

南开大学

硕士学位论文

柔性转移衬底硅基薄膜太阳能电池的初步研究

姓名：陈飞

申请学位级别：硕士

专业：微电子学与固体电子学

指导教师：赵颖;张晓丹

20070501

摘 要

硅基薄膜电池研究已经成为光伏产业中的一个热点。柔性转移衬底硅基薄膜太阳电池兼具不锈钢衬底和塑料衬底太阳电池的优点,具有很广阔的应用前景。本论文包括两个部分,第一部分采用 VHF-PECVD 技术,系统研究了硅烷浓度对稳定非晶硅材料和电池性能的影响,并对电池的性能进行了优化;第二部分是对柔性转移衬底太阳电池的贯通制备工艺进行了初步的探索。

本论文主要进行了以下几个方面的研究工作:

- 1、采用 VHF-PECVD 技术制备稳定非晶硅电池。详细研究了硅烷浓度对稳定非晶硅材料和电池性能的影响。结果表明:在非晶/微晶过渡区内靠近非晶一侧,存在着一个光敏性较大的区域,这个区域内的材料晶化率基本为零,正处于非晶到微晶的过渡阶段;在本实验条件范围内,A 系列样品硅烷浓度从 3% 增大到 8%的过程中,电池的短路电流密度逐渐增大,电池的开路电压从 0.5V 增大到 0.9V,然后基本不变;在硅烷浓度大于 8% (B 系列) 时,随着硅烷浓度的增大,电池的短路电流密度先下降再上升,开路电压和填充因子则先增大再减小;电池光照老化实验结果表明:硅烷浓度减小有利于提高非晶硅电池稳定性;硅烷浓度 5%至 10%的电池,其光致衰退率低于 15%。
- 2、对稳定非晶硅电池的性能进行了优化。详细研究了有源层厚度、辉光功率、P 层厚度和缓冲层厚度对稳定非晶硅电池性能的影响。结果表明:当电池有源层厚度达到 550nm 时,电池的效率最高;在实验条件范围内,随着有源层辉光功率的增大,电池的短路电流密度逐渐下降,开路电压和填充因子缓慢上升;随着 P 层厚度的增大,电池的短路电流密度和效率下降,而电池的开路电压和填充因子上升;在 P/I 界面加入缓冲层,可以较好地解决界面晶格失配问题,缓冲层厚度有一最佳值。最后将稳定非晶硅电池应用到叠层电池中去,获得了效率为 8%的稳定非晶硅/微晶硅叠层电池。
- 3、在国内首次对柔性转移衬底太阳电池的贯通工艺进行了初步研究。对各种厚度的铝衬底进行了比较,发现厚度为 0.1mm 的铝箔比较适合本实验,但其表面粗糙度较大,需要进行抛光处理;在本实验条件范围内,通过电化学抛光 3 分钟,铝箔衬底的表面粗糙度从 98.245nm 下降到 9.669nm;在对三种前电

极材料 (ZnO、ITO 和 SnO₂) 腐蚀实验基础上, 发现 SnO₂ 材料的耐酸和碱腐蚀性最好, 更适于柔性转移衬底太阳电池制备工艺; 总结出获得致密 SnO₂ 薄膜的超声喷雾法多次快速扫描工艺; 而玻璃上与 PET 上层压电池腐蚀后的结果表明: 保持衬底在腐蚀前后对电池的支撑力不变, 是电池保持平整、不开裂的关键因素; 对湿法腐蚀工艺中腐蚀液浓度和温度的影响进行了研究, 发现随着氢氧化钠溶液浓度的增大, 腐蚀速率先上升再下降; 磷酸混合溶液中硝酸和醋酸的量对腐蚀速率影响不大, 腐蚀速率随磷酸溶液浓度的增大而增大; 温度对腐蚀速率的影响最大, 温度每上升 10℃, 速率增大到原来的 2 倍; 在分析两种腐蚀工艺基础上, 提出了适于制备柔性转移衬底太阳电池的两步法腐蚀方式。

- 4、最后, 在贯通柔性转移衬底太阳电池制备工艺基础上, 获得了效率为 0.6% 的柔性转移衬底太阳电池。

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积; 柔性衬底; 转移衬底太阳电池;
稳定非晶硅

Abstract

Investigation of silicon based thin film solar cells has been a hot point. Flexible temporary superstrate solar cells combined the advantages of metal substrate and plastic substrate, have a very good future. There are two parts in this thesis: 1. the influence of silane concentration on the stable amorphous silicon materials and solar cells with VHF-PECVD technique was investigated; 2. the arts and crafts of flexible temporary superstrate solar cells were also studied.

In detail, the following studies have been conducted:

1. The stable amorphous silicon solar cells were prepared interiorly by VHF-PECVD technique. The influence of silane concentration (SC) on the characteristics of stable amorphous materials and solar cells was studied. The results indicated that there is a special range in the transition zone, in which the materials indicate high photosensitivity and low crystalline volume fraction (X_c). In the range of experiment (series A), with the silane concentration increasing from 3% to 8%, the short circuit current density (J_{sc}) increased, however the open circuit voltage (V_{oc}) and fill factor (FF) firstly increased and then reached the saturation. In series B, the J_{sc} decreased firstly and then increased with the increase of SC from 8%, but the V_{oc} and FF showed the opposite regularity. The results of light-soaking experiment indicated that low SC is advantageous to the stable of amorphous cells. The degradation efficiency of the solar cells prepared for SC from 5% to 10% was below 15%.
2. The performance of the stable amorphous silicon solar cells was optimized. The influence of the thickness of I layer, P layer and buffer layer, and the power of I layer on the performances of stable amorphous solar cells was studied. The result indicated that the efficiency of stable amorphous solar cells shows the highest value when the thickness of I layer reached 550nm. In the range of experiment, the J_{sc} decreased with the increase of the power of I layer, while the V_{oc} and FF increased slowly. An increase of the thickness of P layer led to the decrease of the

Jsc and the increase of the Voc and FF. The buffer layer can solve the lattice mismatch of the interface between P layer and I layer. The thickness of buffer layer had an optimal value. Finally stable amorphous/microcrystalline tandem solar cells with 8% conversion efficiency were fabricated.

3. The techniques of flexible temporary superstrate solar cells were studied for the first time. The comparison of aluminum foils with different thickness indicated the aluminum foils with 0.1mm thickness suitable for the research in this experiment, but its surface needed polishing. In the range of experiment, the surface roughness dropped from 98.245nm to 9.669nm by electrochemistry polishing. Based on the etching experiment of three TCO materials (ZnO, ITO and SnO₂), it is founded that SnO₂ was the most stable. The repetitious scan technique of ultrasonic spray pyrolysis (USP) was summarized. The comparison of the cells between on glass and on PET substrate indicated that the constantly supporting force before and after the wet etching was an important factor that made the cells flat. The influence of the the etching solution concentration and temperature was also studied. The results indicated that the etching rate increased firstly and then decreased with the increase of the sodium hydroxide etching solution concentration. The content of nitric acid and acetic acid in the phosphoric acid mix solution can't affect the etching rate. The etching rate increased with the increase of the phosphoric acid concentration. The etching rate increased to 2 times while the temperature raised each 10°C. After the analysis of two etching techniques, the two-step etching method that suited for the preparation of flexible temporary superstrate solar cells was put forward.
4. Finally based on the run-through of the preparation techniques of flexible temporary superstrate solar cells, flexible temporary superstrate solar cells with 0.6% conversion efficiency were fabricated.

Key words: very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD); flexible substrate; temporary superstrate solar cell; stable amorphous silicon

南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

年 月 日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：	年 月 日		

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

- 内部

5 年（最长 5 年，可少于 5 年）
- 秘密★

10 年（最长 10 年，可少于 10 年）
- 机密★

20 年（最长 20 年，可少于 20 年）

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

年 月 日

第一章 绪论

第一节 课题来源

本课题来自于国家重点基础研究发展规划(973)项目《低价、长寿命新型光伏电池的基础研究》的03课题《器件质量级低温晶化硅薄膜材料及稳定非晶硅/低温晶化硅叠层电池的研究》中的一部分——高效稳定非晶硅太阳电池的制备及其在柔性转移衬底太阳电池上的应用。

第二节 研究背景及发展现状

随着对能源的需求日益加剧及传统能源对环境污染的日趋严重,开发可再生清洁能源成为国际范围内的重大战略问题之一。太阳能是取之不尽、用之不绝的清洁能源,照射到地球表面1小时的能量,就可以让地球上的人生活一年^[1]。而且光伏发电可靠性好、无污染、不受地理位置所限,因此应用非常广泛,如边远地区的供电、卫星上的电源、太阳能建筑等。如今充分开发利用太阳能已成为世界各国政府可持续发展能源的战略决策,并且竞相增加技术与产业投入以提高效率、降低成本,占领日益扩大的太阳电池市场。在能源资源紧缺、环境保护问题日益严重的我国,低成本、高效率地利用太阳能更为重要。

由于硅原料资源丰富,性能稳定、无毒,且制备工艺成熟,因此成为太阳电池研究开发、生产和应用的主体材料。而在各种硅太阳电池中,研究最早,市场份额最大的是晶体硅太阳电池,其市场占有率在90%以上,它的特点是转换效率高、工艺成熟,但成本难于大幅度降低,是其发展的主要障碍。而硅基薄膜太阳电池以其低成本的优势而得到了研究人员的重视。

1.2.1 柔性衬底太阳电池

目前的硅基薄膜太阳电池按衬底可分为硬衬底和柔性衬底两大类。所谓柔性衬底太阳电池是指在柔性材料(如不锈钢、聚合物)上制作的太阳电池。柔

性太阳电池与玻璃衬底（硬衬底）的非晶硅太阳电池相比，其最大的特点是轻、薄和可卷曲性。柔性衬底太阳电池可以任意弯曲，并且重量十分轻，这使柔性太阳电池携带、运输和保管极为方便。柔性衬底太阳电池不但可以完全胜任目前其他硬衬底太阳电池应用（例如光伏电站、通讯站等）的所有角色，而且可用在硬衬底太阳电池难以胜任的许多其他领域，例如太阳能汽车、飞机、飞艇、建筑等特殊曲面场合，甚至可以像地图一样挂在墙上，不用时卷曲起来即可。同时从制备工艺上看，由于该种结构电池采用 roll-to-roll 技术制造，便于大面积连续生产，降低成本的潜力很大，具有很强的竞争力。

根据使用的衬底的不同，柔性衬底硅基薄膜太阳电池主要有以下几种：1、以不锈钢（stainless steel）为衬底的太阳电池；2、以塑料（如聚酰亚胺，PET，PEN）为衬底的太阳电池；3、以金属薄膜（如铝）为临时衬底的新型转移衬底薄膜太阳电池。

1.2.1.1 不锈钢衬底太阳电池

以不锈钢为衬底的柔性电池，其主要优点是能承受目前常规 PECVD 方法沉积电池时的衬底温度，而其缺点之一是由于衬底能导电，导致电池集成工艺复杂。与玻璃衬底上的 p-i-n 结构不同，不锈钢衬底上的电池结构为 n-i-p 型。就实验室技术而言，日本的佳能（Canon）公司在不锈钢衬底上沉积了非晶/微晶/微晶三结叠层电池，其中非晶和微晶的 i 层是用 VHF-PECVD 法沉积的，微晶硅的沉积速率在 $1\text{-}3\text{nm/s}$ ，在 801.6cm^2 的面积上得到 13.4% 的电池初始效率^[2]。荷兰的乌得勒支（Utrecht）大学在不锈钢衬底上制备的非晶硅/微晶硅/微晶硅电池效率达到了 9.1%^[3]。美国的 NREL 实验室（National Renewable Energy Laboratory）在不锈钢衬底上制备 n-i-p 电池（电池面积 0.05cm^2 ），获得了效率为 5.5% 的电池^[4]。美国的 United Solar 公司使用 roll-to-roll 技术在不锈钢衬底上制备的 a-Si:H/a-SiGe:H/s-SiGe:H 三结叠层电池，最高的初始效率已经达到 14.6%，稳定效率达 13%^[5,6]（电池面积 0.25cm^2 ）。

1.2.1.2 塑料衬底太阳电池

使用塑料衬底是进一步提高硅基薄膜太阳电池功率质量比的另一种方法。与不锈钢衬底相比，它在减小电池重量方面的能力更突出，但是对沉积温度要求较高。以塑料薄膜为衬底的太阳电池，其基本结构都是相似的，都是先在塑

料衬底上沉积一层金属层作为背电极，然后再在上面制备 n-i-p 硅基太阳电池，最后再沉积 TCO（一般为 ITO）和电极。目前，最常用的几种塑料薄膜为 PET（Polyethylene terephthalate）、PEN（polyethylene naphthalate）、PI（polyimide 聚酰亚胺）。其中 polyimide 的热特性最好，最适合作为柔性电池的衬底，但是价格比 PEN 和 PET 高的多^[7]。美国的 United Solar 公司使用 12.5 μm 厚的 polyimide 衬底，电池效率为 10%（AM0），功率质量比达到了 2150W/kg^[8]。日本的三洋（Sanyo）公司生产出了 113mm*120mm 的集成柔性非晶硅电池组件，这种柔性电池的最大输出功率为 780mW，功率质量比能达到 340W/kg^[7]。日本的富士（Fuji）公司制备的 a-Si/a-SiGe/a-SiGe 三结 SCAF 电池，最高稳定效率达到了 11%^[9,10]（电池面积 1cm²）。

1.2.1.3 柔性转移衬底太阳电池

由于不锈钢衬底和塑料衬底都有各自的缺点，因此荷兰的 Akzo Nobel 公司联合其他的几个研究机构，综合考虑了不锈钢衬底和塑料衬底太阳电池的优缺点以及现有的技术条件之后，提出了一个新型的电池结构，即“temporary superstrate”结构^[11]。该结构的电池是以一种金属箔片为临时衬底，在上面以 p-i-n 的顺序沉积电池，然后用一种廉价的聚合物衬底取代金属箔片^[12,13]，之后再用湿法腐蚀去除临时衬底——铝箔。使用这种技术的主要优点是：可以使用高温沉积 TCO 和电池，这样能用较高的沉积速率制备高质量的材料；同时实现了聚合物衬底上的 roll-to-roll 集成。目前，Akzo Nobel 公司的一条使用 35cm 宽的铝箔为衬底，沉积单结非晶硅电池的 roll-to-roll 试验线已经全部完成。在制备电池的过程中，SnO₂ 电极、非晶硅电池、背电极的沉积和聚合物衬底的封装、铝箔的腐蚀都是通过 roll-to-roll 工艺实现的。目前，他们的试验线上生产的非晶硅单结电池平均初始效率为 7%（52 cm²），在 30×20 cm² 面积上获得了 6% 的初始效率^[14]。而且他们在实验室中还得到了稳定效率达 7.2% 的非晶/非晶叠层电池。最近，通过使用德国 IPV Jülich 实验室制备的非晶/微晶叠层电池，集成电池在 52cm² 面积上的初始效率达到了 9%^[14,15]。

1.2.2 硅基薄膜太阳电池

目前，硅基薄膜太阳电池主要有：非晶硅薄膜电池，微晶硅薄膜电池，多晶硅薄膜电池，以及他们互相组合而成的叠层电池。其中，非晶硅薄膜电池的

技术最成熟。与晶体硅电池相比，它具有以下优点^[16]：1、材料有较高的吸收系数，微米以下厚度就足以吸收绝大部分的太阳辐射，大大节省材料；2、采用低温技术（约 200℃），能耗低；3、材料和器件制备同步完成，便于大面积连续化生产。可见非晶硅电池在降低成本方面有很大的优势，适合大规模生产。但是，其光学带隙为 1.7eV，对太阳光谱的长波区域反应不敏感，限制了其光电转换效率。同时非晶硅薄膜的光致衰退（S-W）效应^[17]，使得电池的性能不稳定，这些是其亟待解决的问题。

微晶硅薄膜是微晶粒、晶粒间界、空洞和非晶硅组成的混合相材料，有着与单晶硅和非晶硅材料不同的性质。它具有很好的光学稳定性，而且其制备工艺与非晶硅材料的制备工艺相近。但是本征微晶硅是间接带隙材料，在光谱的红外区，它的吸收系数低，需要大约 1-3 μm 的厚度来增大它的吸收效率，提高电池的转换效率，因此需要较高的沉积速率^[18]。

为了寻找一种兼具稳定性和良好的光电特性的材料，近年来研究人员逐步把目光投向了非晶—微晶过渡区，希望在这个区域找到比较稳定的非晶硅材料。从微观结构上来看，这种稳定非晶硅样品具有纳米晶硅和非晶硅两相结构，即同时具有纳米尺度的结晶硅颗粒和非晶硅网络两种结构，纳米晶体广泛地分散在非晶组织之中。与常规的非晶硅材料相比，这种稳定非晶硅薄膜中的大量非晶成分更具有有序性。这样，一方面，薄膜中的非晶成分使薄膜的光学跃迁的动量选择定则放松，原有的限制模式获得不同程度的激活，增大了薄膜的光吸收系数并提高了薄膜的光敏性；另一方面，这种薄膜的中程有序度较一般的非晶硅薄膜有很大的提高，减少了非晶网络中光生载流子的非辐射复合，抑制了光致结构的变化和光致缺陷的产生，从而提高了光生载流子的寿命^[19]。因此这种两相结构材料在提高光照稳定性的情况下，还能获得较好的光电特性。

制备叠层太阳电池是一种进一步提高硅基薄膜电池转换效率和稳定性的有效途径。目前最常见的是非晶/微晶叠层电池，以光学带隙为 1.1eV 的微晶硅作为叠层太阳电池的底电池，以光学带隙为 1.7eV 的非晶硅为顶电池，可以扩展太阳电池在长波波段的光谱响应，更有效地利用太阳辐射光谱，从而有利于提高电池的转换效率。但是这种电池由于非晶硅顶电池的存在，还有着一定的光致衰退。2002 年，瑞士的 IMT 研究小组把初始效率为 12.3% 的非晶硅/微晶硅叠层太阳电池放在 100mW/cm² 的光强下连续光照 336 小时后，其稳定效率为 10.8%^[20]。若是以稳定非晶硅取代常规的非晶硅顶电池，这样构成的稳定非晶硅

/微晶硅叠层薄膜太阳电池既可以扩展太阳电池对太阳辐射光谱的利用率，又可获得较高的转换效率，还具有良好的稳定性。可见稳定非晶硅电池具有很好的应用前景。因此本论文对硅基薄膜太阳电池的研究主要集中在对稳定非晶硅材料和电池的研究上。

目前最常用于制备稳定非晶硅薄膜的方法是等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)。PECVD 是半导体制备工艺中一种比较成熟的制备技术，其主要的工艺参数包括气体流量比、功率、衬底温度、工作气压、激发频率等。用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)沉积非晶硅电池的技术已经非常成熟，但是此方法沉积微晶硅薄膜通常速率很低，虽然将其与高气压耗尽 (HPD) 相结合，能够提高沉积速率^[21,22]，但提高的幅度也不大，同时还存在一些问题^[18]，如过高的辉光功率会增加离子对薄膜表面的轰击，降低薄膜的质量。采用甚高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD) 技术，能提高薄膜的沉积速率，同时获得的薄膜的性能更好。这是由于使用较高的激发频率，可以使电子浓度增加，增强了硅烷和氢的分解，使得反应前驱物的密度提高^[23,24]，材料的沉积速率增加，而且薄膜表面的大量原子氢很好地钝化了晶粒边界，提高了制备薄膜的质量；另外甚高频的使用，降低了高能离子对薄膜表面的轰击^[25]，降低了材料的缺陷态密度，提高了薄膜的质量^[26]。

目前 PECVD 法已广泛应用于非晶硅和微晶硅电池的制备。美国的 NREL 在 1 cm^2 的面积上获得了达 9.47% 的稳定效率^[27]。德国 Jülich 光伏研究所在辉光功率为 60W，硅烷浓度 11%，反应气体的总流量为 400sccm，激发频率 95MHz 时，在 $10\times 10\text{cm}^2$ 的衬底上，获得的电池效率为 9.8%（电池面积为 $1\times 1\text{cm}^2$ ，沉积速率 11Å/s ）^[28]。而日本的 AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) 实验室制备的面积为 0.25cm^2 的电池，转换效率为 8.2%（辉光频率：70-100 MHz；功率：125W；气压：7Torr；沉积速率 21Å/s ）^[29]。

许多研究人员也使用 PECVD 法对稳定非晶硅材料和电池进行了深入的研究。Sukti Hazra 和 Swati Ray 使用 RF-PECVD 制备出了光暗电导比大于 10^5 的硅薄膜（气压：1.8Torr；衬底温度：200-250℃；功率密度： 15mW/cm^2 ），其带隙为 1.89eV，同时它还具有很好的稳定性：在光照下，该薄膜的光电导只在 10 小时内衰退，而常规的非晶硅薄膜的光电导甚至在 250 小时之后还会降低。随后他们将其应用于太阳电池的本征层，制备出了效率为 8.7% 的太阳电池，电池面积为 1cm^2 ^[30,31]。Guha 等人研究了氢稀释率对材料结构的影响，并制备出了开路

电压达 1V 的 nip 型太阳电池^[32]。中科院半导体所制备的电池（他们称之为纳米非晶硅），其本征层的气压、衬底温度和功率密度分别为 100Pa、170℃和 400mW/cm²，所得的太阳电池的开路电压达 0.94V，填充因子为 0.72，电池的转换效率达到 8.35%^[33,34]。

综上所述，VHF-PECVD 法制备的硅薄膜质量较好，因此本论文采用 VHF-PECVD 法制备稳定非晶硅薄膜。

国内关于稳定非晶硅方面的研究还处于起步阶段。电池方面的研究单位主要有南开大学光电子所，中科院研究生院和中科院半导体所等，其它单位大部分集中在材料方面的研究。同国际相比我们在稳定非晶硅及叠层电池的研究方面还有一定差距。同时柔性转移衬底太阳电池是一种新型的电池结构，国际上只有荷兰的 Akzo Nobel 公司掌握了制备技术，而国内还没有这方面的研究报道。因此加强这些方面的研究是非常必要的。

第三节 论文目标

本论文的工作主要分为两大部分。第一部分旨在采用甚高频等离子体增强化学气相沉积（VHF-PECVD）技术，通过改变硅烷浓度、反应功率等沉积参数，以及优化电池结构，制备出高效的稳定非晶硅太阳电池；第二部分以现有的文献资料为蓝本，搭建相关的实验装置，贯通柔性转移衬底太阳电池的制备工艺，制备出柔性转移衬底硅基薄膜太阳电池。

第四节 论文组织结构

第一章是绪论，主要介绍本论文工作的来源、研究背景、发展现状、论文目标、意义和论文组织结构。

第二章对柔性转移衬底太阳电池的工艺步骤做了简单的介绍；同时阐述了稳定非晶硅薄膜的沉积机理；对实验所用的沉积系统作了简单的介绍；对制备材料和电池的一些表征手段给予了初步的阐述。

第三章是稳定非晶硅材料和电池的制备和分析，主要内容包括：研究了硅烷浓度对稳定非晶硅材料的电学特性和结构特性的影响；研究了硅烷浓度、有源层厚度和辉光功率对稳定非晶硅电池性能的影响；同时还对稳定非晶硅电池

和常规非晶硅电池的稳定性进行了比较研究；另外对稳定非晶硅电池的性能进行了优化，并将其应用于叠层电池中去。

第四章对柔性转移衬底太阳电池的工艺流程以及所搭建的实验装置进行了详细的介绍，并对柔性转移衬底太阳电池的各个制备工艺进行了初步研究，包括铝箔的电化学抛光、前电极的制备、衬底封装、湿法腐蚀工艺等，并对制备工艺进行了初步的改进。

