和费米能级的位置影响, 随着 i 层氢稀释度的增加, 材料的晶化度提高, 能隙宽度减小, 开路电压逐渐减小。而 i 层氢稀释度的增加, 材料有序度将增加, 晶化度提高, 晶粒变大, 改善了上电极载流子的收集, 从而提高了短路电流。对于 $S_H > 97\%$ 时短路电流迅速下降, 可能是由于高 S_H 时过量的原子 H 腐蚀作用, 损坏表面, 硅薄膜生长过程中易形成微空洞等结构缺陷, 这些结构缺陷将成为载流子复合中心, 从而减小短路电流。

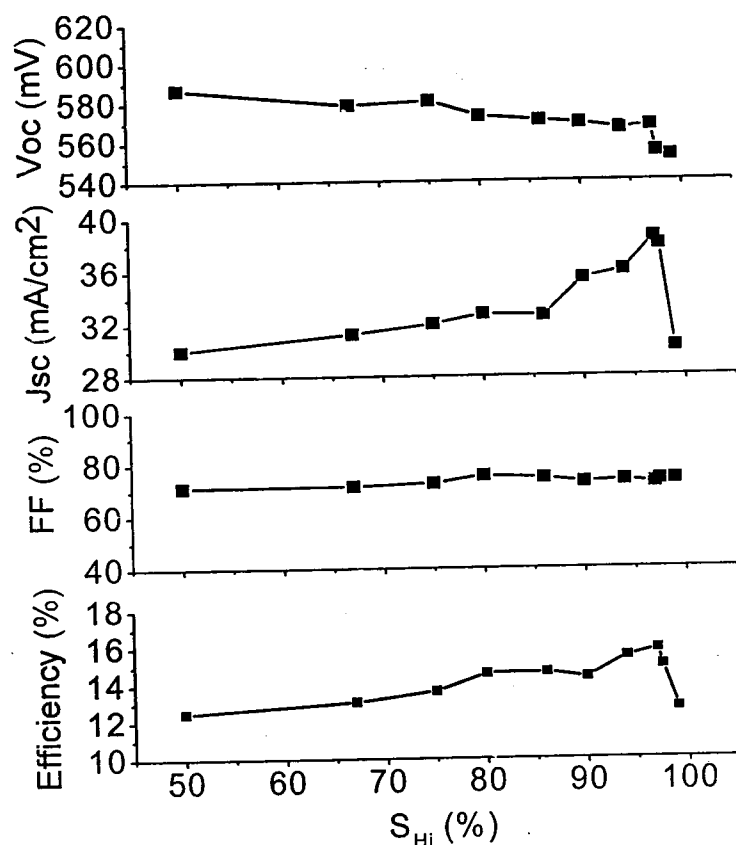


图 6.8: 不同 i 层氢稀释度下太阳能电池的性能参数

不同 i 层氢稀释度条件下太阳能电池的量子效率如图 6.9 所示,随着 i 层氢稀释度从 50%变化到 97%, 蓝波段的吸收增加, 这可能是由于薄膜硅层材料晶化度提高, 减少了载流子在界面的复合速率, 从而使得太阳能电池短路电流大大增加, 与上面的 J-V 测试结果一致。

