

用不是很大。这是由于 3% 的硅烷浓度比较小，高氢稀释条件制备薄膜的晶化程度已经很高，衬底温度的调节作用则降低。

图 6.7 是 4% 硅烷浓度在不同衬底温度条件下，制备薄膜的拉曼测试结果。结果表明：随衬底温度的升高，对应薄膜的晶化程度逐渐增强，这体现在非晶位置对应峰位 480cm^{-1} 处的强度逐渐降低。同 3% 硅烷浓度相比，衬底温度对材料晶化程度的调节作用增强。

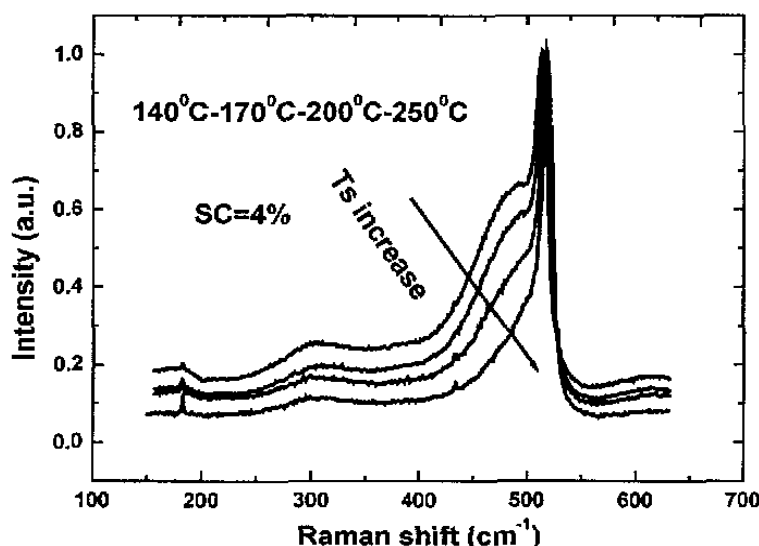


图 6.7 不同衬底温度条件下制备薄膜的拉曼谱 (SC=4%)

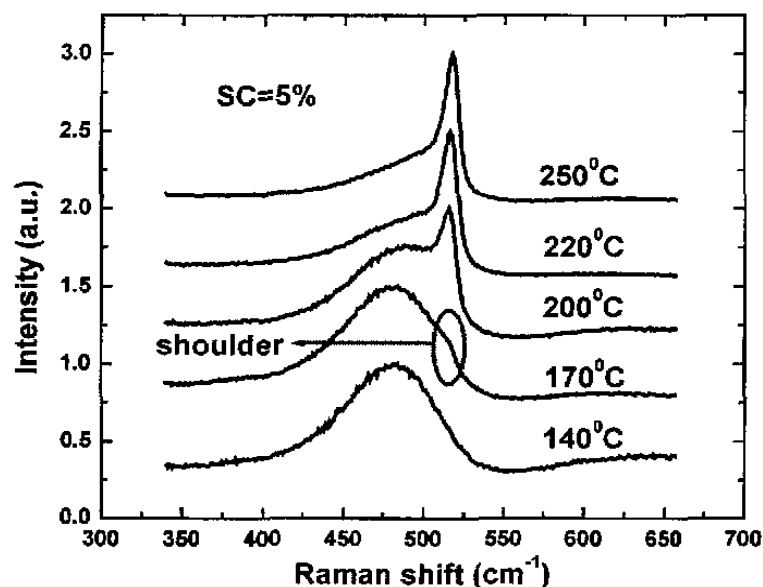


图 6.8 不同衬底温度条件下制备薄膜的拉曼谱 (SC=5%)

图 6.8 是 5% 硅烷浓度条件下，不同衬底温度条件制备薄膜的拉曼谱。从图中可以看出：在衬底温度为 140°C 时，拉曼结果表明制备的硅薄膜是非晶硅（谱峰位于非

晶硅的类 TO 模式 480cm^{-1} 处)。当温度升高到 170°C 时, 相应的拉曼谱在长波数端有一“肩膀”, 这意味着材料结构由非晶向微晶转变。随温度的进一步升高 (200°C), 拉曼测试结果显示其长波数端的“肩膀”演变为“尖峰”。表明材料晶化程度的进一步加大。而当温度加大到 220°C 和 250°C , “尖峰”强度变得更强, 由上面拉曼测试结果可推断出: 随温度的逐渐升高, 制备硅薄膜的结构逐渐的由非晶转变为微晶, 即高温有助于晶化。同上面图 6.7 相比, 衬底温度对材料结构的调整作用进一步增强, 可以实现从非晶到微晶的过渡。

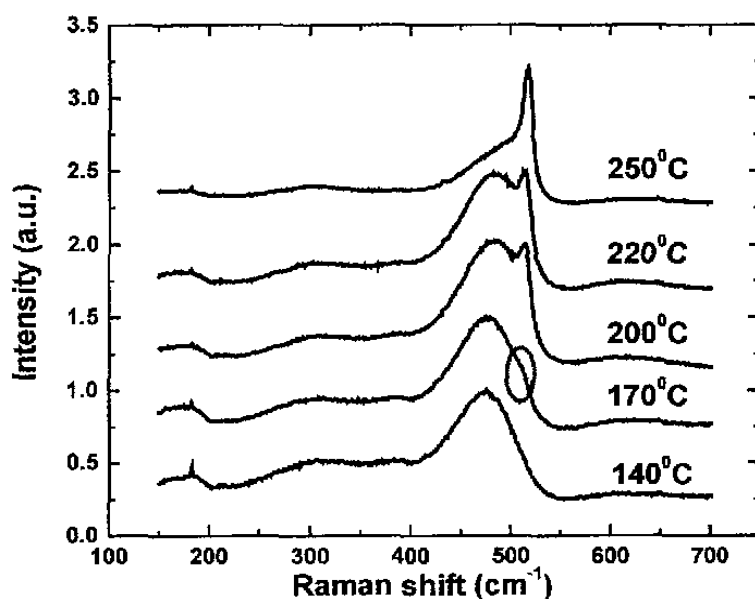


图 6.9 不同衬底温度条件下制备薄膜的拉曼谱 (SC=6%)

图 6.9 给出 6%硅烷浓度条件下制备薄膜的拉曼谱。从图中可以看出: 当衬底温度为 140°C 时, 拉曼的测试结果表明材料是非晶硅, 而温度升高到 170°C , 很明显材料在长波数端有一“突起”, 此突起的出现意味着材料结构的变化, 也就是材料中有一部分晶化成分。而当温度升高到 200°C 时, “突起”进一步变大, 演变为一个小的“尖峰”, 但其强度还是小于 480cm^{-1} 所对应非晶硅的类 TO 模式。这说明材料中晶化程度虽然进一步得到了提高, 但非晶成分仍然占有主体。随着温度升高到 220°C , 长波数端的“尖峰”的强度增强, 略大于 480cm^{-1} 所对应非晶硅的类 TO 模式所对应峰的强度。结果仍然给出材料的晶化程度随衬底温度的升高而加大。结果再一次表明: 衬底温度对材料结构具有一定的调节作用。

根据高斯三峰拟合对上面的材料进行了晶化率的具体计算分析, 结果如图 6.10 所示。图中清楚的表明: 硅烷浓度不同, 衬底温度对晶化的调节作用是不一样的。硅烷浓度较小 (3%), 氢稀释率较高, 采用 VHF-PECVD 很容易使沉积薄膜晶化。因此在所研究的衬底温度范围内, 晶化率变化不大, 基本上都在 66%-70%之间, 显示衬

底温度的调制作用很弱,氢稀释率的作用为主。在中等氢稀释率下,衬底温度开始发挥作用。如在 4%硅烷浓度条件下,晶化率基本上随衬底温度的升高而逐渐加大,从 30%增加到 60%,晶化率随温度变化增加的斜率变大。5%硅烷浓度时,材料的晶化率则在 0-60%之间,斜率进一步增大。但当硅烷浓度增加很多,氢稀释率降低,沉积薄膜易于生成非晶相,这时衬底温度的调控能力,只有在更高温度下才表现出来。这是因为反应前驱物中氢的成分减少,在较低温度下难于使 SiH_3 在表面自由弛豫,所以生长的薄膜以非晶相为主。提高衬底温度,加大了自由弛豫能力,故而促进了材料晶化。如 6%的硅烷浓度条件下,在衬底温度低于 220°C 时,制备的材料基本上都是非晶,晶化率比较低,但超过 220°C 后,材料的晶化率则快速增加。

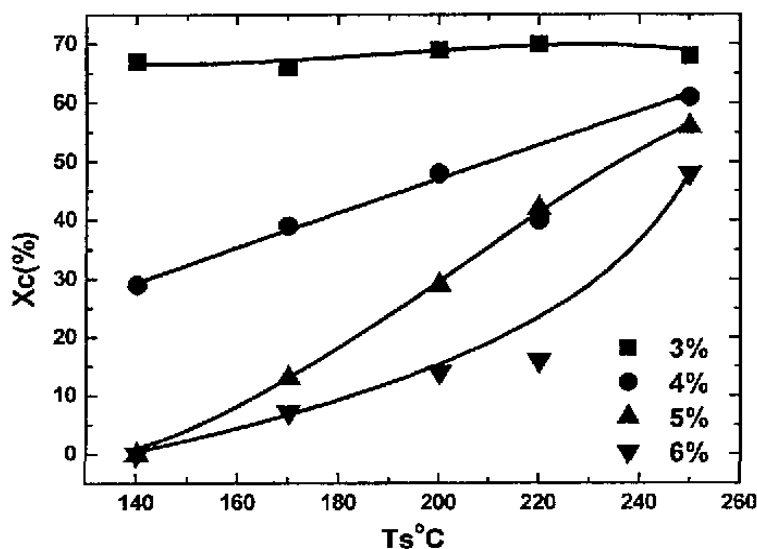


图 6.10 不同衬底温度条件下制备薄膜的晶化率

以上在不同硅烷浓度下的拉曼图谱及其晶化率分析,显示了衬底温度对所沉积薄膜晶化的调制作用,即表现在可使所沉积材料的结构从非晶相到微晶相的转变。但是它的调控能力,即:使相转变所需的衬底温度,又受到硅烷浓度的限制。严格地说,它对材料的晶化起着辅助的促进作用。

上面详细地分析了不同衬底温度、硅烷浓度制备材料的电学特性和结构特性。为了进一步了解不同硅烷浓度和不同衬底温度制备薄膜的电学特性和结构特性之间的内在关系,将材料的暗电导和晶化率联系在一起考虑是必要的,具体结果如图 6.11 所示。从图中可以看出:对于 4%、5%和 6%的硅烷浓度,材料的暗电导越大,相应薄膜的晶化率越高,这说明材料的结构特性和其电学特性是密切相关的,随衬底温度的升高,材料的晶化程度增强,对应制备材料的暗电导也逐渐增大。但不同硅烷浓度给出的结果有一定的区别,简单的从斜率的角度来看,硅烷浓度大的系列样品所对应的斜率要小,而 3%的硅烷浓度对应薄膜的暗电导和晶化率之间的关系变得很陡,斜率

很大, 即使暗电导在 10^{-8} – 10^{-4} s/cm 的范围内变化, 但晶化率基本上维持在 65%–70% 之间。如前面第三章已经详细的分析研究了, 薄膜的结构不仅受衬底温度的影响, 更受硅烷浓度的影响, 硅烷浓度越小材料容易晶化。这就说明了为什么在较低衬底温度条件下, 低硅烷浓度 (3% 和 4%) 制备的薄膜晶化, 而 5% 和 6% 在同样的 140℃ 时, 材料是非晶。同样的衬底温度, 对不同硅烷浓度调节作用是不一样的。

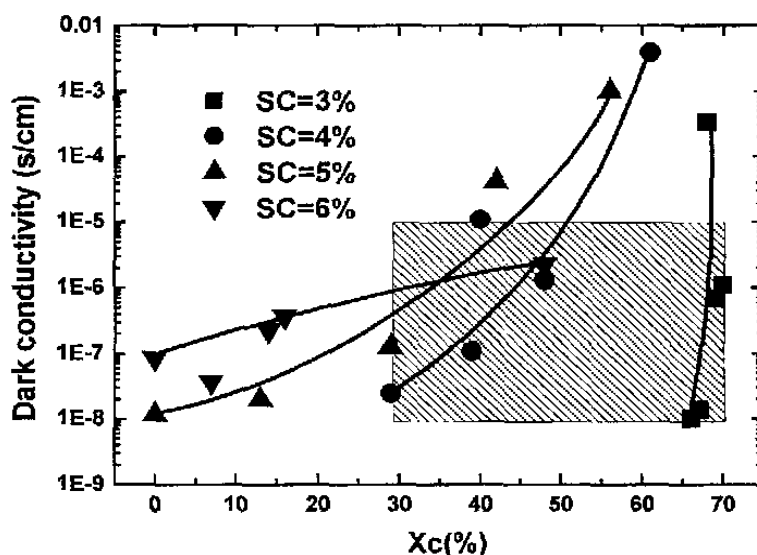


图 6.11 不同硅烷浓度和衬底温度条件下制备薄膜的暗电导和晶化率之间的关系

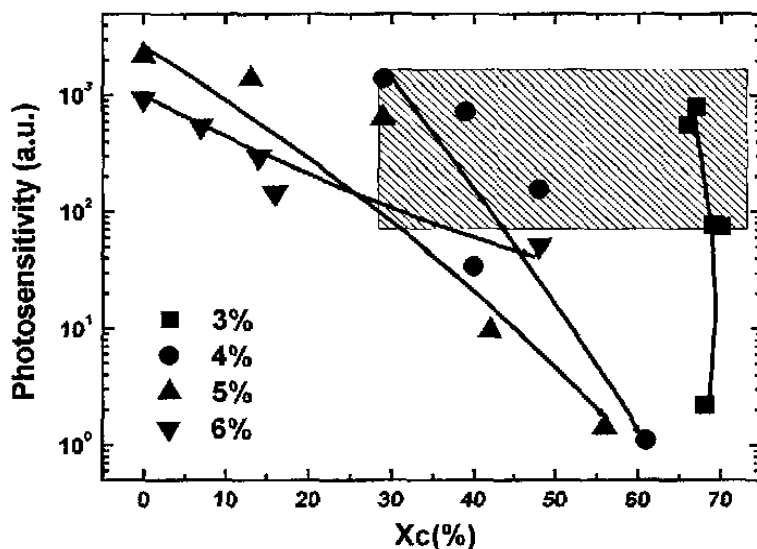


图 6.12 不同硅烷浓度和衬底温度条件下制备薄膜的光敏性和晶化率之间的关系

虽然 2002 年瑞士 Shah 曾经给出材料的晶化率要大于 70%, 但大部分的实验都指

出：处于非晶/微晶过渡区的材料应用到电池中会取得高的转换效率^[8-12]。从我们对材料的特性与结构关系的综合研究，我们认为，70%过高。又鉴于微晶硅电池的性能，除取决于材料的晶化率之外，其它与氧污染等结构的致密性、缺陷态、空洞缺陷，亦是不可忽视的关键。因此我们认为可应用到器件中的微晶硅材料的晶化率，应该初步定在30%-70%之间。

图 6.12 给出了材料的光敏性和相应的晶化率之间的关系。图中也很明显的给出了对于同样的硅烷浓度，随着材料晶化率的逐渐增大，制备薄膜的光敏性逐渐减小。但对于硅烷浓度比较大的浓度来说，其变化的斜率要小一点。

鉴于本论文的目标之一是优化制备出可应用到太阳电池有源层中的微晶硅材料。对于材料的特性除了要关注其光、暗电导和晶化程度外，其结晶取向和缺陷态等也决定着器件的性能，因此，下面将对 5%硅烷浓度制备的薄膜的结构进行深入的研究，一方面了解衬底温度对材料结晶取向和缺陷的影响，另一方面也为进一步优化制备器件质量级微晶硅材料给予一定的指导。

§6.2.3.2 薄膜的 XRD 分析

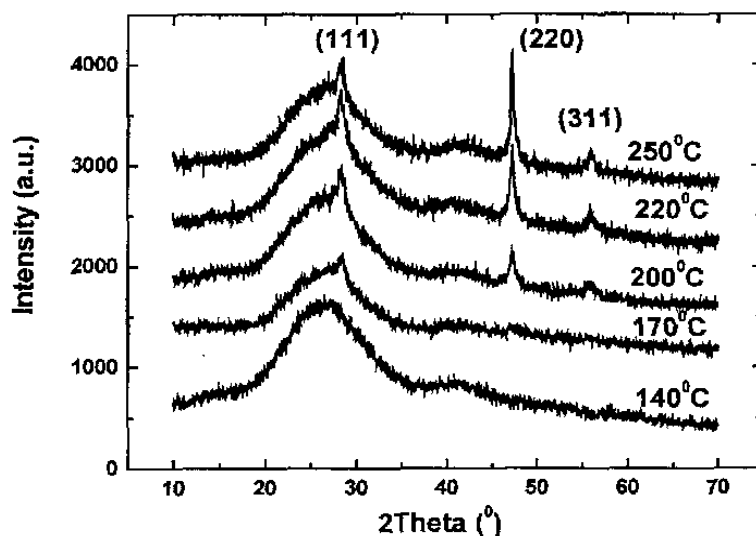


图 6.13 薄膜的 X 射线衍射谱随衬底温度的变化

不同衬底温度制备薄膜的 XRD 测试结果如图 6.13 所示。从图中可以看出制备材料的结构变化。当温度为 140℃时，制备的材料没有衍射峰。当衬底温度升高到 170℃时，(111) 和 (220) 晶向出现了两个小的衍射峰。这说明材料中已经有晶化成分，这同拉曼（图 6.8）得到的结果是一致的。随温度进一步升高到 200℃，很明显 (220) 的强度明显增强，同时 (311) 的晶向也给出了一个小的衍射峰。而当温度进一步升

高到 220°C ，材料的 (220) 晶向的强度远超过了 (111)。衬底温度为 250°C 的条件下制备薄膜的 (220) 晶向最强。可见，随衬底温度的升高，制备薄膜的 (220) 晶向的强度越来越强。可见，随衬底温度的升高，制备薄膜的晶化程度逐渐的增大。

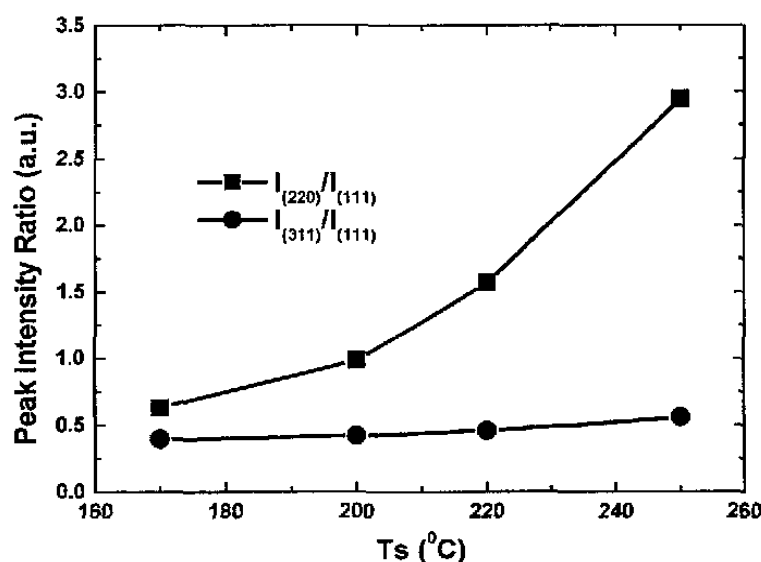


图 6.14 X 射线衍射不同晶向强度的比值随温度的变化

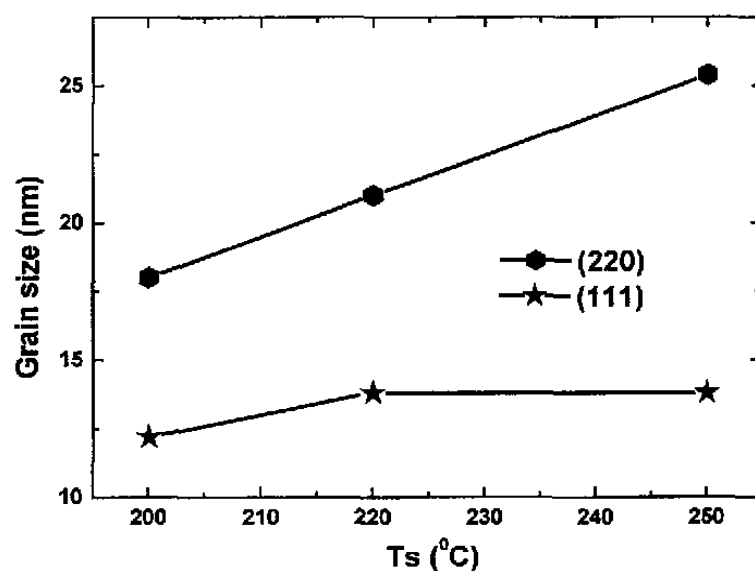


图 6.15 不同晶向的晶粒尺寸随衬底温度的变化

实际上材料中每一晶粒正常聚集后都会形成一个结晶学的取向，如果把所有的晶粒看作是一个整体的话，那么每个晶粒的方向可能是随机分布的，也可能在某一特殊方向上显示出择优取向，也就是说晶粒的方向不是随机分布的。在此实验中，用 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 和 $I_{(311)}/I_{(111)}$ 峰的比值来洞察样品的结晶结构(crystallographic texture)^[13]随衬底