第五章给出本论文的主要结论，并指出需要进一步解决的问题及未来努力的方向。

第二章 柔性转移衬底硅基薄膜太阳能电池的制备工艺

第一节 柔性转移衬底太阳能电池制备工艺

荷兰的 Akzo Nobel 公司联合埃因霍温(Eindhoven)科技大学、代夫特(Delft)科技大学和乌德勒支(Utrecht)大学等研究机构,综合了不锈钢衬底和塑料衬底太阳能电池的优点,首先提出了柔性转移衬底(temporary superstrate)太阳能电池的结构^[11],这种电池可以使用高温沉积 TCO 和电池,这样能用较高的沉积速率制备高质量的材料;同时实现了聚合物衬底上的 roll-to-roll 电池集成。因此这种电池具有很广阔的应用前景。

柔性转移衬底太阳能电池是以一种金属箔片(如铝箔)为临时衬底,在上面以 p-i-n 的顺序沉积电池,然后用一种廉价的聚合物衬底取代金属箔片^[12,13]而制成的,整个制备工艺流程如图 2.1 所示。

柔性转移衬底太阳能电池工艺包括以下几个步骤:

- 1、 铝箔衬底表面处理和清洁;
- 2、 在清洁过的铝箔衬底上沉积 TCO 前电极;
- 3、 用 PECVD 法沉积 p-i-n 型薄膜太阳能电池(单结或叠层),使用的电池工艺条件和玻璃上的相近;
- 4、 沉积背反射电极;
- 5、 把带有电池的铝箔和一种廉价的聚合物箔片,如 PET,通过 EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)层压在一起;
- 6、 用湿法腐蚀法去除临时衬底——铝箔;
- 7、 在前面的工艺过程之间,进行激光划线,完成电池的集成;
- 8、 电池电极的引出和保护层的封装。

目前 Akzo Nobel 公司已经将这种电池投入生产。在生产中以上几个工艺步骤都是使用 roll-to-roll 技术完成的。而实验中我们使用的是与玻璃衬底电池相同的单片式的设备,同时实验中我们主要研究最主要的前 6 个步骤。

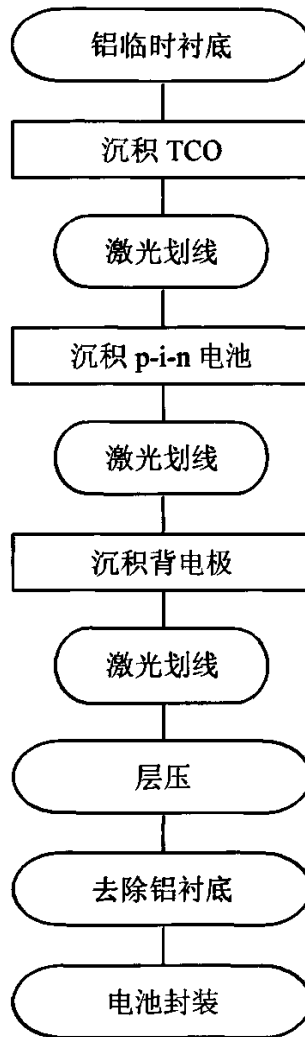


图 2.1 柔性转移衬底太阳能电池工艺流程示意图

第二节 稳定非晶硅材料和电池的制备及特性表征方法

2.2.1 PECVD 技术沉积稳定非晶硅薄膜材料机理

PECVD（等离子体增强化学气相沉积）技术是目前沉积非晶硅和微晶硅材料、电池较通用的薄膜沉积技术。在采用 PECVD 技术制备硅基薄膜材料时，以

氢稀释的硅烷气体在外界电磁场的激励下放电而形成等离子体。薄膜的形成经历了以下四个基本过程^[35]：1、电子被外电场加速，与硅烷和氢气发生非弹性碰撞使其分解或电离，生成各种中性、带正/负电荷的活性基团；2、反应生成的活性基团向薄膜生长表面扩散，同时发生各产物之间的反应，即次级反应；3、到达生长表面的各种初级反应产物和次级反应产物被表面吸收或与表面反应；4、生长表面有机地结合某些被吸收的产物或在表面反应中新生的产物，表面硅网络松弛，并将其他产物释放回等离子体。在薄膜的形成过程中，这四个基本过程是同时发生、相互影响的，任何一个沉积参数的改变，都会影响这整个过程，从而影响材料和器件的特性。因此我们可以通过改变 PECVD 技术的沉积参数，如硅烷浓度、辉光功率、反应气压、衬底温度等，来达到调节薄膜特性的目的。

硅烷浓度是 PECVD 技术中最重要的一个沉积参数，通过改变硅烷浓度，可以很明显的改变薄膜的晶化程度：增大硅烷浓度，反应生成的 SiH_n ($n=0,1,2,3\dots$) 基团增多而原子氢的相对含量将会减小，沉积速率得到提高，但是晶化程度下降；而硅烷浓度减小，反应生成的 SiH_n 基团减少而原子氢的相对含量将会增多，材料晶化率上升，但相应的生长速率则会降低。现在的研究表明，高效率的稳定非晶硅电池一般生长在非晶硅/微晶硅过渡区附近^[36-39]。而硅烷浓度变化是寻找过渡区最直接、最有效的方法。

等离子体中的原子氢主要来源于氢稀释硅烷等离子体中的下面两个碰撞反应^[40]：

(a) 来自基本的电子-硅烷反应



(b) 来自电子-氢反应



通过减小反应气体中的硅烷浓度，可以提高等离子体中的原子氢含量。原子氢在稳定非晶硅形成过程中扮演着非常重要的角色。大量原子氢的存在，可以打断生长表面的 Si-Si 弱键，刻蚀掉材料生长过程中的非晶相部分；有效地提高反应前驱物的表面迁移能力；部分原子氢进入薄膜的亚表面区域，产生更具有柔性的硅网络，这些柔性网络经过结构弛豫更加容易趋于有序排列结构，改善材料的结晶特性。因此提高等离子体中的原子氢含量，可以提高硅薄膜的有序程度，有利于稳定非晶硅的形成。

2.2.2 非晶硅薄膜电池的基本结构及制备系统

2.2.2.1 非晶硅薄膜电池的基本结构

制备薄膜材料的衬底是经 5% 的 HF 酸腐蚀 5 分钟的 Corning7059 玻璃。电池所用的衬底是日本 Asahi 公司生产的绒度为 13% 的 SnO_2 透明导电玻璃。电池采用 p-i-n 结构，其基本结构如图 2.2 所示。电池的背电极为 Al，电极面积 0.253cm^2 。

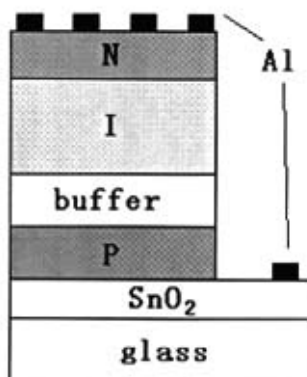


图 2.2 非晶硅电池的基本结构

2.2.2.2 非晶硅薄膜电池的制备系统

本论文所有的材料和电池都是在如图 2.3 所示的多功能沉积系统中制备的。该系统将五个 CVD 真空室与一个配备机械手的中央传输真空室组成一个成辐射状的真空室群，使样品可以通过计算机自动控制方便地被输送到任意一个真空室进行沉积，具有高度的工艺灵活性。该系统包括 HW-CVD、RF-PECVD 和 VHF-CVD 三种目前制备硅薄膜材料和电池的最常用技术。这个系统中掺杂和未掺杂的薄膜材料分别在不同的腔室中沉积，从而可以避免交叉污染。而且该系统还具有高的本底真空（ 10^{-7}Pa 量级）和半自动的操作，这些都提高了薄膜材料和器件制备的可重复性。

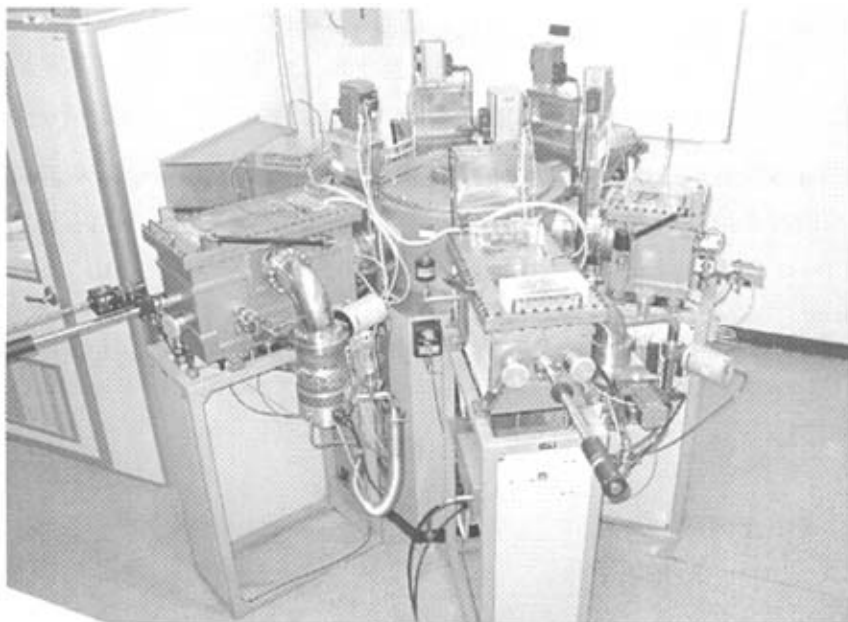


图 2.3 实验用多功能沉积系统—Cluster CVD System

2.2.3 硅基薄膜材料特性表征方法

2.2.3.1 材料电导测量原理

硅基薄膜材料的电学特性主要通过电导予以表征。硅基薄膜材料的光电导测量是在AM1.5, 100mW/cm²的光照条件下, 采用真空蒸铝的共面电极结构, 电极间距为0.045cm, 电极为方形, 长为1.6cm。测量时相邻两电极之间施加3V的直流电压, 电流通过Keithley 617型繁用表测量。电导率由下面公式求出:

$$\sigma = \frac{I \cdot w}{L \cdot d \cdot U} \quad (2.3)$$

上式中, U 为两共面电极之间的电压, w 为电极间距, L 为电极长度, d 为薄膜的厚度, I 为测量的电流。

2.2.3.2 硅基薄膜材料拉曼(Raman)散射光谱分析

就硅基薄膜来说, 拉曼散射光谱可以用来监测材料的晶化率。通常对于微

晶硅薄膜，材料对应的非晶峰和晶体峰的波数位置是不一样的。图2.4给出了不同晶化率的晶体硅、微晶硅和非晶硅对应的拉曼谱峰的图。晶体硅对应的峰位在 520cm^{-1} 处，这个峰对应着晶体硅中的类TO模式。对于晶化率比较高的微晶硅薄膜，对应拉曼谱峰的位置非常靠近晶体硅，但有些偏移。而对于非晶硅薄膜，其对应的拉曼峰在 480cm^{-1} 处，是非晶硅的类TO模式。对于晶化率不是很高的非晶/微晶过渡区材料，其材料中的主体峰位仍然在 520cm^{-1} 左右，但对应的短波数端的强度明显增大，显示样品中非晶成分增多。

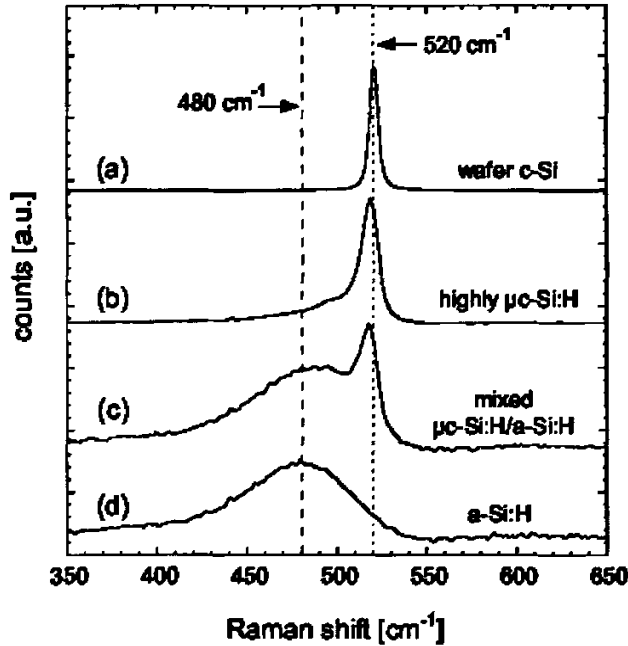


图 2.4 不同晶化率硅薄膜的拉曼谱图^[41]

对薄膜的拉曼散射光谱测量结果进行高斯三峰拟和，用如下的公式可计算材料的晶化率：

$$X_C = \frac{I_{510} + I_{520}}{I_{480} + I_{510} + I_{520}} \quad [42] \quad (2.4)$$

其中 I_{480} 为 480cm^{-1} 处峰的面积积分，而 I_{510} 和 I_{520} 两个则分别是 510cm^{-1} 和 520cm^{-1} 处峰的面积积分。本实验中采用 632.8nm 的He-Ne激光器，拉曼仪器型号为：MKI Renishaw 2000。

2.2.3.3 X 射线衍射 (XRD) 基本原理

X 射线衍射技术是研究薄膜材料结构特性的另一种测试手段。X 射线通过晶体时会产生衍射，衍射束的方向和强度反映了晶胞的形状大小及晶胞中原子的位置和种类。因此，X 射线衍射束方向和强度的改变能够定性地表征材料微结构的变化。

具体晶粒尺寸用 Debye-Sherrer 公式计算^[43]：

$$L = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

式中 k 为常数 ($k=0.9-1.0$)， λ 是入射的 X 射线波长。

本实验所用 X-Ray 衍射测试仪器是 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪。该衍射仪采用的 X 射线光源的 Cu K_α 线，波长为 0.154nm 。扫描范围 $5^\circ-75^\circ$ 。

2.2.3.4 原子力显微镜(AFM)的工作原理

原子力显微镜是利用微小探针与待测物之间交互作用力，来呈现待测物的表面物理特性。所以在原子力显微镜中利用斥力与吸引力的方式发展出两种操作模式：利用原子斥力的变化而产生表面轮廓为接触式原子力显微镜 (contact AFM)，探针与样品的距离约数个埃；利用原子吸引力的变化而产生表面轮廓为非接触式原子力显微镜 (non-contact AFM)，探针与样品的距离约数十个 $\text{\AA}$ 到数百个 $\text{\AA}$ ^[44]。因此原子力显微镜也是一个测量样品表面形貌的常用测试手段^[45,46]，它一方面可以揭示材料的二维结构变化情况，也可反应材料的三维结构特征。

实验中 AFM 测试所用的是 Nano Scope IV 型原子力显微镜。

2.2.4 太阳能电池的特性表征

2.2.4.1 太阳能电池工作原理

太阳能电池的工作原理是光生伏特效应，它有三个必要条件：(1) 入射光子必须能够产生非平衡载流子；(2) 非平衡载流子必须经受一个由 pn 结或金属-半导体接触势垒所提供的静电场的漂移作用。(3) 非平衡载流子要有一定的寿命，以保证能有效地被收集^[47]。

当两块不同导电类型的 P 型半导体和 N 型半导体紧密接触时，在交界面上

出现了电子和空穴的浓度差,导致N区电子向P区扩散,P区空穴向N区扩散。扩散运动的结果,在交界面附近,P区呈现负电,N区呈现正电,形成空间电荷区(即势垒区),并产生一个内建电场,其方向是从带正电荷的N区指向带负电荷的P区。当太阳光照射到电池表面时,能量大于禁带宽度 E_g 的光子,在P区、N区和势垒区本征激发出电子-空穴对。这些电子和空穴一旦运动到P-N结的边界,就被其内建场分离,电子被驱向N区,空穴被驱向P区,结果使N区聚集了过剩的电子,P区聚集了过剩的空穴,形成与内建电场方向相反的光生电场,光生电场在P-N结上产生光生电动势,这就是光生伏特效应。光生电压将阻止光生电子、空穴的积累作用,达到平衡时,光生电压达到最大,称为开路电压 V_{oc} ;若把P、N短路,则 $V_{oc}=0$,光电流达到最大,称为短路电流 I_{sc} ;外电路接上负载,就有直流电流在负载上流通,向负载输出功率,这就将太阳能转化为电能了。

2.2.4.2 太阳电池的主要性能参数

太阳电池的等效电路图如图2.5所示。

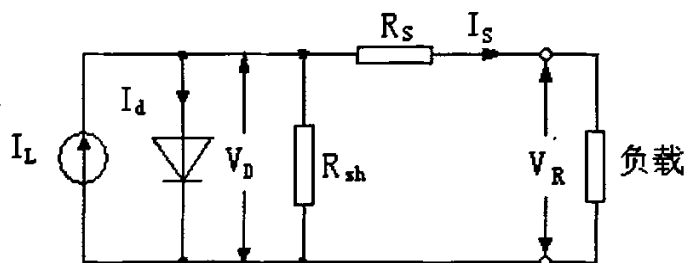


图 2.5 太阳电池等效电路图

无光照情况下的太阳电池,与一般的二极管一样,都是由一个P-N结构成,因此有类似二极管的特性。所以太阳电池的暗态特性曲线类似二极管的伏-安特性曲线。在外电压的作用下,P-N结内有一个从P区到N区的暗电流 I_d 。有光照时,又在P-N结内产生一个由N区到P区的光生电流 I_L 。 I_L 和 I_d 的方向相反,且同时存在。太阳电池本身的电阻包括串联电阻 R_s 和并联电阻 R_{sh} 。串联电阻 R_s 由材料本身的体电阻、表面的薄层电阻、金属与半导体的接触电阻及金属电

极本身的电阻等组成。并联电阻 R_{sh} 由电池表面的漏电阻和电池边缘的漏电阻等组成。

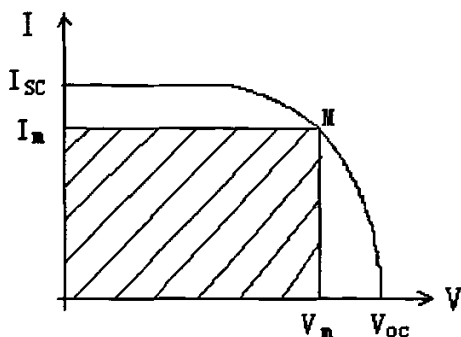


图 2.6 光照条件下电池的 I-V 曲线

光照条件下电池的伏安特性曲线如图 2.6 所示，图中以光生电流为正方向。其中 V_{oc} 为开路电压， I_{sc} 为短路电流。图中的 M 点称为最大功率点，也叫做最佳工作点。M 点对应的电压称为最佳工作电压，对应的电流称为最佳工作电流，分别用 V_m 和 I_m 表示。

太阳电池的光电转换效率，是指受光照太阳电池的最大输出功率与入射到该电池受光平面几何面积上的全部光功率的百分比。电池的转换效率是在 AM1.5（一个标准太阳光下功率密度 $P_{in}=100\text{mW}/\text{cm}^2$ ）下测量的。电池的转换效率可表示为：

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{100\text{mW}/\text{cm}^2} \quad (2.6)$$

其中 $P_m = V_m \times I_m$ ，FF 为填充因子。

2.2.4.3 量子效率测量原理^[48]

通过对太阳电池量子效率的测量，可以了解器件对光生载流子的抽取能力以及光吸收的情况。

量子效率是指：每单位波长的入射光子激发出对光生电流有贡献的载流子的数目。由于光生电流和偏压有关，因此对应的量子效率也跟应用的偏压有一定的关系，具体计算表达式如下：

$$QE(\lambda, V) = \frac{j_{ph}(\lambda, V)}{e \cdot \phi(\lambda)} \quad (2.7)$$

其中 $j_{ph}(\lambda, V)$ 是光生电流密度，而 $\phi(\lambda)$ 是入射光的量子通量。

通过对波长的全积分可以求出电池的光生电流，具体的表达式如下：

$$j_{ph}(V) = e \cdot \int_{\omega} QE(\lambda, E) \phi(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

第三节 结论

本章首先对柔性转移衬底太阳能电池的制备工艺进行了简单的介绍，然后以等离子体中原子氢的作用为原点，结合 VHF-PECVD 技术阐述了稳定非晶硅的生长原理。对实验所用的沉积系统给予了一定的介绍，同时也对制备材料和电池的一些表征手段给予了初步的阐述。

第三章 稳定非晶硅薄膜太阳能电池的制备

第一节 引言

与常规的非晶硅材料相比，稳定非晶硅材料具有较高的中程有序度，这也是其稳定性高的原因。对 PECVD 技术而言，为了提高沉积薄膜的中程有序度，需要增加等离子体中的原子氢含量。等离子体中的大量原子氢能钝化薄膜中的悬键，部分原子氢进入薄膜，使其结构弛豫，从而提高硅薄膜的有序程度。通过降低反应气体的硅烷浓度，可以很方便地提高等离子体中的原子氢含量。但是硅烷浓度太低的话，薄膜的晶化率太高，材料将成为微晶硅；而硅烷浓度太高的话，薄膜的有序度降低，因此薄膜稳定性变差。为了获得稳定非晶硅材料，有必要研究硅烷浓度对薄膜特性的影响。

本章主要对硅烷浓度对稳定非晶硅材料和电池的影响进行了研究，并用各种测试手段对材料和电池的特性进行了系统的研究，还研究了硅烷浓度对非晶硅电池稳定性的影响。同时对稳定非晶硅太阳能电池的结构进行了优化，并制备了稳定非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池。

第二节 硅烷浓度对稳定非晶硅材料性能的影响

3.2.1 硅烷浓度对薄膜电学特性的影响

材料的光、暗电导和光敏性（光电导/暗电导）是衡量非晶硅材料电学特性的重要参数。通过调节硅烷浓度，制备了系列的硅薄膜材料，实验条件为气压 0.9Torr，功率 25W，材料的光、暗电导和光敏性随硅烷浓度的变化曲线如图 3.1 所示。从图上我们可以看到，材料电学特性的变化比较有规律：随着硅烷浓度的增大，材料的暗电导先迅速下降，然后趋于稳定；材料光电导的变化则没那么明显；材料光敏性的变化趋势与暗电导正好相反，先逐渐增大，在达到一个最大值后略微下降，然后稳定在 10^5 量级上。从图上我们可以看到，材料的光敏性并不是平缓地过渡到一个较为稳定的值，在过渡区域内材料的光敏性有个先

增大再减小的变化。由此可见在非晶/微晶过渡区内，靠近非晶一侧，存在着一个光敏性较大的区域（图中画圆圈的区域），这个区域内材料的光敏性较高。而这个区域内的材料到底具有什么样的特性，还需要我们对它们的结构特性进行系统的研究和分析。

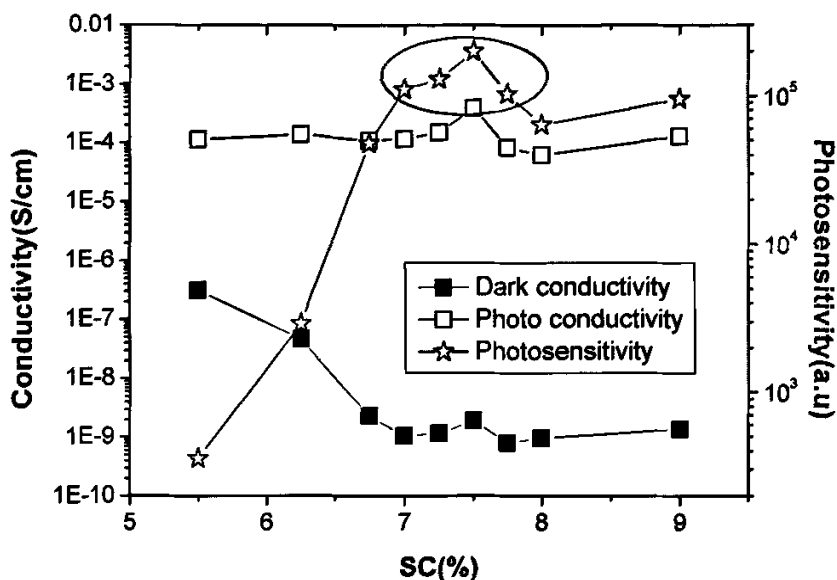


图3.1 材料的光暗电导和光敏性随硅烷浓度的变化曲线

3.2.2 硅烷浓度对薄膜结构特性的影响

3.2.2.1 材料的拉曼测试分析

拉曼散射光谱是研究材料结构特性的一个有效手段。为了解硅烷浓度对材料，特别是系列中非晶/微晶过渡区内材料结构特性的影响，我们使用拉曼散射光谱对材料进行了具体的测试分析（如图 3.2 所示）。从图上可以看到，随着硅烷浓度的增大，这个系列材料的拉曼散射光谱都呈现一种有规律的变化：随硅烷浓度的增大，材料 520cm^{-1} 附近的晶体峰逐渐减小，同时 480cm^{-1} 处非晶硅的特征峰逐渐增大，可见材料的晶化率逐渐降低；当硅烷浓度大于 6.25% 的时候，材料的晶体峰完全消失，只剩 480cm^{-1} 处的非晶硅特征峰，这说明该材料已经是完全的非晶了。