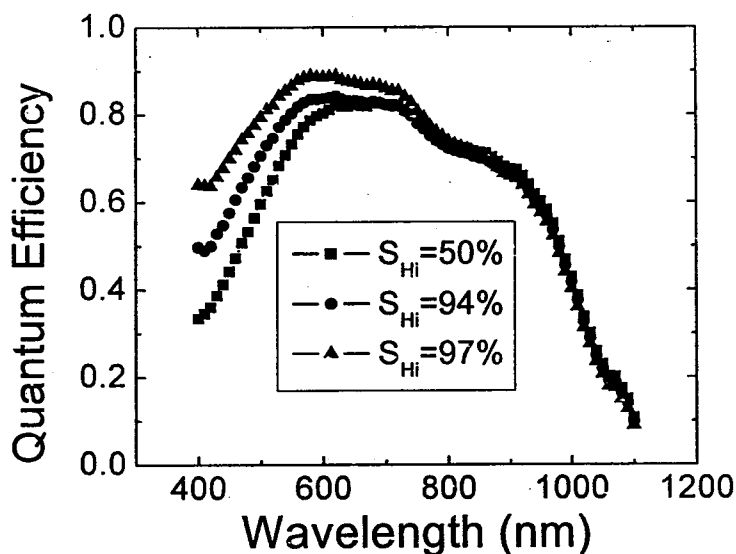


图 6.9: 不同 i 层氢稀释度太阳能电池量子效率

图 6.10 给出了 n 层不同氢稀释度下太阳能电池的性能参数,可看出随着 n 层氢稀释度从 75%增加到 97%, 开路电压是单调降低的, 这是由于晶态比随氢稀释度的增加会增大, 能隙宽度变窄, 从而导致开路电压降低。短路电流先增加后减小, 因为随着 n 层 S_H 的增加, 晶态比增大, 电流会增加, 但过高的晶态比会导致缺陷态密度增加, 从而减小电流。比较这些结果可以看到, 当 $S_H=97\%$ 时电池性能最差, 这是由于高氢稀释度下, 掺杂效率高, 晶态比大, 界面态缺陷要比低氢稀释度下的高, 如图 5.11 的 PDS 谱所示, 当 $S_H>90\%$ 时, 薄膜在低能端的吸收要比低氢稀释度下的薄膜高出近一倍, PDS 谱低能端的吸收反映了缺陷态浓度。同时从图 6.10 可看出, 低氢稀释度下短路电流密度较小, 这是由于低氢稀释度条件下, 非晶相占主要地位, 而非晶材料迁移率较低, 不利于载流子的收集, 因此短路电流小, 所以为了获得高电流密度, 选择 $S_H=90\%$, 此时有高的电流密度和低的缺陷态浓度。

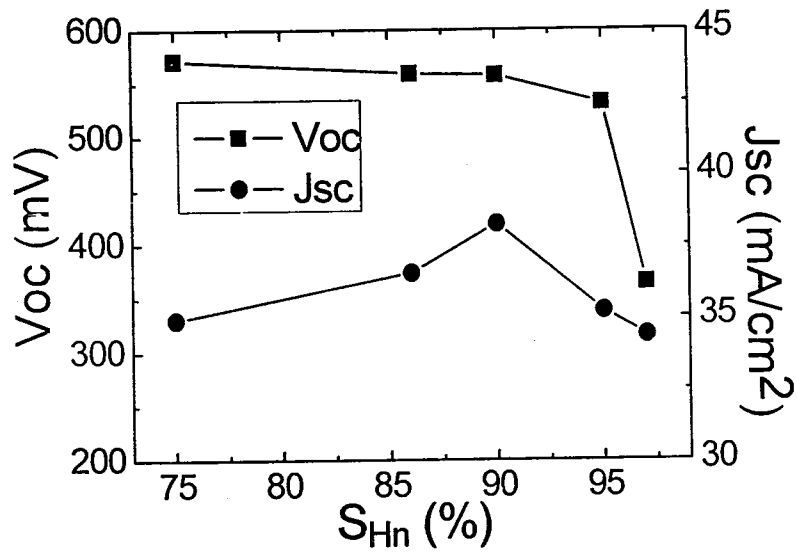


图 6.10: 不同 n 层氢稀释度下太阳能电池参数

不同 n 层氢稀释度条件下太阳能电池的量子效率如图 6.11 所示, 可以发现随着 n 层稀释度从 75% 变化到 86%, 蓝波段和可见光的吸收增加, 从而使得太阳能电池短路电流增加, 而 n 层氢稀释度在 86~97% 范围内变化时, 蓝波段的吸收稍微有些增加。由于高的氢稀释度, 将导致微空洞等缺陷态的增加, 从而会降低太阳能电池的性能。