温度的变化情况(具体如图 6.14)。从图中我们可以看出,样品的择优生长方向(220)随衬底温度的升高越来越明显。

通过 Debye-Scherrer 方程^[14]可以定量的计算样品的晶粒尺寸。在这个方程中,实质上是峰的位置和半高宽决定着晶粒尺寸的大小。而峰的宽度跟材料的厚度和应力都是有关的^[13]。在上面的样品系列中,厚度都在 1000nm 左右,在忽略应力影响的情况下,计算了样品(220)和(111)衍射峰对应的晶粒尺寸(具体如图 6.15 所示)。其中(111)峰计算得到的晶粒尺寸分别在 10-14nm 的范围内变化。而(220)方向计算得到的晶粒尺寸则从 18nm 增大到 25nm。

§6.2.3.3 薄膜的光热偏转谱(PDS)分析

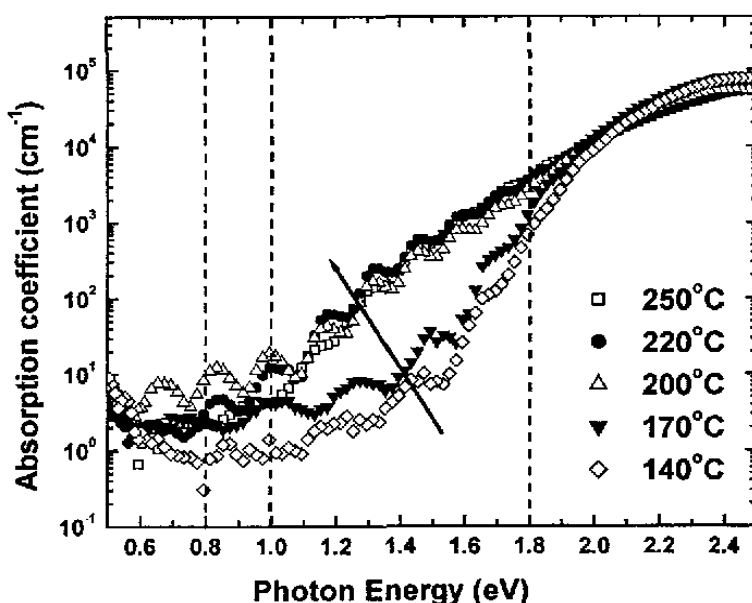


图 6.16 不同衬底温度条件下样品的光热偏转谱

为进一步了解制备薄膜材料的结构及其缺陷情况,我们对样品也做了 PDS 的测试(具体如图 6.16)。从图中可以看出:当衬底温度为 140℃时,样品的光吸收曲线是非晶硅吸收曲线的形状,结合拉曼(图 6.8)的测试结果,也证明此温度条件下制备的薄膜的确是**非晶硅**。当温度升高到 170℃时,吸收曲线表明制备的材料是混合相硅薄膜^[15]。此“混合相”的硅薄膜对应着拉曼谱是其长波数端的“肩膀”。而随着温度的进一步提高,吸收曲线明显的给出制备的薄膜是微晶硅薄膜,表现为 1.0eV-1.8eV 能量范围光吸收的增强。但当材料微晶化后,PDS 谱将很难区分材料在晶化方面的进一步差别。这里主要关注的是 PDS 除了可以粗略的判断一下薄膜的结构变化外,最主要的是它可以分析制备薄膜材料中的缺陷情况。

图 6.17 给出了不同温度情况下制备薄膜的次带吸收系数。从图中可以看出:随

温度的升高,其次带吸收系数先增大,然后降低。对于 200–250℃ 已经晶化的衬底温度范围,随温度升高,材料在 0.8eV 处的吸收系数逐渐减小,这同 Baia Neto 和 Lambertz 等人的结果^[16]是一致的。这样低的次带吸收系数说明制备材料中的缺陷态密度并不大,这再一次的说明:前面图 6.5 的激活能结果给出 220℃ 和 250℃ 两个衬底温度条件下,激活能小的主要原因是由于氧,而不是缺陷态。另外,在高能端吸收系数的逐渐变小也意味着材料逐渐的由非晶转变为微晶。

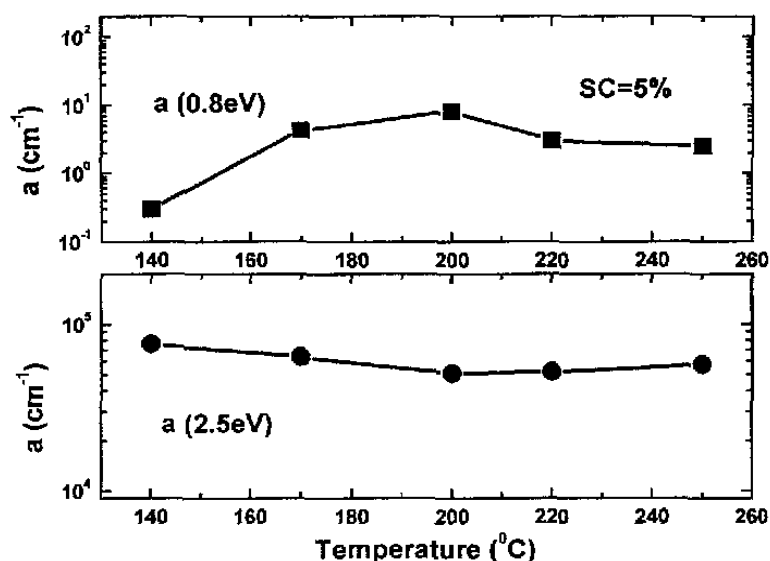


图 6.17 不同衬底温度条件下样品光热偏转谱的高能端和低能端的吸收系数

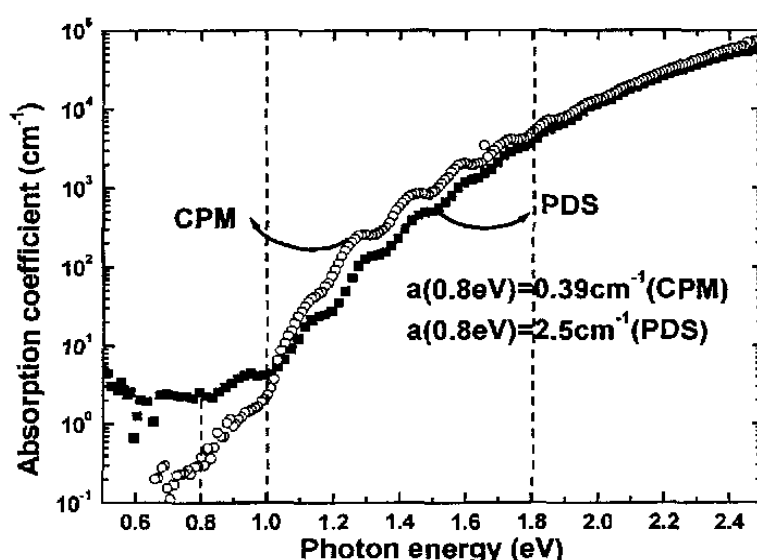


图 6.18 PDS 和 CPM 测试结果的比较

通常对微晶硅薄膜的缺陷吸收测试方法中,除了 PDS 外,恒定光电导 (CPM) 谱^[17]也用于这方面的研究。那么这两种手段在测试结果方面有什么不同呢?图 6.18 给出了同样的 250℃ 条件下制备微晶硅薄膜的 PDS 和 CPM 测试结果。从图中来看两种测试手段在表征制备材料的光吸收结果上是不同的。在 1.0-1.8eV 的能量范围内,CPM 的结果显示其测试的吸收系数相应的要大,而在表征次带吸收 (0.8eV) 系数时,比 PDS 测试结果低将近一个数量级 (2.5cm^{-1} (PDS) 和 0.39cm^{-1} (CPM))。不同的结果来源于两种方法的测试原理不同。而对于一般的微晶硅材料,我们希望次带吸收系数小和相应的 1.0-1.8eV 能量范围内有高的吸收系数。对于 PDS 和 CPM 两种测试手段来说, PDS 往往更能反应薄膜的实际情况^[18]。

§6.2.3.4 薄膜的傅立叶变换红外吸收 (FTIR) 测试分析

为具体了解制备薄膜的 Si 和 H 的键合模式以及材料中的氧含量情况,对系列薄膜进行了傅立叶变换红外吸收 (FTIR) 的测试 (如图 6.19 所示)。很明显材料出现了对应 640cm^{-1} 、 890cm^{-1} 和 2090cm^{-1} 附近的 SiH 摇摆模、弯曲模和伸展模。

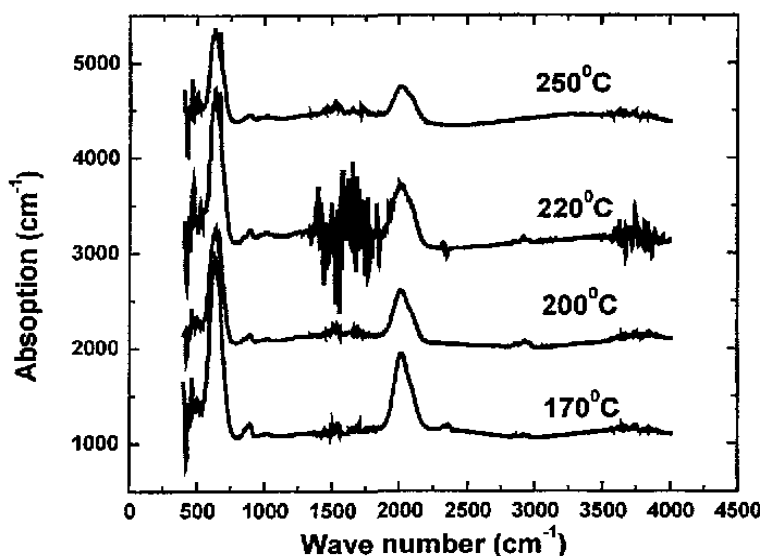


图 6.19 不同衬底温度制备薄膜的 FTIR 测试结果

对于材料中的氢,其存在方式是很复杂的,但总的来说,可以分为键合和非键合两种。FTIR 测试所获得的都是键合的氢。通常对于键合的氢,在 640cm^{-1} 、 890cm^{-1} 和 2090cm^{-1} 附近均存在,这里计算氢含量关注的是 640cm^{-1} 附近的摇摆模。计算的结果如图 6.20 所示。从图中可以看出材料中的氢含量总的趋势是随温度的升高而逐渐的减小,所有样品的氢含量都小于 10%。衬底温度高,材料中氢含量降低主要是由于在薄膜制备过程中,吸附的反应基团的迁移能力增强,放氢环境得到改善,多氢组态

逐渐的让位于单氢组态，结果对应的氢含量随衬底温度的升高而降低。

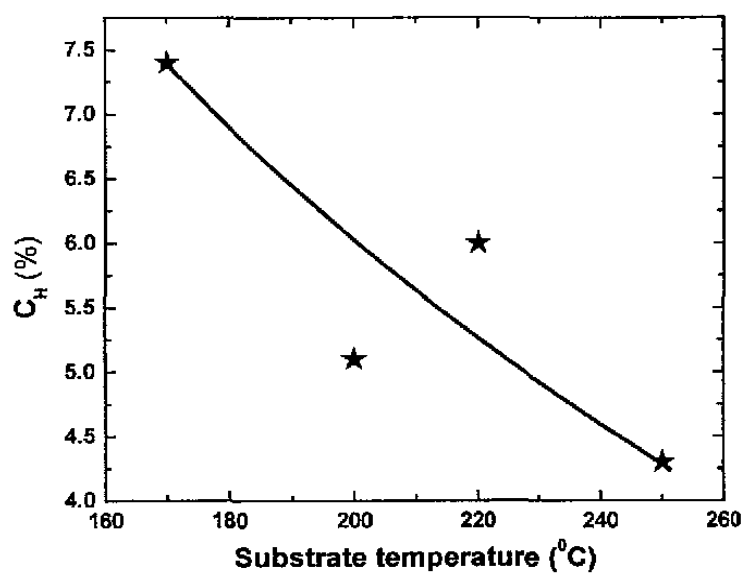


图 6.20 材料中的氢含量随衬底温度的变化

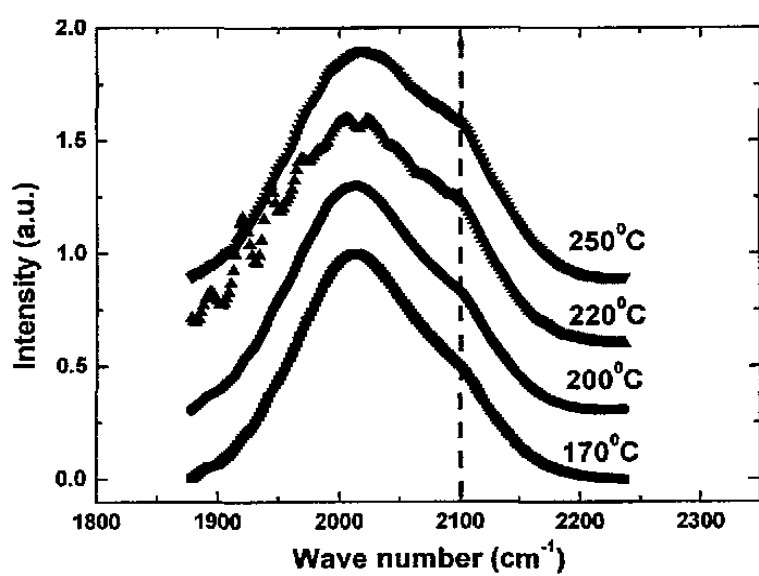


图 6.21 2000cm⁻¹附近的峰随衬底温度的变化

通常认为 640cm⁻¹、2000cm⁻¹ 处的峰位分别向 620cm⁻¹ 和 2100cm⁻¹ 红移和蓝移，表示材料的晶化程度提高^[19]。为了解上面两个峰的变化情况，给出 2000cm⁻¹ 附近伸展模的放大图（如图 6.21 所示）。从图中可以很清楚看出：2100cm⁻¹ 处峰的幅度逐渐增加，这说明随衬底温度的升高，材料的晶化越来越强。实际上拉曼散射谱和 X-Ray 衍射的结果也表明了同样的结果。

另外，FTIR 也可用于分析材料中键合氧的情况，通常研究微晶硅材料中氧污染

情况关注的峰是在 1017cm^{-1} 附近^[20]。实际上,从图 6.19 中具体分辨不出材料中氧的情况。为此,我们只集中把跟氧有关峰位左右的信息画出来(如图 6.22)。从图中 1017cm^{-1} 附近的峰的强度随温度的变化可看出材料中键合氧的变化情况。当衬底温度为 170°C 时,薄膜中氧含量较少。当温度升高到 200°C 时,氧含量有所增加。而在 220°C 和 250°C 的衬底温度情况下,氧含量则明显增多。这说明在固定其它工艺条件时,衬底温度越高制备材料中的氧含量就逐渐增多起来。衬底温度高制备薄膜中氧含量多的原因可能是:高的衬底温度条件下,制备薄膜的沉积速率略低,这样当反应室的真空不是很高时,沉积速率慢氧进入到材料中的几率增加,结果薄膜中的氧含量多。也有可能是:如果材料的晶化率比较高,材料中的氧含量也比较多,后面第八章用二次离子质谱对材料中氧含量的研究结果也表明:材料的晶化程度越高,制备薄膜中的氧含量越多。材料晶化率高,材料中的氧含量多主要的原因是:晶化率强,晶粒周围的非晶成分很少,以至于存在着一些空洞和裂纹等,这样氧很容易进入到薄膜中。

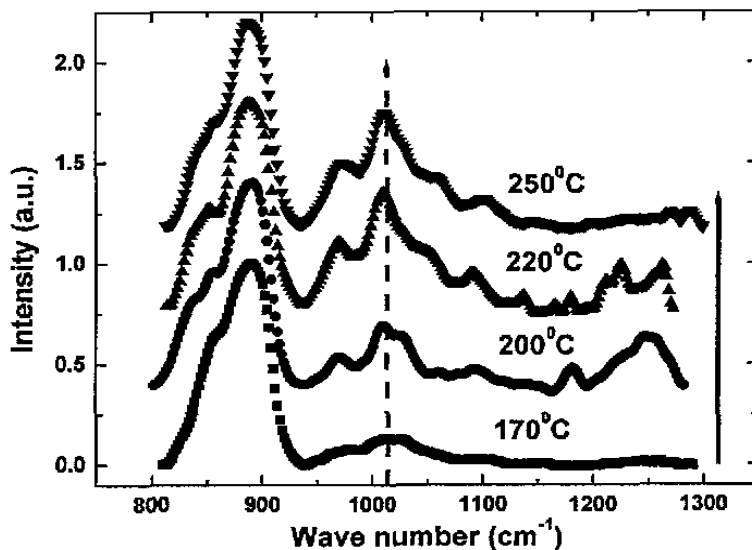


图 6.22 1017cm^{-1} 附近的氧峰随衬底温度的变化

§6.3 结论

本章集中制备了不同硅烷浓度和衬底温度的硅薄膜样品,并对材料的电学特性和结构特性进行了分析研究。明确了衬底温度对材料特性的影响,这为制备器件质量级的微晶硅材料又提供了一定的指导。具体可得到以下的结论。

- 1、在 3%-6% 的硅烷浓度范围内,薄膜的沉积速率基本上随衬底温度的升高而降低,这是由于温度的升高,反应前驱物在衬底表面的迁移能力增强,这样它们在薄膜的生长表面有足够的驰豫时间,没有成键的反应前驱物会物理解吸,键合比较弱的反应前驱物也会跟薄膜表面附近的氢发生成键反应而解吸,结果使得薄膜的沉

积速率随衬底温度的升高而减小。这些有利于结构有序的作用将有助于材料性能的提高。

- 2、材料的暗电导和光敏性基本上随衬底温度的升高分别变大和减小，材料的电学特性和结构特性，特别是晶化率之间是有关联的。衬底温度的升高对应着材料的晶化率逐渐增大。相同的衬底温度条件下，硅烷浓度大对应薄膜的晶化率低。在 170-220℃ 的范围内，5% 制备薄膜的激活能基本上在 0.5eV 左右，可以预见该材料的费米能级可能接近位于带隙的中央。
- 3、材料的 XRD 测试结果表明：随衬底温度的升高，材料的结构发生着变化，在一定条件下(220)晶向的强度越来越强，呈现择优取向的趋势。按 (220) 方向的半高宽计算材料的晶粒尺寸在 18-26nm 之间。
- 4、由材料的 PDS 测试结果表明：在研究的衬底温度范围内，制备薄膜对应低能端的吸收系数都小于 8cm^{-1} ，这说明材料中的缺陷态密度不高。
- 5、FTIR 的测试结果表明：材料中的氢含量随衬底温度的升高是逐渐减小的。同时 2000cm^{-1} 处的 Si-H 伸展模随衬底温度的升高将逐渐向长波数端频移，这也表明材料结构的变化，即 SiH_2 或 $(\text{SiH}_2)_n$ 强度增加。另外，FTIR 也揭示出：低的衬底温度条件下，制备薄膜中的氧含量要小于高的衬底温度条件下制备薄膜中的氧含量。

参考文献：

- [1] A. Matsuda, "Formation kinetics and control of microcrystalline in $\mu\text{-Si:H}$ from glow discharge plasma" *J. Non-Cryst. Solids*, **59-60**, 767-774(1983)
- [2] T. Sameshima, S. Usui, M. Sekiya, "Laser-induced melting of predeposited impurity doping technique used to fabricate shallow junctions " *J. Appl. Phys.* **62(2)**, 711(1987).
- [3] S. Ray, C. Das, S. Mukhopadhyay, S. C. Saha "Substrate temperature and hydrogen dilution: parameters for amorphous to microcrystalline phase transition in silicon thin films" *Solar Energy Materials & Solar cells* **74**, 393-400(2002)
- [4] M. Konagai, S. Hiza, K. Ohki and A. Yamada, "0.5 μm -Thick $\mu\text{-Si}$ Solar Cell Grown by Photo-CVD on Highly Textured SnO_2 " *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, May11-18, 2003, 5O-D14-05
- [5] Y. Nasuno, M. Kondo and A. Matsuda, "Passivation of oxygen-related donors in microcrystalline silicon by low temperature deposition" *Appl. Phys. Letts.* **78(16)**, 2330-2332(2001)
- [6] Y. Nasuno, M. Kondo and A. Matsuda, "Microcrystalline Silicon Thin-Film Solar Cell Prepared at Low Temperature Using PECVD", *Technical Digest of the*

Intennational PVSEC-12, Jeju, Korea, 2001: 791-794

- [7] M. Heintze and S. Veprek, "Role of Higher Silanes in the Plasma-Induced Deposition of Amorphous Silicon from Silane" *Appl. Phys. Lett.* **54**(14), 1320 (1989).
- [8] P. Hapke, F. Finger, "High deposition rates for microcrystalline silicon with low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition processes" *J. Non-crystal. Solids*, **227-230**, 861-865(1998)
- [9] H. Stiebig, T. Brammer, J. Zimmer, O. Vetterl, H. wagner, "Investigation of the optoelectronic properties of $\mu\text{c-Si:H}$ pin solar cells" *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 1104-1108 (2000)
- [10] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, et al., "Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells" *Thin Solid Films*, **427**, 157-165(2003)
- [11] J. Meier, S. Dubail, S. Golay, U. Kroll, et al., "Microcrystalline silicon and the impact on micromorph tandem solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **74**, 457-467(2002)
- [12] M. Kondo, A. Matsuda, "An approach to device grade amorphous and microcrystalline silicon thin films fabricated at higher deposition rates", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 445-453(2002)
- [13] E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, and A. Shah, J. Pohl, "Evolution of the microstructure in microcrystalline silicon prepared by very high frequency glow-discharge using hydrogen dilution" *J. Appl. Phys.* **87**(6), 3137-3142(2000)
- [14] 何宇亮, 陈光华, 张仿清, 非晶态半导体物理学, 高等教育出版社, 1989, 51-59
- [15] R.W. Collins, A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, Chi Chen, Joohyun Koh, R.J. Koval, Yeeheng Lee, J.M. Pearce, C.R. Wronski, "Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry" *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78**, 143-180(2003)
- [16] A. L. Baia Neto, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger, "Relationships between structure, spin density and electronic transport in 'solar-grade' microcrystalline silicon films" *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 274-279(2002)
- [17] M. Gunes, D. Akdas, O. Goktas, R. Carius, J. Klomfass, F. Finger, "Photoconductivity spectroscopy in hydrogenated microcrystalline silicon thin films" *Journal of Materials Science: Materials in electronics* **14**, 729-730(2003)
- [18] O. Vetterl, "On the physics of microcrystalline silicon thin film solar cells from the material to devices with high conversion efficiencies", PhD. Thesis,