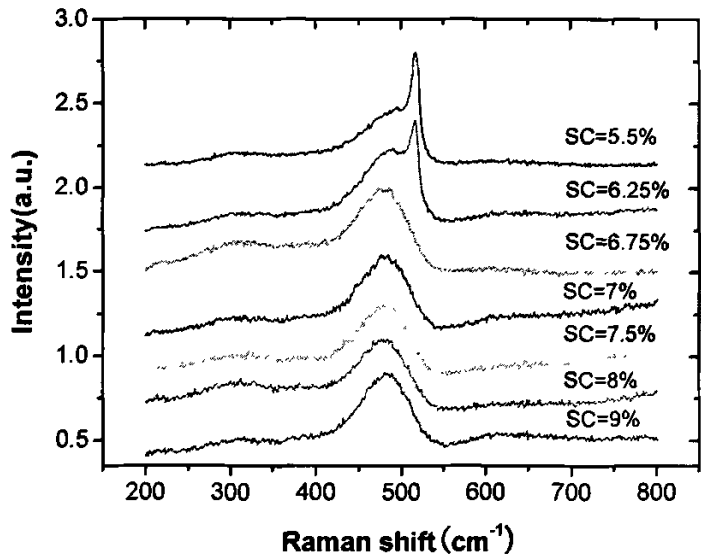


图3.2 不同硅烷浓度材料的拉曼散射谱

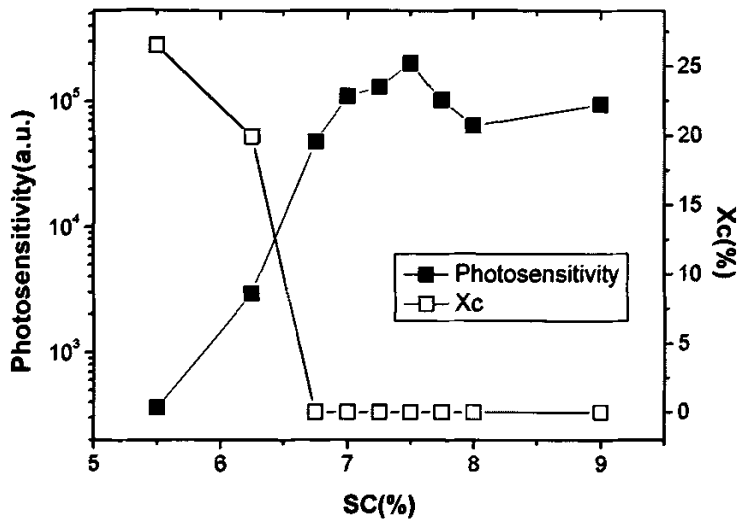


图3.3 材料的晶化率随硅烷浓度的变化曲线

通过高斯三峰拟合, 可得材料的晶化率随硅烷浓度的变化曲线, 如图 3.3。我们可以发现: 在非晶-微晶过渡区内, 随着硅烷浓度的增大, 材料的晶化率逐渐降低, 这是由于随着硅烷浓度的增大, 反应气体中的氢原子密度降低, 这样在衬底表面, 能够刻蚀掉硅薄膜表面键合比较弱 Si-Si 键的氢原子数量减少, 从而使材料的有序度降低, 材料的结构从微晶向非晶过渡。同时我们发现在光敏性较大的那个区域内 (图 3.1 中画圆圈的部分), 拉曼光谱的结果显示材料是非晶。

3.2.2.2 材料的 XRD 测试分析

为了进一步认识材料的结构, 我们对材料进行了 X 射线衍射测试, 结果如图 3.4 所示。

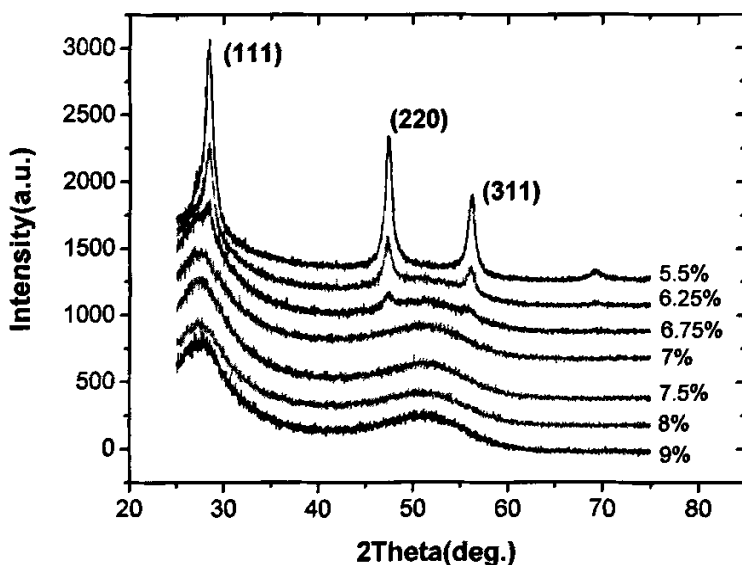


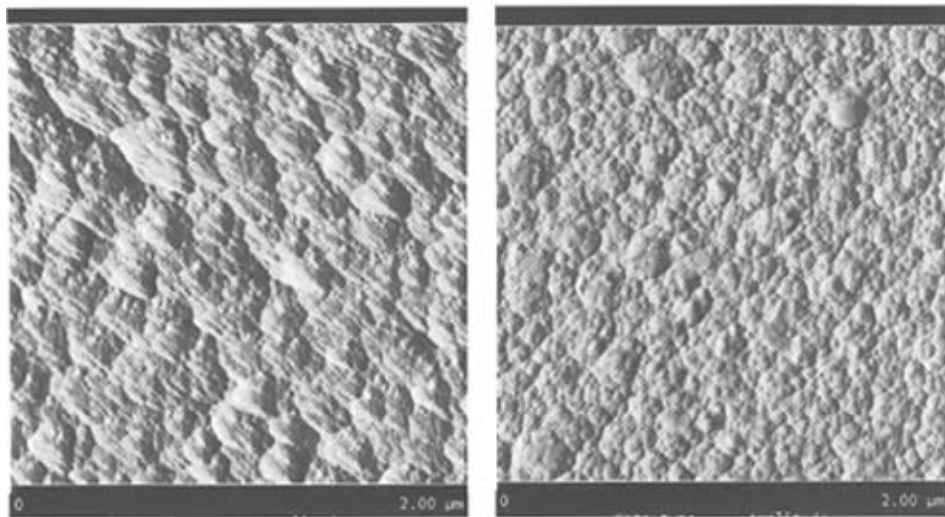
图3.4 不同硅烷浓度下材料的 XRD 谱

从图上可以看出, 随着浓度的增大, 材料的 (111)、(220) 和 (311) 晶向的衍射峰都逐渐减小, 在 SC 大于 6.75% 之后, 这 3 个衍射峰才完全消失。这也从另一方面说明了材料的晶化率是随着硅烷浓度的增大而逐渐减小的, 这个结果与拉曼光谱的测试结果类似。但是与拉曼谱测试结果不同的是: 在 SC=6.75%

处的材料用拉曼测试已经测不出材料的晶体峰，而使用 XRD 测试还能看出材料在 (111)、(220)、(311) 晶向处都有微小的衍射峰，根据公式 (2.5)，通过 XRD 谱可算出晶粒尺寸约 2nm。可见该材料并不是完全的非晶材料，材料内部还存在着少量的纳米尺度的微晶颗粒，而对于这种晶化特别小的材料，XRD 测试比拉曼测试对材料的晶化情况更加敏感，更能揭示出此时材料的晶化情况。不过，尽管 XRD 测试对材料的晶化更敏感，但是 XRD 的结果仍表明，对于光敏性较大的那个区域，其中的材料大部分是非晶。

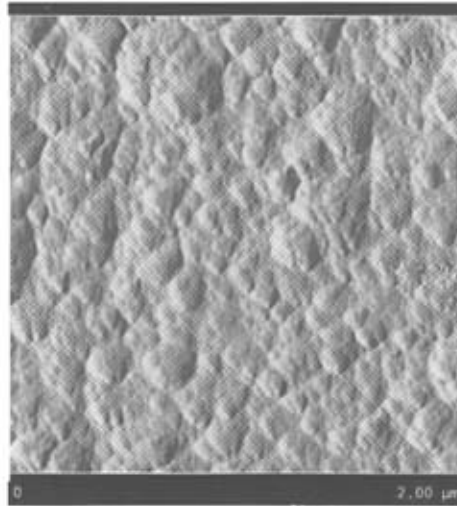
3.2.2.3 材料的 AFM 测试结果

通过前几节的结构特性测试结果分析我们可以看出：对于光敏性大的那一区域，其中的材料处在从非晶向微晶的转变过程中。拉曼谱显示这些材料的晶化率都为零，而 XRD 测试虽然比拉曼测试敏感，但是也不能揭示出这些材料的特征。为此，我们通过对原子力显微镜 (AFM) 直接显示所制备薄膜的表面形貌，来进一步认识薄膜结构的变化。我们使用 AFM 对硅烷浓度分别为 5.5%、7.5%、9% 的材料表面形貌进行了测试，如图 3.5 所示。硅烷浓度为 9% 的材料表面是一些大小不一的圆形小颗粒，由前述的 XRD 和拉曼结果可知：该样品对应的是非晶硅，其表面粗糙度为 5.493nm。硅烷浓度为 7.5% 的材料表面开始有一些小圆点出现，其表面粗糙度为 5.49nm。由图 3.2 和图 3.4 知：硅烷浓度 5.5% 样品为微晶材料；图 3.5 显示，该材料表面是一些形状不规则的团簇，这些团簇



(a) SC=5.5% Rms=11.356nm

(b) SC=7.5% Rms=5.49nm



(c) SC=9% Rms=5.493nm

图3.5 硅烷浓度分别为 5.5%、7.5%、9%的材料表面的 AFM 形貌图

是一些小的晶粒聚合而成的，其表面粗糙度为 11.356nm。硅烷浓度为 7.5%的材料结构处于非晶到微晶的过渡阶段，其表面粗糙度与非晶硅材料非常接近，说明其表面大部分仍是非晶硅；而其表面形貌与非晶硅又有所不同，有一些小圆点出现，可见它并不同于普通的非晶硅材料，它正处于非晶到微晶的过渡阶段。

第三节 稳定非晶硅太阳能电池的制备

3.3.1 硅烷浓度对稳定非晶硅太阳能电池的影响

在上一节中，我们系统研究了硅烷浓度对硅基薄膜材料性能的影响，由于该系列材料沉积条件中的气压和功率都较大，制备出的电池性能不好，因此我们降低了反应气压和辉光功率，制备出的材料也得到了类似的规律。在此基础上，为了研究硅烷浓度对稳定非晶硅太阳能电池性能的影响，我们固定 P 层和 N 层的条件不变（P 层使用 a-SiC:H，N 层使用 a-Si:H），通过调节电池中 I 层的硅烷浓度，获得了系列硅烷浓度的电池，电池 I 层的沉积条件见表 3.1 系列 A，电池性能参数随 I 层硅烷浓度的变化曲线如图 3.6 所示。

表 3.1 系列 A 和系列 B 中沉积条件的区别

	反应气压 (Torr)	辉光功率 (W)	P 层厚度 (Å)
系列 A	0.7	15	270
系列 B	0.5	10	160

从图上可以看到, 在硅烷浓度大于 3.5% 时, 电池的 V_{oc} 变化都不大, 基本上都在 0.9V 左右, 这是典型的非晶硅电池的开路电压范围, 说明在这个范围内的电池 I 层都是非晶硅材料, 而稳定非晶硅应该就处于这个区域内; 而当电池的硅烷浓度小于这个临界点时, 电池的 V_{oc} 开始下降, 从 0.9V 下降到 0.4 到 0.5V, 这是典型的微晶硅电池的开路电压范围。随着硅烷浓度的减小, 等离子体中的原子氢含量增大, 能刻蚀掉薄膜表面键合较弱的 Si-Si 键的氢数量就增大, 材料的有序性提高, 其结构逐渐从非晶转变为微晶, 这样的微晶硅还未经过优化, 并不是很好的微晶硅, 其暗电导较大, 漏电也大, 因此造成电池的开路电压降低。从这个结果看, 非晶/微晶过渡区应该处于 2% 到 4% 这个范围内, 而稳定非晶硅电池 I 层的硅烷浓度应当大于 4%。

电池的短路电流 (J_{sc}) 随着硅烷浓度的减小而减小。这一方面是由于本系列试验中, 沉积电池 I 层的时间相近, 随着硅烷浓度的减小, 电池 I 层的厚度不断减小, 这使得电池中的光程变短, 能吸收的太阳光减少, 所产生的光生载流子也减少, 电池的短路电流减小; 另一方面电池 I 层的结构也逐渐从非晶向微晶过渡, 而微晶硅的吸收系数小于非晶硅, 这使得相同厚度下电池对太阳光的吸收能力下降, 所以电池的短路电流减小。

为了进一步研究电池 I 层硅烷浓度的变化对电池性能的影响, 我们对这个系列的部分电池测试了其量子效率 (QE), 结果如图 3.7 所示。从图上可以看到, 5% 到 8% 范围内的电池, 其吸收太阳光波长范围是 400nm 到 750nm 左右, 这是典型非晶硅电池 QE 响应的波长范围。说明这几个电池 I 层的带隙较大, 都是非晶硅材料。而硅烷浓度为 3% 电池的 QE 响应波长范围比其他电池宽, 已经到 1000nm 左右, 说明这个电池的 I 层材料已经是微晶硅了, 这个结果从另一方面解释了图 3.6 中电池开路电压的变化。同时可以看到, 对于 5%、7.5% 和 8% 这三个电池, 随着硅烷浓度的减小, 虽然 QE 的响应范围不变, 但是 400nm 到 750nm 范围内的 QE 响应面积积分总体逐渐减小, 这应当是由于电池的厚度逐渐减小, 对太阳光吸收减少的缘故。可见电池的 QE 测试结果与之前的分析一致。

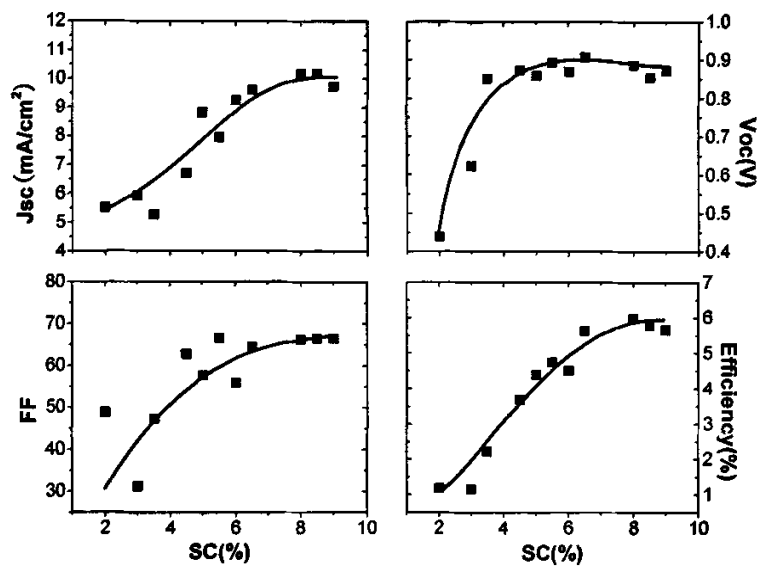


图3.6 电池的性能参数随硅烷浓度的变化（系列 A）

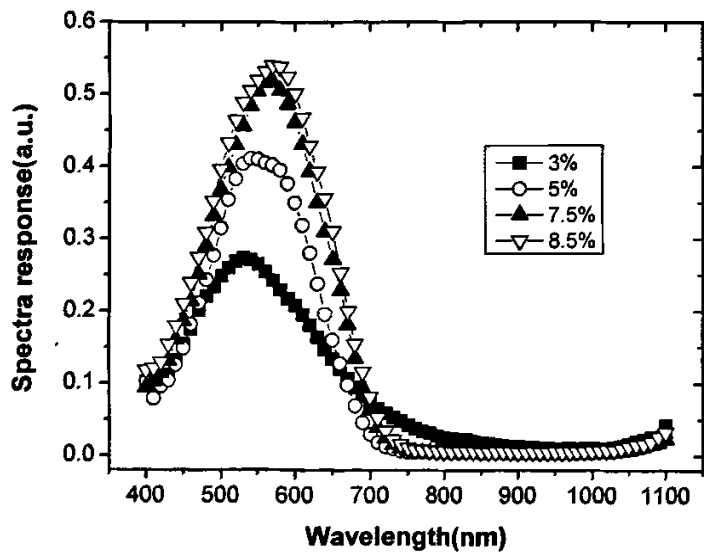


图3.7 系列 A 中部分电池的 QE 测试结果

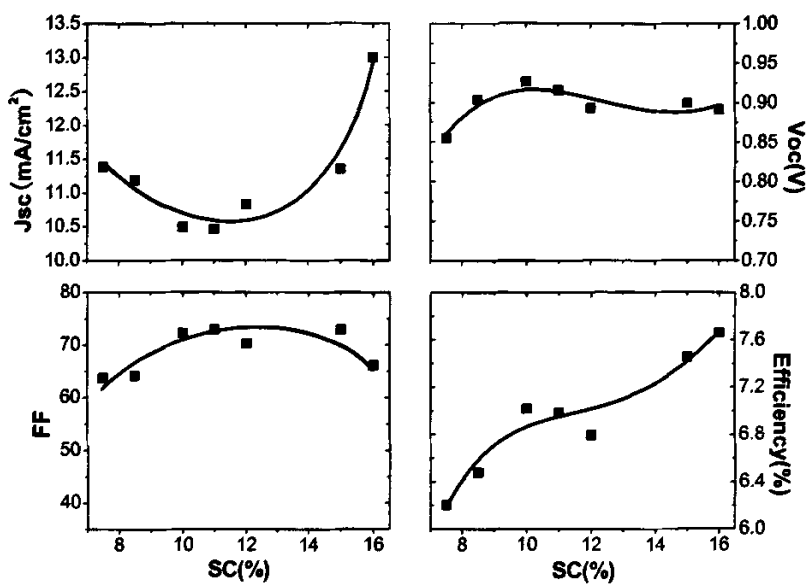


图3.8 电池的性能参数随硅烷浓度的变化曲线（系列B）

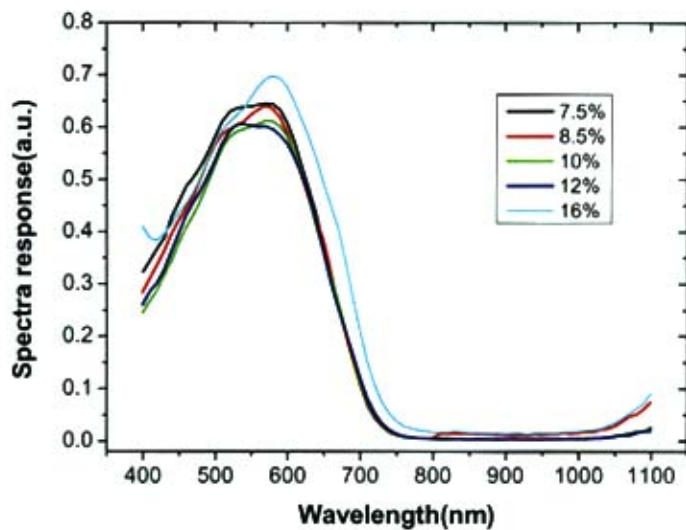


图3.9 系列B中部分电池的QE测试结果

系列 A 中电池的硅烷浓度都较小, 而为了研究硅烷浓度较大时, 其变化对电池性能的影响, 我们又制备了另一个系列的电池, 其沉积条件见表 3.1 系列 B。电池的性能参数随硅烷浓度的变化曲线如图 3.8 所示。从图上可以看到, 在 7.5% 到 16% 这个范围内, 随着硅烷浓度的增大, 电池的开路电压和填充因子先增大再减小。同时从图上可以看到, 电池的短路电流变化是先减小再增大的。由电池 QE 测试结果 (图 3.9) 可知: 随着 I 层硅烷浓度的增大, 除 16% 硅烷浓度的电池外, 在 400-600nm 较短波长范围内, 电池光吸收逐渐减小; 在 600-750nm 较长波长范围内, 光吸收基本相同。因而出现在图 3.8 中电池短路电流密度逐渐减小的变化趋势。另一方面, 这个系列的电池厚度也不尽相同, 是逐渐增加的, 在硅烷浓度增大到一定范围, 电池厚度影响大于材料结构变化的影响, 使硅烷浓度较大的几个电池, 短路电流密度随厚度增加而逐渐增大。

3.3.2 有源层厚度对稳定非晶硅电池的影响

对于 pin 型硅基薄膜太阳能电池来说, 太阳光的吸收主要发生在 I 层, 如果 I 层的厚度太小, 电池则无法充分吸收太阳光; 而同时 I 层处于电池 PN 结的内电场中, I 层厚度过大的话, 电池的内建电场又会减小, 无法有效收集光生载流子, 对电池的性能有很大的影响。因此我们在前面系列 A 研究的基础上, 我们固定硅烷浓度为 8%, 通过调节 I 层沉积时间来研究 I 层厚度对电池性能的影响, 电池的 I-V 测试结果如图 3.10 所示。

由图 3.10 可以看出, 随着电池 I 层厚度的增大, 电池的短路电流密度逐渐上升, 在 I 层厚度为 550nm 时达到最大, 约为 $9.9\text{mA}/\text{cm}^2$; 当 I 层厚度继续增大时, 电池的 J_{sc} 开始缓慢的下降。这是由于: 开始时 ($<400\text{nm}$), 电池 I 层厚度太小, 对太阳光的吸收不够充分, 有部分太阳光未被电池吸收; I 层厚度逐步增加, 电池对太阳光的吸收也越来越充分; 在电池的厚度大于 550nm 时, 这时由于 I 层厚度太大, 使得分布在电池 I 层上的内建电场强度减弱, I 层中光生载流子的复合增多, 这个影响抵消了电池吸收了更多光子的作用, 使得电池的短路电流密度降低。

与短路电流密度的变化不同, 电池的开路电压和填充因子随硅烷浓度的变化很小, 基本保持不变。这是因为: 在电池 I 层沉积条件固定、其结构特征不变的情况下, 电池的 V_{oc} 大小主要由电池 P 层和 N 层的费米能级差, 即电池的内

建电势决定的，因而在本实验厚度变化范围内， V_{oc} 与 I 层厚度变化关系不大。而随着电池厚度的增大，电池串联体电阻应增加；但本实验中电池 I 层的厚度变化范围还不大，因此电池填充因子变化不大。