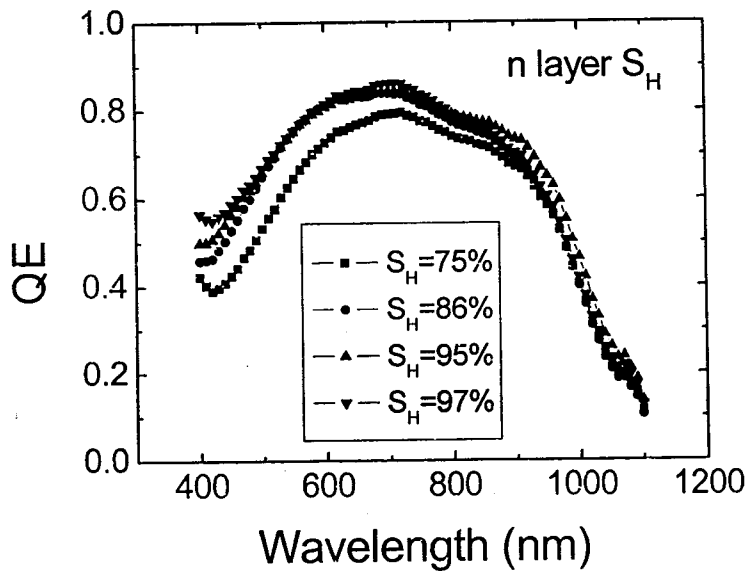


图 6.11: 不同 n 层氢稀释度太阳能电池量子效率

§ 6.3.5 薄膜层厚度

图 6.12 给出了太阳能电池的短路电流开路电压随 i 层厚度的变化曲线, 可以看出, 当 $D_i < 8\text{nm}$, 短路电流, 开路电压几乎不随 i 层厚度的变化而变化, 图 6.13 给出了太阳能电池填充因子和效率随 i 层厚度的变化曲线, 可看出, 随着 i 层厚度的增加, 填充因子是增加的, 从而效率也增加, 这说明 i 层对异质界面的钝化作用, 随着 i 层厚度的增加, 界面的钝化效果变好, 提高了填充因子和效率。

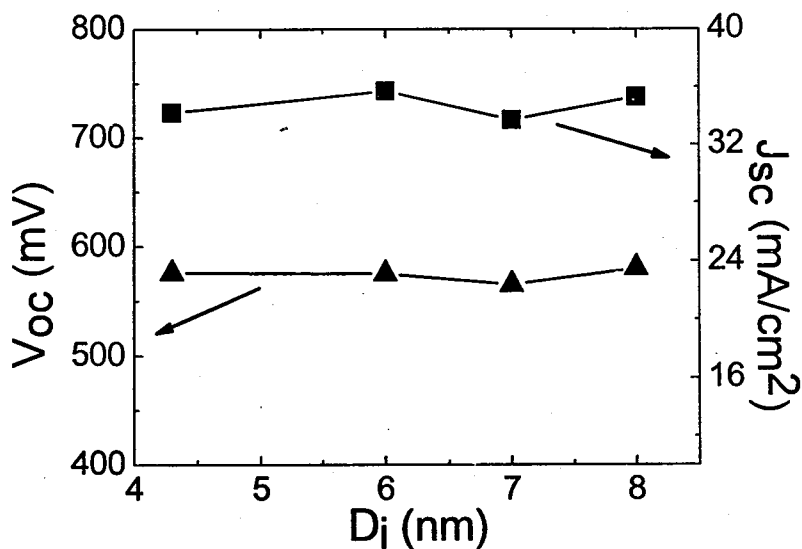
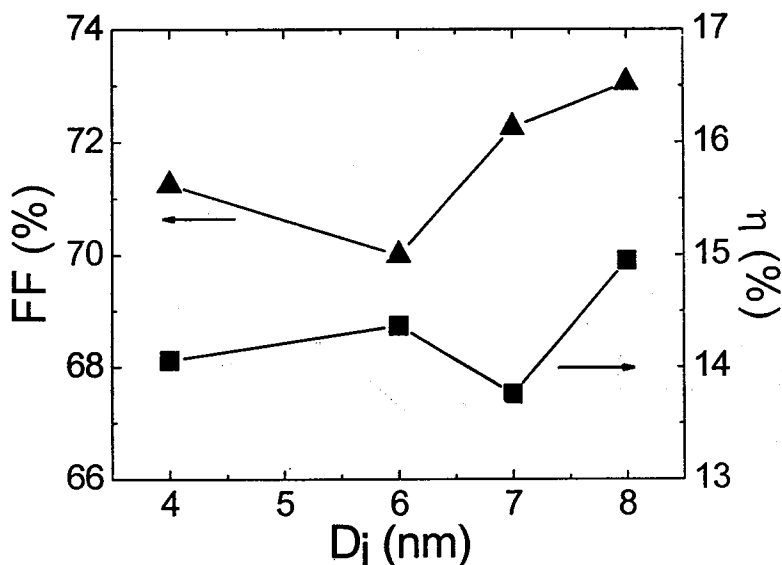
图 6.12: V_{oc} 和 J_{sc} 随 i 层厚度的变化关系曲线图 6.13: FF 和 η 随 i 层厚度的变化关系曲线

图 6.14 画出了不同 n 层厚度条件下太阳能电池的性能参数, 可看出开路电压随着 n 层厚度增加迅速增加而后趋向于饱和, 而短路电流先稍微有些减小后增加, 当 $D_n=12\text{nm}$ 时, 短路电流达到 $35.7\text{mA}/\text{cm}^2$, 然后短路电流将减小, 这是可以理解的, 当 n 层厚度太厚, n 层吸收的光将增加, 必然导致电流的减小。而对于开路电压, 开始时较小可能是由于 n 层较薄能带没有完全建立, 导致开路电压较小, 随着 n 层厚度的增加开路电压将随之增加, 当 n 层厚度增加到一定程度 ($\sim 11\text{nm}$), 能带完全建立, 此后再增加 n 层厚度开路电压几乎不变。填充因子是随 n 层厚度先增加再减小的, 因为 n 层厚度增加, 串联电阻会增加, 将减小填充因子。当 $D_n < 11\text{nm}$ 时, 由于能带没有完全建立起来, 因此太阳能电池的开路电压较低, 导致转换效率较低, 当 $D_n > 11\text{nm}$ 时, 能带已经完全建立, 开路电压迅速提高, 此时转换效率也很快增加。之后由于开路电压保持不变, 短路电流稍微有些减小, 导致转换效率稍微有些降低。