Forschungszentrum Jülich, German, 2001, 25

- [19] 张世斌, “氢化非晶/纳米晶硅变域硅薄膜的研制和特性分析”, 2002, 5, 中国科学院半导体研究所, P50-54
- [20] 杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 麦耀华, 张晓丹, 等 “氢化微晶硅薄膜制备过程中的氧污染问题”, 《太阳能学报》, 2003年增刊5-8

第七章 微晶硅薄膜纵向结构特性以及衬底对薄膜特性的影响

§7.1 引言

微晶硅材料的纵向电学输运特性,对太阳能电池起重要作用。而电学特性是和结构特性相联系的。材料的晶化程度是微晶硅材料的主要结构特性,表征其最有效的手段是拉曼散射光谱^[1-3]。因此,本章主要以拉曼光谱来分析制备材料的纵向结构变化情况。

微晶硅太阳能电池的有源层是在一定的前电极和掺杂层的基础上制备的。但是在进行材料特性研究时,微晶硅薄膜又通常是在 Corning 7059 玻璃或 1737 玻璃上制备的。虽然有实验研究结果表明^[4-6]:衬底对微晶硅薄膜的结构特性有较大影响,但他们研究的衬底对象并没有和电池所用衬底相对应。本章集中研究覆有微晶硅电池用前电极的玻璃衬底和制备薄膜常用的 Corning7059 玻璃,结合拉曼光谱、原子力显微镜和扫描电子显微镜对不同衬底制备的薄膜进行了分析与研究。

§7.2 微晶硅薄膜纵向结构特性研究

§7.2.1 拉曼(Raman)散射光谱分析

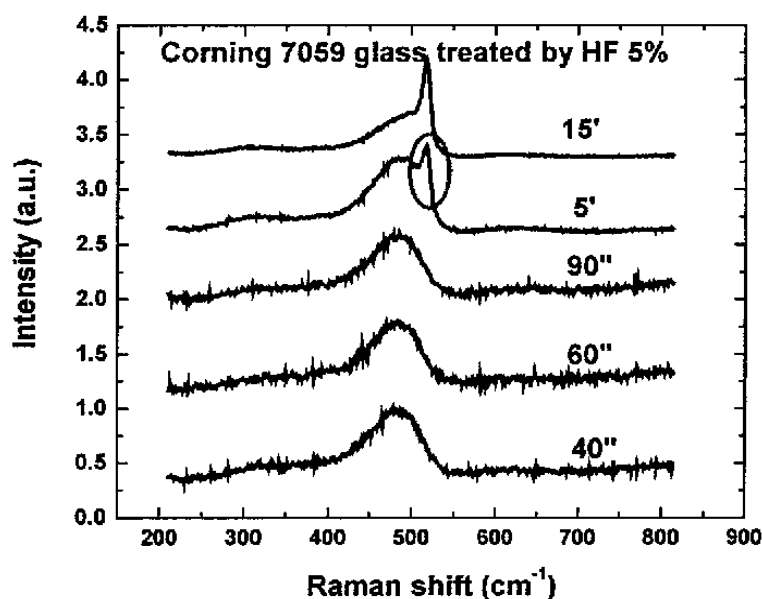


图 7.1 7059 玻璃衬底初始沉积时间制备薄膜的拉曼谱

图 7.1 是在相同沉积参数、不同沉积时间情况下,制备薄膜的拉曼谱。衬底是经过腐蚀的 7059 玻璃。从图中可以看出:薄膜随制备时间的不同给出不同的结构特性,小于 90 秒时,拉曼谱显示是非晶硅(其峰位在 480cm^{-1}),而当时间增到 5 分钟,则在长波数端出现了一个“尖峰”,此时显示样品已经微晶化,随生长时间的进一步加大,晶化程度明显提高。这说明薄膜在生长过程中存在着纵向结构的不均匀。Yan 等人^[7]实验结果也表明:随硅薄膜厚度的增加,晶态比逐渐增加,体现微晶硅材料的结构在生长方向的不均匀性。我们的结果和已发表数据非常吻合。

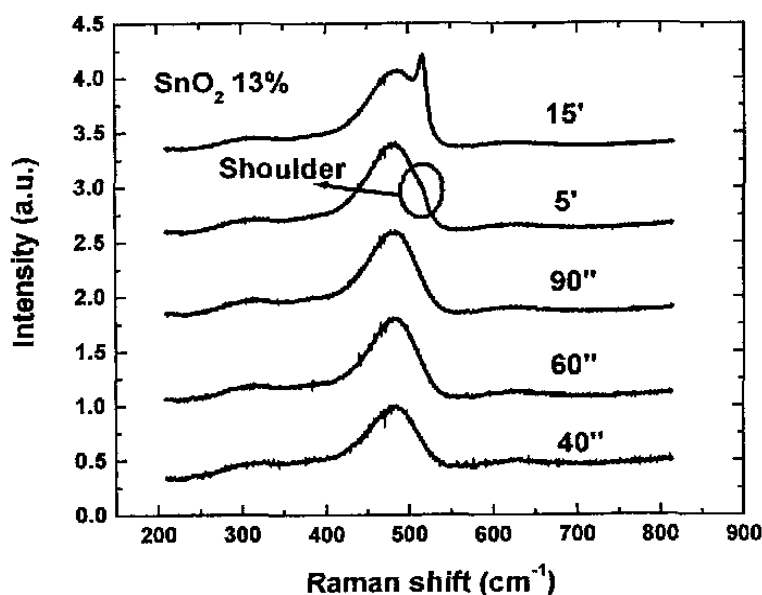


图 7.2 13%绒度 SnO_2 衬底初始沉积时间制备薄膜的拉曼谱

对于 p-i-n 型微晶硅太阳能电池,本征 i 层材料是沉积在 ZnO/p 或 SnO_2/ZnO (复合透明导电薄膜)/p 材料上的。不同衬底将如何影响随后沉积的薄膜结构呢?是衬底的什么差异会引起薄膜结构的变化?我们首先在一定绒度 TCO(绒度为 13%的 SnO_2 透明导电薄膜)上制备微晶硅薄膜,以观察不同生长时刻结构的逐步变化过程。采用如图 7.1 所示系列样品相同的沉积条件制备薄膜,其拉曼测试结果如图 7.2 所示。与图 7.1 相近,沉积时间小于 90 秒沉积的起始阶段以非晶相为主,拉曼谱的峰位也基本在 480cm^{-1} 。沉积时间增长到 5 分钟时,在拉曼长波数端出现“肩膀”。材料已经有一定的晶化成分。沉积时间增到 15 分钟时,样品的薄膜在长波数端则以尖峰呈现,表明样品晶化程度随厚度增大而明显提高。比较图 7.1 和图 7.2,一方面呈现出相同的迹象,即不同衬底上相同沉积条件下制备的微晶硅薄膜,其纵向特性变化规律相近,都存在着纵向结构的不均匀。开始阶段沉积的薄膜,非晶相占主要成分,即是说,微晶硅薄膜生长初始过程为非晶孵化层。这和 Zhou 等人^[8]的实验研究是一致的。但是,比较图 7.1 和图 7.2 的结果还发现:不同衬底促使晶化的程度是不相同的。相同时间,

绒面 SnO_2 衬底上制备薄膜的晶化率低于在 7059 玻璃衬底上制备薄膜的晶化率。

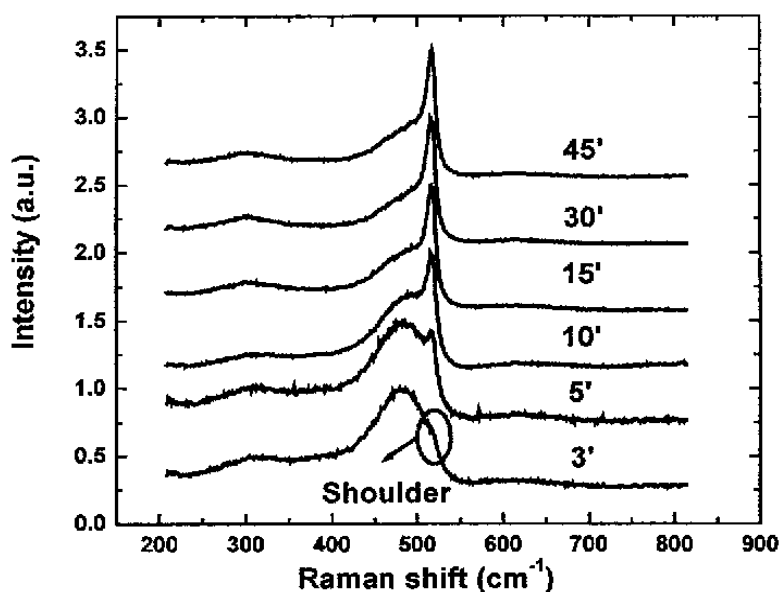


图 7.3 随厚度增加 7059 玻璃衬底上制备薄膜的拉曼谱

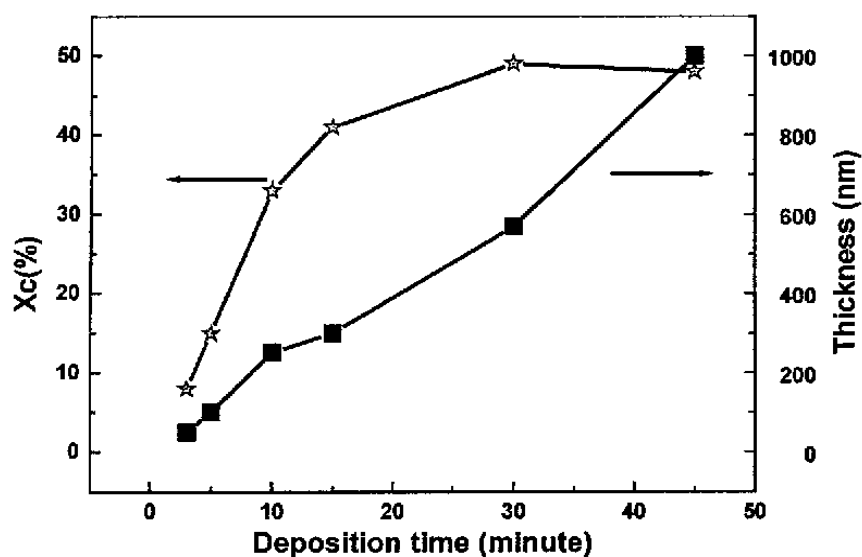


图 7.4 7059 玻璃衬底上制备薄膜的晶化率随厚度的变化

已知微晶硅薄膜的生长初始阶段存在着纵向结构不均匀性,为对生长薄膜总体纵向分布有更深入理解,我们分别制备了 3-45 分钟的硅薄膜(具体如图 7.3)。从图中可以看出 3 分钟制备的薄膜基本上仍是非晶占主要成分,因为拉曼谱在长波数端仅有一小的‘肩膀’,粗略估算非晶孵化层厚度小于 50nm。随沉积时间增加到 5 分钟,‘肩膀’开始变成小峰。图 7.4 示出,厚度随时间的变化基本呈线性增长。而晶化率随厚度的变化,从图 7.4 可看出,前 10 分钟材料结构变化比较快,即表现为晶化率

变化的斜率较大；而 15 分钟后，晶化率变化缓慢，待沉积时间加大到 30 分钟后，晶化率趋于饱和。因此，从这一结果也证明：微晶硅薄膜的生长，在起始的一段厚度内存在着纵向结构明显的不均匀性。而当薄膜厚度厚到一定程度之后，其晶化结构几乎不再改变，本实验中厚度大于 300nm，薄膜的纵向结构就趋于均匀。因此，对非晶孵化层要求比较苛刻的器件，应选择合适的沉积条件，以便降低非晶孵化层的厚度。

§7.2.2 原子力显微镜 (AFM) 分析

前面通过拉曼光谱的测试给出：薄膜纵向结构存在着差异。AFM 能够直接显示所制备薄膜的表面形貌，由此可揭示薄膜结构的变化。图 7.5 是在 7059 玻璃衬底上

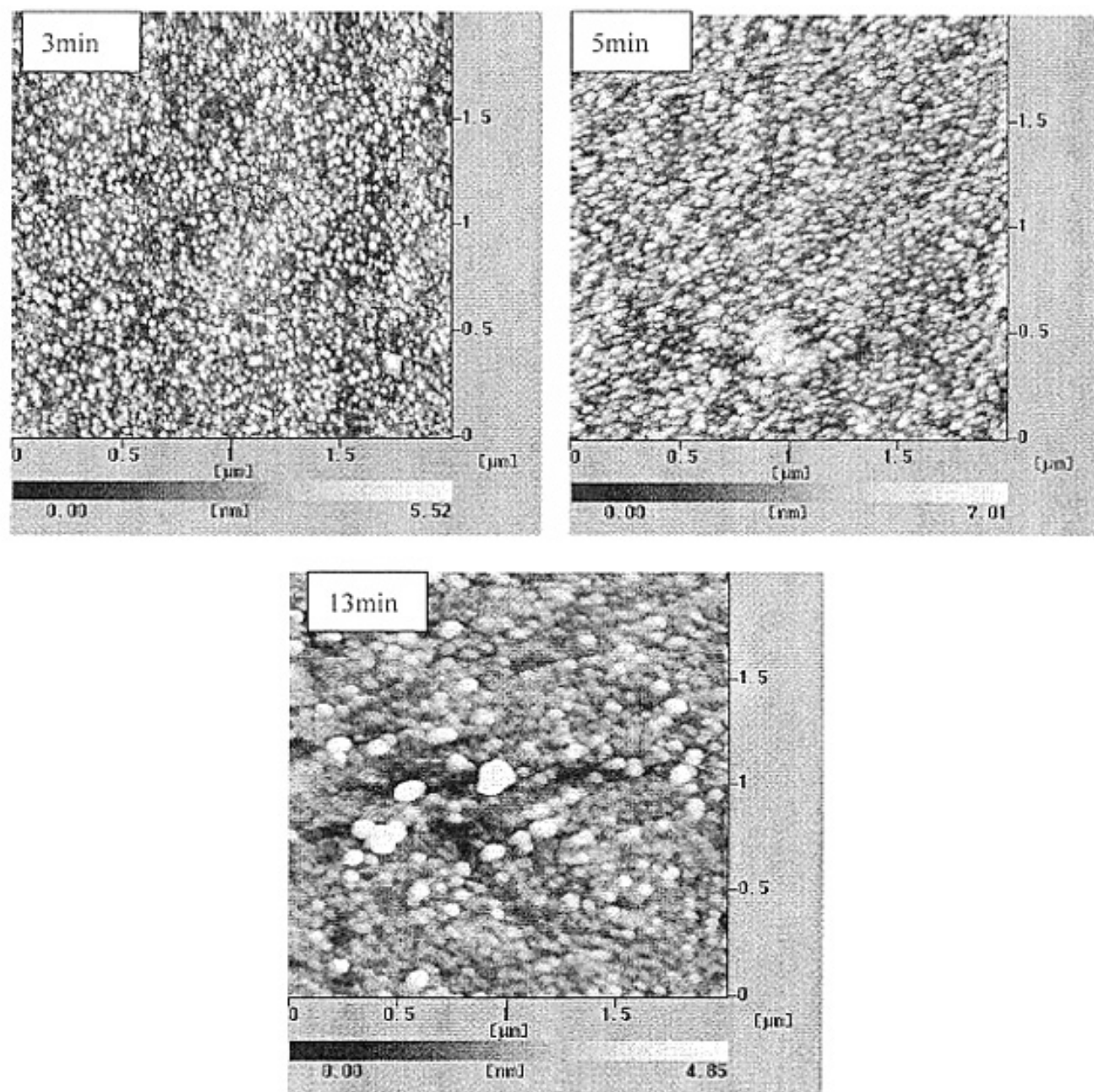


图 7.5 7059 玻璃衬底上制备薄膜的 AFM 测试结果

制备不同时间薄膜的 AFM 测试结果。沉积时间比较短时, 制备的薄膜中显示出一些细小的硅粒状薄膜; 随沉积时间增加, 相应的硅颗粒增大, 样品的表面形貌发生变化; 而随着沉积时间的进一步增加, 颗粒越来越大。因此, AFM 测试结果进一步表明: 材料纵向结构随厚度的变化而改变。

图 7.6 是上述系列薄膜的三维立体图, 结果更清楚的给出了薄膜的结构随沉积时间的变化。

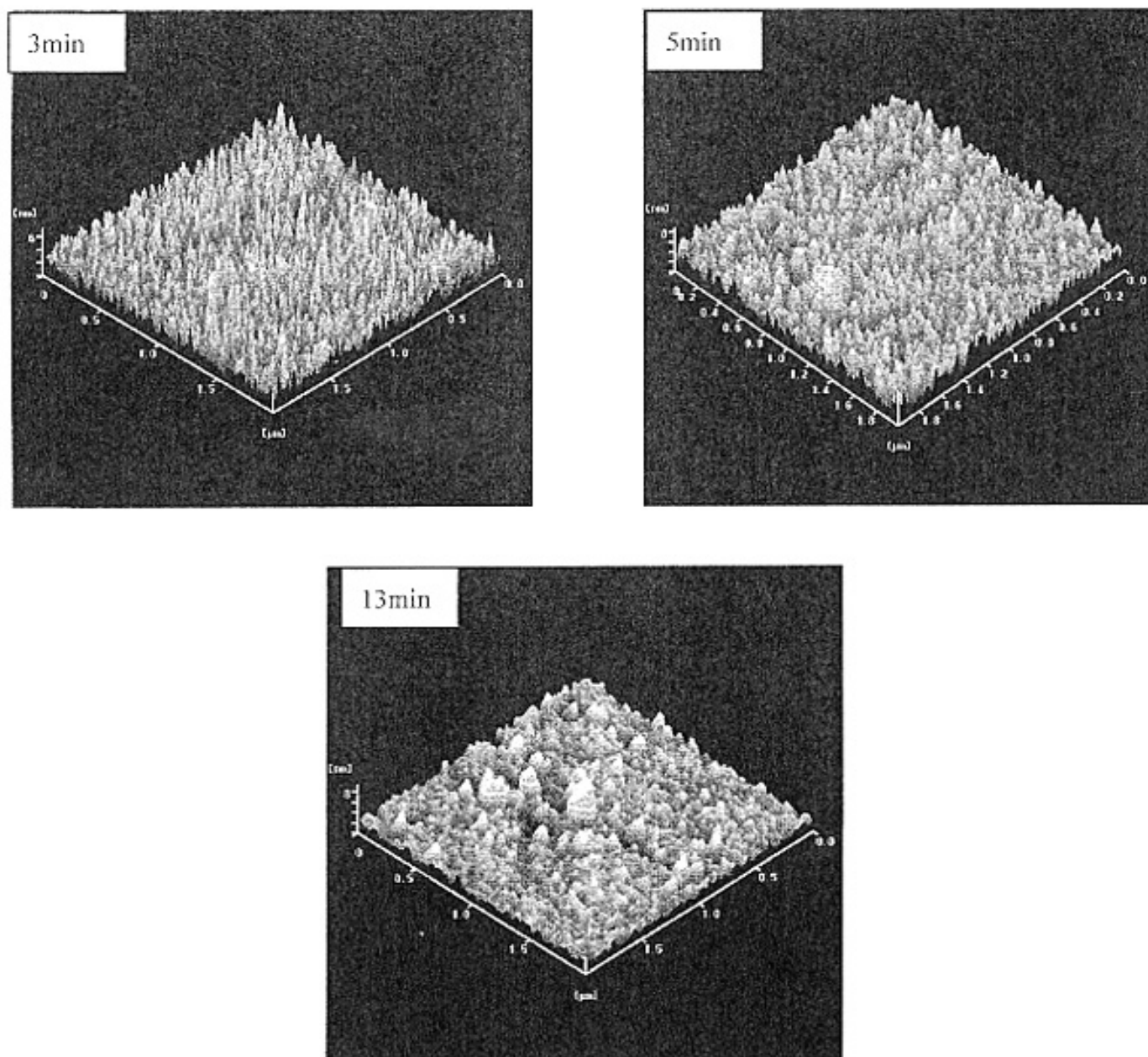


图 7.6 7059 玻璃衬底上制备薄膜的 AFM 测试三维立体图

上面 AFM 的结果已经显示出: 薄膜的结构随厚度的增加而变化。为了有一个更鲜明的对比, 对薄膜生长初期和薄膜沉积时间比较长, 也就是厚度差别比较大的情况下, 进行了薄膜的 AFM 比较分析 (见图 7.7)。从图中可看出在沉积时间只有 40 秒