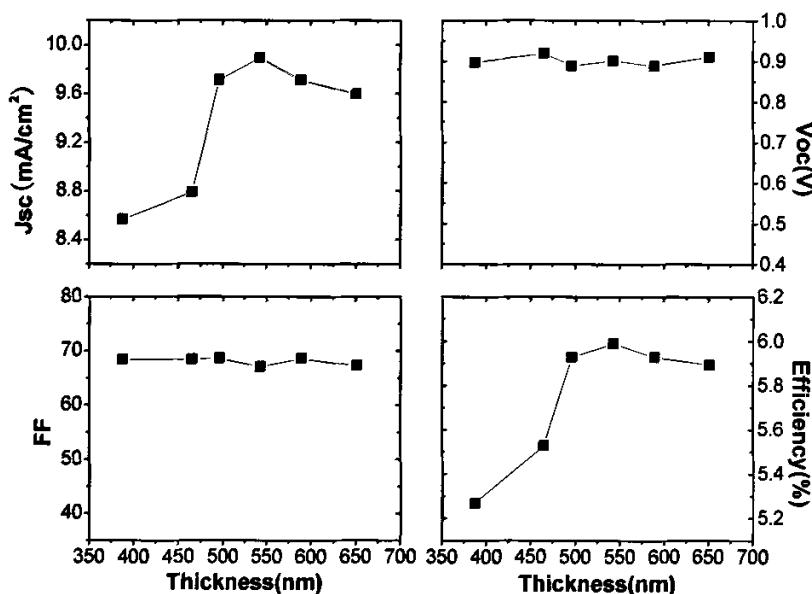


图3.10 I层厚度对电池性能的影响

电池的效率是 J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 的乘积。由于 V_{oc} 和 FF 变化很小，因此电池效率的变化与 J_{sc} 相同，电池效率最高的点也位于 550nm 左右。

3.3.3 辉光功率对稳定非晶硅电池的影响

电池 I 层的辉光功率是 PECVD 技术的另一个重要沉积参数。增加辉光功率可以提高反应前驱物的浓度，提高薄膜沉积速率^[25]，但辉光功率的提高也会造成许多不利的影响：辉光功率提高，等离子体中电子和带电离子的动能将增加，对薄膜表面的轰击作用也将加强，将使材料的缺陷态密度增加^[49]；功率过高时，活性基团在薄膜表面的迁移能力相对降低，薄膜表面的氢不能很好的释放^[35]，导致薄膜质量降低。

我们选择系列 B 中效率较高的硅烷浓度为 10% 的电池，通过改变 I 层的辉

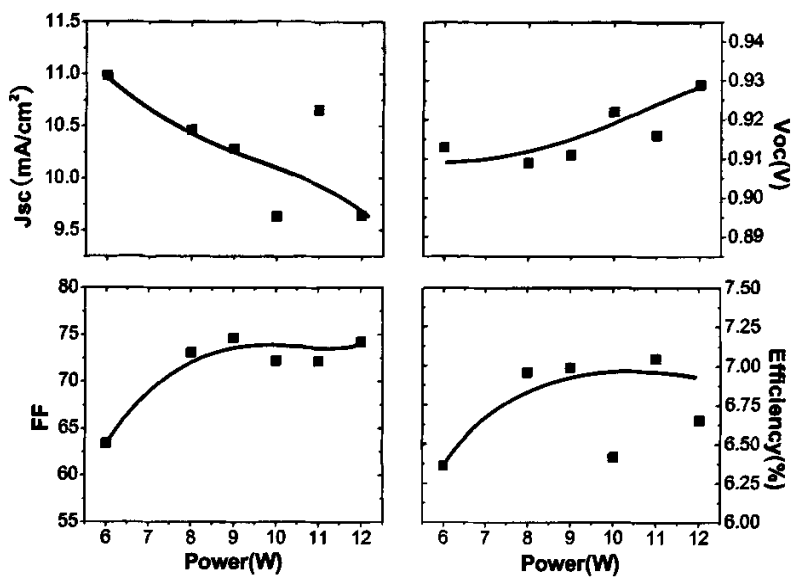


图3.11 电池的性能参数随辉光功率的变化曲线

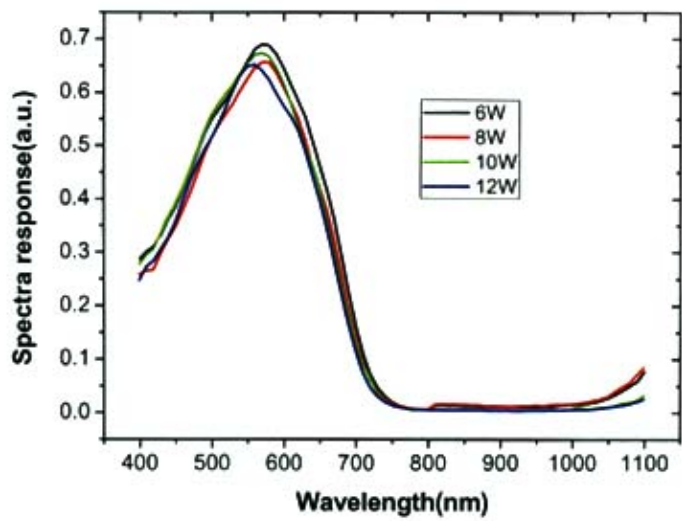


图3.12 不同辉光功率电池的 QE 测试结果

光功率,得到了图 3.11 所示的电池性能参数的变化曲线,其中电池 I 层厚度基本不变。从图上看到,随着辉光功率的增大,电池的短路电流密度逐渐下降,从 $11\text{mA}/\text{cm}^2$ 下降到 $9.5\text{mA}/\text{cm}^2$;而电池的开路电压缓慢上升,不过变化的很小,范围在 0.91V 到 0.93V 左右,填充因子的变化规律与开路电压相同。

图 3.12 为不同辉光功率电池的 QE 测试结果。从结果来看,这个系列电池的光谱响应范围基本相同,都在 400nm 到 750nm 左右,这说明这个系列的电池都还是非晶硅;同时,电池的 QE 大小随辉光功率的增大而减小。可见电池的短路电流密度下降的原因可能是:辉光功率上升,材料的缺陷态密度增大,光生载流子复合增大,电池对太阳光的吸收效率降低,所以在电池 I 层厚度变化不大的情况下,电池的短路电流密度逐步下降。

3.3.4 稳定非晶硅太阳电池稳定性研究

与常规的非晶硅电池相比,稳定非晶硅电池的优势是其具有较好的稳定性。在前面的实验中,通过改变硅烷浓度,我们获得了不同硅烷浓度的电池。而为了研究硅烷浓度对电池稳定性的影响,我们对其中的部分电池进行了光照老化实验。图 3.13 为不同硅烷浓度的电池的归一化效率(归一化效率=光照后效率/初始效率)随光照时间的变化曲线。

从图上可以看到,硅烷浓度在 7.5% 到 20% 的电池,其效率在光照 50 小时内衰退得比较厉害,而在光照 100 小时左右电池的效率就基本稳定了。另外可以看到,不同硅烷浓度的电池,其衰退量是不同的:硅烷浓度为 20% 的电池衰退的最大,光照后衰退了大约 25% ;硅烷浓度为 15% 的电池的衰退率约为 18% ;硅烷浓度为 10% 和 7.5% 的电池衰退率比较接近,都在 10% 到 15% 之间;硅烷浓度为 7.5% 的电池衰退率较小一些;而硅烷浓度为 5% 的电池,经过光照之后,电池的效率不但没有下降,还略有所上升。可见,随着硅烷浓度的降低,电池的稳定性得到提高;硅烷浓度在 10% 以下时,电池的稳定性较常规的非晶硅得到了很好的改善。

不同硅烷浓度电池的归一化开路电压、短路电流密度和填充因子随光照时间的变化如图 3.14、图 3.15、图 3.16 所示。从图 3.14 可以看到,电池开路电压的衰退随硅烷浓度的减小呈现一个有规律的变化:硅烷浓度较大的电池,其开路电压衰退的就大;而硅烷浓度较小的电池,其开路电压衰退的就小,如硅烷

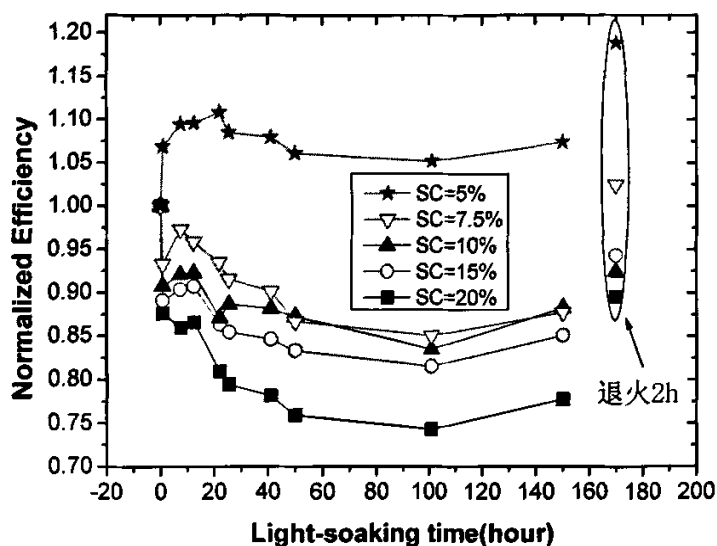


图3.13 归一化的电池效率随光照时间的变化曲线

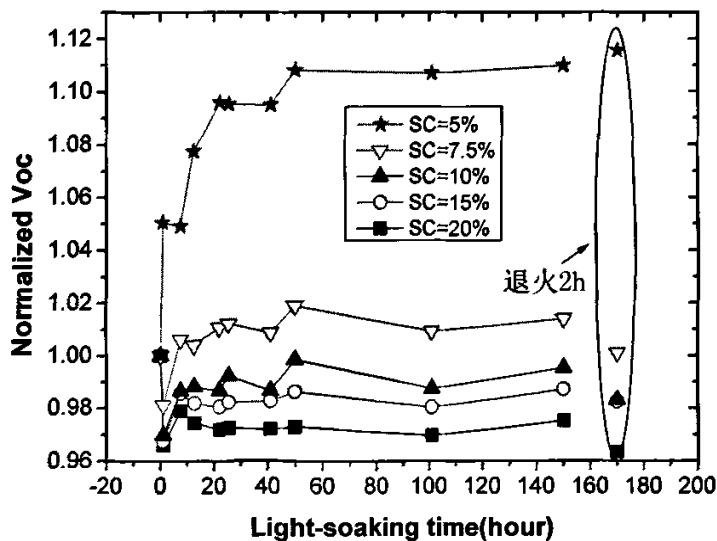


图3.14 归一化的电池开路电压随光照时间的变化曲线

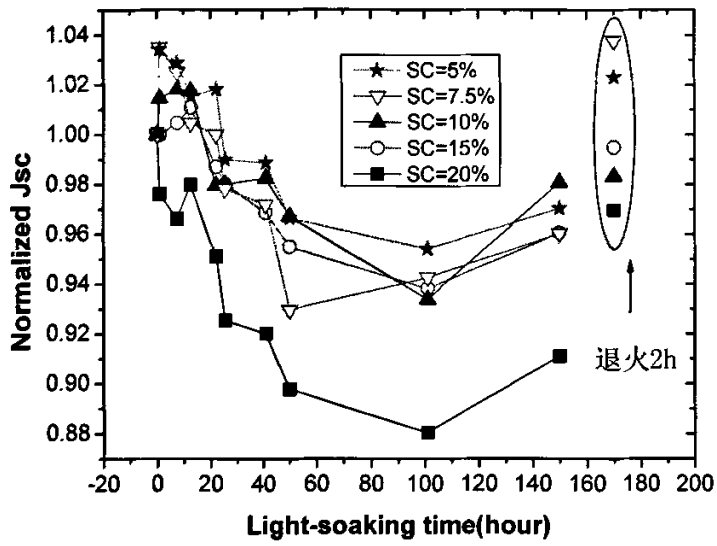


图3.15 归一化的电池短路电流随光照时间的变化曲线

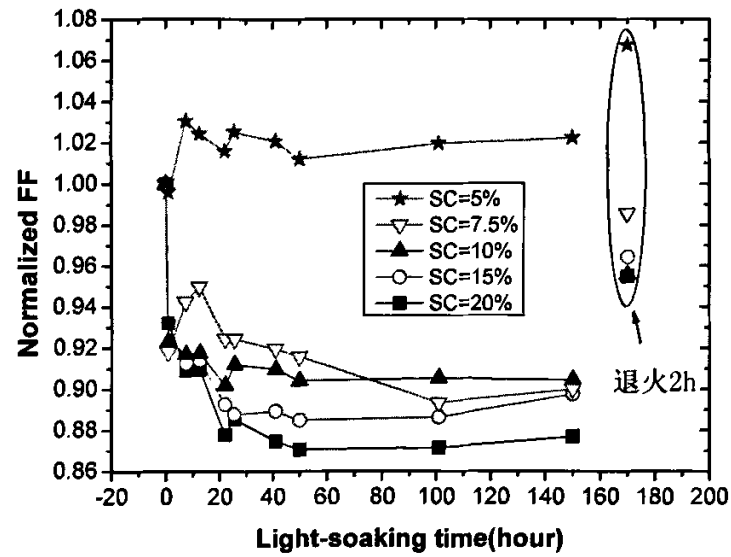


图3.16 归一化的电池填充因子随光照时间的变化曲线

浓度为 20% 的电池其开路电压衰退的就比 15% 和 10% 的大；硅烷浓度为 7.5% 和 5% 的电池，其开路电压不但没衰退，还随光照而增大。图 3.15 则说明硅烷浓度从 5% 到 15% 的电池其短路电流的变化规律基本相同，都是先增大再减小；而硅烷浓度为 20% 的电池则是不断减小。而电池填充因子的衰退变化趋势（图 3.16）与电池的效率基本相同。

为了进一步了解造成电池衰退的原因，在光照 150 小时之后我们对电池进行了真空退火（退火温度 100℃，退火时间 2h），退火后电池各个参数的测试结果在图 3.13、图 3.14、图 3.15 和图 3.16 中用圆圈标出。从图中可以看到，对于硅烷浓度大于 7.5% 的电池，经过退火之后，电池的开路电压变化很小，而电池的短路电流密度和填充因子都有所恢复，这使得电池的效率在退火之后也有所恢复。可见造成这几个电池衰退的主要因素应该是电池 I 层材料的 S-W 效应；而硅烷浓度较小的电池，其 I 层有序度高，因此稳定性相对较好。而对于硅烷浓度为 5% 的电池，电池的性能在退火之后还有所提高，这说明该电池可能存在应力，之前的光照以及真空退火，通过结构弛豫，使部分应力得到释放，因而电池性能得到了一定的改善。

总之，随着硅烷浓度的减小，电池 I 层材料的结构逐渐趋向有序化，光照产生的缺陷逐渐减少，因此电池各个参数的衰退就逐渐减小；而当硅烷浓度减小到一定程度时，通过应力释放，电池性能随光照时间的增长而得到一定的改善；硅烷浓度 5% 至 10% 的电池，其光致衰退率低于 15%。

第四节 稳定非晶硅太阳电池的优化及其在叠层电池中的应用

3.4.1 非晶 P 窗口层对稳定非晶硅电池的影响

非晶 P 窗口层是稳定非晶硅电池中一个重要部分，P 层材料的特性对电池的性能有很大的影响^[50-53]。因此我们首先对稳定非晶硅太阳电池的 P 层进行优化。图 3.17 为不同硅烷浓度下 P 层材料的电导率。从图上可以看到，当硅烷浓度增大时，P 层材料的电导率先增大，在硅烷浓度为 2% 时达到最高，约为 $3.9 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。硅烷浓度继续增大时，材料的电导率则开始下降。当 P 层硅烷浓度从 4% 开始减小时，等离子体内的氢含量增大，有助于形成稳定、有序的材料，并且材料的电导率逐渐上升，这个规律与 I 层的相同。P 层硅烷浓度为 1% 的材料

电导率下降，可能是由于材料厚度太薄造成的。

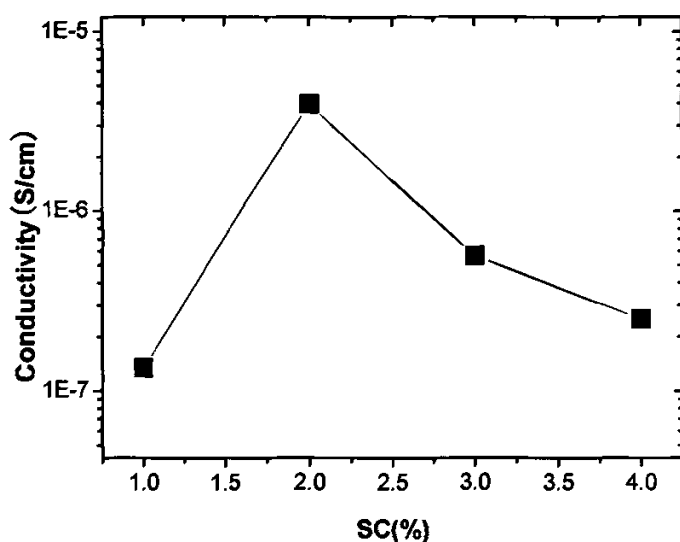


图3.17 P 材料电导率随硅烷浓度的变化

P 层厚度对电池的性能有很大影响。实验中我们选择电导率最高的、硅烷浓度为 2% 的 P 层，并固定 I 层和 N 层的沉积条件，通过调节 P 层的沉积时间来改变 P 层的厚度。图 3.18 为 P 层沉积时间对电池性能的影响。从图上可以看到，随着 P 层厚度的增大，电池的电流密度逐渐下降，这主要是因为 P 层厚度增大，P 层吸收了更多的太阳光，电池有源层吸收的光子数减少，产生的光生载流子数也相应减少；随着电池 P 层厚度的增大，电池的内建电场逐渐增大，所产生的电子空穴对能更好的被分离，因此电池的开路电压增加。同时电池的短路电流密度减小的较多，其影响比开路电压和填充因子大，因此电池的效率是缓慢下降的。

图 3.19 是电池的 QE 测试结果。从图上可以看到，P 层厚度的变化对电池长波长范围内的光谱响应没有影响；但是 P 层厚度的增大使得电池 400nm 到 500nm 波长范围内的响应逐渐减小，这是由于随着 P 层厚度的增大，电池的 P 层中吸收的短波范围内的太阳光逐渐增多，电池有源层吸收的太阳光减少，因此电池的短路电流密度逐渐减小。

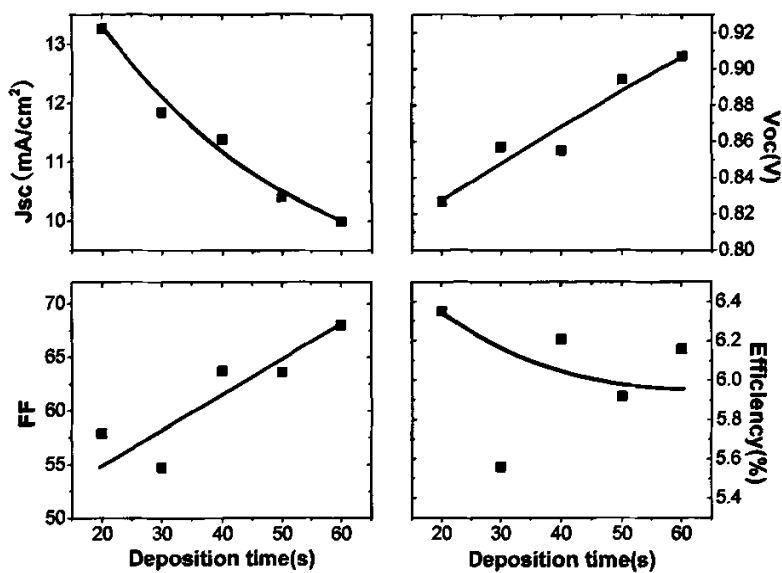


图3.18 P 层沉积时间对电池性能的影响

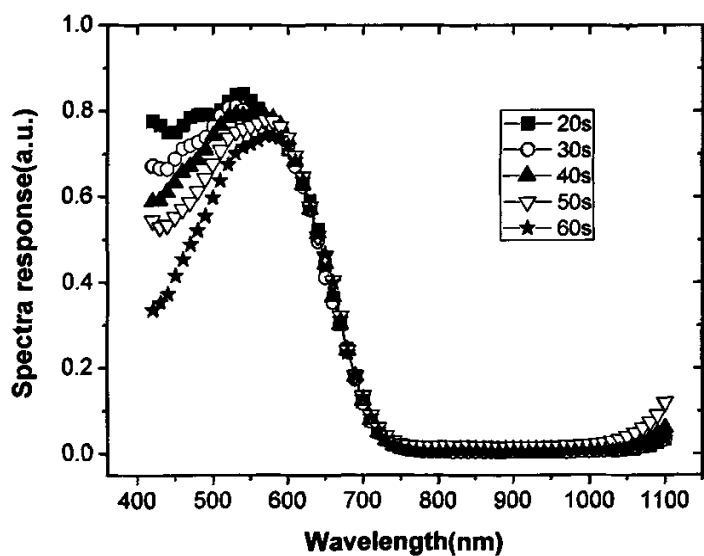


图3.19 电池的 QE 测试结果

3.4.2 缓冲层厚度对稳定非晶硅电池的影响

作为非晶硅太阳电池的窗口层，需要较宽的带隙和尽可能薄的厚度，以增加光的透过率，减少入射光及光生载流子在 P 层的损失。采用 P 型 a-SiC:H 材料作为窗口层，能满足带隙和厚度的要求。但是 P 型 a-SiC:H 材料与 I 层的 a-Si:H 材料具有一定的带隙差，宽带隙的 P 型 a-SiC:H 窗口层的引入，使得电池的 p/i 界面形成一个带隙突变的异质结（电池的能带结构示意图如图 3.20(a)所示），由此造成的 p/i 界面晶格失配，增大了界面处的缺陷态密度，使载流子复合几率增大，非平衡载流子寿命降低，电池的性能变差^[54,55]。

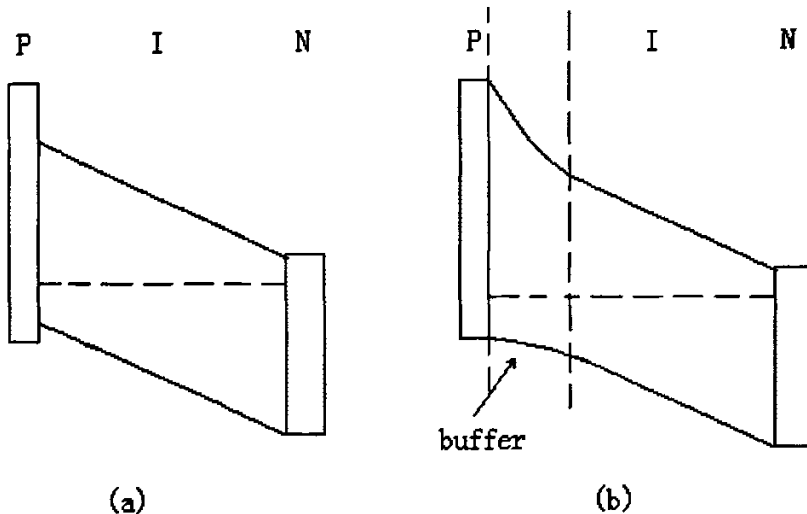


图3.20 a-Si:H 电池能带结构图: (a)无缓冲层; (b)有缓冲层

为了解决界面对电池性能的不利影响，实验中我们在 P 层和 I 层之间加入了一个起过渡作用的缓冲层（buffer layer），电池的基本结构为：glass/SnO₂/P-a-SiC:H/buffer/I-a-Si:H/N-a-Si:H/Al。缓冲层的制备方式如下：沉积完 p 层之后，不断辉，将甲烷（CH₄）和三甲基硼（TMB）气体关闭，这样由于反应的消耗和被尾气系统抽走，反应气体中的甲烷和三甲基硼气体将逐渐减少，薄膜中的碳和硼含量也会逐渐减少，从而形成缓冲层。由于在制备缓冲层过程

中，反应气体中 CH_4 和 TMB 的含量是逐渐减少的，因此缓冲层的带隙和掺杂量也是逐渐减小的，p/i 界面不再是一个突变结，而是一个缓变结，其能带变化如图 3.20(b)所示。