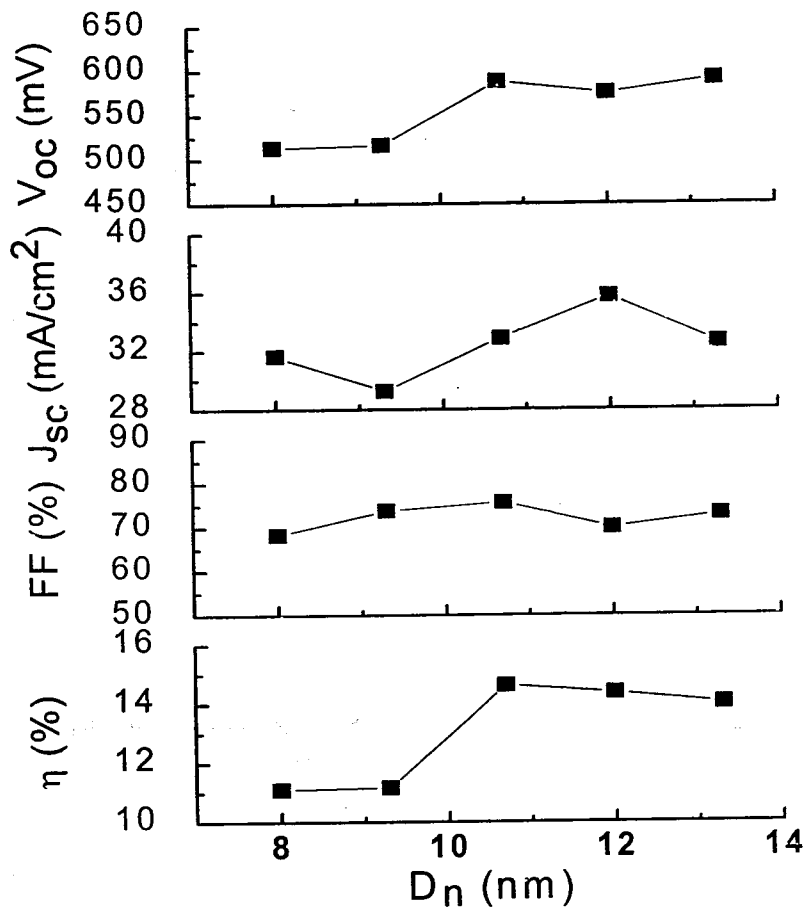


图 6.14: 不同 n 层厚度条件下太阳能电池性能参数

不同 n 层厚度量子效率如图 6.15 所示, 随着 n 层厚度增加, 可见光吸收先增加然后减小, 在 $D_n=12\text{nm}$ 时, 量子效率最大, 说明此时短路电流最大, 确认了上面的 J-V 结果。