时,对应的薄膜只有一些小的稀疏亮点,这说明硅薄膜处于以晶核为中心的硅岛形成阶段,在衬底表面未构成连续硅薄膜。当沉积时间加大到 15 分钟,制备薄膜的 AFM 表面形貌结果显示:此时衬底表面已经形成连续硅薄膜,薄膜的晶粒增多、变大。

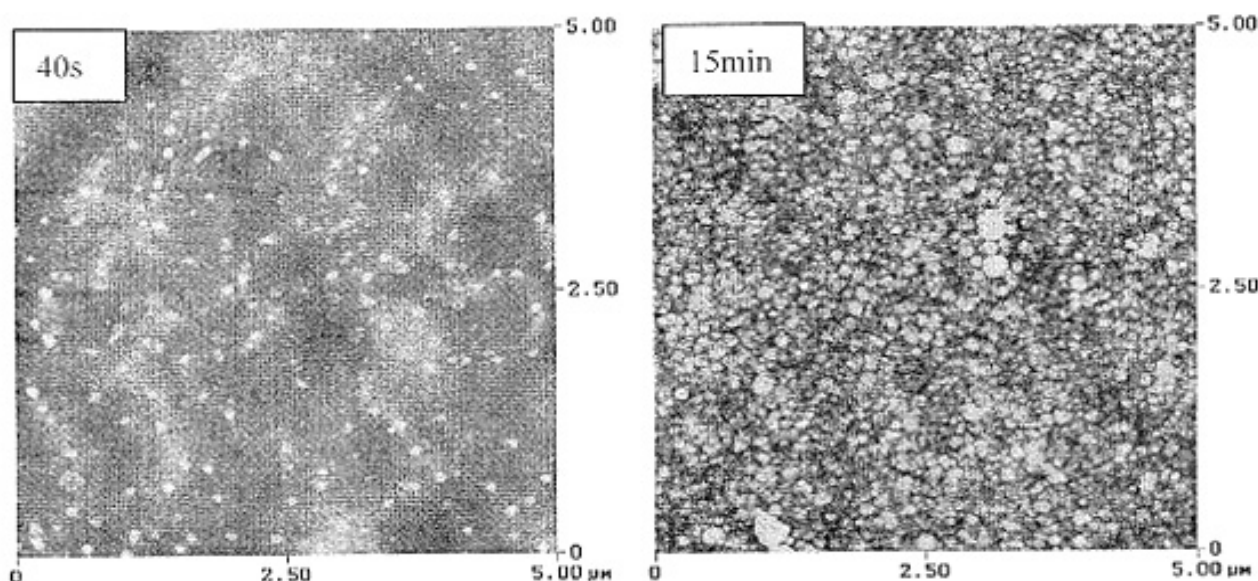


图 7.7 7059 玻璃衬底上制备不同厚度薄膜的 AFM

§7.3 衬底对微晶硅薄膜结构的影响

§7.3.1 拉曼(Raman)散射光谱分析

以上说明了不同衬底上相同沉积条件下,薄膜晶化历程是不一样的,在 7059 玻璃上沉积的薄膜晶化率大。为具体了解衬底对材料结构特性的影响,选择三种衬底,固定沉积时间,同时制备薄膜。图 7.8 和图 7.9 对应的沉积时间分别为 40 秒和 15 分钟。从图中可以看出一开始拉曼结果显示制备的都是非晶硅薄膜,当时间增到 15 分钟明显的可以看出:对于同一沉积条件,不同绒度的 SnO_2 衬底,绒度大相应的晶化率就高。但 7059 玻璃上制备薄膜的晶化峰最强。在 7059 玻璃衬底上制备的微晶硅薄膜因为容易爆皮,7059 玻璃在制备薄膜之前,一般都经过 5% 的 HF 酸腐蚀过。这种腐蚀使 7059 玻璃“表面发毛”,因而也具有一定的绒度,可能正是这些玻璃表面被腐蚀出的微坑的存在,相当具有一定“绒度”,也正是这些微坑(有坑的附近就有尖)有利于促使晶化,从而表现为晶化率最大。另外,在孵化层初期(40 秒),尚看不出衬底对制备材料晶化程度方面的影响。对此,尚不宜给出简单、直观的结论,因为拉曼谱也只是一种测试手段,本身也有它的灵敏度。

从图 7.9 的结果中可看出:随厚度增长制备材料结构跟衬底的关系则显现出来。改变沉积条件,制备薄膜的结构随衬底关系会发生什么变化?图 7.10 和 7.11 分别都

是在 4% 硅烷浓度条件下, 以不同功率在不同衬底上制备薄膜的拉曼测试结果。为排除纵向结构特性对描述材料晶化程度的影响, 制备薄膜的厚度都在 600nm 左右。结果可以看出: 辉光功率较大(如 20W), 不同衬底上制备薄膜的晶化程度的差别不大。但若辉光功率较小, 11W 时(亦即非晶相易占上风的条件), 则很清楚看到在 SnO_2 衬底上制备薄膜的晶化程度明显地低于在 7059 玻璃衬底上的薄膜。

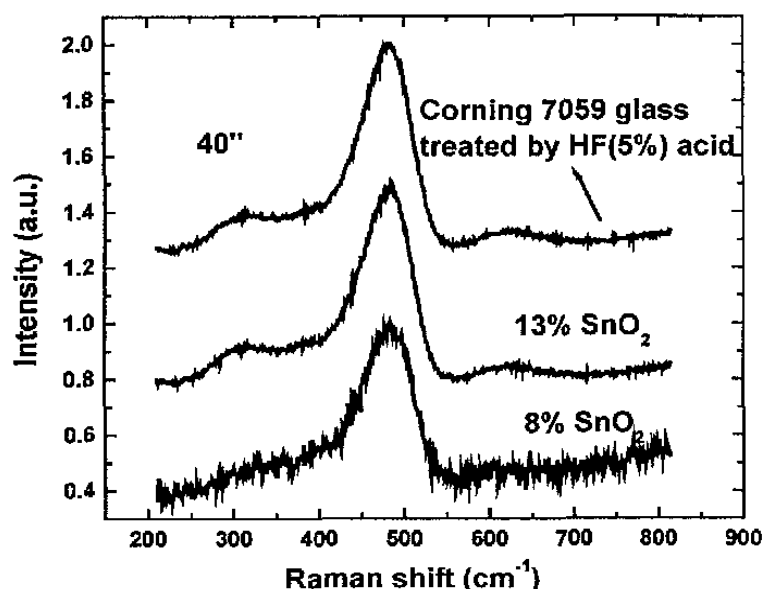


图 7.8 不同衬底相同制备时间(40 秒)制备薄膜的拉曼谱

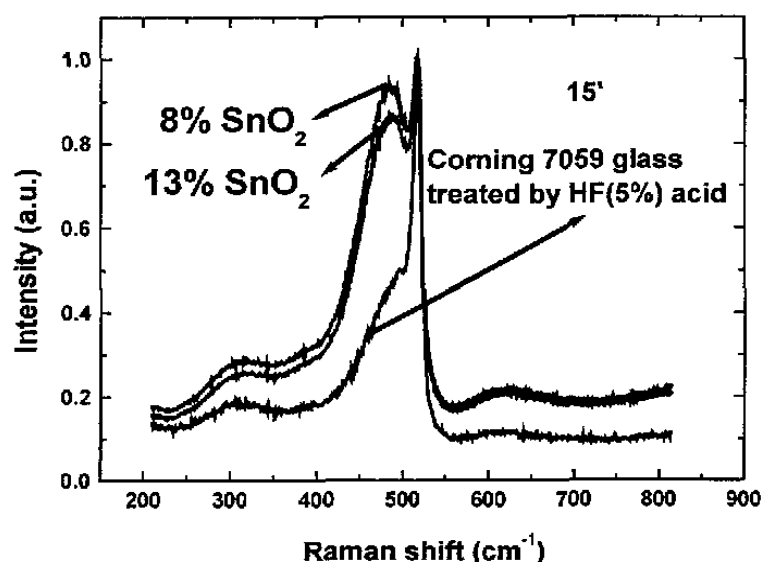


图 7.9 不同衬底相同制备时间(15 分钟)制备薄膜的拉曼谱

为清晰比较不同功率下不同衬底制备薄膜的晶化程度的区别, 运用高斯三峰拟

合,进行了晶化率具体数值的比较(具体如图 7.12)。对于电池常用作前电极的 8% 和 13% 绒度的 SnO_2 衬底,降低辉光功率,制备薄膜的晶化率下降,分别从 42%、47% 降低到 25% 和 29%。但在 7059 玻璃上得到的结果则相反:11W 条件下制备薄膜的晶化率为 53%,略高于 20W 的条件制备薄膜的晶化率 50%。可能的原因我们认为:与 7059 玻璃被 HF 酸腐蚀过程的起伏有关。对包含大量微小细坑的玻璃表面,低至 11W 的功率已足以使沉积薄膜明显晶化,可以与 20W 制备的晶化率相差无几。

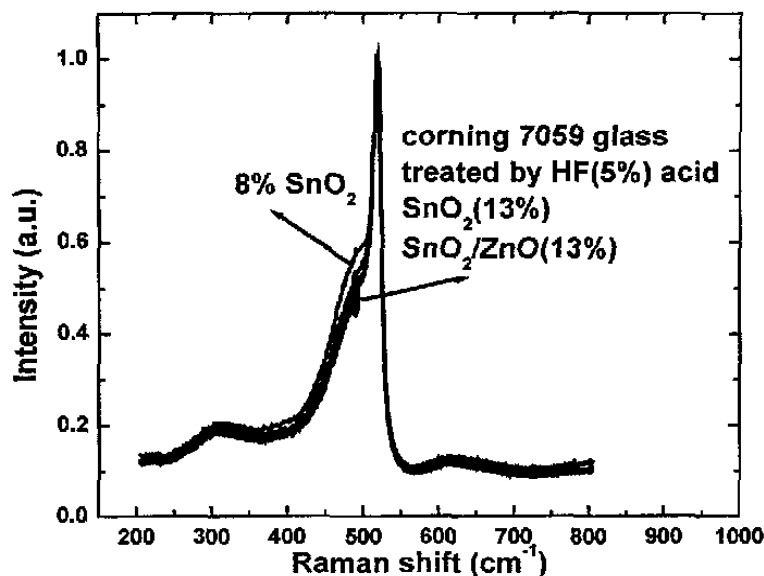


图 7.10 不同衬底相同制备薄膜的拉曼谱(20W)

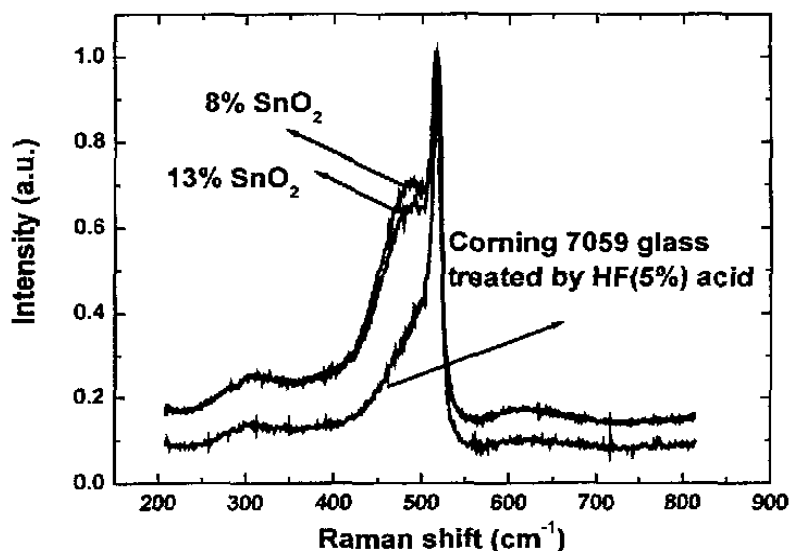


图 7.11 不同衬底制备薄膜的拉曼谱(11W)

由图 7.12 所得结果也表明：当沉积条件的选择有利获得高晶化率的时候，衬底对材料晶化程度的影响将相应降低。

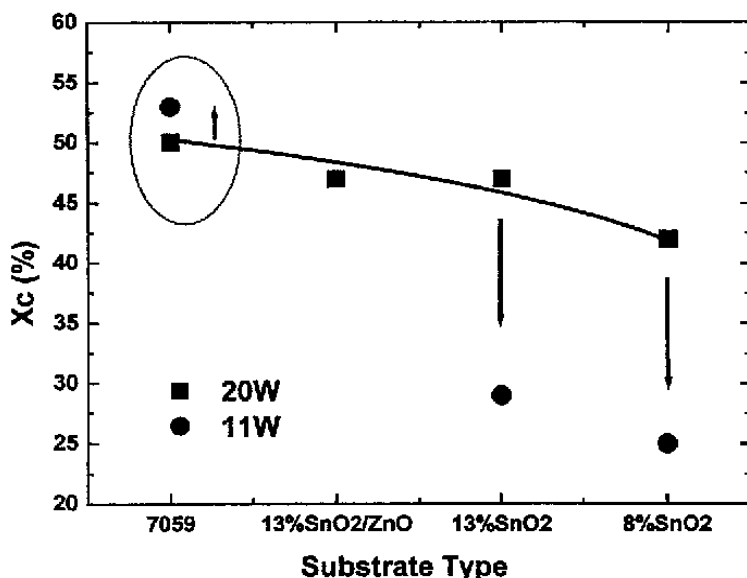


图 7.12 不同功率、不同衬底制备薄膜的晶化率

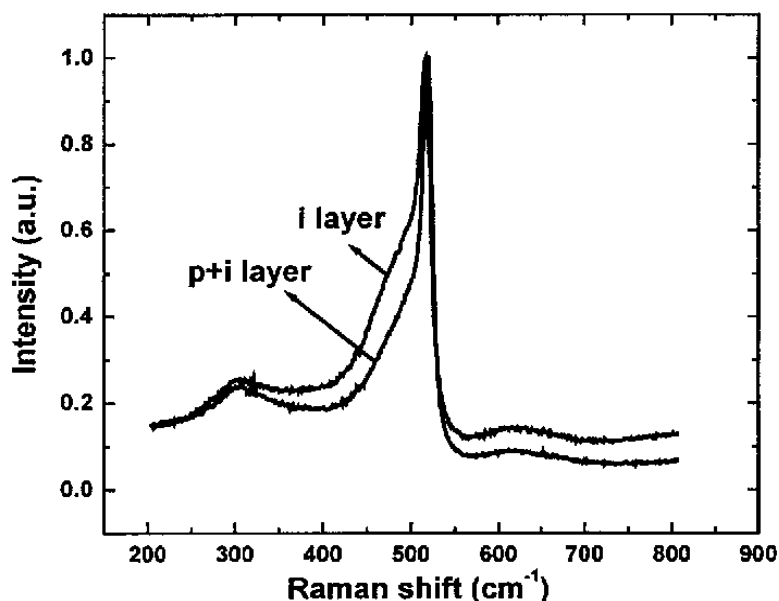


图 7.13 不同衬底制备薄膜的拉曼谱

图 7.13 给出，分别为 Corning7059 玻璃和 p 层衬底上制备薄膜的拉曼谱。由图显示：在已具有一定晶化程度的 P 材料上^[9]制备的本征微晶硅薄膜，其晶化程度将得以提高。这说明：P 层材料的结构特性对其上生长的 i 层材料的晶化程度有一定的影响。鉴于电池的 i 层是制备在有一定绒度的前电极和一定晶化的 P 层材料上的，因此，在

判断微晶硅材料应用到电池中，能否获得高的电池效率，必须要结合其它的因素，比如：前电极、p 层等的影响。

§7.3.2 原子力显微镜（AFM）分析

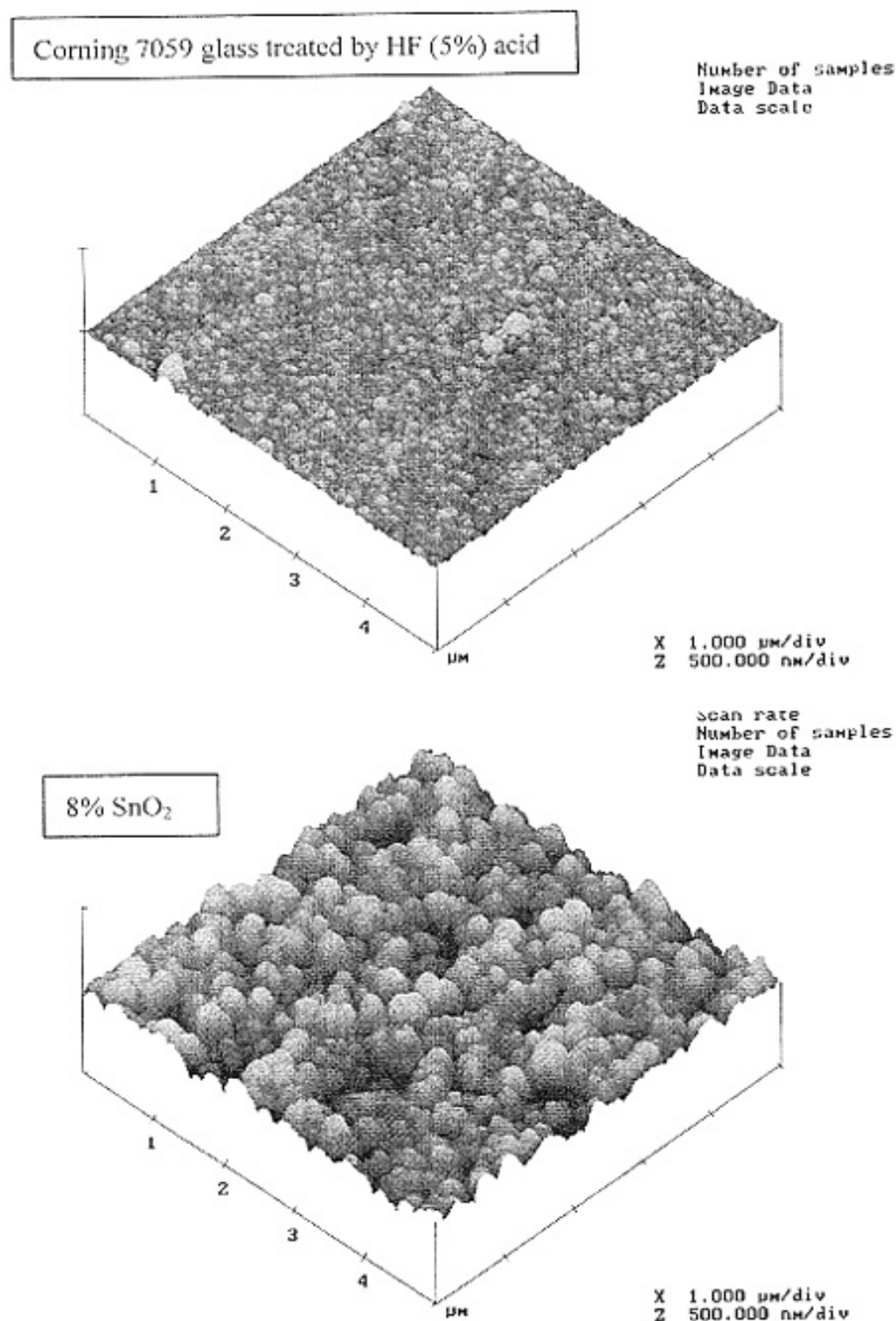
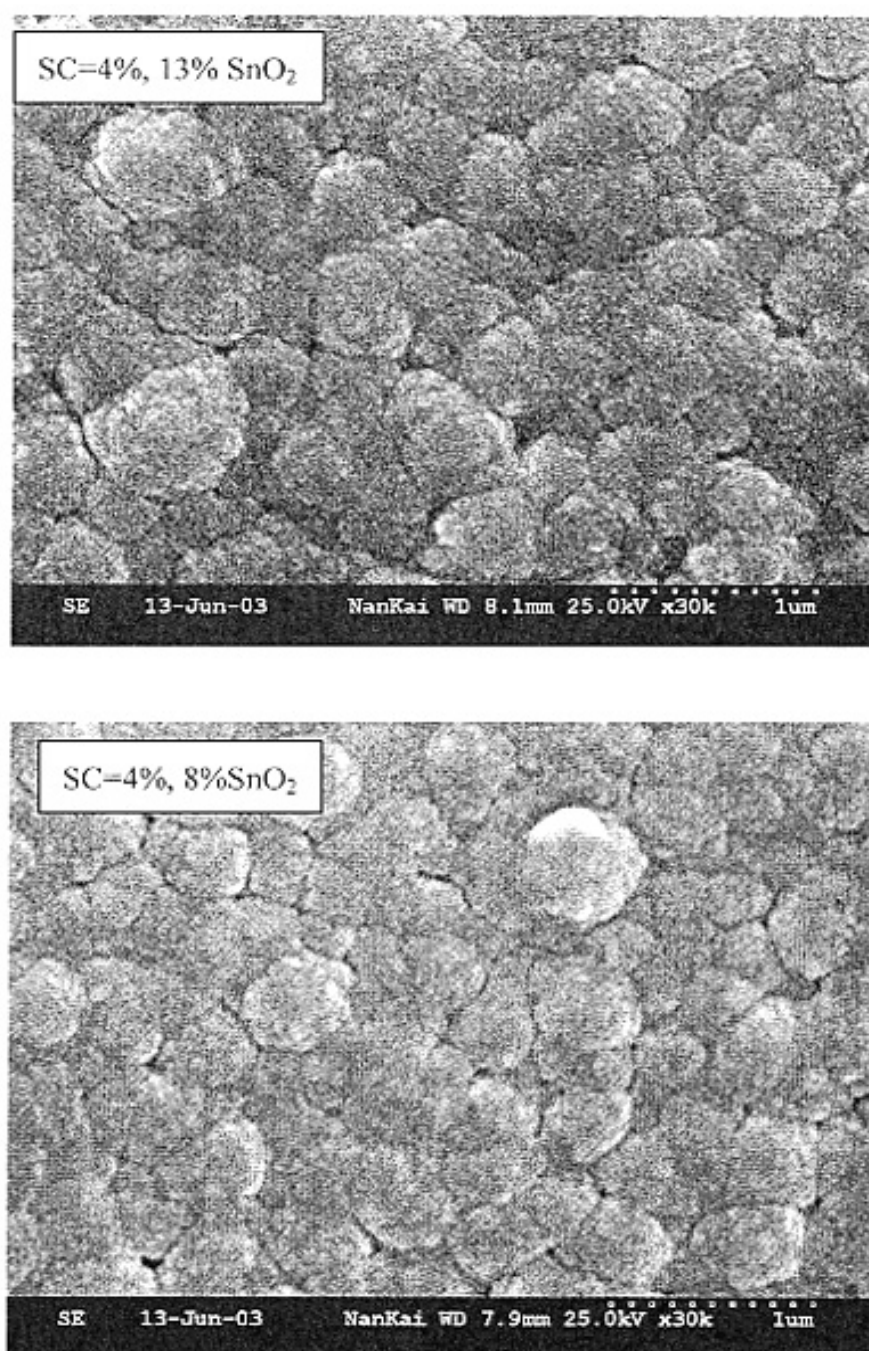