采用这种结构的缓冲层，我们可以通过改变缓冲层的厚度来达到改变缓冲层带隙过渡特性的目的。通过调节缓冲层的沉积时间，可以控制缓冲层的厚度，改善 P/I 界面的带隙和晶格的失配，从而获得性能较好的稳定非晶硅太阳能电池。图 3.21 为电池缓冲层沉积时间对电池性能的影响。从图上可以看出：随着缓冲层沉积时间的增加，即缓冲层的厚度逐渐增大，电池的短路电流密度整体上呈一个下降的趋势，从 $11\text{mA}/\text{cm}^2$ 下降到 $9\text{mA}/\text{cm}^2$ ；开路电压和填充因子的变化规律相同，都是先逐渐上升，在 90s 左右达到一个最大值，然后突然下降；电池的效率则是下降-上升-再下降的变化。电池各个参数变化的原因是：随着缓冲层厚度的增大，缓冲层对光子的吸收增强，使得电池中有效的光生载流子数减少，电池的短路电流密度随缓冲层厚度的增大而减小；缓冲层的加入能够调节 p/i 界面间的晶格失配，界面处缺陷态减少，降低载流子在界面处的复合几率，因此随着沉积时间的增加，电池的界面状况逐渐得到改善，电池的开路电压和填充

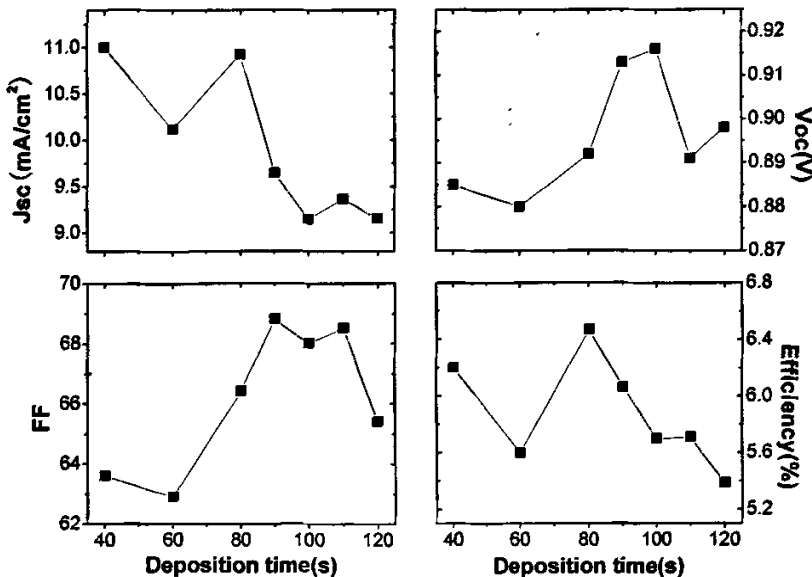


图3.21 Buffer 层沉积时间对电池性能的影响

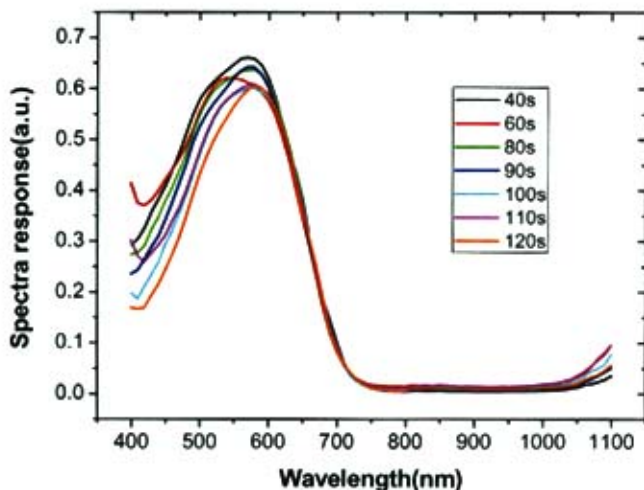


图3.22 电池的 QE 测试结果

因子都相应增大；但是，随着缓冲层厚度的增加，反应气体中的硼含量逐渐减小，缓冲层费米能级逐渐升高；另一方面，反应气体中尚存在一些碳污染。结果使电池的串联电阻增大，在超过 90s 后，电池填充因子开始下降。

图 3.22 为电池的 QE 测试结果。从图上可以看到，缓冲层厚度只是对电池 400nm 到 600nm 区域内的光谱响应有影响，其他区域内没有影响。随着缓冲层沉积时间的增大，缓冲层的厚度逐渐增加，电池在短波区域内的光谱响应逐渐下降，这说明这个波长范围内的太阳光被电池有效利用得越来越少，因此造成电池的短路电流密度随缓冲层厚度增加而逐渐下降。

3.4.3 稳定非晶硅/微晶硅叠层电池的初步研究

制备叠层太阳电池是一种进一步提高电池转换效率和稳定性的有效途径。非晶/微晶叠层电池可以扩展太阳电池在长波波段的光谱响应，更有效地利用太阳辐射光谱，从而有利于提高电池的转换效率。而以稳定非晶硅取代常规的非晶硅顶电池，这样构成的稳定非晶硅/微晶硅叠层薄膜太阳电池既可以扩展太阳电池对太阳辐射光谱的利用率，从而获得较高的转换效率，还有很好的稳定性。

因此稳定非晶硅/微晶硅叠层太阳电池具有很好的应用前景。

将稳定非晶硅电池初步应用到叠层太阳电池中，通过调节微晶底电池的硅烷浓度，在没有 ZnO 背反射电极的情况下，获得了 8% 的转换效率，电池的 J-V 特性曲线如图 3.23 所示。从图中可以看到，微晶底电池尚未优化，这使得叠层电池的性能还不是很好。因此还需要进一步优化顶电池和底电池，以获得更高的叠层电池转换效率。

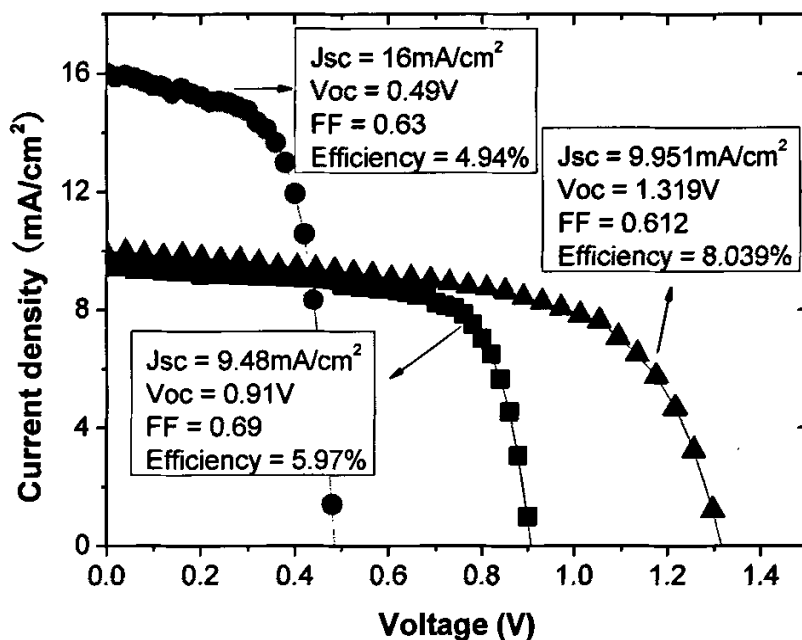


图3.23 电池的 J-V 特性曲线

第五节 结论

本章采用甚高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD) 技术，研究了硅烷浓度对稳定非晶硅材料和电池的性能影响，并对电池的性能进行了优化。结果发现：

1. 随着硅烷浓度的增大，材料的暗电导逐渐降低，光敏性逐渐上升；在非晶/

微晶过渡区内存在着一个光敏性较大的区域；材料的拉曼谱和 XRD 测试结果都说明这个区域内的材料晶化率很小，基本为零；与拉曼散射光谱相比，X 射线衍射光谱对材料微小的晶化更加敏感；原子力显微镜结果显示该区域内材料正处于非晶到微晶的过渡阶段。

2. 在系列 A 中，硅烷浓度从 3% 增大到 8% 的过程中，电池的短路电流密度逐渐增大，电池的开路电压从 0.5V 增大到 0.9V，然后基本不变；电池的填充因子变化规律与开路电压基本相同；在硅烷浓度大于 8%（系列 B）时，随着硅烷浓度的增大，电池的短路电流密度先下降再上升，开路电压和填充因子则先增大再减小。
3. 在实验条件范围内，当电池有源层厚度达到 550nm 时，电池的效率最高；随着有源层辉光功率的增大，电池的短路电流密度逐渐下降，开路电压和填充因子缓慢上升。
4. 电池光照老化实验结果表明：硅烷浓度减小有利于提高非晶硅电池稳定性；硅烷浓度 5% 至 10% 的电池，其光致衰退率低于 15%。
5. 在实验条件范围内，随着 P 层厚度的增大，电池的短路电流密度和效率下降，而电池的开路电压和填充因子上升；在 P/I 界面加入缓冲层，可以较好地解决界面晶格失配问题，随着缓冲层厚度的增大，电池的开路电压和填充因子都先上升后下降，在 90s 左右达到最大值，而短路电流密度逐渐下降。
6. 将稳定非晶硅电池初步应用到叠层太阳电池中，获得了效率为 8% 的稳定非晶硅/微晶硅叠层电池。

第四章 柔性转移衬底太阳能电池制备工艺贯通的初步研究

第一节 引言

由于柔性衬底太阳能电池是一种新型的电池结构,目前只有荷兰 Akzo Nobel 公司有这方面的报道,可借鉴的资料并不多,因此我们以第二章中荷兰 Akzo Nobel 公司制备柔性转移衬底太阳能电池的工艺流程为蓝本,结合实验室的具体情况,将整个制备过程分为 5 个部分,包括铝箔衬底表面预处理(电化学抛光)、 SnO_2 前电极的制备、硅薄膜电池沉积、电池的封装和湿法腐蚀工艺等。其中,硅薄膜电池沉积部分在前一章中进行了介绍。本章将在此基础上,对柔性衬底太阳能电池制备工艺进行较为细致的研究,主要研究内容包括:1、选择一种厚度合适的铝箔做衬底,选择电化学抛光的方法对铝箔进行抛光,并对电化学抛光工艺进行了初步的研究;2、比较了几种前电极的耐腐蚀能力,确定选择 SnO_2 为 TCO 前电极,并对 TCO 前电极的致密性进行了讨论;3、根据实验的具体条件,讨论了不同衬底封装对电池的影响;4、搭建湿法腐蚀装置,研究了腐蚀液浓度、配比和腐蚀液温度对腐蚀速率的影响,并对酸、碱两种腐蚀液的优缺点进行了比较,提出了改进方案。

总之,本章以制备出柔性转移衬底太阳能电池为目标,通过对制备流程中的几个关键工艺步骤的研究,对柔性转移衬底太阳能电池的制备工艺贯通进行了初步的探索。

第二节 铝箔的表面处理及抛光工艺初步研究

4.2.1 铝箔衬底的选择

制备柔性转移衬底太阳能电池的第一步是以铝箔为衬底,在其上沉积 TCO 前电极和 pin 电池。作为衬底的铝箔有不同的厚度,若使用的铝箔衬底太薄,则在清洗、裁剪、移动等过程中,衬底上很容易产生褶皱,影响衬底表面的平整,对电池的沉积非常不利;而由于转移衬底工艺中,电池沉积完成封装好之后,

需要用湿法腐蚀技术把先前的铝箔衬底腐蚀掉，若铝箔太厚，则湿法腐蚀的时间就会过长，这样腐蚀工艺就可能对电池产生不良影响。因此铝箔衬底厚度的选择对后续实验有很大的影响。对于 roll-to-roll 技术而言，由于其对衬底两端有一个拉伸的力，有助于衬底保持平整，因此这种技术对衬底的厚度要求不高。而本论文的实验中使用的是单片衬底的形式，因此需要衬底能保持一个相对较好的、平整的表面，这样制备出来的薄膜才能完整，才不会由于表面的问题对下一步的实验产生不利的影响。

不同厚度的衬底所具有的表面有很大的不同，图 4.1 为厚度分别为 0.02mm、0.05mm、0.1mm、0.18mm 的铝箔表面状况的照片。从照片上可以看到，厚度为

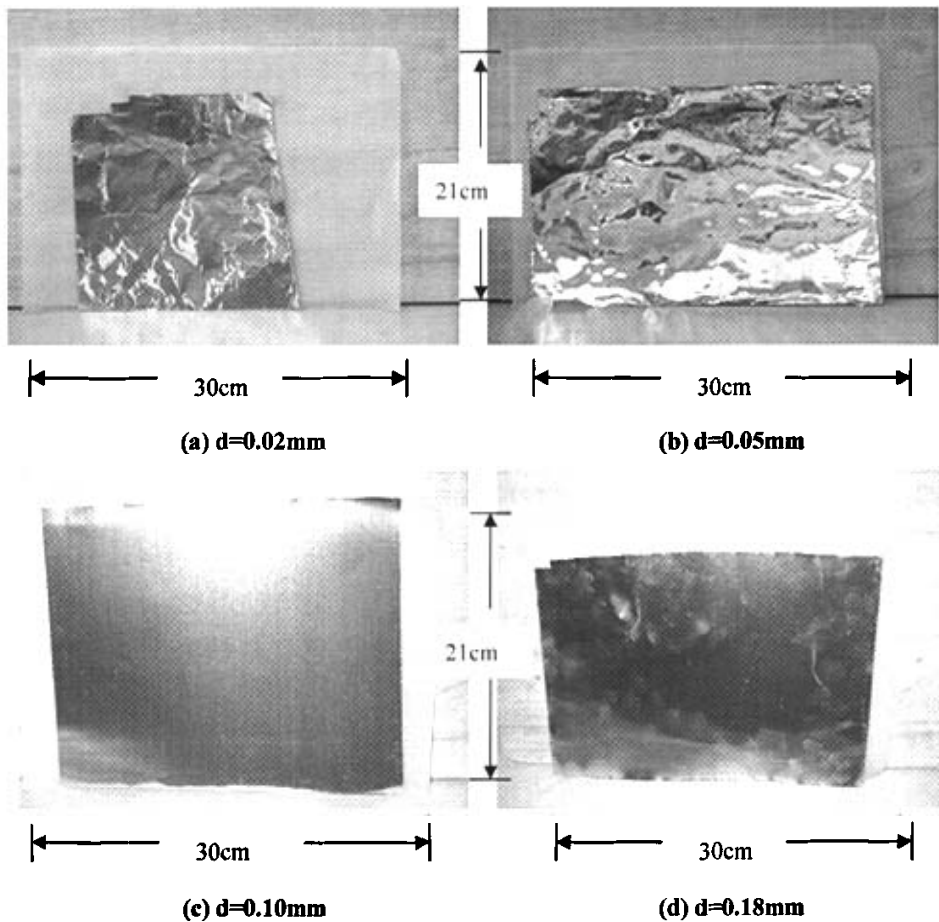


图4.1 不同厚度的铝箔的表面状况照片

0.02mm 和 0.05mm 的铝箔由于厚度太薄，表面极为不平整，有许多褶皱，这种表面会使得所制备的 SnO_2 薄膜不是完整的一块，各小块薄膜之间有较大的缝隙，这样的 SnO_2 薄膜不致密，一方面可能使得前后电极短路，另一方面在湿法腐蚀过程中无法对电池起一个保护作用；而 0.1mm 和 0.18mm 的铝箔，由于其厚度较大，表面易于保持平整，这样对电池的生长比较有利。但是 0.1mm 比 0.18mm 的铝箔薄的多，腐蚀掉铝箔所用的时间也少很多，因此本实验中选用厚度为 0.1mm 的铝箔衬底。

图 4.1 是从宏观上看的铝箔衬底的表面状况，而图 4.2 是用 AFM 从微观上观测的铝箔表面状况。比较这四幅图可以看到，宏观上不平整的、厚度较薄的两个铝箔微观表面却更平整一些，而宏观上比较平整、褶皱较少的、厚度大的

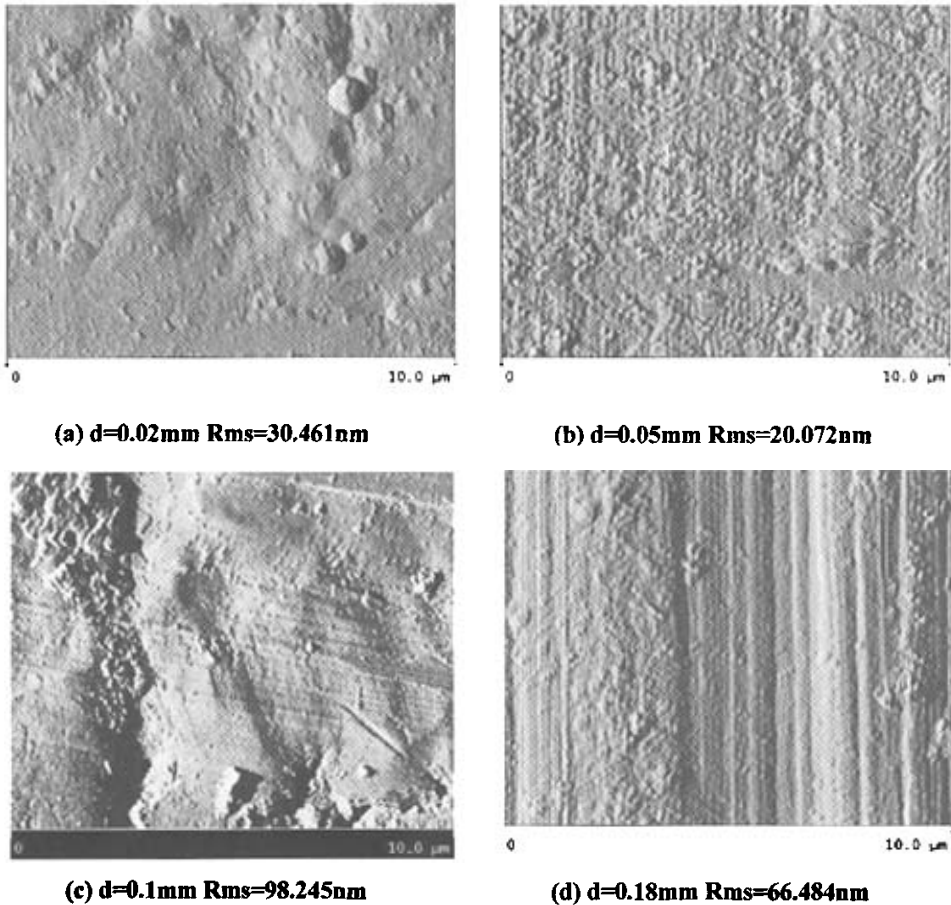


图4.2 不同厚度铝箔表面的 AFM 测试结果

两个铝箔微观上却更加凹凸不平，粗糙度大一些。这些可能是制造铝箔时的工艺条件造成的。

综合以上的比较，实验中采用厚度为 0.1mm 的铝箔，但由于其表面凹凸不平，需要对表面进行抛光处理。

4.2.2 铝箔衬底的电化学抛光

由于铝箔的原始表面是凹凸不平的，这种表面是不利于电池的生长的，因此需要对铝箔进行抛光处理。按抛光原理与所用设备、工艺流程的不同，铝的抛光可分为机械抛光、化学抛光和电化学抛光。机械抛光是采用机械方法将铝件表面打磨平整光滑的工艺；化学抛光是利用化学方法，将铝浸在抛光液中，在一定温度下进行化学反应，经过一定时间得到光亮而平整的表面；电化学抛光是利用电化学原理，以被抛光元件为阳极，以铝或其他金属为阴极，在外加电场作用下，使被抛光物表面达到平整、光亮。在电化学抛光过程中，阳极表面形成具有高电阻率的粘稠膜，而且在表面凸出处较薄，在凹陷处较厚，因而凸处电流密度高，溶解速度快，凹处电流密度较低，溶解速度较慢。由于凹凸部分溶解速度不同，故最终可得到平整而光亮的表面^[56]。

由于实验所用的铝箔衬底较薄，使用机械抛光的话，衬底不易固定；而与化学抛光相比，电化学抛光所得的表面更加平整光滑，许多研究人员也采用这种方式来对铝箔表面进行抛光处理^[57-59]，因此我们采用电化学抛光的方法对铝箔进行表面处理。

图 4.3 为我们为电化学抛光自行搭建的一套装置的示意图。以被抛光的铝箔为阳极，阴极也用铝箔，以减小对电解液的污染；在两个电极间接入一个直流稳压电源，然后将两个电极浸入电极液；同时在抛光过程中，对电解液进行磁力搅拌，以使得反应生成的气泡尽快脱离，使得反应进行的比较均衡。本实验中的电解液采用高氯酸的酒精溶液，其比例为 1:4 (H_3ClO_4 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)；抛光电压，即直流稳压电源的电压固定为 18.5V；固定这些条件，通过调节铝箔的抛光时间来对表面进行处理。

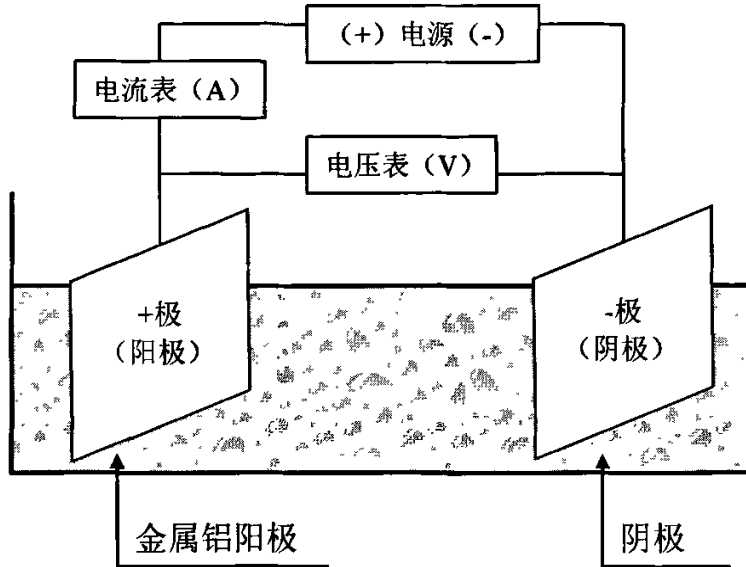


图4.3 电化学抛光装置示意图

4.2.3 电化学抛光工艺的初步研究

通过调节电化学抛光的反应时间，我们可以得到不同状态的表面形貌。图4.4为抛光时间对抛光后铝箔表面形态的影响（抛光时的初始温度为 2°C ）。从图上可以看到，未抛光时铝箔的表面粗糙度（Rms）为 98.245nm ，其中最大的高度差达到 550nm ，这种表面对其上生长的薄膜是非常不利的；抛光时间为1分钟时，表面粗糙度为 71.577nm ，铝箔表面凹凸不平的状况有所改善；抛光时间为3分钟时，表面粗糙度下降到 5.566nm ，从图上可以看到，除了表面上某些地方还有一点突起，这时衬底的表面已经相当平整，这种表面对薄膜的生长是比较有利的；而当抛光时间延长到5分钟时，衬底表面开始出现比较宽而且很深的沟道，表面粗糙度也上升到 473.14nm ，比未抛光时还大，这时衬底表面的状况最差。可见，随着抛光时间的增大，衬底表面粗糙度经历了一个先下降再上升的过程，表面状况先是逐渐改善，超过3分钟之后，又开始变差。因此在本实验条件下电化学抛光3分钟，效果是最好的。