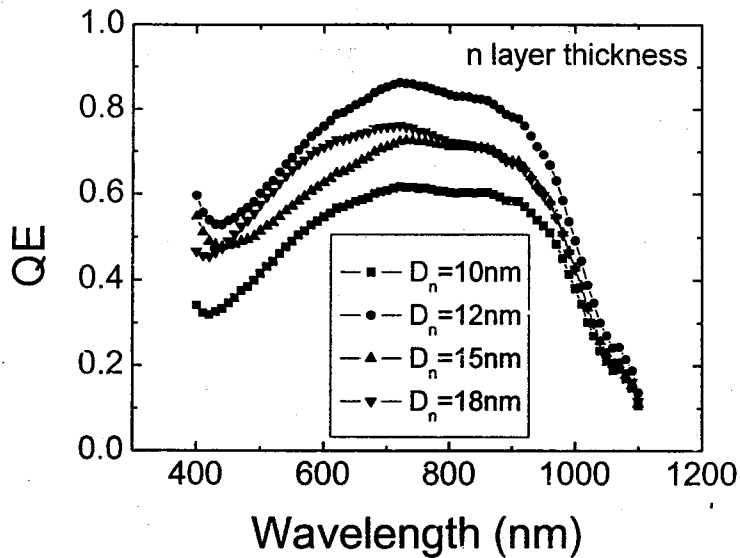


图 6.15: 不同 n 层厚度时太阳能电池量子效率

§ 6.4 透明导电膜 ITO 材料的优化

在太阳能电池中, 上电极透明导电膜既要求有高的光透过率, 同时也要有高的电导率, 目前主要有 SnO_2 , ZnO 和 ITO 等透明导电膜应用于太阳能电池中, 不同的材料各有特点, 对电池性能的影响也不同^[14,15], 透明导电膜会影响太阳能电池的电学性能、热稳定性和化学稳定性及陷光性能。如: ZnO 材料室温下禁带宽度 3.2eV , 可以很好地与薄膜硅材料形成欧姆接触, 然而透过率却相对较低^[16]。ITO 材料的透过率相对较高, 而 ITO 材料与薄膜硅材料之间欧姆接触稍差一些。 SnO_2 材料可以容易实现表面织构, 增加光吸收, 但是稳定性差。目前透明导电膜的制备主要采用溅射法, 而对于异质结太阳能电池来说, 由于其结构的特殊性, 上面的发射极仅 20nm , 溅射方法由于过程中存在离子的轰击, 会使异质结太阳能电池的界面变差, 增加界面复合, 从而降低太阳能电池的性能, 因此需要寻找其他解决途径, 蒸发法制备透明导电膜 ITO 是合适的选择, 采用蒸发 ITO 技术可以有效地避免离子轰击电池表面, 可以有效地改善太阳能电池的性能。

§ 6.4.1 透明导电膜蒸发设备

透明导电膜蒸发设备示意图如图 6.16 所示,蒸发源是铟锡化合物,通过钨丝对陶瓷坩埚进行加热,坩埚中铟锡化合物将受热蒸发,然后沉积到衬底上,在整个过程中需要通入氧气以得到一定的铟、锡和氧比例,从而使得 ITO 透过率最高且电导率最大。此外为了使得 ITO 薄膜能沉积到衬底上,还需要一定的衬底温度。氧流量 (S_0) 和衬底温度 (T_s) 在 ITO 蒸发过程中直接决定了其电阻率 R 和透过率 T 。沉积 ITO 所采用的沉积参数如表 6.4 所示 (背景气压 P_b , 沉积气压 P_g , 热丝加热电流 I)。

表 6.4: 透明导电膜沉积参数表

Sample	P_b (Pa)	P_g (Pa)	I (A)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	S_0 (sccm)
S_0	1.0×10^{-3}	3	0.24	220	2~10
T_s	1.0×10^{-3}	3	0.24	30~250	8

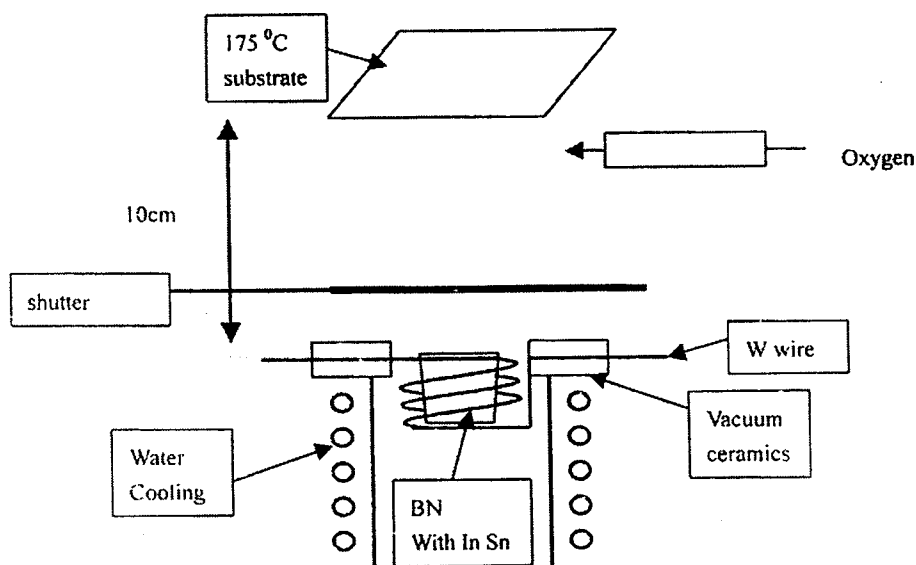


图 6.16: 透明导电膜蒸发设备示意图

§ 6.4.2 ITO 材料性质的优化

图 6.17 给出了不同衬底温度条件下 ITO 的透射谱,可看出,随衬底温度的增加,ITO 的透过率增加,当 $T_s=220^{\circ}\text{C}$,透过率达到最大,之后透过率趋于饱和。