图 7.14 不同衬底制备薄膜的 AFM

图 7.14 是同样的沉积条件,在不同的衬底上制备薄膜表面形貌的三维立体图。图中很清晰的表明:制备在 SnO_2 衬底上的薄膜,其表面粗糙度比较大(37.3nm),这是由于 SnO_2 衬底的表面粗糙度(39.6nm)本身比较大。在 Corning 7059 玻璃上,制备薄膜的表面粗糙度比较小(8.5nm),对应的晶粒团簇小,且相对比较密集。结果如前面图 7.9 和 7.11 给出:在 7059 玻璃衬底上制备薄膜有利晶化,不一定粗糙度大制备材料的晶化率就大,要结合衬底的结构。

§7.3.3 扫描电子显微镜 (SEM) 测试分析

为进一步了解不同衬底制备薄膜的结构区别,对不同衬底制备的薄膜进行了 SEM 的测试,以探知薄膜的表面形貌。



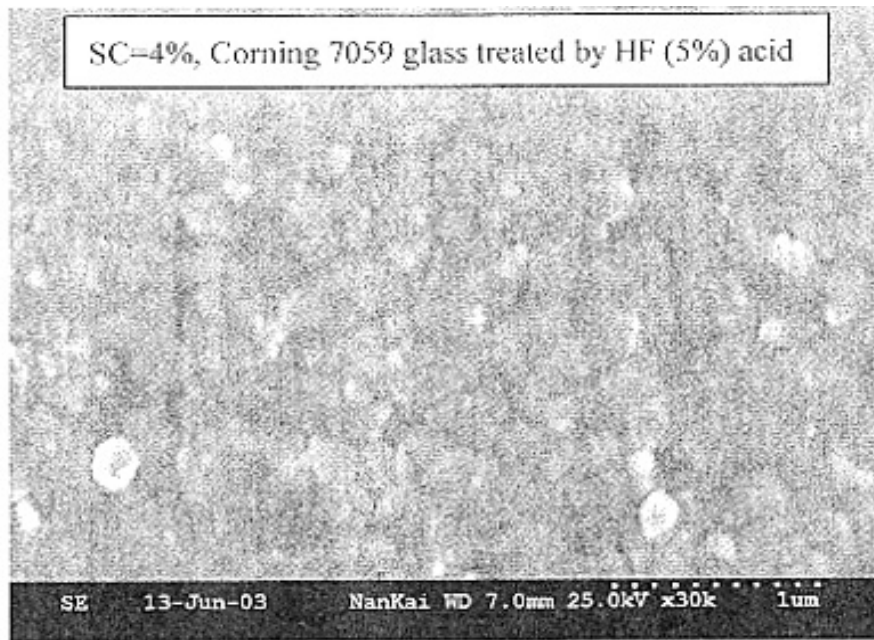
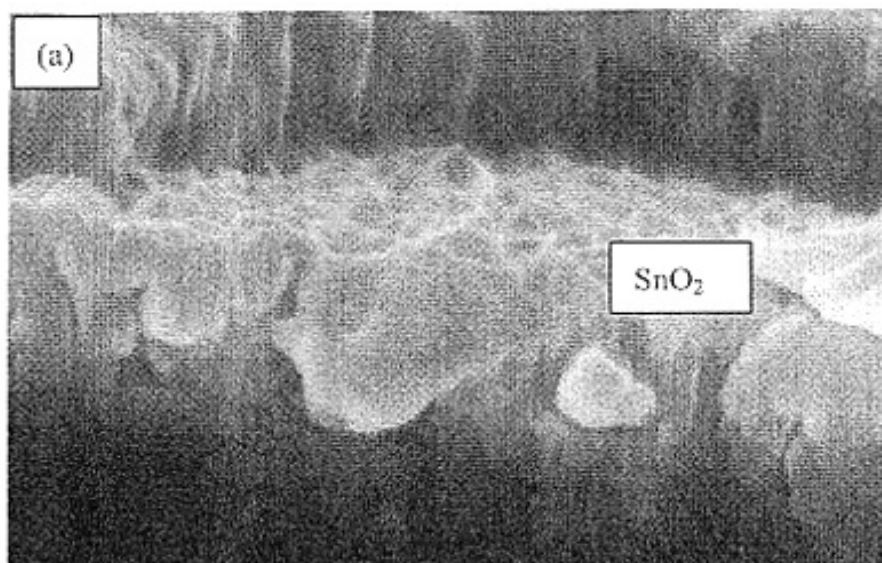


图 7.15 不同衬底制备薄膜的 SEM(SC=4%)

图 7.15 是相同的沉积条件，但在不同衬底上制备薄膜的表面形貌。从图中可看出：在 SnO_2 衬底上制备薄膜的表面，呈现“菜花”状的晶粒团簇，其中 13% 绒度衬底上制备的“菜花”状晶粒团簇直径，要稍微大于在 8% 绒度衬底上制备薄膜的晶粒团簇。但在 7059 玻璃衬底上对应的晶粒团簇直径比较小，但密度增大。拉曼测试结果表明：在 7059 玻璃衬底上制备薄膜的晶化率要高于在 SnO_2 衬底上制备薄膜的晶化率。这也再一次的说明：并不是对应薄膜的表面晶粒聚集的团簇越大，制备薄膜的晶化率就越高，要具体结合衬底的类型和结构。



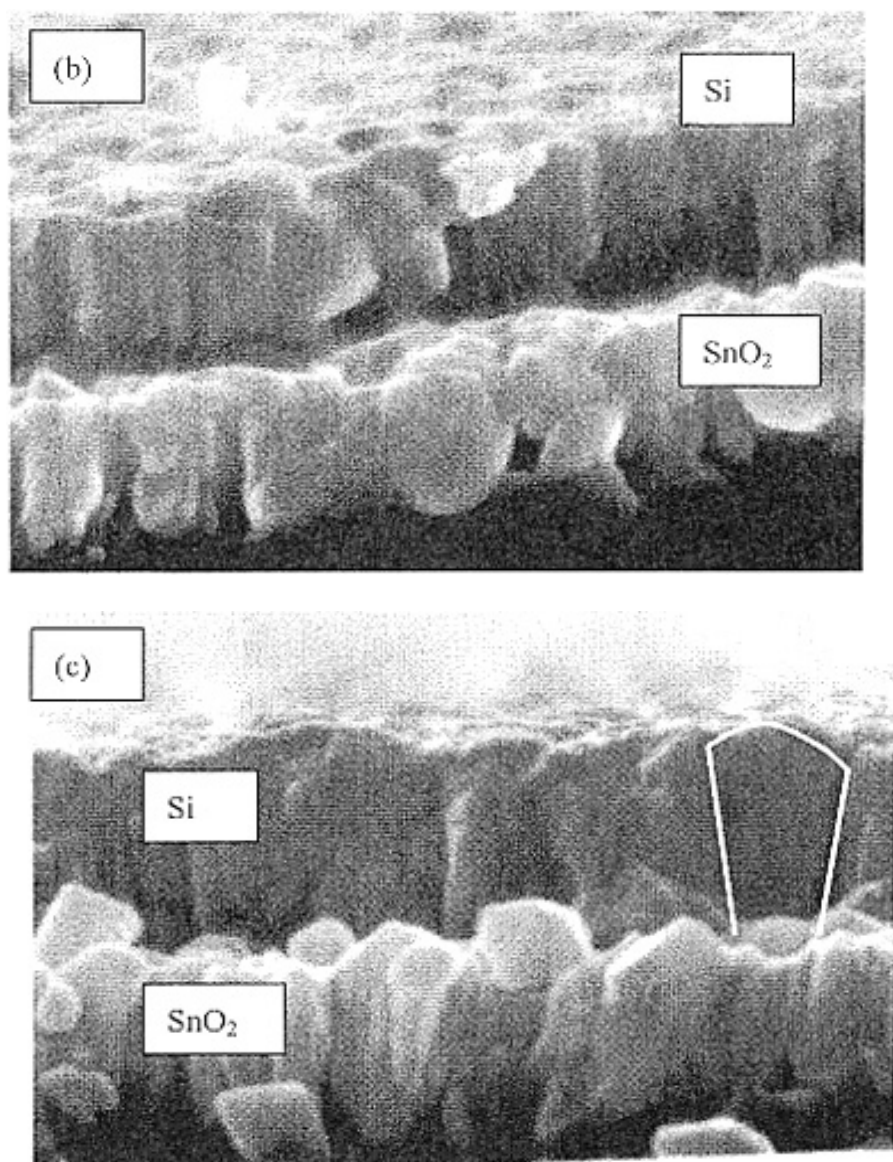


图 7.16 不同衬底制备薄膜的 SEM 剖面图(SC=4%)

结合表面形貌，对薄膜的剖面亦进行了观察。图 7.16 是在 13% 绒度的 SnO_2 衬底上制备硅薄膜的剖面图。图 7.16(a) 中清晰的给出：前电极 SnO_2 衬底表面具有一定的粗糙度。图 7.16(b) 则显示在绒面衬底上制备的薄膜，可以清晰看到表面具有一定粗糙度，薄膜的粗糙度对提高微晶硅电池的短路电流密度有很大的作用^[10-14]。图 7.16(c) 表明在绒面衬底上制备薄膜的结构在生长方向上的柱状生长结构。

§7.4 结论

本章主要研究了微晶硅薄膜的纵向结构特性和不同衬底对制备微晶硅薄膜结构的影响，结果表明：微晶硅薄膜存在着纵向结构的不均匀，在将材料应用到器件中时，要优化沉积条件，降低非晶孵化层的厚度。另外微晶硅薄膜的结构也和衬底的结构及

绒度有很大的关系。具体可得出如下的结论。

- 1、微晶硅薄膜存在着纵向结构的不均匀性，即一开始存在着非晶孵化层，然后才逐渐的晶化，但达到一定的晶化率后，薄膜的纵向结构几乎不在改变，这表现在晶化率趋于饱和。
- 2、微晶硅薄膜的结构也强烈的依赖于衬底，在实验选择的几种衬底上，发现腐蚀的 7059 玻璃易于薄膜晶化，而在具有绒度为 13%和 8%的 SnO_2 衬底上制备薄膜的晶化率反而低。
- 3、另外，制备在 p 层基础上 I 材料的晶化率要高于制备在腐蚀的 Corning 7059 玻璃衬底上薄膜的晶化率，这说明：在 p 条件满足高电导和宽带隙的前提条件下，尽量提高其晶化率，可以降低 p/i 界面孵化层的厚度。
- 4、不同衬底的表面形貌测试结果表明：在 SnO_2 衬底上制备薄膜的表面团簇明显的大于在 7059 玻璃衬底上获得薄膜的团簇。但在 7059 玻璃衬底上制备薄膜的晶化率却高。因此，材料的晶化率和材料的晶粒团簇的尺寸并不是成正比的。另外，薄膜的剖面测试结果表明：微晶硅的纵向结构是柱状的。

参考文献：

- [1] K. Saitoh, N. Ishiguro, N. Yanagawa, H. Tanaka, M. Sadamoto, S. Fukuda, Y. Ashida, N. Fukuda "Performance of p-I-n solar cells with intrinsic $\mu\text{-Si:H}$ layer" *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 1093-1096(1996)
- [2] B. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels and M. C. M. van de Sanden "Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra" *J. Appl. Phys.* **84(5)**, 3582-3588(2003)
- [3] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, A. Shah "Application of Raman Spectroscopy for the Microstructure Characterization in Microcrystalline Silicon Solar Cells" *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Munich 22-26 Oct. 2001, VA2.10
- [4] 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*, **273**, 307 (2000).
- [5] J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, A. Shah "Influence of substrate on the microstructure of microcrystalline silicon layers and cells" *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 1219-1223(2002)
- [6] M. Kondo, Y. Toyoshima, A. Matsuda, K. Ikuta "Substrate dependence of initial

- growth of microcrystalline silicon in plasma-enhanced chemical vapor deposition" *J. Appl. Phys.* **80(10)**, 6061-6063(1996)
- [7] B. J. Yan, G. Z. Yue, J. Yang, et al., "Microstructure evolution with thickness and hydrogen dilution in microcrystalline silicon solar cells" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **808**(2004)
- [8] J. H. Zhou. "Control of crystallinity microcrystalline silicon film grown on insulating glass substrates" *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230**, 857(1998)
- [9] 朱锋, 赵颖, 张晓丹, 等, "P-n_c-Si 薄膜材料及其在微晶硅薄膜太阳能电池上的应用", 《光电子 激光》, **15(4)**, 381-384 (2004)
- [10] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等, "VHF-PECVD 制备微晶硅材料及电池的初步研究" 《太阳能学报》 **25(6)**, 789-793 (2004)
- [11] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等 "VHF-PECVD 制备微晶硅电池的研究" 《物理学报》 **54 (4)**, 1895-1899 (2005)
- [12] 张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 等 "本征微晶硅薄膜和微晶硅电池的制备及其特性研究" 《人工晶体学报》 **34 (2)** (2005)
- [13] A. V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, U. Graf "Material and solar cell research in microcrystalline silicon" *Solar Energy Materials & Solar cells* **78**, 469-491 (2003)
- [14] M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remes, N. Beck, M. Nesladek "Optical properties of microcrystalline materials" *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 967-972 (1998)

第八章 氧对微晶硅薄膜特性影响以及薄膜稳定性的初步研究

§8.1 引言

1968年 Veprek 和 Maracek 就制备出了微晶硅薄膜^[1],但直到上个世纪 90 年代初,微晶硅薄膜才逐渐的应用到光伏器件的有源层中。最主要的原因是由于很难获得本征微晶硅薄膜。1983 年 Veprek 等人^[2]就指出:微晶硅材料呈现 n 型的原因可能是氧或其它杂质的污染引起的。最初解决微晶硅薄膜呈 n 型特征的方法是:采用微量的硼掺杂^[3],1994 年 Meier 等人初步制备出了效率达 4.6%的微晶硅太阳电池,从材料到器件跨越了一大步。但由于硼掺杂是微量的,不易控制,工艺重复性比较差,因此在实际应用中受到了限制。后来随着人们研究的深入,采用气体纯化器的方法^[4],Shah 研究小组制备了高质量的微晶硅薄膜,将它应用到器件中获得了高的光电转换效率。微晶硅材料中的氧主要有下面几个原因而引起:1、反应源气体的纯度;2、反应腔室的漏气情况;3、制备材料的后氧化。虽然对有、无气体纯化器进行了微晶硅电池的制备,了解了气体纯化器对电池性能的影响,但对气体纯化器使用与否制备材料的电学特性和结构特性的区别并不十分清楚。本章将围绕着气体纯化器的使用与否,来研究所制备薄膜在光电特性和结构特性方面的区别,进而指出氧对微晶硅薄膜特性的影响。

另外,一般微晶硅薄膜材料由于致密程度不够,往往存在着后氧化吸附的问题。也就是材料存放在自然环境中,氧会通过一些空洞进入到薄膜材料中,结果微晶硅薄膜在大气中放置一段时间后,材料中氧含量增多。而且由于吸附的氧在材料中的键合情况和存在方式不一样,从而在电导上有的表现为上升、有的表现为下降^[5]。本章主要通过傅立叶变换红外吸收谱,分析不同硅烷浓度和衬底温度制备薄膜的稳定性情况。

§8.2 氧对微晶硅薄膜特性的影响

同非晶硅材料相比,微晶硅薄膜对氧更加敏感。氧的存在使得制备薄膜的激活能偏低,材料呈现 n 型特性。目前对氧影响材料电学特性的机制并不十分清楚,而材料的电学特性和结构特性是相互联系的,氧对材料的结构特性有什么样的影响呢?在这里主要研究了有、无气体纯化器(Purifier, Un-purifier)的情况下制备薄膜的特性。

§8.2.1 薄膜的电学特性

表 8.1 不同功率（Pw）有、无气体纯化器条件下样品的暗电导（ σ_d ）、光电导（ σ_p ）和光敏性（ σ_p/σ_d ）

P_w (W)	σ_d (s/cm)	σ_p (s/cm)	σ_p/σ_d	Xc
10 (P)	5.5E-11	1.5E-4	2.7×10^6	0 ⁺
10(U _p)	1.0E-11	5.2E-5	5.2×10^6	0
30(P)	3.6E-9	2.2E-5	6100	10
30(U _p)	1.3E-8	3.3E-5	2500	40
50(P)	1.8E-7	2.8E-5	157	42
50(U _p)	7.3E-7	3.3E-5	45	49

注：P-代表纯化器, Up-未使用纯化器

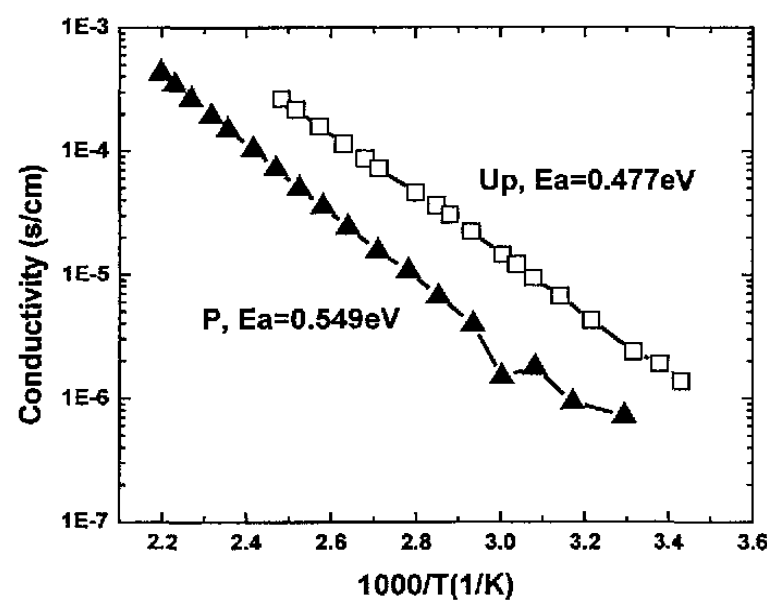


图 8.1 有、无气体纯化器条件下制备材料的激活能

在其它沉积条件固定时，选择硅烷浓度为 5%，进行了不同功率条件下，有、无气体纯化器制备薄膜特性的比较分析。硅薄膜的电学测试结果如表 8.1 所示（其中，P 代表使用气体纯化器，Up 代表未使用气体纯化器）。10W 条件下，使用气体纯化器制备薄膜的光敏性达 2.7×10^6 ；未使用气体纯化器时，样品的光敏性为 5.2×10^6 。从光敏性的结果可判断：制备的材料为非晶硅材料，而且有、无气体纯化器制备薄膜的光敏性几乎没有大的区别。而当辉光功率增加到 30W 时，对应薄膜的暗电导分别为 3.6×10^{-9} s/cm 和 1.3×10^{-8} s/cm，光敏性则分别为 6100 和 2500。这清楚表明：没有气体纯化器时制备材料的光敏性要略微降低。而当功率进一步加大到 50W 时，材料的

光敏性分别减小到 157 和 45。结果仍然表明：没有使用气体纯化器时制备材料的光敏性要小。

图 8.1 具体给出了有、无气体纯化器条件下，制备薄膜的激活能结果比较。使用气体纯化器后样品的激活能要比未使用气体纯化器的样品大，可见薄膜生长过程中反应源气体的纯度对材料的质量是有影响的。这说明：在制备微晶硅薄膜时，反应源气体的纯度是一个不容忽视的问题，如果反应源气体不是很纯，则必须要安装气体纯化器来降低氧对硅薄膜特性的影响。