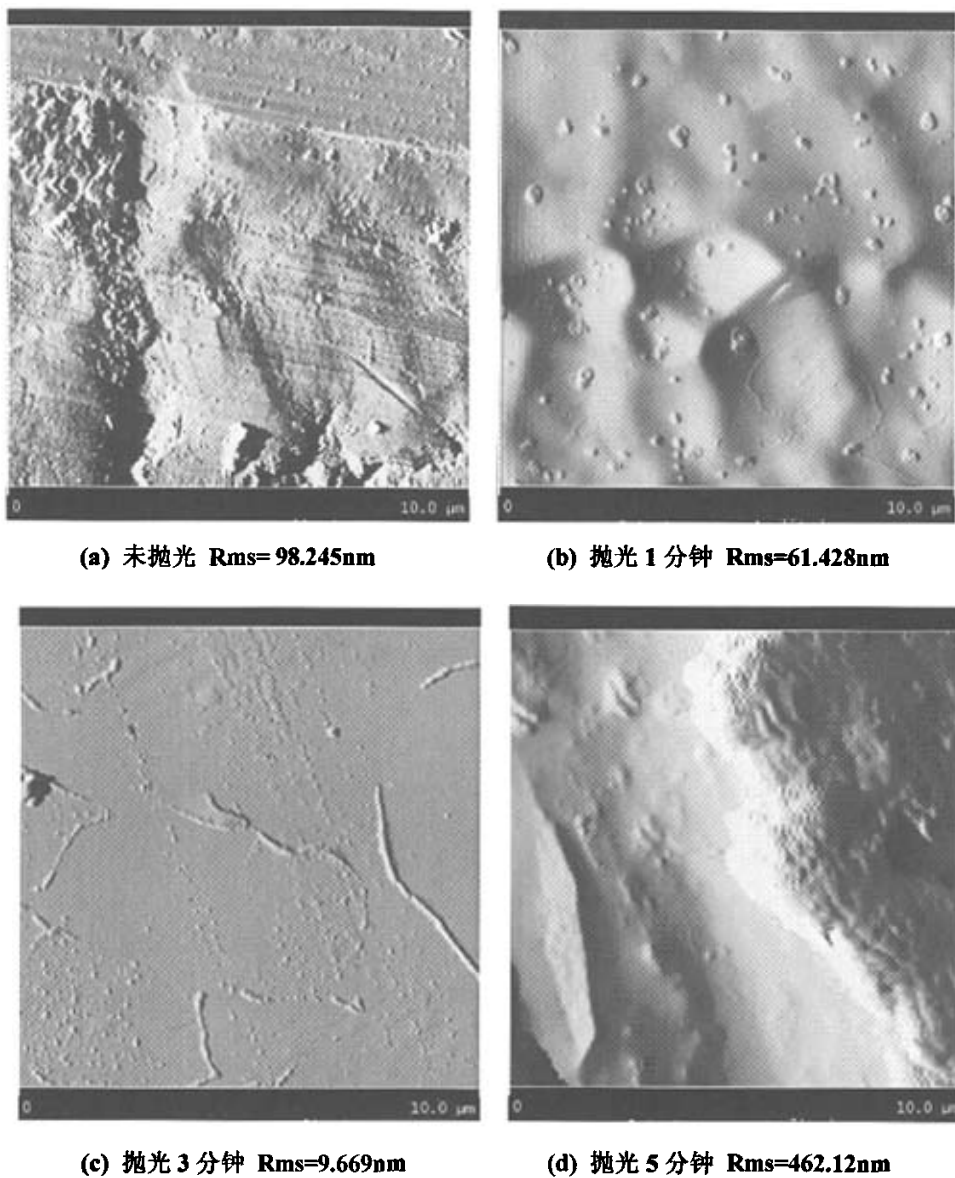


图4.4 抛光时间对铝箔表面形态的影响（抛光温度 2℃）

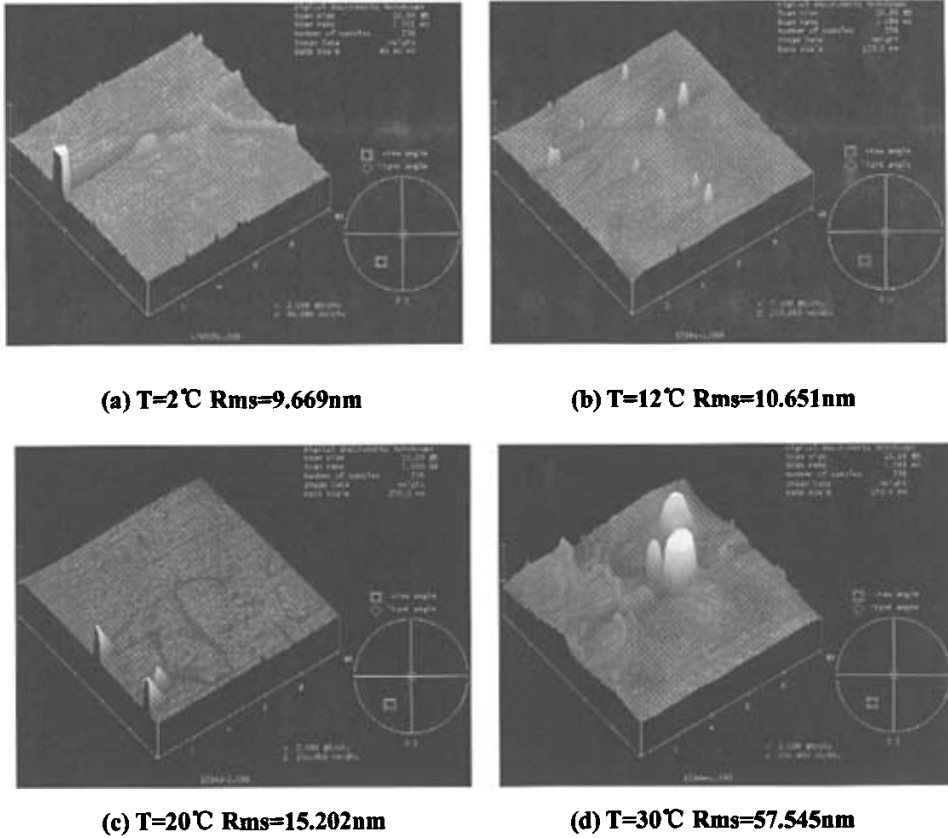
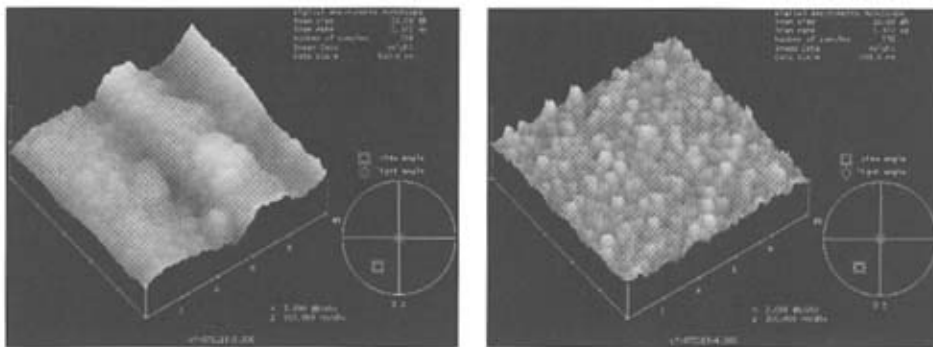


图4.5 温度对抛光效果的影响（抛光时间约3分钟）

图 4.5 为不同温度下抛光的铝箔衬底的表面形貌。抛光时的初始温度分别为 2°C 、 12°C 、 20°C 、 30°C ；抛光后铝箔衬底的表面粗糙度分别为 9.669nm 、 10.651nm 、 15.202nm 、 57.545nm 。随着温度的上升，衬底的表面粗糙度也逐渐上升。从结果来看，在不同温度下我们都通过电化学抛光得到了较平整的表面，但是衬底表面还存在一些尖锐的突起，虽然这些突起比较少，但这也会前电极的致密性和电池的沉积产生不良影响。另外铝箔表面最大的高度差分别为 260.17nm 、 189.43nm 、 275.18nm 和 744.07nm ，可见前 3 个结果的表面状况较好，而 30°C 时的衬底表面状况相对较差，其表面还存在着比较大的突起，这使得其表面粗糙度较大，若去掉这几个突起，表面粗糙度也只在 20nm 左右；存在这些突起的原因可能是抛光的时间选择的还不合适，如果选择较好的抛光时间，应当能得到更平整的表面。总之，通过比较这 4 个结果，在本实验条件下，抛光时的初始

温度在 30℃ 以下较好。

图 4.6(a) 为在未抛光 0.1mm 厚铝箔衬底上沉积 SnO_2 前电极后的表面形貌。将它与图 4.4 (a) 相比较可以看到, 未抛光衬底的表面粗糙度为 98.245nm, 沉积 SnO_2 前电极之后表面粗糙度为 86.964nm, 衬底表面粗糙度变化很小, 沉积 SnO_2 前电极之后衬底表面状况并未改善, 同时从图 4.6 (a) 中还可以看到未抛光衬底表面 SnO_2 薄膜覆盖的并不好, 这种情况下 SnO_2 前电极的致密性不好。将未抛光衬底上沉积 SnO_2 前电极后的表面形貌与抛光后沉积的表面形貌进行比较, 可以更直观的看到铝衬底抛光的影响。图 4.6 (b) 为已抛光铝箔衬底生长的 SnO_2 薄膜的表面形貌 (抛光条件为: 温度 2℃、时间 3 分钟、电压 18.5V)。从图上可以看到, 抛光与否对 SnO_2 前电极的制备有很大影响。由于 SnO_2 晶粒的大小只有几十纳米, 厚度也只有几百纳米, 这个尺寸与未抛光衬底表面的粗糙程度差不多, 因此在未抛光衬底上生长的 SnO_2 薄膜就像撒在棱角分明的岩石上的一薄层沙子, 有很多地方不能覆盖上, 薄膜的特性和致密性不好; 而已抛光的铝箔衬底, 由于其表面比较平整, 因此 SnO_2 晶粒就像是撒在平地上, 薄膜是完整的一块, 这样生长的薄膜特性会比前一种好, 同时致密性也更好。



(a) 未抛光衬底 Rms=86.964nm

(b) 已抛光衬底 Rms=22.953nm

图4.6 不同铝箔衬底生长的 SnO_2 薄膜的表面形貌

第三节 SnO_2 前电极的制备工艺

4.3.1 前电极的选择

作为薄膜太阳能电池的前电极，需要有很好的透过率和电阻。而在柔性转移衬底太阳能电池中，前电极材料不仅要有好的光学和电学特性，还要有很好的耐腐蚀性，这样才不会被在湿法腐蚀过程中被腐蚀液破坏。目前常用的前电极材料有 ZnO 、 ITO 和 SnO_2 ，其中 ZnO 是两性氧化物，与酸、碱都会反应，因此不适合柔性转移衬底电池的前电极。而 ITO 和 SnO_2 的耐腐蚀性如何呢？表 4.1 比较了不同前电极材料的耐腐蚀能力，表中的数据为用万用表测试的材料表面电阻。

从表 4.1 的结果来看， ITO 薄膜能耐碱腐蚀，在常温下与酸也基本不反应，但是一旦加热，腐蚀后电阻变为无穷大，说明薄膜已经被腐蚀掉；而不管是日本生产的或者是我们实验室超声喷雾法制备的 SnO_2 薄膜，在酸、碱溶液中浸泡 10 分钟后，电阻变化不大，说明它们的耐腐蚀性都很好，与酸、碱基本无反应。可见 SnO_2 材料的耐腐蚀性最好，最适合作柔性转移衬底太阳能电池的前电极。

表 4.1 不同前电极材料的耐腐蚀能力（单位： Ω ）

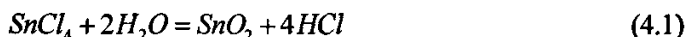
前电极材料	磷酸溶液				NaOH 溶液			
	室温		加热		室温		加热	
	腐蚀前	腐蚀 10 分钟后	腐蚀前	腐蚀 10 分钟后	腐蚀前	腐蚀 10 分钟后	腐蚀前	腐蚀 10 分钟后
ITO	265	265	223	∞	215	223	236	238
SnO_2^*	22	22	19	19	19	18	19	20
SnO_2^{**}	-	-	34	34	32	34	34	39

* 日本 Ashahi 公司生产的 SnO_2 薄膜

**超声喷雾法制备的 SnO_2 薄膜

4.3.2 超声喷雾法制备 SnO_2 前电极

超声喷雾热分解工艺是一种在传统热分解工艺基础上发展起来的新型镀膜方法，具有设备简单、成本低、质量高等优点。图 4.7 为我们实验室自行设计安装的超声喷雾热分解制备 SnO_2 的装置，从图中可以看到这个装置有以下几个组成部分：超声雾化器、加热装置、保温罩、步进电机及其控制器等；喷头被放置在保温罩内。超声喷雾热分解制备 SnO_2 的原理如下：在超声雾化器中装入 SnCl_4 和 NH_4F 的混和溶液作为前驱溶液，利用超声能量使溶液雾化，形成微细雾滴；然后用载气将雾化后的溶液通过导管带到喷头，通过喷头之后气流携带着雾滴均匀地喷出；雾滴在下落过程中溶剂挥发雾滴缩小，落到高温的衬底表面后溶质和水蒸气发生反应生成 SnO_2 ，反应方程式如下：



同时前驱溶液中的 F 元素也在反应中被掺入到了薄膜中。步进电机的作用是带动加热装置以及玻璃衬底由左向右、或者由右向左缓慢移动，可以在整个衬底区域上均匀成膜。

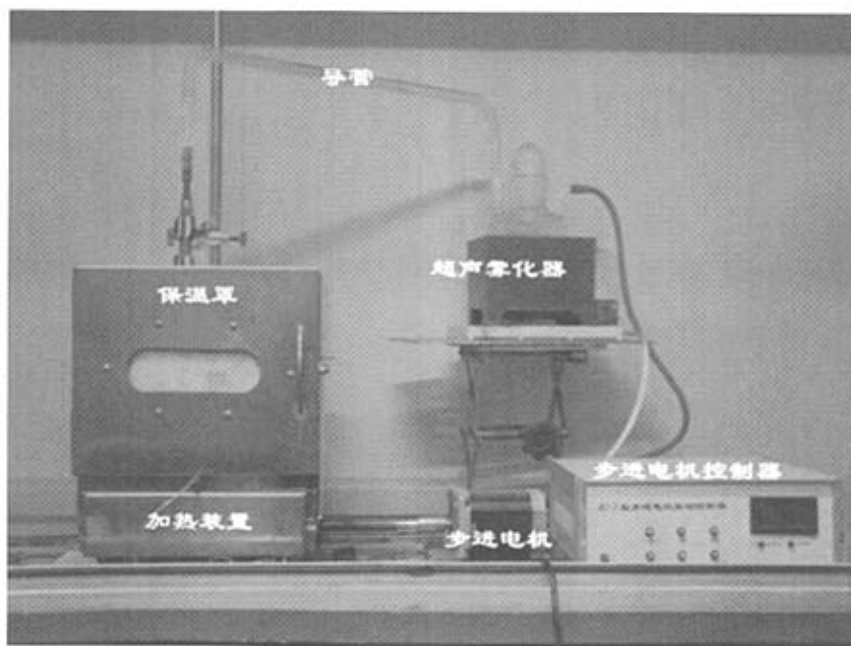
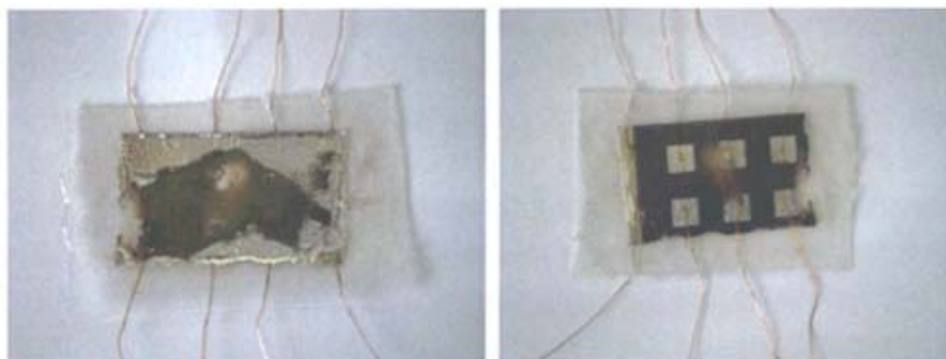


图4.7 超声喷雾法制备 SnO_2 的装置^[60]

根据王瑜的研究结果^[60]，与单次低速扫描镀膜相比，多次快速扫描的均匀性更好，这是由于：在热分解制备薄膜的工艺中，晶粒的生长过程是一个连续的过程，每一次扫描都是一个晶粒形成、长大的过程。多次扫描的方式使晶粒尺寸难于增大，因而晶粒普遍较小。多次扫描沉积方式可以看成是晶粒的多次堆积。由于晶粒较小，晶粒间空隙就比较小；同时晶粒层层堆积，使薄膜致密性比单次扫描方式好。

由于柔性转移衬底太阳能电池沉积完电池后，还有一个湿法腐蚀除去铝箔衬底的步骤，而此时 SnO_2 前电极就不仅起一个透明导电前电极的作用，还在腐蚀过程中起一个保护电池的作用。这样 SnO_2 前电极的致密性就非常重要，若前电极的致密性不好，腐蚀的时候腐蚀液就会从薄膜中的空隙渗入电池中去，这样腐蚀液就会与电池反应，影响电池的性能，更严重的还会把电池腐蚀掉。因此需要 SnO_2 前电极有较好的致密性，所以实验中超声喷雾法制备 SnO_2 电极时采用多次快速扫描的方式。虽然使用这种方式 SnO_2 电极的致密性能有所提高，但是还未达到柔性转移衬底太阳能电池的要求，湿法腐蚀时腐蚀液还可能会渗入电池中，把电池也腐蚀掉，这样的电池腐蚀后的结果如图 4.8 所示。



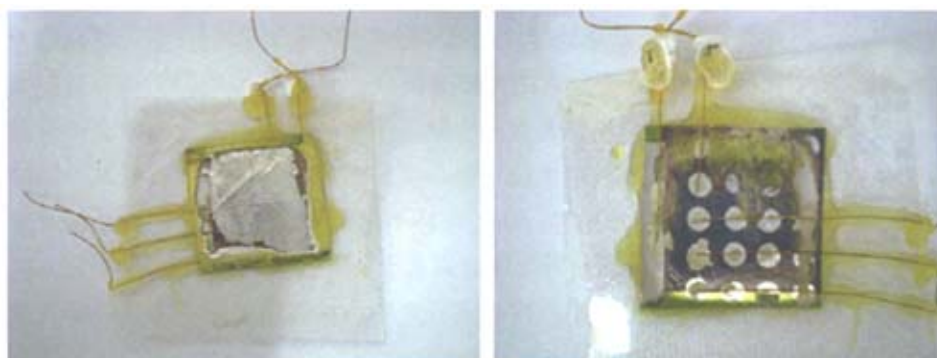
(a) 铝衬底位于顶部

(b) PET 位于顶部

图4.8 腐蚀时腐蚀液渗入电池的结果

为了解决前电极致密性不好的问题，我们尝试着在沉积 SnO_2 前电极之前，先在铝箔衬底上，采用 PECVD 方法沉积一层约 600nm 厚的 Si_3N_4 薄膜，这样封装后的电池结构为：Al 衬底/ Si_3N_4 / SnO_2 /pin 电池/Al 背电极/PET。这层 Si_3N_4 薄膜的作用是在 SnO_2 电极前面加一个保护层，防止由于 SnO_2 电极不够致密而造

成腐蚀液渗入电池的影响。添加了 Si_3N_4 保护层的电池腐蚀后结果如图 4.9 所示。图中，导线上和电池周围黄色的覆盖物是环氧树脂，这是为了防止腐蚀液从电池周围渗入而添加的保护措施。从这个结果来看，腐蚀液仍会渗入到电池中， Si_3N_4 保护层的保护作用还比较有限，而且多了一层薄膜，不仅工艺复杂，还会使得薄膜之间的应力匹配问题更复杂。因此对于前电极致密性不好的问题，还需要进一步深入研究。



(a) 铝衬底位于顶部

(b) PET 位于顶部

图4.9 有 Si_3N_4 保护层的电池腐蚀后结果

第四节 不同衬底层压封装的研究

电池的层压封装是转移衬底太阳能电池的一个重要工序。图 4.10 为电池层压的示意图。在铝箔衬底上制备了 SnO_2 前电极之后，使用实验室中较为成熟的工艺制备 pin 电池和铝背电极，并用铜导线将电极引出，用层压机将电池通过 EVA 与 PET 塑料层压在一起。

EVA 是 Ethylene-Vinyl Acetate（醋酸乙烯和乙烯的共聚物）的简称，是一种热固性热熔胶膜^[61]。这种胶膜常温下无粘性，便于进行移动、裁减等操作。当加热到一定温度时，它就会变得透明而且有很强的粘着力，经热压便发生热交联固化与粘接增强反应，产生永久性的粘合密封，是太阳能电池组件生产中常用的层压封装用胶膜，具有环保、耐紫外和不发黄等优点。实验中用的 EVA 是浙江化工科技集团有限公司生产的太阳能电池用 EVA 胶膜，固化条件 135°C 、15 分钟（快固胶膜），透光率大于 90%，交联度大于 65，剥离强度大于 20N/cm ，厚

度为 0.5mm，在-40℃到 80℃之间不发生热胀冷缩。

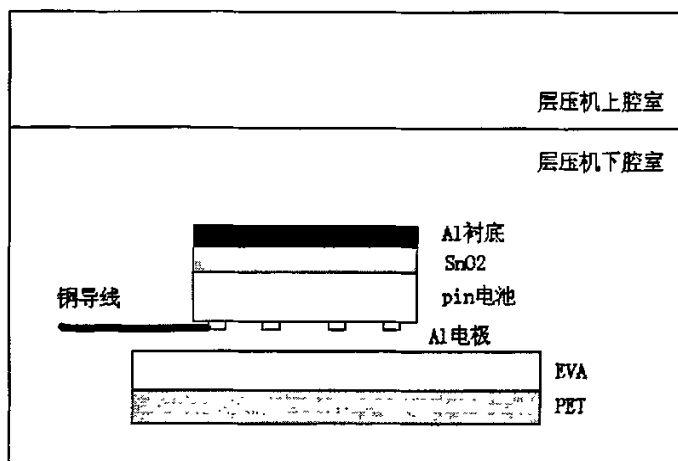


图4.10 电池层压的示意图

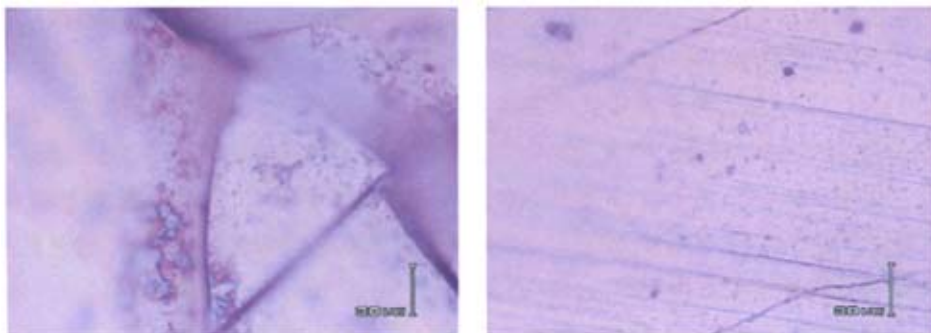
PET 是 Poly-ethylene terephthalate（聚对苯二甲酸乙二醇酯）的简称，是一种热塑性聚酯，具有优良的坚韧性、拉伸、抗冲击强度、耐化学药品、电绝缘性等特性，而且价格比其他衬底便宜得多，是一种应用非常广泛的塑料制品^[62]。实验中所用的 PET 也是浙江化工科技集团有限公司提供的，其厚度为 0.15mm，玻璃态转化温度（ T_g ）大约在 80℃左右，熔点 254℃。所谓的玻璃态转化温度是高分子聚合物塑料的一个温度参数，指的是一个狭窄的温度范围。当温度低于这个温度时，高聚物的大分子和链段都不能运动，塑料是一种脆性玻璃态物质，形变很小；当温度到达这个范围后，高聚物就会转变成为一种如同橡皮状的弹性体，其链段开始运动，呈现柔软而富有弹性的高强态，能产生高强形变^[63]。由于 PET 的玻璃态转化温度低于电池以及电极沉积所需的温度，所以 PET 不适合直接作为电池的衬底。虽然 EVA 层压时所需的加热温度也比较高，达到了 135℃，但是这时 PET 并不是作为沉积电池的衬底，只是通过加热将电池和 PET 粘合在一起，而 PET 的熔点又远大于层压所需的温度，因此层压时 PET 这种温度特性对电池基本没有影响。