可见光透过率达到 90%以上。这是由于衬底温度提高有利于 ITO 材料在玻璃衬底上的生长晶化,从而改善了透过率。衬底温度对 ITO 方块电阻的影响如图 6.18 所示,方块电阻随衬底温度增加而降低,这是由于 ITO 晶化度提高的原因。Yao Chen 等进一步研究发现低衬底温度 ($<225^{\circ}\text{C}$) 时,ITO 薄膜是多晶且是 $\langle 222 \rangle$ 晶向生长的,当衬底温度较高 ($\sim 225^{\circ}\text{C}$) 时,观察到薄膜是 $\langle 400 \rangle$ 晶向生长,且迁移率和载流子浓度较高,这现象不能简单地用晶化度高来解释,认为可能是由

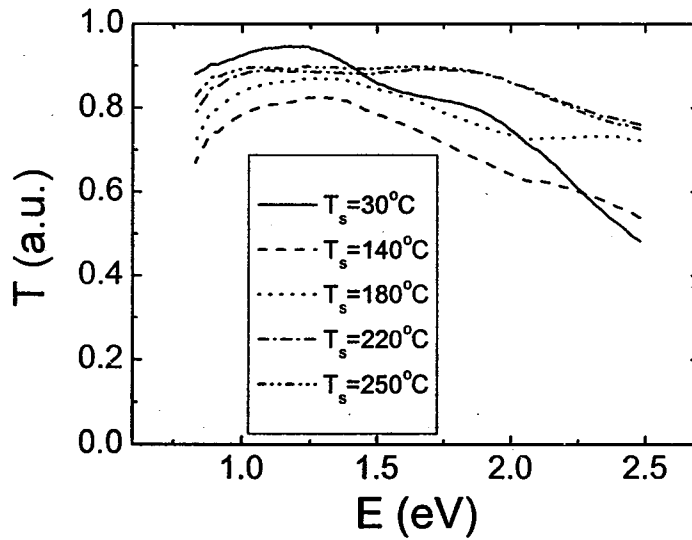


图 6.17: 不同衬底温度条件下 ITO 透射谱

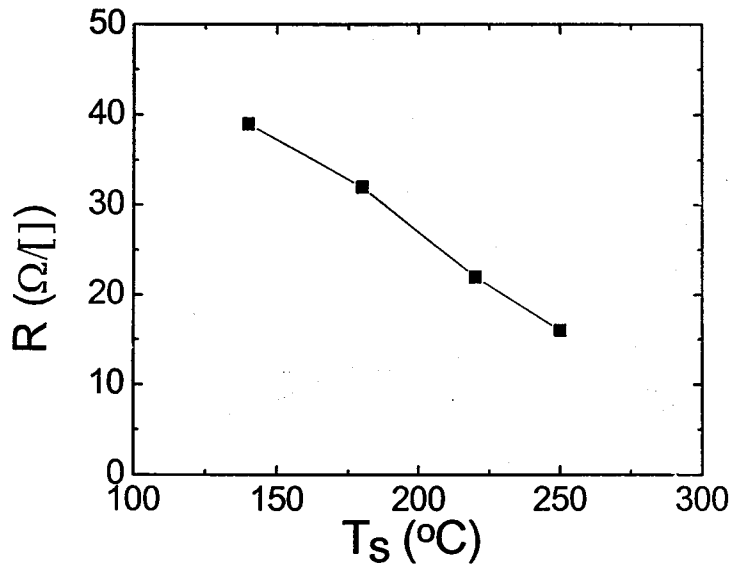


图 6.18: ITO 方块电阻随衬底温度的变化

于高衬底温度下, Sn 离子容易扩散进 ITO 薄膜的原因, 需要进一步研究^[17,18]。考虑到衬底温度低时透过率低, 同时由于太阳能电池在 250°C 条件下制备, 因此 ITO 蒸发时衬底温度选择在 220°C。

图 6.19 给出了不同氧流量条件下 ITO 的透射谱, ITO 的透过率十分灵敏于氧流量, 由于 ITO 薄膜中的氧的含量与透过率紧密相关, 合适的氧含量会提高 ITO