§8.2.2 薄膜的结构特性

§8.2.2.1 薄膜的拉曼(Raman)散射光谱测试

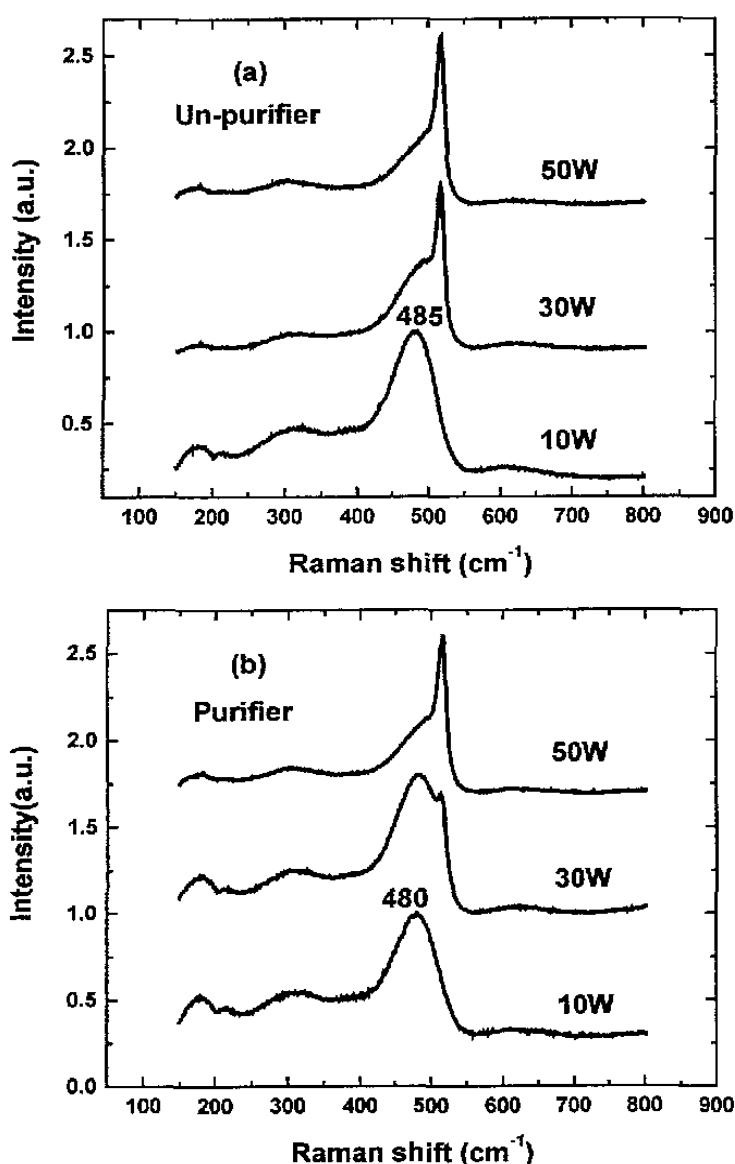


图 8.2 有气体纯化器时不同功率制备材料的拉曼谱

从上面电学的测试结果中可看出：使用气体纯化器，的确对制备薄膜特性有很大影响。材料的电学特性和其结构特性是密切相关的，既然材料的电学特性受气体纯化器的影响，那么其结构特性有什么区别呢？为此对上面制备的薄膜进行了拉曼光谱的测试分析。

图 8.2(a)和(b)是在有、无气体纯化器的条件下，制备的不同功率薄膜的拉曼谱。从结果可看出：随辉光功率增加，制备薄膜的晶化程度逐渐提高。但有、无气体纯化器情况下，拉曼测试结果是不一样的。在 10W 辉光功率情况下，有气体纯化器制备薄膜的拉曼谱峰在 480cm^{-1} 处；而没有气体纯化器时，峰位蓝移到 485cm^{-1} 。此峰位的蓝移说明：制备材料中可能有一定的晶化成分，但比较小。而电学特性的测试结果表明其光敏性为 5.2×10^6 。

当功率增至 30W 时，材料晶化程度受到的影响更明显。在没有使用气体纯化器时，制备的样品在 517cm^{-1} 附近有一尖峰，非晶‘肩膀’(480cm^{-1})所占比例不大；而在使用了气体纯化器之后，非晶‘肩膀’比重明显增加，表明样品中的非晶成分相对较多。由此可见，拉曼测试结果揭示出：气体纯化器的使用对材料晶化程度的影响比较大，即没有使用气体纯化器制备材料的晶化程度高，其电学测试结果给出暗电导大，这意味着氧有促进晶化的作用。

当功率进一步增加到 50W，不使用气体纯化器制备材料的晶化高。为具体确定气体纯化器对制备材料晶化程度的影响，对相应的拉曼光谱进行了解谱分析。具体的计算结果分别为 42%和 49%，从这定量的计算结果也可看出，不使用气体纯化器制备材料的晶化率高。

利用拉曼谱测试得到的峰位相对于 520cm^{-1} 的红移^[6]，可以近似的估计一下样品的晶粒尺寸。50W 的功率条件下，有、无气体纯化器制备薄膜的晶粒尺寸分别为 4nm 和 5.5nm。这说明没有使用气体纯化器，制备微晶硅材料的晶化率高，可能是因为制备的材料中晶粒尺寸大造成的。虽然晶粒大，晶化率高，但有可能材料中存在的空洞、裂纹等缺陷较多，使得制备的材料氧很容易进去，这表现在光敏性下降。这样的材料是不适合做电池的有源层的。因此，在判定制备的材料是否能用于微晶硅太阳能电池的本征层时，不能单纯地要求晶化率高。

§8.2.2.2 光发射谱 (OES) 测试

为了进一步明确气体纯化器对制备薄膜特性的影响，也用光发射谱(OES)对空间的等离子体进行了在线监测研究。

图 8.3(a)给出了 10W 功率，有、无气体纯化器条件下，对应的 OES 测试结果。通常光发射谱中的 $[\text{H}^*]/[\text{SiH}^*]$ 的比值^[7]可以用来衡量制备硅材料的晶化情况，制备薄膜的晶化率将随该比值的增加而增大。图 8.3 的结果表明：在没有使用气体纯化器的

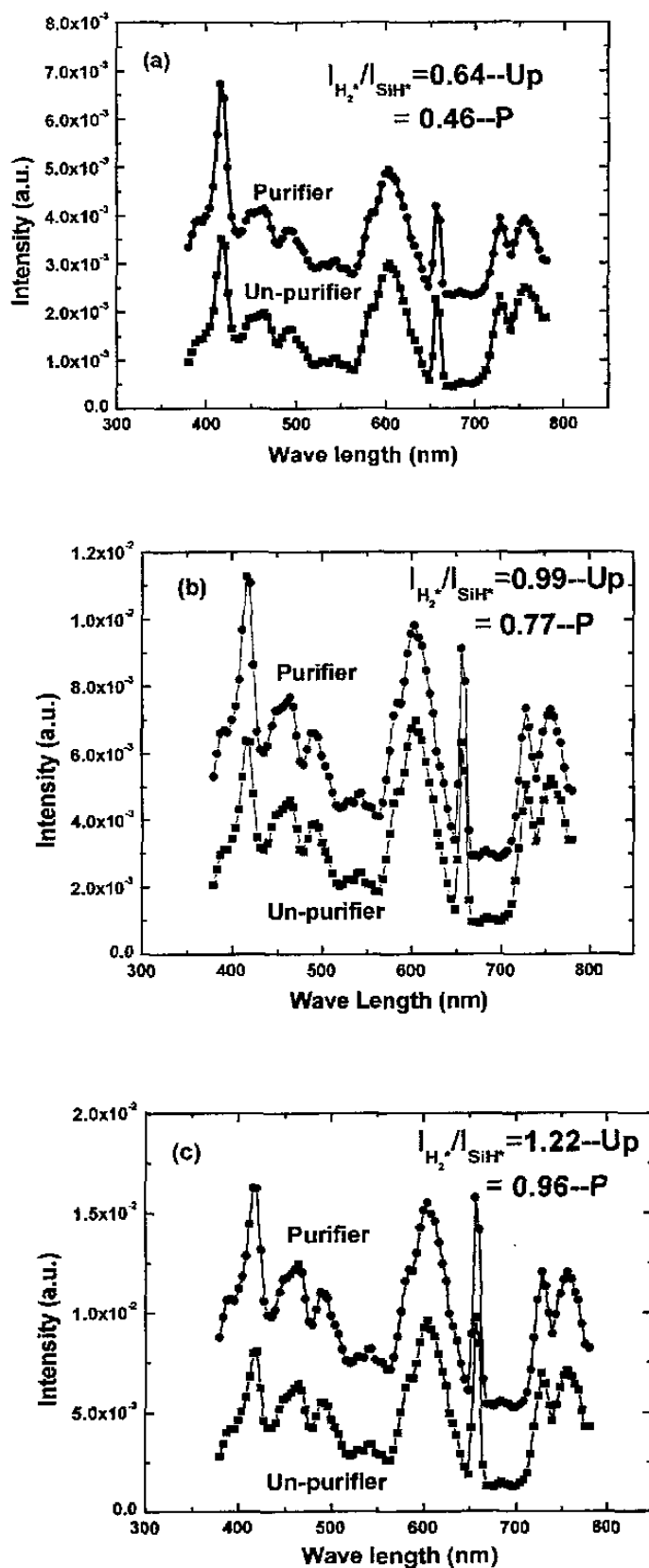


图 8.3 有、无气体纯化器在 10W(a)、30W(b)和 50W(c)条件下制备材料的光发射谱

条件下, $[H_a^*]/[SiH^*]$ 的比值大, 对应制备材料的晶化程度要高, 这与图 8.2(a)和(b)拉曼测试得到的结果是一致的。

图 8.3(b)和(c)分别示出辉光功率为 30W 和 50W, 对应有、无气体纯化器条件下 OES 测试结果。结果同样表明: 在没有使用气体纯化器时, 所制备薄膜的晶化程度要高。

总之, 结合上面电学特性和结构特性的测试分析结果可知: 气体纯化器对制备材料特性有一定的影响。特别是在功率较高时, 气体纯化器的作用更为明显, 表现为不使用气体纯化器, 制备材料晶化率明显较大, 这意味着在判断器件级微晶硅材料时不能单纯的看晶化率, 还要结合光敏性等其它参数。

§8.2.3 二次离子质谱 (SIMS) 研究薄膜中的氧含量

通过上面的分析已经明确知道, 微晶硅薄膜中如果含氧比较多, 将会对材料的电学特性和晶化程度有一定的影响。那么材料中的氧到底是多少呢? 在众多可用于衡量材料中氧含量的方法中, SIMS 成为定量测量微晶硅薄膜中氧含量比较常用的方法 [8-10], 这里主要分析材料中的氧含量和其沉积参数之间的关系。

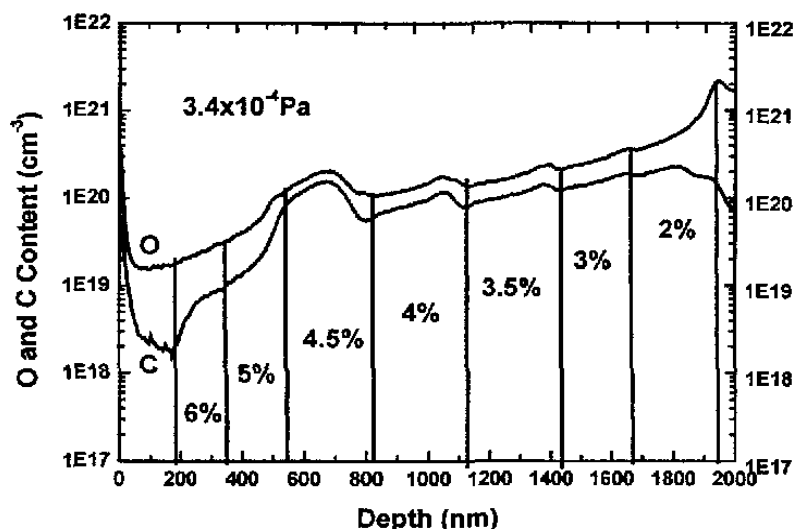


图 8.4 不同硅烷浓度条件下制备样品的 SIMS 测试结果 ($3.4 \times 10^{-4} \text{Pa}$)

为了有意识地能在同一系统条件下分析不同沉积条件氧含量的变化, 以避免系统误差, 我们设计了如下材料制备方案。测试样品使用的衬底为高纯单晶硅片。以避免由玻璃衬底的氧带来一些说不清的问题。图 8.4 给出在本底真空为 $3.4 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、不同硅烷浓度条件下制备的样品中, 氧含量随薄膜深度的变化情况。在样品表面的 0-200nm 深度范围内我们有意沉积一层覆盖层 ($\sim 200 \text{nm}$ 的非晶硅), 以避免样品送

出去测试的时间段内氧沾污的影响。而 2000nm 以后则是硅片衬底表面对应的氧和碳信号。由图可知,对于不同氢稀释条件下制备的硅薄膜,随硅烷浓度的逐渐增大,薄膜中的氧含量逐渐减小(从 $1.75 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 减小到 $8.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$),但在 $\text{SC}=4.5\%$ 这一段,氧含量反而增加。当硅烷浓度较小时,制备微晶硅薄膜的沉积速率较低 ($1\text{\AA/s}$ 左右),这样由于本底真空不是很高,使得制备的薄膜中氧含量增多,容易显现它的影响。对于 $\text{SC}=4.5\%$ 氧含量出现的特殊现象,其原因可能是:制备的薄膜处于微晶过渡到非晶的区域内^[10],材料虽然有一定的晶化成分,但大部分是非晶硅,可能在此沉积条件下制备的薄膜缺陷很多,结果使得制备薄膜中的氧含量也相对较多。而对于 $\text{SC}=5\%$ 和 6% 来说,制备的材料基本上是非晶硅^[11],很明显氧含量大幅度的下降,因为对于这种条件下制备的薄膜,一方面沉积速率提高了,另一方面非晶硅薄膜的结构也相对的致密。

另外,值得注意的是对于某一个固定的硅烷浓度,其两端的氧含量是不一样的,原因有可能是硅烷浓度小的条件下,制备薄膜中的氧含量比较大。这样在制备硅烷浓度高的薄膜时,氧通过界面扩散而引起两端氧含量的不同。我们在确定某一硅烷浓度薄膜中的氧含量时,选取的是和硅烷浓度高的交界处所对应的氧含量。

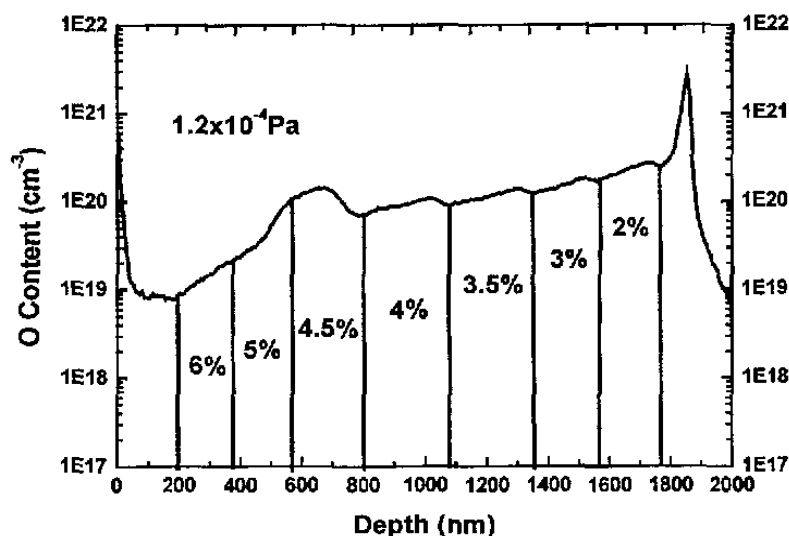


图 8.5 不同硅烷浓度条件下制备样品内氧 SIMS 测试结果 ($1.2 \times 10^{-4} \text{Pa}$)

图 8.5 给出了在本底真空为 $1.2 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 与前图同样的硅烷浓度变化情况下,所制备薄膜中的氧含量变化情况。图 8.4 和图 8.5 结果表明:薄膜中氧含量的变化趋势相同。图 8.6 具体给出了不同本底真空的条件下制备薄膜中氧含量变化的对比。从图中可以看出本底真空的不同,的确对制备薄膜中的氧含量有一定的影响。值得注意的是本底真空对微晶硅氧含量的影响要比非晶硅的明显,因为图中明显的给出在硅烷浓度低的情况下,氧含量的差别更大;而对于硅烷浓度高的情况下,薄膜中氧含量的差

别则较小, 甚至相差无几。该结果清晰说明, 微晶硅薄膜的制备对本底真空度非常敏感^[12]。

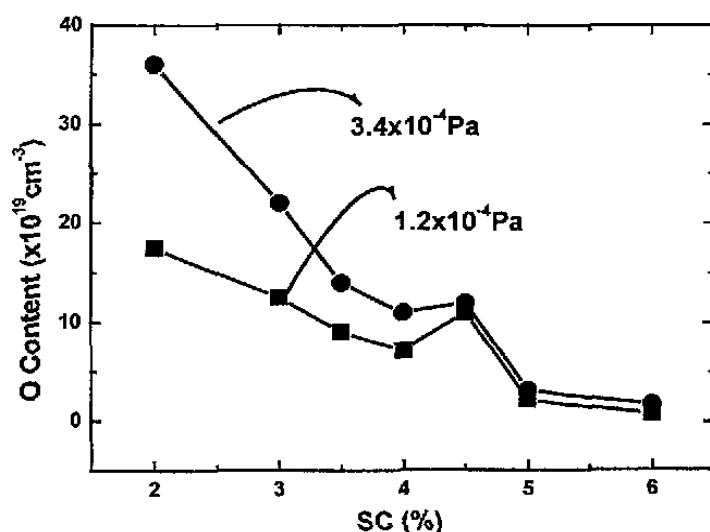


图 8.6 不同本底真空条件下样品中的氧含量随硅烷浓度的变化

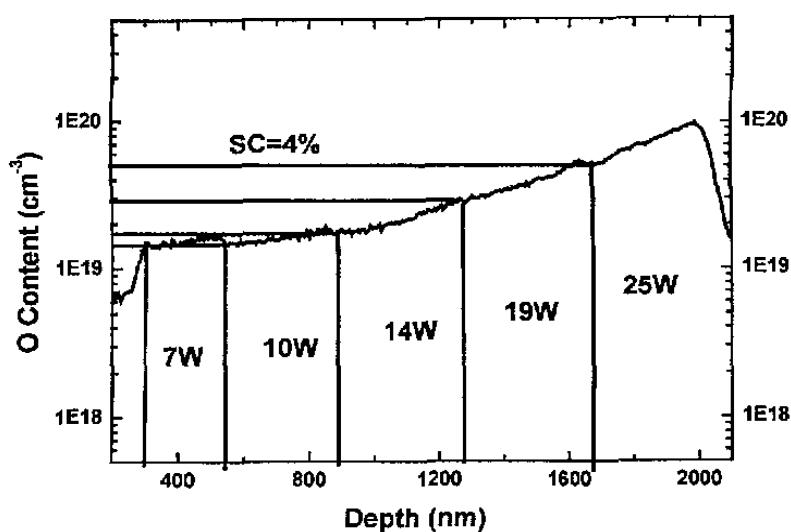


图 8.7 不同功率条件下制备样品的 SIMS 测试结果

由前几章的阐述知: 影响材料晶化程度最敏感的沉积参数是硅烷浓度和辉光功率^[13, 14]。下面将分析不同辉光功率条件下制备薄膜中的氧污染情况, 参见图 8.7。从图中可看出: 功率对制备的微晶硅薄膜中的氧含量也有规律性的影响。即随着功率的逐渐增大, 在一定功率后薄膜中的氧含量将明显增多。图 8.8 定量的给出了样品中的氧含量随功率的变化。从图中可以看出一开始氧含量随功率变化不大, 当功率增大到 14W 以后, 随功率增大氧含量增加的比较快, 但最大在 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以下。对于功率

增大薄膜中氧含量增大的原因是由于：功率过大时，制备的微晶硅材料中空洞比较多，从而使得薄膜在沉积过程中氧随之与硅成键所至，因此氧含量增大。

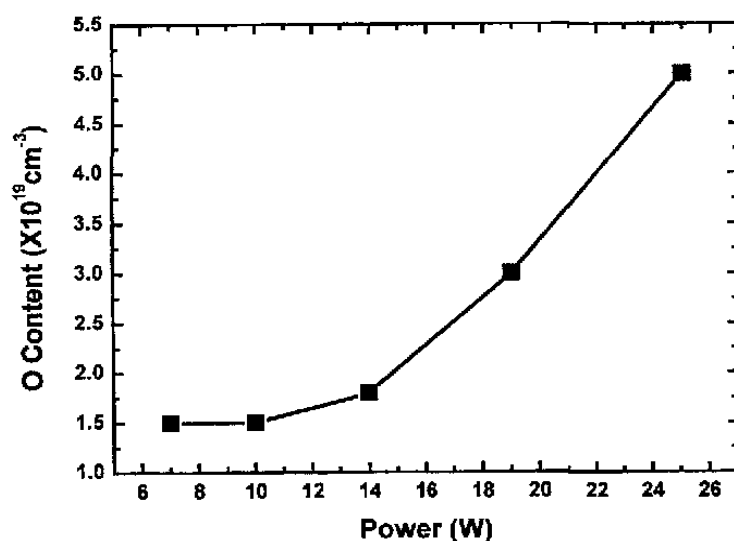


图 8.8 样品中的氧含量随功率的变化

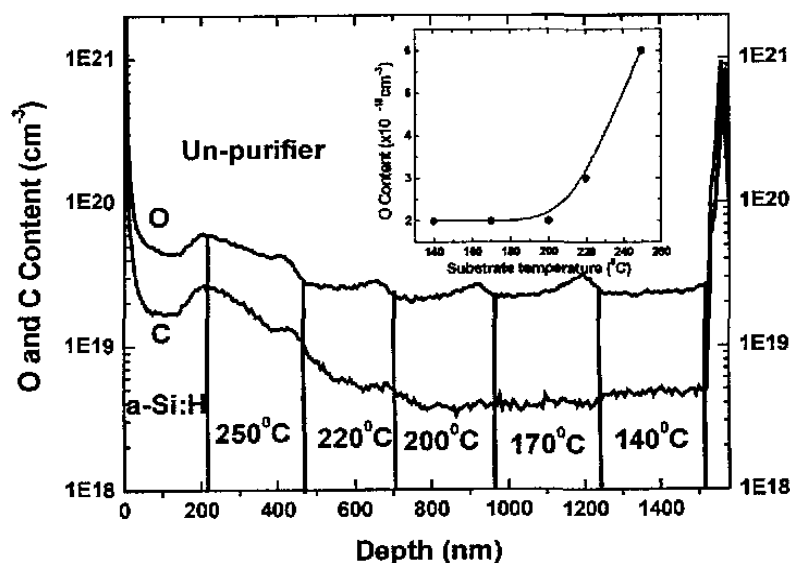


图 8.9 不同衬底温度制备薄膜中的氧含量

正向前面第六章所分析的那样，衬底温度对晶化亦有促进作用，微晶硅薄膜的制备也会受其影响。不同衬底温度制备薄膜中的氧含量测试结果如图 8.9 所示。从图中可以看出：对于 170°C 和 200°C 的沉积条件，制备薄膜中氧含量不是很大（约 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）。但当衬底温度达到 220°C 时，材料中的氧含量增加到 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。随衬底温度的进一步增加，材料中的氧含量增加一倍，达到 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。图 8.9 中的插图具体给出了材料中氧含量随衬底温度的变化趋势。该图提示，低衬底温度条件下，制