在层压封装时，为了把电池整个包住，以防止在湿法腐蚀过程中腐蚀液从电池旁边渗入，封装时用的 EVA 和 PET 都要比电池的面积大（见图 4.9）。这样就产生了一个问题：电池的铝背电极会被密封在 EVA 中，缺了一个电极就无法

测试电池的特性。为了解决这个问题，我们用一根很细的铜导线将电池的背电极引到 PET 外，铜导线与背电极靠银浆连接。这样虽然增大了封装的难度，但是可以通过测试 SnO_2 和铜导线间电池的特性来考察实验的成果。

由于加热时 EVA 和 PET 都会放出含有高分子有机物的气体，而且在层压时需要把电池和 EVA 之间的气体抽出来，防止封装后在电池和 PET 之间留有气泡，因此层压时在对衬底加热的时候，还要把层压机下腔室抽成真空，以便把产生的气体随时抽走。在把层压机下腔室抽成真空后，往上腔室通入大气，这样可以靠着大气的压力来对电池进行层压和固化。

目前柔性衬底电池都是采用 roll-to-roll 技术制备的。采用 roll-to-roll 技术，由于衬底两边都有一个均匀拉伸的力，因此即使衬底较薄，也能很好的保证衬底的平整，在进行湿法腐蚀时，也能很好的保证衬底的形状，使其不产生形变，不会对薄膜电池产生影响。而由于实验条件的限制，实验中我们无法使用 roll-to-roll 的设备，只能采用和玻璃衬底相同的设备，即单片式的设备。这样在保持衬底平整方面就要格外小心。同时由于电池沉积完成后是层压在柔软的 PET 上，在进行湿法腐蚀时，有可能由于加热时 PET 衬底的变形和铝箔临时衬底支撑力突然消失而造成薄膜的变形，甚至开裂。图 4.11 (a) 为用光学显微镜观测到的腐蚀后电池的表面形貌（放大 1000 倍，衬底为 PET）。从图上可以很清晰地看到，腐蚀后的电池表面已经出现了比较严重的开裂现象，同时照片上电池表面许多区域比较模糊，这应当是由于电池在应力的作用下开裂，造成表面凹凸不平，不在一个平面上，使得各个区域内焦距不同而造成的。为了验证这个



(a) 层压在 PET 上

(b) 层压在玻璃上

图4.11 不同衬底电池腐蚀后的表面状况

问题，我们将同样的电池封装在玻璃上，然后用同样的工艺腐蚀掉铝箔，腐蚀后的电池表面如图 4.11 (b) 所示。可以看到，右图中以玻璃为衬底的电池表面比左图中平整了许多，基本上都在一个平面上，而且开裂现象也基本没有出现。究其原因，应当是普通玻璃的热膨胀系数比 PET 小得多，在腐蚀加热过程中形变很小，因此对电池的影响较小，铝箔衬底腐蚀掉之后，衬底还能保持与之前基本相同的支撑力，薄膜电池不易开裂，较易保持平整。

第五节 湿法腐蚀工艺的研究

4.5.1 湿法腐蚀工艺装置及原理

电池层压好之后，需要用湿法腐蚀将电池上原先的衬底—铝箔腐蚀掉。湿法腐蚀是在一定的温度下，利用腐蚀液和衬底之间的化学反应，将衬底去除的一种方法。由于湿法腐蚀工艺对温度要求较高，因此我们为其搭建了一套加热控温装置，图 4.12 为我们实验室为湿法腐蚀工艺所组装的加热装置示意图。这套装置主要包括不锈钢容器、热电偶、温控器和加热器。将电池置于盛有一定量腐蚀液的不锈钢容器中，热电偶测试腐蚀液水温，将信号传到温控器；温控

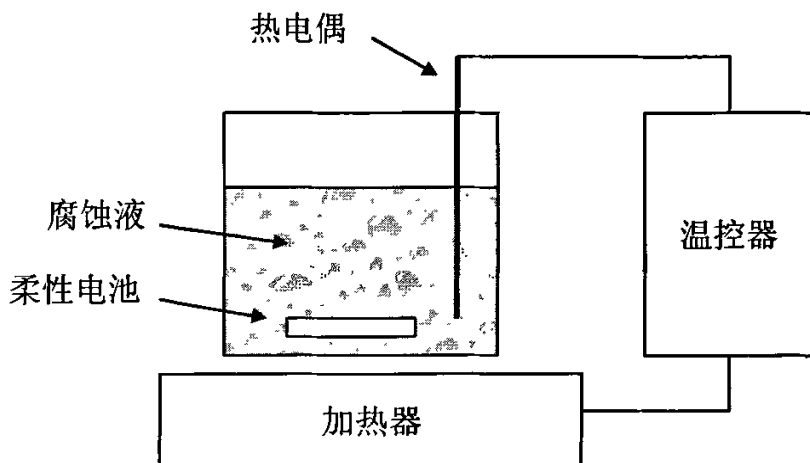
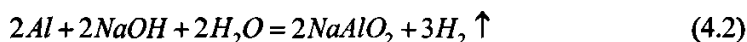


图4.12 湿法腐蚀所用的加热装置示意图

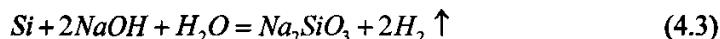
器接收热电偶传回的信号，与设定的温度比较，来控制加热器，使得腐蚀液温度能达到一个所需要的值。

湿法腐蚀中所用的腐蚀液可以分为酸性腐蚀液和碱性腐蚀液。目前实验室中常用的、适合腐蚀铝箔的腐蚀液有氢氧化钠溶液以及磷酸、硝酸、冰醋酸混合溶液，这两种溶液都有各自的优缺点。

氢氧化钠是一种很常见的化学试剂，价格便宜，氢氧化钠与铝反应的方程式如下：



氢氧化钠与铝反应比较快，用做湿法腐蚀的腐蚀液的话，能减少反应时间，对降低成本有很大的好处；但是由于氢氧化钠与硅也存在如下的反应：



如果 SnO_2 前电极的致密性不好的话，氢氧化钠就会渗入电池中，与硅反应，从而破坏电池，这是它的缺点。

磷酸、硝酸和冰醋酸混合溶液是半导体集成电路制造工艺中比较常用的一种腐蚀铝电极的腐蚀液。其中磷酸、硝酸、醋酸和水的质量比一般为 16: 1: 1: 2^[64,65]。使用这种混合溶液的优点是反应比较均匀，较易控制，而且对硅薄膜电池影响较小；而缺点是反应速度太慢，所需的腐蚀时间较长，且若使用加热的方法来提高反应速率，就会有黄色烟雾产生，对环境有污染。

不管是碱性腐蚀液还是酸性腐蚀液，在应用上都有自己的缺点，都需要对腐蚀工艺进行改进。对于氢氧化钠溶液，由于其反应速率太快，且会与电池反应，因此需要控制氢氧化钠腐蚀液的腐蚀速率；而磷酸混合溶液的反应速率太慢，需要通过调节腐蚀参数提高它的反应速率，同时减少硝酸的使用。

4.5.2 腐蚀液浓度对腐蚀速率的影响

4.5.2.1 NaOH 浓度对腐蚀速率的影响

浓度是化学反应的一个重要参数，通过改变溶液的浓度，可以达到调节反应速率的目的。图 4.13 示出不同质量浓度的 NaOH 溶液与铝箔的反应速率（溶液温度为 60℃）。从图上可以看到，当氢氧化钠溶液浓度增大时，反应速率逐渐上升；当氢氧化钠溶液浓度达到 27.3% 时，反应速率也达到最大值 158.73nm/s；

浓度再增大，反应速率开始下降。增大溶液浓度，使得溶液中单位体积内的氢氧化钠分子数增加，有效碰撞的次数增加，从而加快化学反应速率。而当溶液浓度大于 27.3% 时，溶液开始变得浑浊；再加大浓度，溶液越来越浑浊，并且开始有小的白色颗粒出现，此时若往溶液中加入大量的水，则这些白色颗粒溶解，溶液也变得澄清，同时放出大量的热。这说明此时溶液中的那些白色的小颗粒是还未溶解的氢氧化钠，这些未溶解的氢氧化钠使溶液中活化离子减少，降低了反应速率。而 60℃ 下氢氧化钠的溶解度为 174g (100g 水)，实验中的这几个浓度都未达到饱和浓度，溶液中却存在未溶解的氢氧化钠，这可能是此时氢氧化钠溶液的浓度较大，导致氢氧化钠溶解速度降低，若将溶液充分搅拌并静置较长的时间，这些颗粒应当能充分溶解。如果溶液中的氢氧化钠能完全溶解，则溶液与铝箔衬底的反应速率应当是随着浓度的增大而增大的。

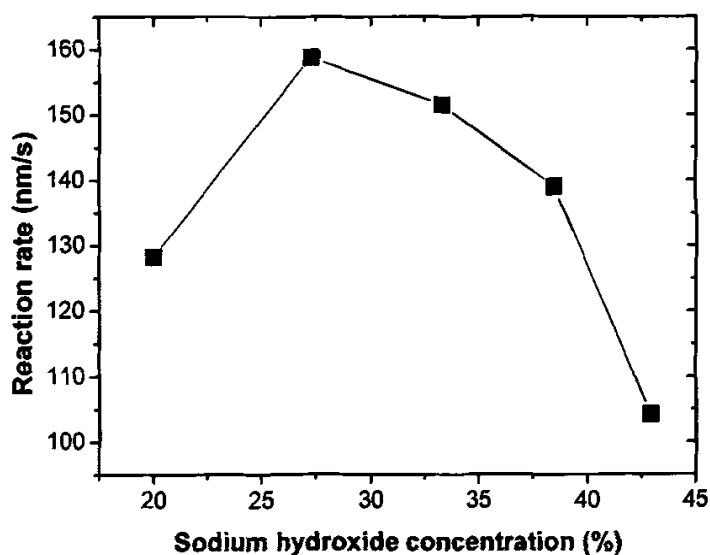


图4.13 不同浓度 NaOH 溶液与铝箔的反应速率

4.5.2.2 提高磷酸混合溶液的反应速率

在磷酸混合溶液中，醋酸主要起一个稀释溶液的作用^[64]，减少醋酸的含量应当能增大反应的速率。图 4.14 为室温下含有不同醋酸量的腐蚀液对铝的腐蚀

速率（磷酸 110mL，硝酸 10mL）。从图上可以看到，随着溶液中醋酸量的减少，腐蚀液的反应速率先增大再减小。这个结果与预想的不太一样，原因可能是虽然反应的温度为室温，但是溶液的实际温度可能并不相同，无醋酸时的温度可能比另两个略低，因此反应速率最低。这 3 个实验时间都接近 5 个小时，所需的时间太长，虽然改变醋酸含量能调节反应速率，但是反应速率改变的很小，可见改变醋酸的含量无法大幅度提高反应速率。

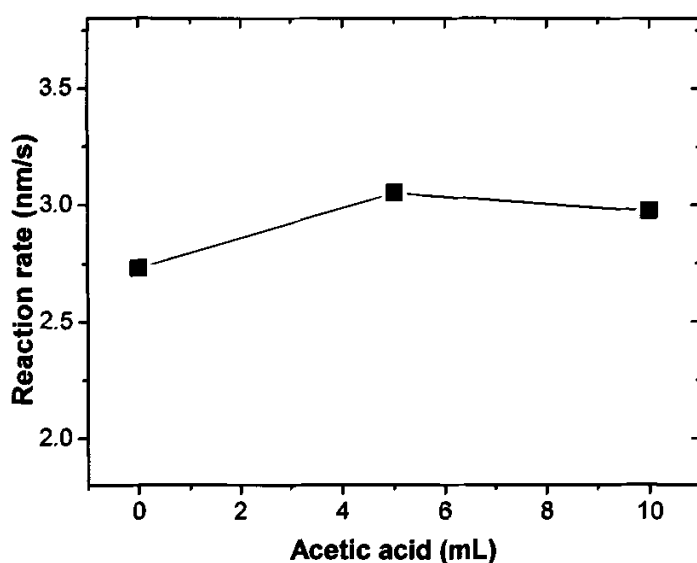


图4.14 醋酸量对腐蚀速率的影响（磷酸 110mL，硝酸 10mL）

为了提高反应速率，我们还对溶液中硝酸含量对腐蚀速率的影响作了研究，结果见表 4.2（磷酸 110mL，醋酸 10mL）。将腐蚀液中硝酸从 11mL 增大到 20mL，腐蚀时间增加了 5 分钟，速率下降了一些。从表中的结果来看，与醋酸的结果相似，硝酸含量的变化能改变反应速率，但是反应速率的变化还是很小，所需时间仍接近 5 小时。而比较表 4.2 第 1 行和第 3 行的结果，虽然硝酸的量变化很小，但是温度从室温（约 25℃）上升到 70℃，反应速率增大了 14 倍以上，所需时间缩小到 20 分钟以内，可见温度的影响比腐蚀液配比的影响大得多。由于硝酸和醋酸对腐蚀速率影响较小，因此后续实验中将只使用磷酸溶液。

表 4.2 硝酸量对腐蚀速率的影响

腐蚀液中硝酸量	时间	速率 (nm/s)	温度
11mL	4 小时 40 分钟	2.976	室温
20mL	4 小时 45 分钟	2.924	室温
10mL	<20 分钟	>41.667	加热 70℃

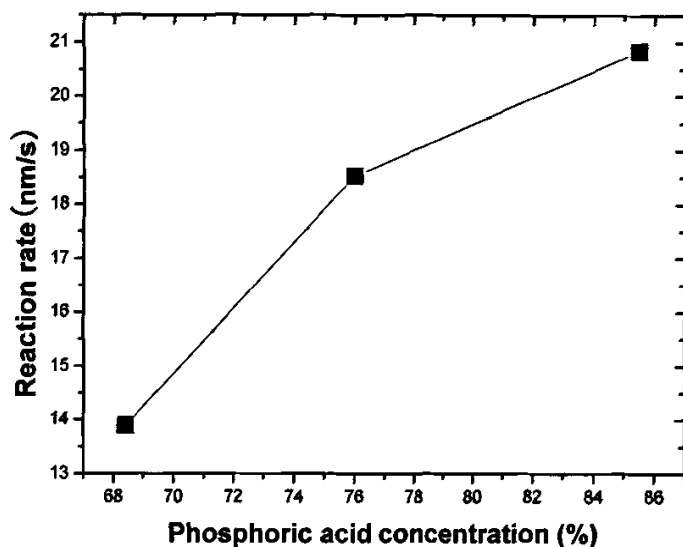


图4.15 磷酸溶液浓度对腐蚀速率的影响 (60℃)

磷酸溶液的浓度对湿法腐蚀工艺的反应速率也有很大的影响。图 4.15 为不同磷酸溶液浓度对腐蚀速率的影响 (溶液温度 60℃)。从图上可以看到, 随着磷酸溶液浓度的增大, 溶液中单位体积内的磷酸增多, 使得反应速率逐渐上升, 从 68.4% 时 13.89nm/s 上升到 85.5% 时的 20.83nm/s; 而买来的实验用的磷酸溶液浓度就为 85.5%, 无法继续增大浓度, 因此采用改变磷酸溶液浓度的方法最多能使反应速率达到 20.83nm/s。

4.5.3 温度对腐蚀速率的影响

温度是湿法腐蚀工艺中最重要的一個参数, 因为它是影响化学反应的一个

重要因素。温度升高，分子活动速度加快，加大了分子之间的碰撞几率，化学反应速率就上升了，也就提高了腐蚀速率。根据阿累尼乌斯方程^[66]可知温度与反应速率的关系：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.4)$$

其中 k 为速率常数， R 为摩尔气体常量， T 为热力学温度， E_a 为表观活化能， A 为指前因子（也称频率因子）。从这个公式可以直观地看出温度越高，反应速率越快。一般情况下，反应温度每升高 10°C ，反应速率大约增大到原来的 2-4 倍^[66,67]。

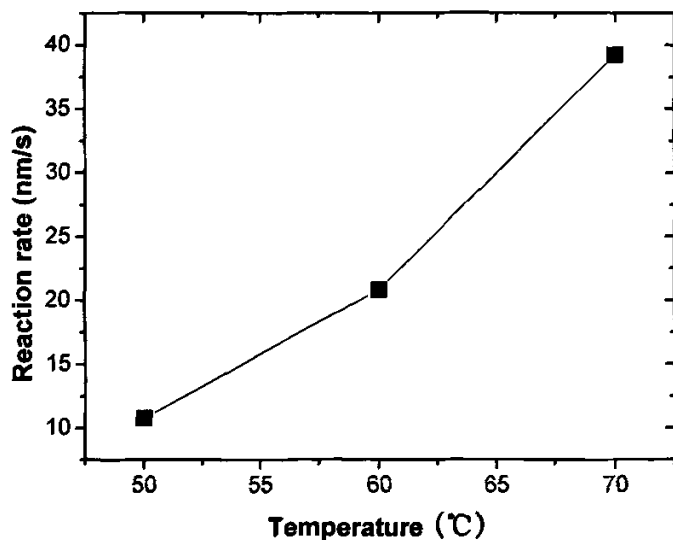


图4.16 不同温度下铝箔在 H_3PO_4 溶液中的反应速率

图 4.16 为不同温度下铝箔在 H_3PO_4 溶液中的反应速率。从图上可以看到，温度为 50°C 时，腐蚀速率为 10.75nm/s ；当温度上升到 70°C 时，腐蚀速率也升高到 39.22nm/s 。温度升高，铝箔与腐蚀液的反应速率也同时升高，这符合阿伦尼乌斯公式的结论。同时还可以看到温度每上升 10°C ，腐蚀速率就升高到原来的 2 倍。从这个结果可以看到，调节温度对提高磷酸溶液腐蚀速率的影响远远大于浓度的影响，要减少腐蚀时间，最好的方法是提高腐蚀溶液的温度；但是若温度过高，则柔性转移衬底太阳能电池封装用的 EVA 会软化，这会对电池产生不利

影响，因此腐蚀时的温度也不能太高，实验中我们采用的是 60℃。

4.5.4 腐蚀方式的选择

不管是碱性腐蚀液还是酸性腐蚀液，都有各自的优缺点。氢氧化钠溶液的反应速率快，但是前电极致密性不好的话，会与电池反应；而磷酸混合溶液对电池影响小，但是反应速率太慢。通过调节腐蚀液的浓度和腐蚀温度，可以控制氢氧化钠溶液的腐蚀速率，而磷酸溶液的腐蚀速率提高的则不多，温度提高到 70℃之后，速率才提高到 39.22nm/s，这个速率仍比氢氧化钠溶液慢得多。通过比较酸、碱两种腐蚀液的优缺点，我们觉得铝箔衬底的湿法腐蚀可以采用如下的三种方式：

- 1、 只用磷酸溶液作腐蚀液，温度提高到 70℃之后，速率可以提高到 39.22nm/s，这种腐蚀液对电池的影响较小；
- 2、 只用氢氧化钠溶液作腐蚀液，通过调节腐蚀液的浓度和腐蚀温度，可以把时间控制在 10 分钟左右，能较为精确地控制腐蚀进度；
- 3、 将氢氧化钠溶液和磷酸溶液结合起来，通过两个步骤腐蚀铝箔：首先，用氢氧化钠溶液把铝箔衬底的厚度减薄；其次，用磷酸溶液把剩下的铝箔腐蚀掉。

表 4.3 为三种腐蚀方式的比较。三种方式中，第一种方式虽然磷酸对电池的影响较小，但若只用磷酸溶液为腐蚀液腐蚀 0.1mm 厚的铝箔衬底，至少需要 42 分钟才能腐蚀掉衬底，而要到达这个速率需要溶液的温度保持在 70℃，这个温度已经开始接近 PET 的玻璃态转化温度，EVA 也开始变得比较有弹性，长时间保持在这个温度容易对电池产生不利的影响，降低温度又会大大增加腐蚀所用的时间，因此这种方式不太适合。第二种方式，由于目前 SnO_2 前电极的致密性

表 4.3 三种腐蚀方式的比较

	腐蚀液	腐蚀时间	优点	缺点
方式一	磷酸	>42 分钟	对电池影响小	腐蚀温度太高
方式二	氢氧化钠	约 10 分钟	腐蚀速率快	易破坏电池
方式三	氢氧化钠+磷酸	约 20 分钟	对电池影响小	工艺复杂

还不能完全保证,因此需要在腐蚀的最后阶段尽快把铝箔从腐蚀液中取出,清洗干净,防止腐蚀液对电池的破坏,工艺要求比较高。而第三种方式,虽然工序比前两种复杂了一些,但是它充分利用了两种腐蚀液的优点,避免了前两种方式的缺点:先用氢氧化钠减薄衬底,是利用氢氧化钠反应速率快的优点,减少腐蚀工艺的时间;而再用磷酸溶液把剩下的铝箔腐蚀掉,由于磷酸不与硅反应,这样即使 SnO_2 前电极的致密性不好,腐蚀液与电池接触了,也不会对电池产生不良影响。通过这些比较,第三种方式是最合适的。

第六节 转移衬底太阳能电池的获得及结果

经过前面几节对柔性转移衬底太阳能电池各个步骤工艺的初步研究,通过调节工艺参数,我们获得了效率为 0.6% 的柔性转移衬底太阳能电池。电池的 J-V 测试曲线如图 4.17 所示,相同条件下玻璃衬底上沉积的电池的 J-V 曲线如图 4.18 所示。比较这两条曲线可以看到,柔性转移衬底上电池的短路电流密度、开路电压和填充因子都比玻璃衬底上的电池小,尤其是短路电流密度,只有玻璃衬底上的 1/5。短路电流密度过小,是柔性转移衬底电池效率不高的主要原因。

图 4.19 为腐蚀后电池表面的照片,左图为从铝临时衬底位于顶部,右图为玻璃在最上方。为了研究电流太小的原因,我们用万用表测试了腐蚀后电池表面(左图)的电阻,电阻在几百欧姆,而超声喷雾法制备的 SnO_2 前电极电阻只有几十 Ω ,这说明湿法腐蚀工艺对 SnO_2 前电极有影响,可能是腐蚀铝时把 SnO_2 也带了一些下去。同时腐蚀时可能不仅把 SnO_2 带下去一些,也把电池的 P 层也带了一些下去,使得电池的内建电场降低,光生载流子的扩散长度降低,复合增多,因此电池的开路电压和填充因子也降低了。另外从图 4.19 (a) 中还可以看到,电池表面还有一部分铝残留,这影响了电池有效面积的计算,使得所得的电池短路电流密度和效率偏低。总之,柔性转移衬底电池效率偏低的原因主要是 SnO_2 前电极的致密性不够,腐蚀工艺对前电极甚至是电池都有破坏作用,因此要提高转移衬底电池的效率一方面要对 SnO_2 薄膜的致密性进行深入研究,另一方面要继续改进湿法腐蚀工艺,使其对电池的影响降到最低。