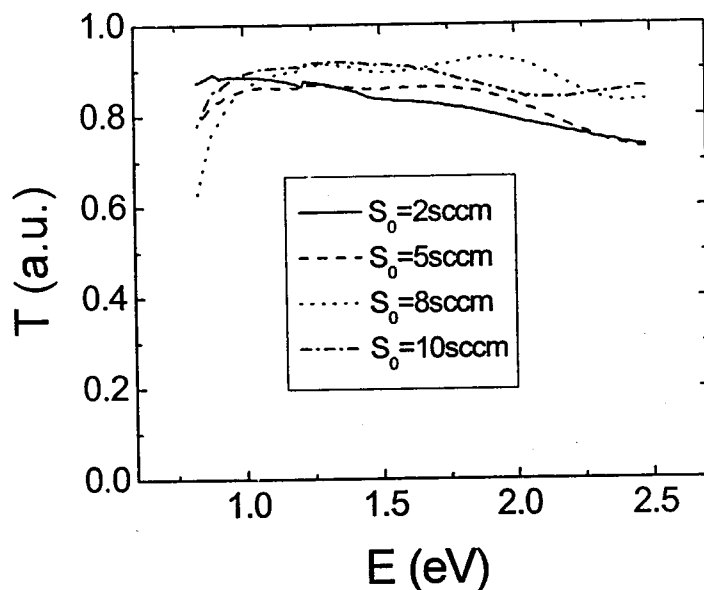


图 6.19: 不同氧流量条件下 ITO 透射谱

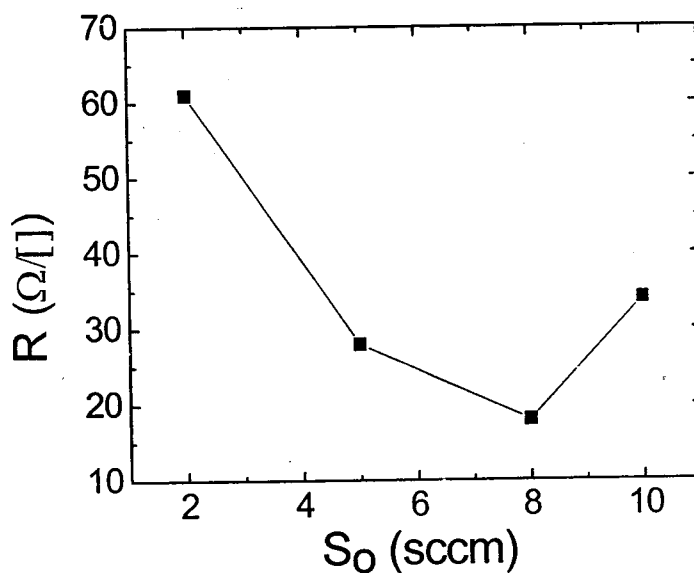


图 6.20: ITO 方块电阻随氧流量的变化曲线

薄膜的透过率, 过量或者少量氧含量的 ITO 薄膜透过率都较差, 实验发现当 $S_0=8\text{sccm}$ 时, 透过率达到最大 ($>90\%$)。不同氧流量条件下 ITO 的方块电阻如图 6.20 所示, 可以看出 ITO 的方块电阻开始是随氧流量的增加单调减小的, 在 $S_0=8\text{sccm}$ 时达到最小值, 之后方块电阻又稍微有些增加。因此在 $S_0=8\text{sccm}$ 时 ITO 导电性最好, 由于在 $S_0=8\text{sccm}$ 时 ITO 有较高的透过率。故 ITO 薄膜在沉积时氧流量控制在 8sccm , 此时可以获得高透过率低电阻的 ITO 薄膜。

为了更进一步了解氧对 ITO 材料结构的影响, 我们通过 X-射线衍射实验研究了不同氧流量时 ITO 的结构, 如图 6.21 所示, 可以发现, 薄膜是 $\langle 222 \rangle$ 晶向生长的, 随着氧流量从 5sccm 增加到 8sccm , 所有峰强度减小, $\langle 222 \rangle$ 和 $\langle 400 \rangle$ 峰的比值增加, 说明氧流量的变化改变了 ITO 薄膜的结构, 进一步的研究正在进行。