备薄膜中的氧含量要少于高衬底温度下制备薄膜中的氧含量。

通过 SIMS 对不同硅烷浓度、辉光功率和衬底温度制备薄膜中的氧含量分析可知：随硅烷浓度的减小、功率的增加或衬底温度的升高，制备薄膜中的氧含量逐渐变大。这说明在其它条件不变情况下，材料的晶化程度越强，对应制备材料中的氧含量则越多。本底真空对微晶硅薄膜的影响要大于对非晶硅的影响，要制备出高质量的微晶硅材料，高的本底真空是一个很重要的前提。

§8.3 硅薄膜的稳定性研究

§8.3.1 有、无气体纯化器制备薄膜稳定性研究

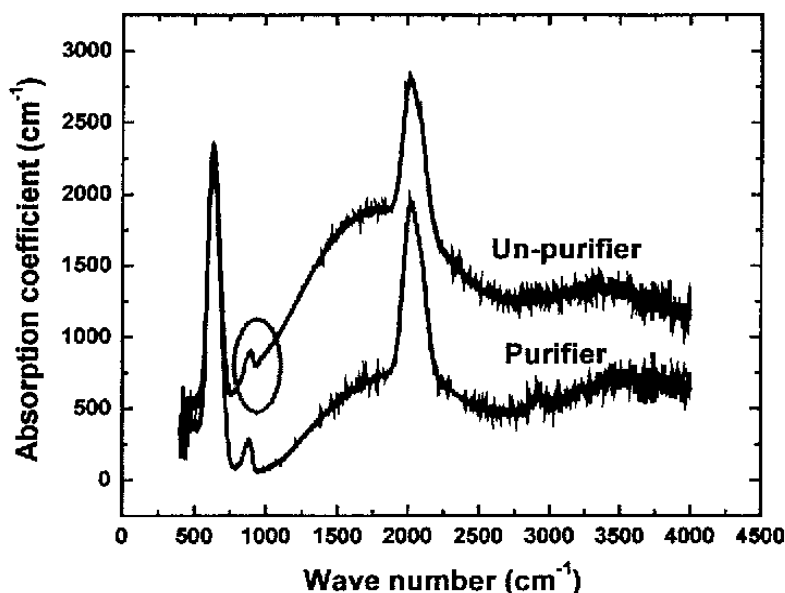


图 8.10 有、无气体纯化器制备薄膜的 FTIR 谱

众所周知，微晶硅材料在自然环境中放置一段时间后，材料的电学特性将发生变化，究其主要原因是吸附氧造成的^[15]。这种氧的吸附将产生新的不稳定性，这是不能容许的。因此如何控制或者抑制微晶硅薄膜的后氧化，则是我们必须研究的新课题。显然，材料的结构和后氧化息息相关。通过对材料稳定性的研究可以对材料的结构特性有一定的了解。这里对材料稳定性的研究，主要是通过 FTIR 来分析材料中氧的变化。

图 8.10 给出在有、无气体纯化器两种情况下，制备薄膜的 FTIR 测试结果。为比较有、无气体纯化器条件下，制备薄膜内部 SiH 键的键合模式区别，对相应的谱进行了解谱分析。2000cm⁻¹ 和 640cm⁻¹ 处的红外结构因子^[16]可用来表征材料结构变化。具

体的结果见图 8.11 和 8.12, 有气体纯化器时制备薄膜的伸展模对应的微结构因子 R 是 49.9%, 而没有气体纯化器制备薄膜的结构因子是 50.6%。这说明在硅衬底上制备薄膜的微结构因子受气体纯化器的影响不大。同样, 摇摆模的微结构因子 R' 在有、无气体纯化器时分别为 21%和 22%, 两者也没有大的区别。

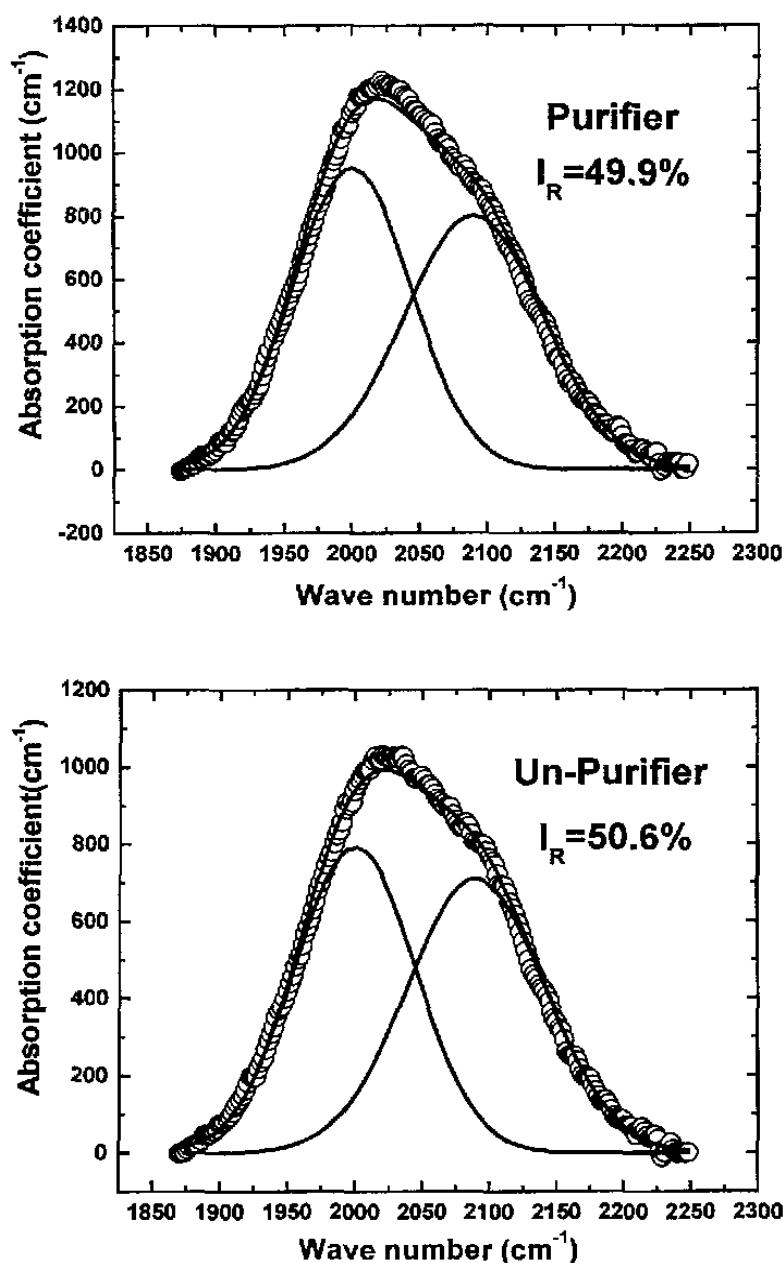


图 8.11 有、无气体纯化器制备薄膜的 FTIR 谱
在 2000cm^{-1} 处解谱分析

因此, 从上述结果可看出: 气体纯化器的使用与否对 SiH 键的键合情况影响不是很大。实际上气体纯化器的主要作用是: 降低反应源气体中氧的含量, 前面图 8.1 对

材料激活能的测试结果表明：不使用气体纯化器时，所制备材料的激活能较小，认为是氧引起的。为证实上述结论的正确性，进行了有、无气体纯化器制备薄膜中氧含量的比较研究（见图 8.13）。从图中可看出：在没有使用气体纯化器时，所制备薄膜中含有一定的氧，峰位在 960cm^{-1} 处，此位置氧和硅的键合方式为 Si-O-Si。而使用气体纯化器后 FTIR 测试结果表明：制备薄膜中氧峰不明显。这再次说明使用气体纯化器可以降低制备薄膜中的氧含量。

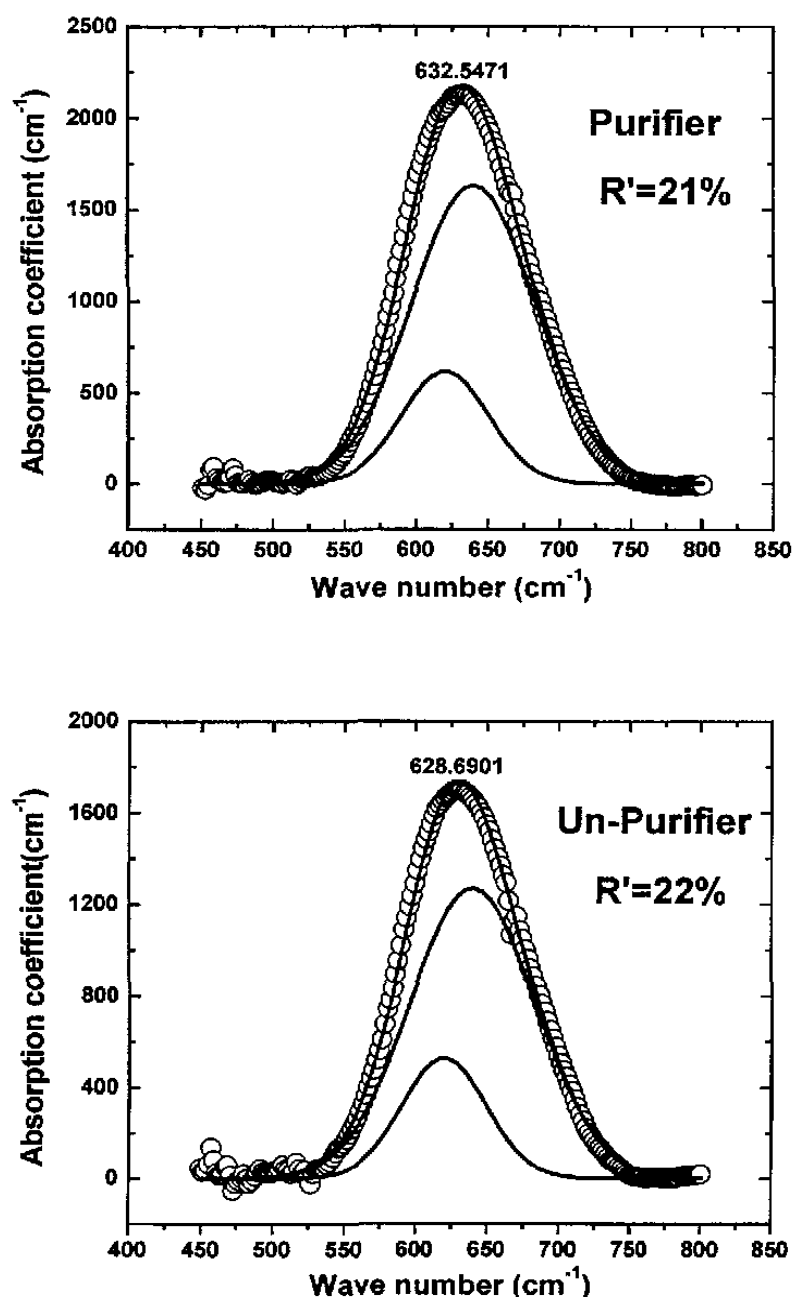


图 8.12 有、无气体纯化器制备薄膜的 FTIR 谱在 640cm^{-1} 处解谱分析

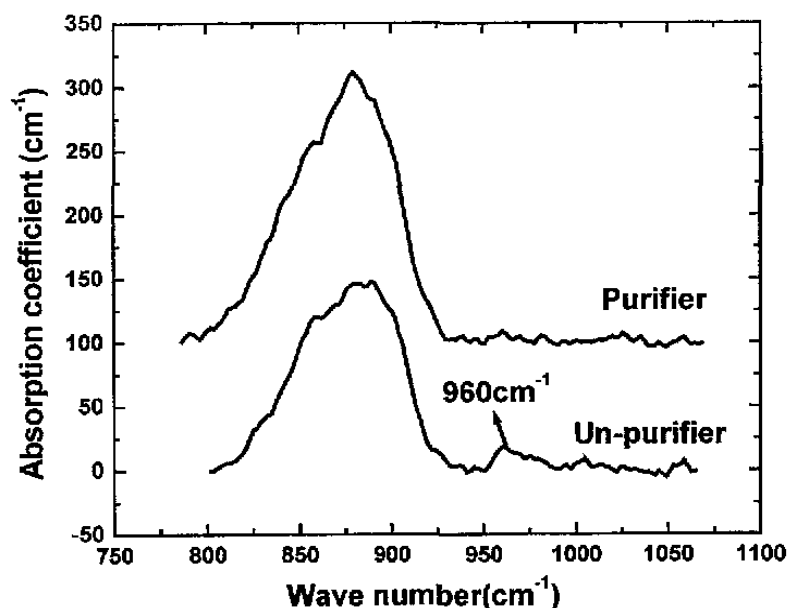


图 8.13 有、无气体纯化器制备薄膜的氧 FTIR 谱

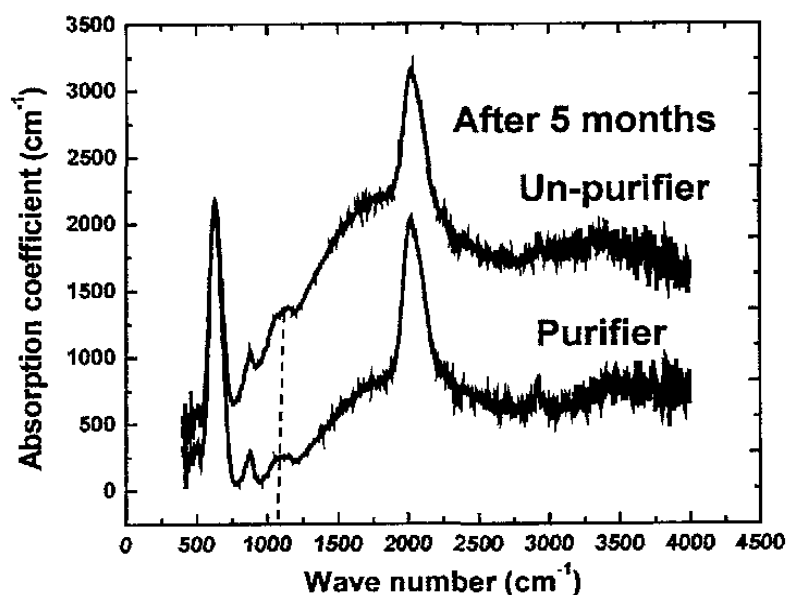


图 8.14 有、无气体纯化器制备薄膜的 FTIR 谱
(5 个月后)

为了解上面制备薄膜的自然稳定性情况，对薄膜进行了后氧化的跟踪实验。具体的测试结果如图 8.14 所示。从图中可看出薄膜中除了位于 640cm^{-1} 、 890cm^{-1} 和 2000cm^{-1} 处的 SiH 键的摇摆模、弯曲模和伸展模外，在 1000cm^{-1} 附近有关 Si-O 峰的强度明显增强。可见样品在自然环境中放置 5 个月后，材料中吸附了很多的氧形成自然氧化。图 8.15 进一步表明：没有使用气体纯化器制备的材料中的氧含量较多。实际上，前面图 8.2(a)和(b)拉曼的测试结果显示：没有气体纯化器的情况下，制备薄膜

的晶化程度高,可能薄膜中存在空洞、裂纹等,使得薄膜容易吸附氧。

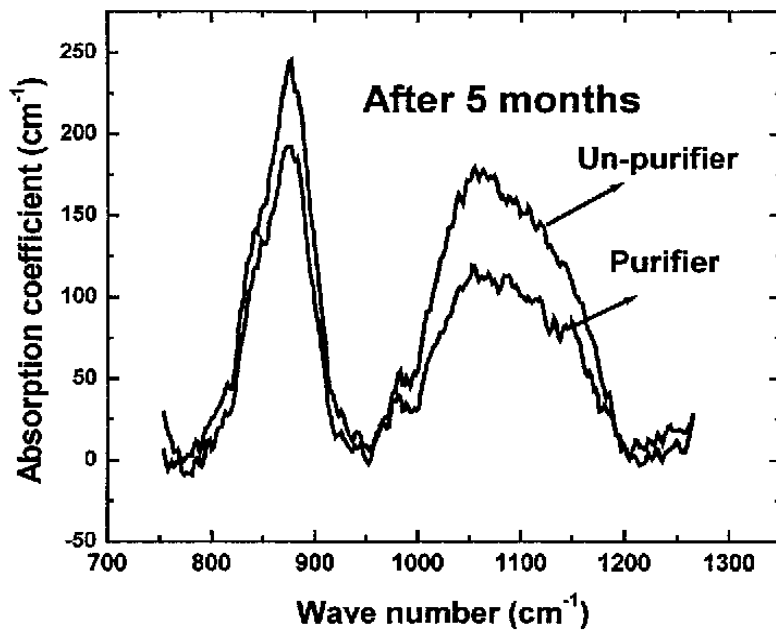


图 8.15 有、无气体纯化器制备薄膜中氧的 FTIR 谱

另外,也对 5 个月后制备薄膜中有关 SiH 键的键合情况进行了分析。从解谱的结果发现:有、无气体纯化器制备薄膜中 SiH 键的键合模式几乎没有改变,这表现为伸展模的微结构因子 R 和摇摆模的微结构因子 R' 几乎没有变化。因此,从上面的分析中可得出如下的结论:即微晶硅薄膜随时间的推移的确存在后氧化的现象,但傅立叶变换红外测试揭示出的 SiH 的键合情况,则几乎不随时间的推移而变化。

§8.3.2 不同硅烷浓度制备薄膜稳定性研究

下面将分析不使用气体纯化器情况下,制备系列不同硅烷浓度样品的稳定性情况。为了具体明确制备材料的结构,对样品先进行了拉曼谱的研究(具体如图 8.16 所示)。从图中可以看出,在硅烷浓度为 4%和 5% 时,材料的拉曼谱峰基本上就在 480cm^{-1} 。从结构的角度来看,制备的材料是非晶硅。而在硅烷浓度为 2%和 3%时,材料的拉曼谱在长波数端(520cm^{-1})明显的出现了“尖峰”,这表明制备的薄膜是微晶硅。

为了解制备材料中的氧含量情况,对材料进行了傅立叶变换红外 (FTIR) 吸收的测试。图 8.17 给出了硅烷浓度为 3%的条件下,制备薄膜的 FTIR 测试结果。图中四个典型的吸收峰分别对应着硅氢的摇摆模(640cm^{-1})、弯曲模(890cm^{-1})、伸展模($2000/2090\text{cm}^{-1}$)和氧相关的峰(1017cm^{-1}),从图中可以看出:制备薄膜中的氧含量比较多。

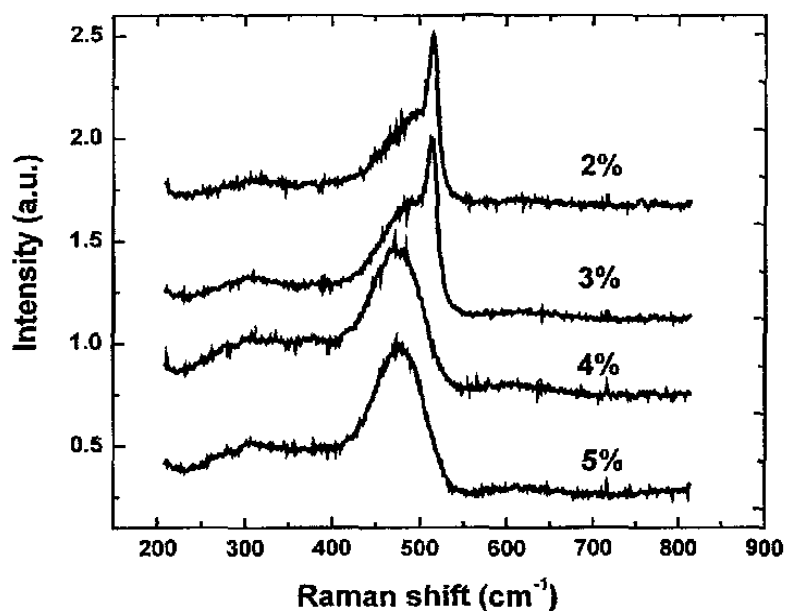


图 8.16 样品的拉曼测试结果随硅烷浓度的变化

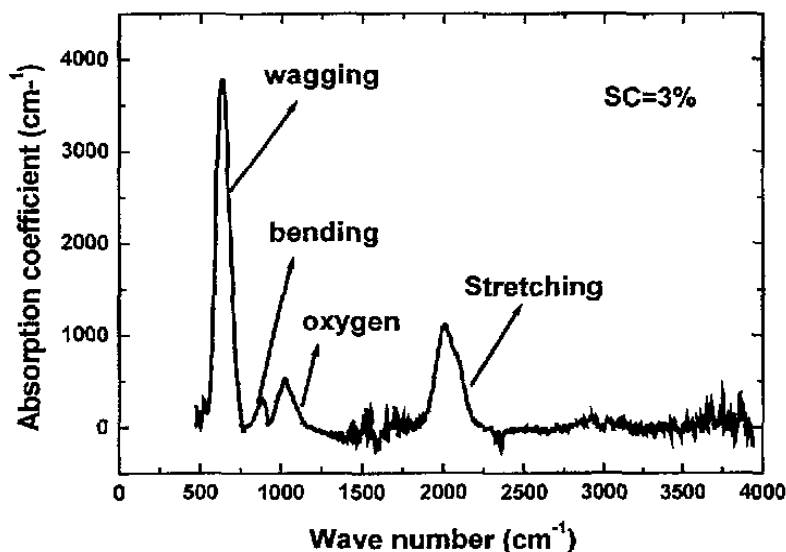


图 8.17 样品的 FTIR 测试结果(SC=3%)