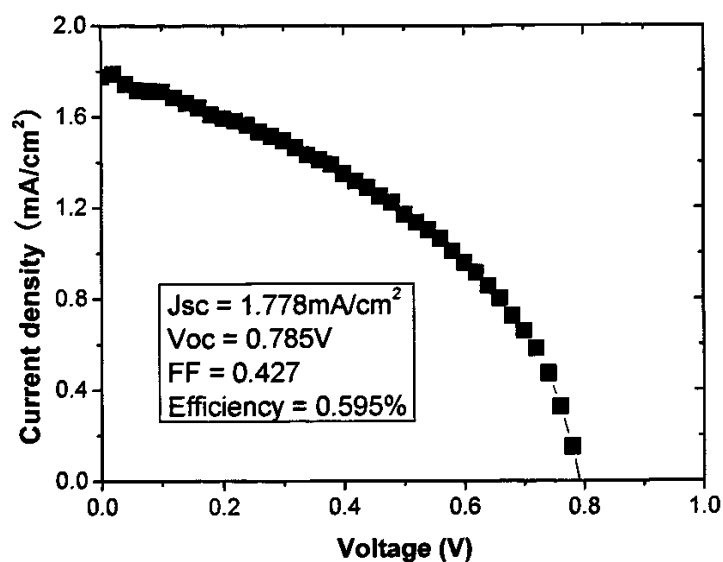


图4.17 柔性转移衬底太阳能电池的 J-V 曲线

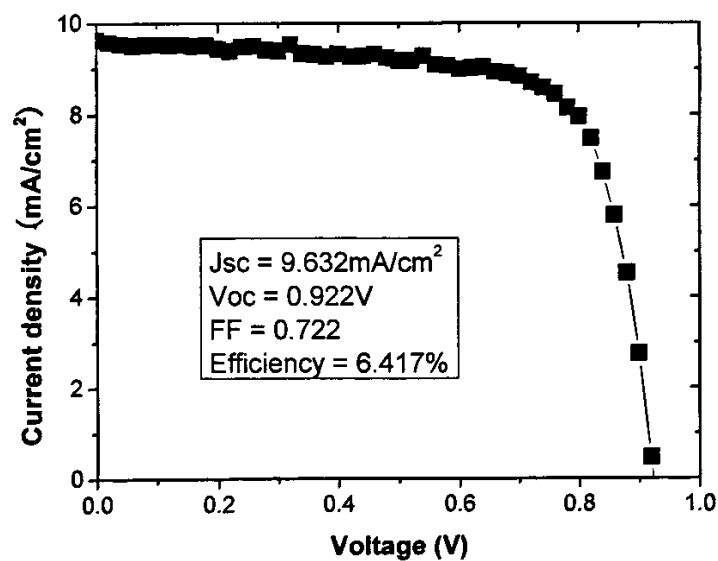


图4.18 相同条件下玻璃衬底上电池的 J-V 曲线

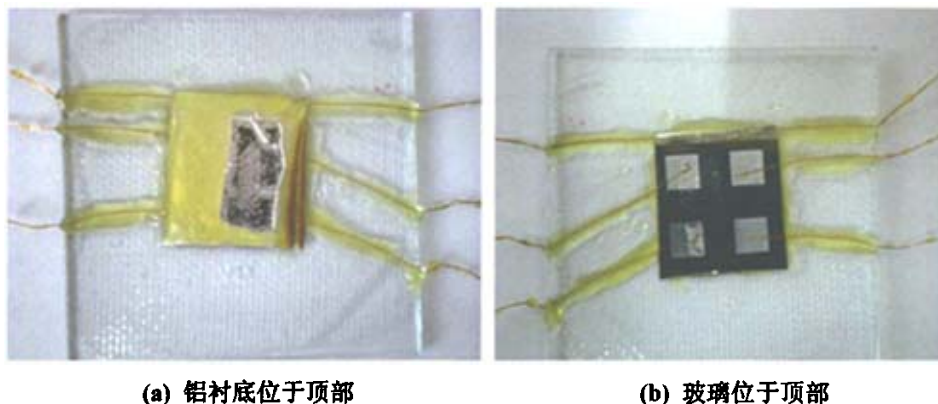


图4.19 腐蚀后电池的照片

第七节 结论

本章通过对铝箔衬底的选择及表面抛光处理、 SnO_2 前电极的制备工艺、不同衬底层压封装、湿法腐蚀工艺中腐蚀液的浓度和腐蚀温度的研究，对柔性转移衬底太阳能电池的制备工艺进行了初步的探索，并得出如下结论：

1. 铝箔衬底厚度要适中，厚度 0.1mm 比较合适，但是表面需要进行抛光处理；在本文实验条件内，电化学抛光时间 3 分钟最合适；初始温度 30℃ 以下的效果较好。
2. 各种前电极透明导电薄膜材料中 SnO_2 材料的耐腐蚀性最好；超声喷雾法制备 SnO_2 电极时采用多次快速扫描的方式更适合柔性转移衬底电池。
3. 玻璃上与 PET 上层压电池腐蚀后的结果表明：保持衬底在腐蚀前后对电池的支撑力不变，是电池保持平整、不开裂的关键因素；
4. 随着氢氧化钠溶液浓度的增大，腐蚀速率先上升再下降；磷酸混合溶液中硝酸和醋酸的量对腐蚀速率影响不大；磷酸浓度增大，腐蚀速率也增大。
5. 温度每上升 10℃，速率增大到原来的 2 倍；温度对腐蚀速率的影响远远大于浓度。
6. 在分析两种腐蚀工艺基础上，提出了适于制备柔性转移衬底太阳能电池的两步法腐蚀方式。
7. 通过对各个工艺步骤的探索研究，获得了效率为 0.6% 的柔性转移衬底太阳能电池；电池的短路电流密度太低是影响电池效率的关键因素。

第五章 结论及需要进一步开展的工作

第一节 本论文工作的主要结论

本文的第一部分中,采用 VHF-PECVD 方法,围绕着稳定非晶硅的生长机理,详细研究了硅烷浓度的变化对材料和电池的影响,同时还通过调节 P 层厚度、缓冲层厚度、有源层厚度和辉光功率等对稳定非晶硅电池的性能进行了优化,并得到如下一些主要结论:

一、硅烷浓度对非晶硅材料性能的影响

- 1、随着硅烷浓度的增大,材料的暗电导逐渐降低,光敏性逐渐上升;在非晶/微晶过渡区内存在着一个光敏性较大的区域。
- 2、材料的拉曼谱和 XRD 测试结果都说明这个区域内的材料晶化率很小,基本为零;与拉曼散射光谱相比,X 射线衍射光谱对材料微小的晶化更加敏感。
- 3、原子力显微镜结果显示该区域内材料处于非晶到微晶的过渡阶段。

二、有源层硅烷浓度对稳定非晶硅电池性能的影响

- 1、在实验条件范围内,A 系列样品硅烷浓度从 3%增大到 8%的过程中,电池的短路电流密度逐渐增大,电池的开路电压从 0.5V 增大到 0.9V,然后基本不变;填充因子变化规律与开路电压基本相同。
- 2、在实验条件范围内,在硅烷浓度大于 8%时,随着硅烷浓度的增大,电池的短路电流密度先下降再上升,开路电压和填充因子则先增大再减小。
- 3、电池光照老化实验结果表明:硅烷浓度减小有利于提高非晶硅电池稳定性;硅烷浓度 5%至 10%的电池,其光致衰退率低于 15%。

三、有源层厚度和辉光功率对稳定非晶硅电池性能的影响

- 1、随着电池的有源层厚度增大,电池的短路电流密度先增大后减小,在有源层厚度达到 550nm 时达到最大;开路电压和填充因子则变化很小。
- 2、随着电池有源层辉光功率的增大,电池的短路电流密度逐渐下降;开路电压和填充因子缓慢上升。

四、P 层及缓冲层厚度对稳定非晶硅电池性能的影响

随着 P 层厚度的增大, 电池的短路电流密度和效率下降, 而电池的开路电压和填充因子上升。在 P/I 界面加入缓冲层, 可以较好地解决界面晶格失配的问题; 随着缓冲层厚度的增大, 电池的开路电压和填充因子都先上升后下降, 在 90s 左右达到最大值, 而短路电流密度逐渐下降。

最后通过沉积参数的进一步综合优化, 并将稳定非晶硅电池应用到叠层电池中去, 获得了效率为 8% 的稳定非晶硅/微晶硅叠层电池。

本文第二部分是关于柔性转移衬底太阳电池工艺的初步研究。通过对铝箔衬底的选择及表面抛光处理、 SnO_2 前电极的制备工艺、不同衬底层压封装、湿法腐蚀工艺中腐蚀液的浓度和腐蚀温度的研究, 得出如下结论:

- 一、对各种厚度的铝衬底进行了比较, 发现厚度为 0.1mm 的铝箔比较适合本实验, 但其表面粗糙度较大, 需要进行抛光处理; 在本文实验条件内, 电化学抛光时间 3 分钟最合适, 铝箔衬底的表面粗糙度从 98.245nm 下降到 9.669nm; 初始温度 30℃ 以下的效果较好。
- 二、在对三种前电极材料 (ZnO 、ITO 和 SnO_2) 腐蚀实验基础上, 发现 SnO_2 材料的耐酸和碱腐蚀性最好, 更适于柔性转移衬底太阳电池制备工艺; 超声喷雾法制备 SnO_2 电极时采用多次快速扫描的方式更适合柔性转移衬底电池。
- 三、玻璃上与 PET 上层压电池腐蚀后的结果表明: 保持衬底在腐蚀前后对电池的支撑力不变, 是电池保持平整、不开裂的关键因素。
- 四、随着氢氧化钠溶液浓度的增大, 腐蚀速率先上升再下降; 磷酸混合溶液中硝酸和醋酸的量对腐蚀速率影响不大; 磷酸溶液浓度增大则腐蚀速率也增大。
- 五、温度每上升 10℃, 速率增大到原来的 2 倍; 温度对腐蚀速率的影响远远大于浓度。
- 六、在分析两种腐蚀工艺基础上, 提出了适于制备柔性转移衬底太阳电池的两步法腐蚀方式。

最后, 通过对各个工艺步骤的探索研究, 获得了效率为 0.6% 的电池, 电池的电流太低是影响电池效率的关键因素。

第二节 有待进一步开展的工作

稳定非晶硅材料是一种兼具稳定性和良好的光电特性的材料, 将其与微晶硅电池结合而成叠层电池具有很广泛的应用前景。现在国外许多研究机构已经对稳定非晶硅材料和电池进行了较为深入的研究。柔性转移衬底太阳电池兼具不锈钢衬底和塑料衬底电池的优点, 具有很好的实用性, 但是目前具备制备柔性转移衬底太阳电池能力的机构还不多。本论文在 973 项目的支持下, 主要开展了采用 VHF-PECVD 技术沉积稳定非晶硅材料和电池的研究, 为稳定非晶硅电池的产业化应用打下了基础; 同时对柔性转移衬底太阳电池的制备工艺进行了初步探索。但是纵观本论文的结论和国际发展现状, 体会到仍有一些问题需要进行深入研究, 以进一步提高电池稳定性及效率, 为其产业化提供更坚实的基础。

- 一、继续优化 VHF-PECVD 沉积参数, 提高电池的转换效率和稳定性, 为将来稳定非晶硅电池的产业化提供基础。
- 二、对铝箔衬底的电化学抛光进行深入研究, 以得到可控绒度的铝箔衬底。
- 三、制备出适合柔性转移衬底太阳电池的前电极材料, 提高材料的致密性, 使其在湿法腐蚀过程中能保护住电池。
- 四、继续优化腐蚀工艺, 使其不但不破坏电池, 更不会对前电极材料有影响。
- 五、解决柔性转移衬底太阳电池制备过程中的应力问题, 从而进一步提高电池效率。

参考文献

- [1] T. Markart. Solar electricity. 2nd ed. (John Wiley & Sons), 2000. ISBN 0-471-98853-7
- [2] K. Saito, M. Sano, H. Otsoshi, et al. High efficiency large area solar cells using microcrystalline silicon. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka Japan, 2003, 2793-2798
- [3] Ruud E.I. Schropp. Present status of micro- and polycrystalline silicon solar cells made by hot-wire chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 2004, 451-452: 455-465
- [4] Brent P. Nelson, Eugene Iwaniczko, A. Harv Mahan, et al. High-deposition rate a-Si:H n-i-p solar cells grown by HWCVD. Thin Solid Films, 2001, 395: 292-297
- [5] Subhendu Guha, Jeffrey Yang. Thin Film Silicon Photovoltaic-from R&D to Commercialization. PVSEC-15, Shanghai China, 2005, 35-38
- [6] Jeffrey Yang, Arindam Banerjee. Amorphous silicon based photovoltaics-from earth to the "final frontier". Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 78: 597-612
- [7] H. Nishiwaki, K. Uchihashi, K. Takaoka, et al. Development of an ultralight, flexible a-Si solar cell submodule. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1995, 37: 295-306
- [8] K. J. Beemink, G. Pietka, J. Nochi, et al. High specific power amorphous silicon alloy photovoltaic modules. Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE 998-1001
- [9] T. Yoshida, K. Tabuchi, A. Takano, et al. Fabrication technology of a-Si/a-SiGe/a-SiGe triple-junction plastic film substrate solar cells. Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE 762-765
- [10] Yukimi Ichikawa, Takashi Yoshida, Toshio Hama, et al. Production technology for amorphous silicon-based flexible solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 66: 107-115
- [11] Ruud E. I. Schropp, Miro Zeman. New Developments in Amorphous Thin-Film Silicon Solar Cells. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 46, 2086-2092
- [12] M.N. van den Donker, T. Repmann. Flexible Thin Film Amorphous and Microcrystalline Silicon Tandem Modules in the Temporary Superstrate Concept. PVSEC-15, Shanghai China, 2005, 857-858
- [13] G.J. Jongerden. Monolithically series integrated flexible PV modules manufactured on commodity polymer substrates. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka Japan, 2003, 2109-2111
- [14] R. Schlattmann, B. Stannowski. Roll-to-Roll Production of Thin Film Silicon PV Modules. PVSEC-15, Shanghai China, 2005, 744-745
- [15] B. Stannowski, R. Schlattmann. Roll-to-roll production of thin film silicon PV modules. 20th

- European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona Spain, 2006, 1537-1540
- [16] 耿新华. 中国薄膜太阳能电池的发展. 第八届全国光伏会议, 中国深圳-香港, 2004, 11, 23-30
- [17] D. L. Stabler, C. R. Wronski. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, 31(4): 292-294
- [18] A.V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain. Material and solar cell research in microcrystalline silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 78: 469-491
- [19] 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): 1811-1815
- [20] J. Meier, J. Spitznagel, S. Fay, et al. Enhanced light-trapping for micromorph tandem solar cells by LP-CVD ZnO. *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans, 2002, 1118-1121
- [21] T. Matsui, M. Kondo, et al. Microcrystalline silicon solar cells grown at 20-30 Å/s by high-pressure silane-depletion plasma. *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, 1548
- [22] L. H. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, et al. High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Using Conventional Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, 37: 1116-1118
- [23] T. Novikova, B. Kalache, P. Bulkin, et al. Numerical modeling of capacitively coupled hydrogen plasmas effects of frequency and pressure. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93: 3198
- [24] E. Amanatides, D. Mataras. Frequency variation under constant power conditions in hydrogen radio frequency discharges. *J. Appl. Phys.*, 2001, 19: 556
- [25] P. Hapke, F. Finger. High deposition rate for microcrystalline silicon with low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition process. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 227-230: 861
- [26] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, 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): 2588-2590
- [27] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, et al. Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 2004, 451-452: 518-524
- [28] Y. Mai, S. Klein, et al. Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure. *19th EU PVSEC*, 2004, Paris.
- [29] Takuya Matsui, Mchio Kondu, et al. Microstalline silicon solar cells grown at 20-30 Å/s by high-pressure silane-depletion plasma. *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, May11-18, 1548(2003).
- [30] Sukti Hazra, Swati Ray. Photovoltaic application of nanomorph silicon thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 1999, 38: 495-497
- [31] Sukti Hazra, Swati Ray. Nanocrystalline silicon as intrinsic layer in thin film solar cells. *Solid State Communication*, 1999, 109: 125-128

- [32] Subhendu Guha, Jeffrey Yang, Arindam Banerjee, et al. High quality amorphous silicon materials and cells grown with hydrogen dilution. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 78: 329-347
- [33] 徐艳月, 孔光临, 张世斌等. 稳定、优质 nc-Si/a-Si:H 薄膜的研制和特性分析. *物理学报*, 2003, 52(6): 1465-1468
- [34] 胡志华, 廖显伯, 夏朝凤等. 氢化纳米非晶硅(nc-Si:H)p-i-n 太阳电池. *云南师范大学学报*, 2004, 24(4): 27-30
- [35] 陈治明. 《非晶半导体材料与器件》. 科学出版社, 1991, P56
- [36] 郝会颖, 孔光临, 曾湘波等. 非晶/微晶相变域硅薄膜及其太阳能电池. *物理学报*, 2005, 54(7): 3327-3331
- [37] 胡志华, 廖显伯, 刁宏伟等. 纳米非晶硅(nc-Si:H) p-i-n 太阳电池. *太阳能学报*, 2005, 26(2): 187-191
- [38] S. Guha, J. Yang, D. L. Williamson, et al. Structural, defect, and device behavior of hydrogenated amorphous Si near and above the onset of microcrystallinity. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(13): 1860-1862
- [39] Baojie Yan, Jeffrey Yang, Subhendu Guha. Effect of hydrogen dilution on the open-circuit voltage of hydrogenated amorphous silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(4): 782-784
- [40] Guo LiHui, Lin Rongming. Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure. *Thin Solid Films*, 2000, 376: 249-254
- [41] C. Droz, "Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances", PhD Thesis, 2003, P22
- [42] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, et al. Application of Raman Spectroscopy for the Microstructure Characterization in Microcrystalline Silicon Solar Cells. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, 2001, VA2.10
- [43] 何宇亮, 陈光华, 张仿清. 非晶态半导体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1989. 51-54
- [44] http://www.spm.com.cn/index.php?page=afm_mode.htm 原子力显微镜基本原理, 本原纳米仪器有限公司
- [45] E. A. T. Dirani, A. M. Andrade, L. K. Noda, et al. Effect of the substrate on the structural properties of low temperature microcrystalline silicon films-a Raman spectroscopy and atomic force microscopy investigation. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 273: 307-313
- [46] Ch. Ross, J. Herion, H. Wagner. Nucleation and growth analysis of microcrystalline silicon by scanning probe microscopy: substrate dependence, local structural and electronic properties of as-grown surfaces. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 266-269: 69-73
- [47] 王家骅, 李长健, 牛文成. 半导体器件物理. 北京: 科学出版社, 1983. 332-333
- [48] O. Vetterl. On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells From the Material to Devices with High Conversion Efficiencies. PhD Thesis, 2001, 40-41
- [49] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, et al. Ion bombardment effects on the microcrystalline silicon growth mechanisms and structure. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002,

- 299-302: 63-67
- [50] Wenhui Du, Xianbo Liao, Xiesen Yang, et al. Hydrogenated nanocrystalline silicon p-layer in amorphous silicon n-i-p solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90: 1098-1104
- [51] 胡志华, 廖显伯, 刁宏伟等. p 型纳米硅与 a-Si:H 不锈钢底衬 nip 太阳电池. *物理学报*, 2005, 54(6): 2945-2949
- [52] 朱锋, 赵颖, 张晓丹等. P-nc-Si:H 薄膜材料及在微晶硅薄膜太阳电池上应用. *光电子·激光*, 2005, 15(4): 381-384
- [53] 朱锋, 赵颖, 张晓丹等. 从 P-a-SiC:H 到 P- μ c-Si:H 过程中材料特性的变化. *人工晶体学报*, 2004, 33(2): 152-155
- [54] 耿新华, 孟志国, 王广才等. 用于非晶硅太阳电池的 p 型 a-SiC:H:B 窗口材料及其前后界面的研究. *太阳能学报*, 1992, 13(2): 136-144
- [55] R. R. Arya, A. Catalano, R.S.Oswald, et al. Amorphous silicon p-i-n solar cells with graded interface. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49(17): 1089-1091
- [56] 许振明, 徐孝勉. 铝和镁的表面处理. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2005: 57-67
- [57] 黄丽清, 赵军武, 王永昌等. 高度有序多孔氧化铝膜的制备和研究. *西安交通大学学报*, 2003, 37(10): 1094-1097
- [58] 王海潮, 彭乔, 李清启. 多孔铝阳极氧化膜的制备及应用研究. *辽宁化工*, 2004, 33(12): 722-724
- [59] 郭等柱, 侯士敏, 申自勇等. Al 表面条纹状准有序纳米结构的 AFM 研究. *物理化学学报*, 2001, 17(11): 961-965
- [60] 王瑜. 超声喷雾热分解大面积 SnO_2 :F 透明导电膜的研究. [硕士论文], 天津: 南开大学, 2006
- [61] 李连春, 李光吉, 沈辉等. 太阳电池用 EVA 胶膜的制备与性能研究. 第八届光伏会议论文集, 中国深圳-香港, 2004: 617-620
- [62] J. Bailat, V. Terrazzoni-Daudrix, J. Guillet, et al. Recent development of solar cells on low-cost plastic substrates. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona Spain, 2005: 1539-1532
- [63] 卓蓉晖, 胡言, 陈文怡. 用不同方法测定材料的玻璃化转变温度. *现代仪器*, 2004(4): 24-26
- [64] 刘玉岭, 檀柏梅, 张楷亮. 微电子技术工程 材料、工艺与测试. 北京: 电子工业出版社, 2004: 413-414
- [65] 庄同曾, 黄兰芳, 张安康. 集成电路制造技术 原理与实践. 北京: 电子工业出版社, 1987
- [66] 廖巧丽, 米镇涛. 化学工艺学. 北京: 化学工业出版社, 2001: 59
- [67] 呼世斌, 黄蔷蔷. 无机及分析化学. 北京: 高等教育出版社, 2001: 65

致 谢

首先向我的导师赵颖老师表示深深的感谢！赵老师渊博的科学知识，敏锐的学术思想和为人师表的学者风范，求真务实的科研作风，诲人不倦的教学态度，兢兢业业的敬业精神，令我十分钦佩和敬仰。赵老师对学生的关怀和照顾给我留下了深刻的印象。他将是我终生学习的榜样！

感谢张晓丹老师对我论文工作和生活上的巨大帮助！我在学生期间取得的每一点成绩都和她息息相关，她对待科研工作的忘我精神以及严谨的治学作风和身体力行的治学态度令我终生难忘！

感谢魏长春老师、朱峰博士、王勇彤师傅、王砚峰师傅对实验所给予的帮助，他们的大力帮助是本论文工作能够顺利进行的前提保障。

感谢耿新华老师、孙健老师、薛俊明老师、侯国付老师对本论文工作的帮助！

感谢金鑫硕士在 SnO_2 前电极制备方面的帮助，感谢张鹤博士在铝衬底抛光方面给予的帮助！

感谢刘芳芳老师、何青老师对本论文测试方面的帮助！

感谢陈新亮博士、郭群超博士、韩晓燕博士、张发荣博士对本论文的帮助！

个人简历

陈飞，1981年12月25日生，2004年7月毕业于南开大学信息学院，获电子信息科学与技术专业学士学位。现为南开大学微电子学与固体电子学专业硕士研究生。参与了国家重点基础研究发展计划（973）项目“低价、长寿命新型光伏电池的基础研究”的研究，主要工作是采用 VHF-PECVD 技术进行稳定非晶硅材料和电池的制备以及铝转移衬底柔性电池的研究。

在学期间发表的学术论文与研究成果

第一作者：

- [1] 陈飞，张晓丹，赵颖，魏长春，孙建。“非晶/微晶过渡区内材料性能及电池的研究”，人工晶体学报，2007，（1）：119-122
- [2] 陈飞，张晓丹，赵颖，魏长春，孙建，耿新华。“硅烷浓度对非晶/微晶过渡区内材料和电池性能的影响”，第九届中国太阳能光伏会议，成都，2006年11月：138-141
- [3] 陈飞，张晓丹，赵颖，魏长春，孙建。“硅薄膜沉积过程中等离子发光基团的一维空间分布研究”，物理学报，（已接受发表）

非第一作者：

- [1] 张晓丹，赵颖，高艳涛，陈飞，朱锋，魏长春，孙建，耿新华，熊绍珍。“微晶硅薄膜太阳能电池效率提高的研究”，物理学报，2006，55（12）：6697-6700
- [2] X D Zhang, F Chen, Y Zhao, Y T Gao, C C Wei, J Sun, X H Geng, S Z Xiong, L Z Zhang. “MICROCRYSTALLINE SILICON THIN FILMS AND MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS” 21TH European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition
- [3] Gao Yan-Tao, Zhang Xiao-Dan, Zhao Ying, Sun Jian, Zhu Feng, Wei Chang-Chun, Chen Fei. “Influence of total gas flow rate on microcrystalline silicon films prepared by VHF-PECVD”, Chinese Physics, 2006, 15(5): 1110-1113
- [4] 陈新亮，薛俊明，陈飞，赵颖，耿新华。“MOCVD 制备 ZnO 薄膜及其 Si 薄膜太阳能电池前电极应用”，第九届中国太阳能光伏会议，成都，2006年11月：142-145