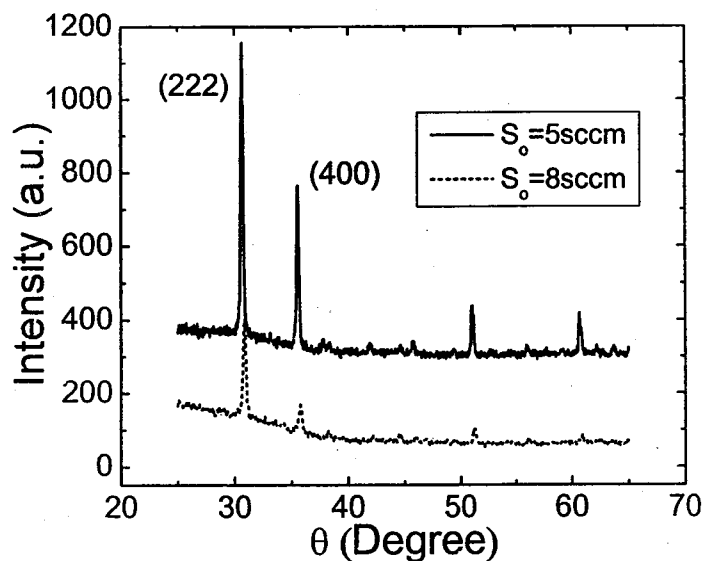


图 6.21: 不同氧流量时 XRD 谱

§ 6.4.3 蒸发 ITO 重复性问题

热蒸发技术本身存在着重复性问题, 应用于太阳能电池上电极 ITO 的制备中, 也同样存在重复性的问题, ITO 不重复直接影响太阳能电池的不重复, 因此需要解决这个问题以获得重复稳定的太阳能电池。

蒸发过程中, 由于需要通入氧气, 而加热丝钨丝在氧气环境会逐渐氧化, 以

及电源电压不稳等因素的影响, 使得 ITO 蒸发重复性变差, 为了解决这个问题, 我们采用非常薄的坩埚, 并且将加热电流控制在较小的范围, 使得钨丝不是很亮, 这样有效地抑制了钨丝的氧化过程, 从而能获得很好的重复性, 通过改进, 制备了一系列样品, 并且测试了方块电阻, 如图 6.22 和 6.23 所示, 所有的样品都大

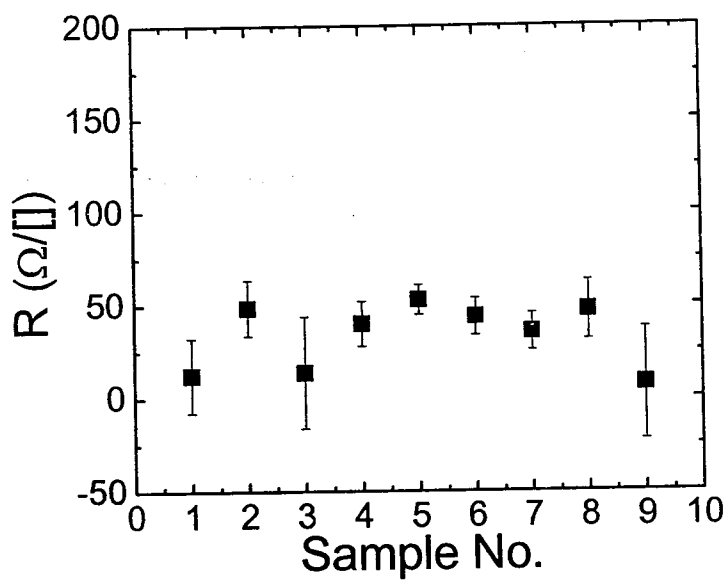


图 6.22: 不同 ITO 样品方块电阻分布

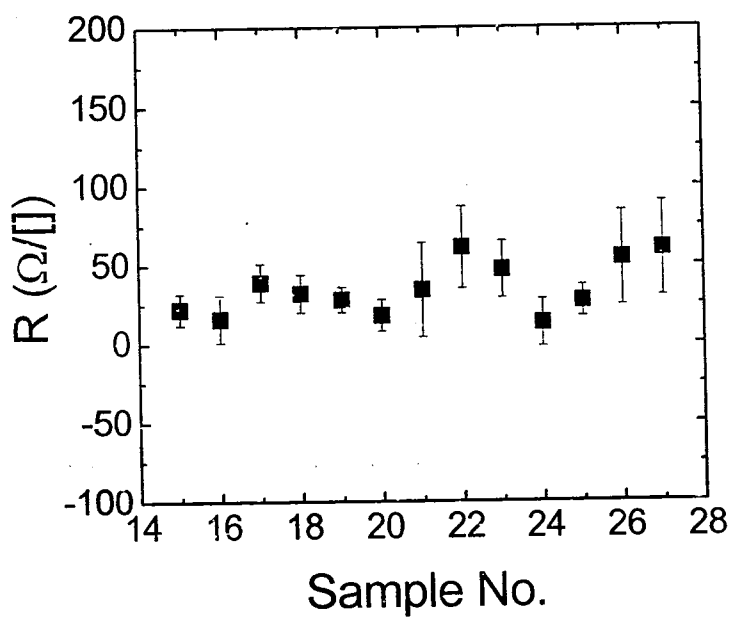


图 6.23: 不同 ITO 样品方块电阻分布