图 8.18 给出了不同硅烷浓度的条件下, 制备薄膜的红外测试中有关氧的含量情况。从图中可以看出: 随硅烷浓度的逐渐变大, 材料中的氧含量逐渐的变小, 因为其所在峰位的面积和幅度逐渐的降低。需要注意的是峰的位置也发生了变化。这说明硅烷浓度如果太小, 即氢稀释太强, 制备薄膜中的氧含量就增大, 而且氧跟硅的键合形式也不一样。

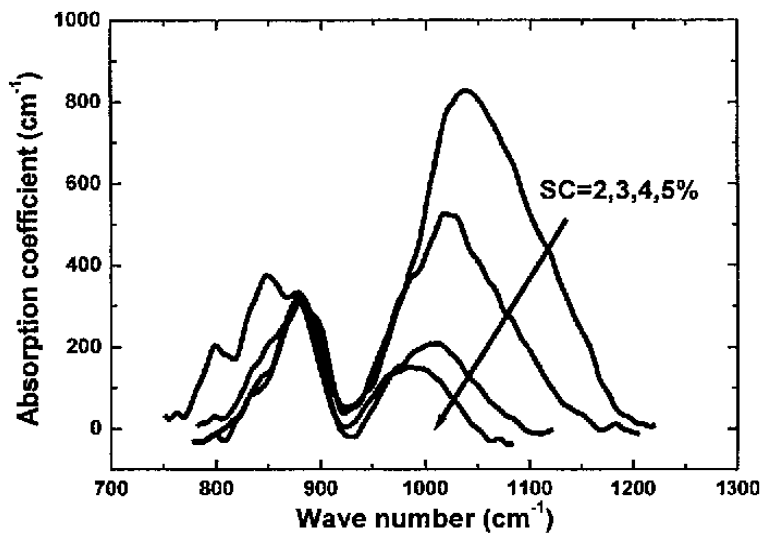


图 8.18 样品的氧含量随硅烷浓度的变化

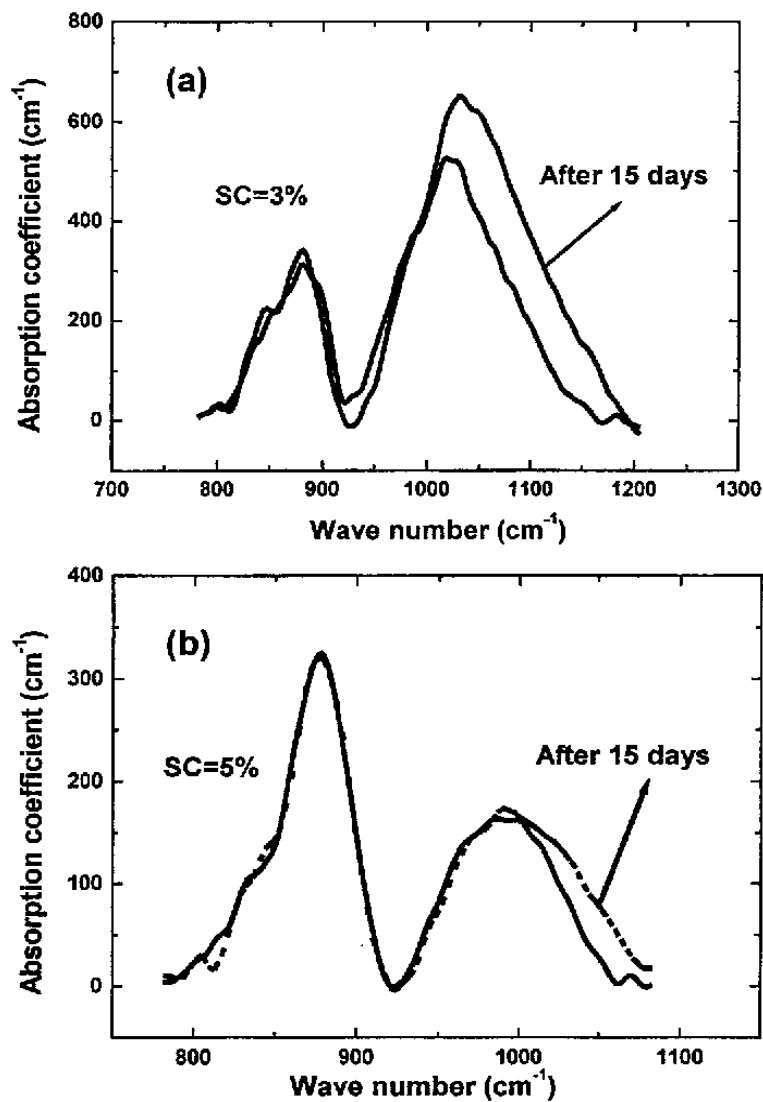


图 8.19 3%(a)和 5%(b)硅烷浓度制备样品中的氧含量随时间的变化

对上面不同硅烷浓度的样品分别做了自然稳定性的跟踪实验。图 8.19(a)和(b)分别给出了硅烷浓度分别为 3%和 5%样品的红外测试结果。从图中可看出：薄膜明显的存在着后氧化的问题。微晶硅材料的后氧化要严重一些，非晶硅的氧含量变化很小。由此可见，本实验研究范围内，非晶硅相对比较致密，而制备的微晶硅则容易后吸附氧。好在对于微晶硅太阳能电池，其有源 i 层后面是一层非晶 n，能有效的阻挡氧进入。因而，通常表现为微晶硅材料存在不稳定性，而微晶硅太阳能电池却相对比较稳定，几乎没有自然衰退的问题^[9]（图 8.20）。

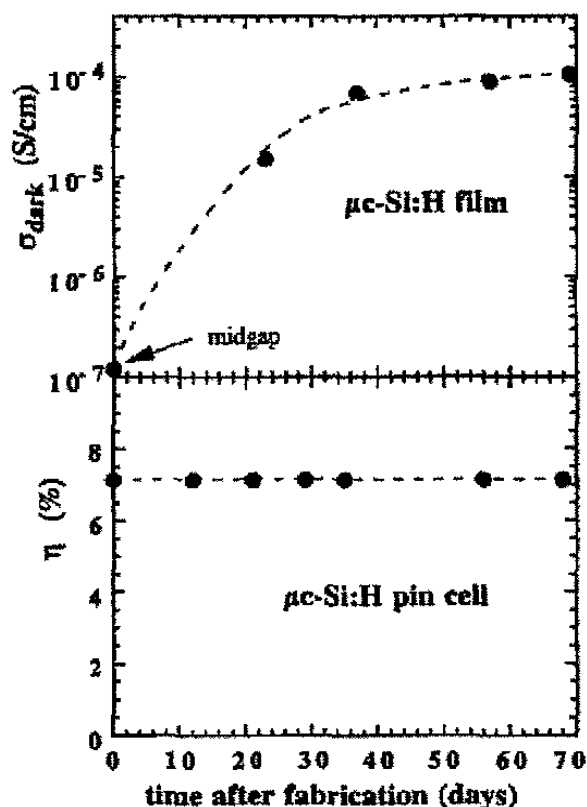


图 8.20 微晶硅材料的暗电导和电池的效率随时间的变化^[9]

§8.3.3 不同衬底温度制备薄膜稳定性研究

图 8.21 是不同衬底温度制备薄膜中氧的变化情况。从图中 1017cm^{-1} 附近峰随温度的变化可看出材料中键合氧的变化情况。当衬底温度为 170°C 时，薄膜中氧含量不是很多。当温度升高到 200°C 时，氧含量增加。而在 220°C 和 250°C 的衬底温度情况下，氧含量增加的比较明显。这说明在固定其它沉积条件时，衬底温度越高制备材料中的氧含量就越多。

对材料稳定性的研究，主要进行了制备当天、在大气中放置 1 天、2 天、160 天和 320 天的跟踪测试。图 8.22(a)和(b)分别给出了衬底温度为 170°C 条件下，制备的薄膜在 640cm^{-1} 和 2000cm^{-1} 附近的 SiH 摇摆模和伸展模随时间的变化情况从图中可以看

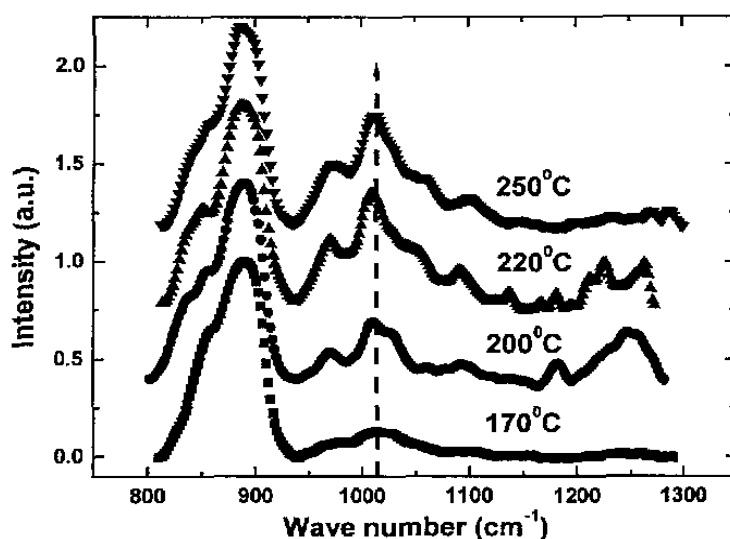


图 8.21 1017cm^{-1} 附近的氧峰随衬底温度的变化

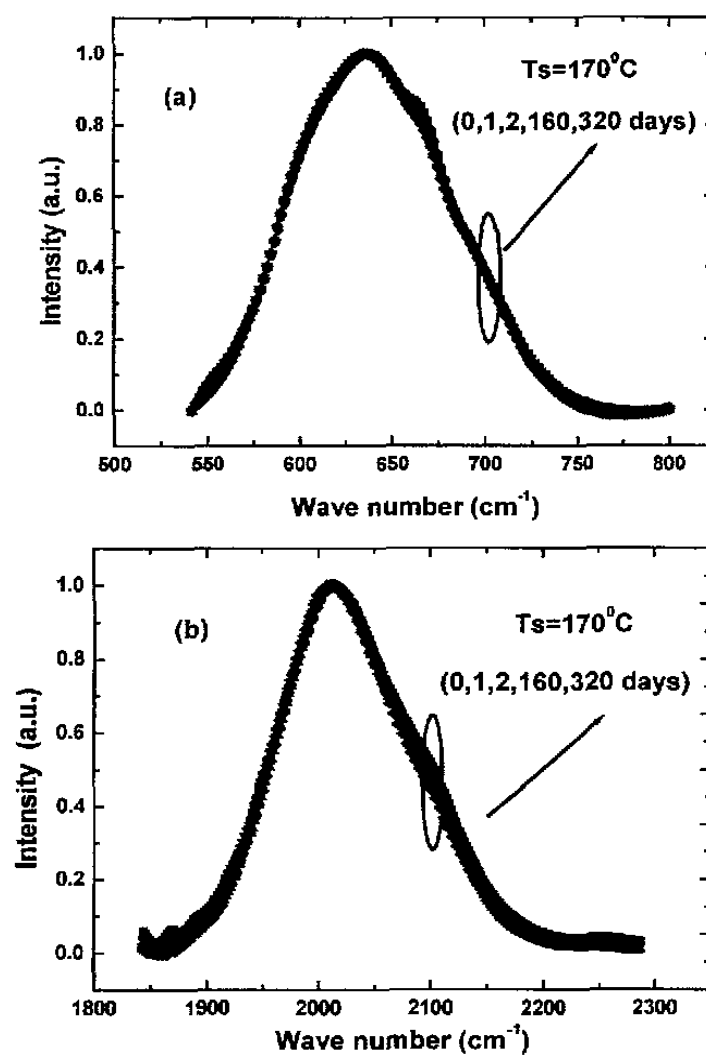


图 8.22 630cm^{-1} (a)、 2000cm^{-1} (b)附近的峰随时间的变化

出材料 SiH 键的键合情况随时间的推移几乎不变。对于较高衬底温度 (200°C , 220°C 和 250°C) 制备的薄膜也给出了相同的规律。这再次说明: 微晶硅材料在自然环境中主要受氧的影响, 其 Si 和 H 的键合模式几乎不随时间变化。

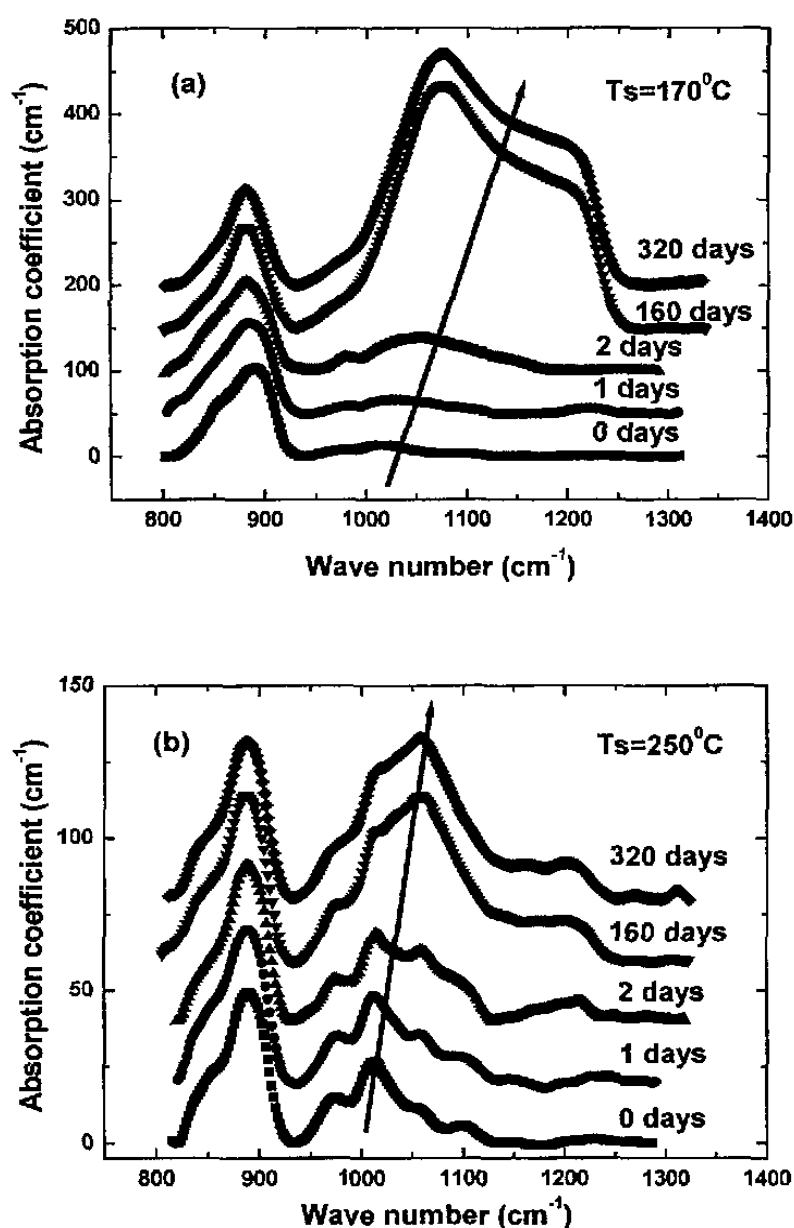


图 8.23 1017 cm^{-1} 附近的峰随时间的变化

图 8.23(a)和(b)是材料在两个不同温度条件下, 制备薄膜中的氧随时间的变化情况。从图中可看出不论是低温还是高温, 材料中的氧一开始随时间变化不大, 但随着时间的推移, 材料中氧增加很多, 等达到饱和后, 氧含量几乎不再改变。也就是在 160 天和 320 天分别测试 FTIR 时, 材料中的氧含量几乎不变。但这里需要指出的是: 同刚制备出材料中氧含量的结果相反, 低温制备的材料中后氧化现象严重。

图 8.24 具体给出了 160 天后 170°C 和 250°C 材料进行基线处理后材料中的氧含量

和温度的关系。很明显低温 170°C 条件制备的材料相对来说不致密，因此材料的稳定性不是很好。这可能是由于虽然 170°C 条件制备薄膜中的非晶成分比较多，但可能是不好的非晶硅，同较高衬底温度相比其沉积速率较高，因而在生长过程中进入的氧不多，但由于其结构中的缺陷（空洞等）而导致其易于后氧化。对于衬底温度为 200°C 和 220°C 时，它们的稳定性情况跟 250°C 变化的规律是一致的，后氧化现象不是很严重。

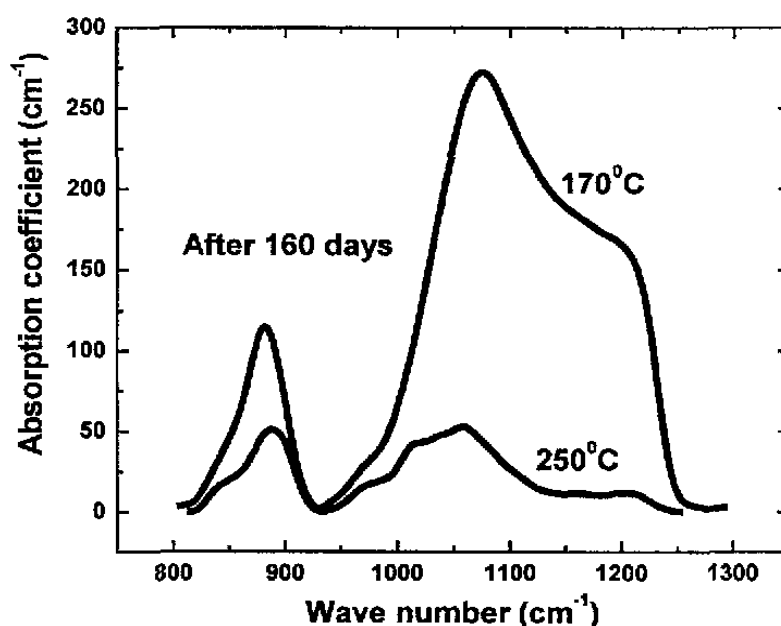


图 8.24 1017cm^{-1} 附近的峰随衬底温度的变化(160 天后)

§ 8.4 结论

本章主要通过分析材料内氧的来源，它的含量与沉积工艺的关系，探讨其后氧化对稳定性的影响，从而试图提出相应的解决方案。

我们通过采用或不采用气体纯化器制备硅基薄膜的特性比较。认识到沉积薄膜过程中，本底真空系统中存在的氧将与硅烷分解的前趋物一起参与沉积反应而进入薄膜之中。沉积系统本底真空度高低是决定沉积薄膜内氧含量的关键之一。所有沉积工艺参数对薄膜内氧含量多少的影响，取决于以这些沉积参数制备薄膜的结构特征。材料的晶化程度和材料的致密性具有一定的关系，而结构的致密程度又是能否抑制氧参与反应进入薄膜的关键（包括沉积时的进入以及后氧化效应）。因此本底真空度与各类沉积条件的综合考虑是我们研究的重点。

具体可得到如下的结论：

- 1、通过对有、无气体纯化器制备材料拉曼光谱的分析以及光发射谱在线监测，结果都表明：无气体纯化器制备材料的晶化程度要高。说明：沉积过程中进入薄膜内

的氧（或参与反应的氧）有促进晶化的作用，它对材料这种非控制性促进晶化的效应，对沉积薄膜工艺的重复性造成不利影响。正因为这种附加的晶化效应，使无气体纯化器制备材料的暗电导要高于有气体纯化器制备的材料，并损害其光敏性；同时，由激活能的测试结果显示：无气体纯化器制备材料的激活能偏低，这也正是氧引入“附加”晶化效应的佐证。

- 2、通过 SIMS 对不同硅烷浓度、不同本底真空、不同辉光功率和不同衬底温度制备薄膜中氧含量的分析可得到如下结论：在其它条件确定的前提条件下，本底真空差，制备材料中氧含量要高。这表明：反应系统内本底存在的氧是薄膜中氧含量的重要来源。材料中的氧含量随硅烷浓度的增加而逐渐的减小；随辉光功率和衬底温度的升高而逐渐增大。总的趋势是：同样的系统条件，制备材料的晶化程度越高，制备材料中的氧含量越多。这一方面说明微晶硅易于受氧的影响，是由它柱状结构有损于结构的致密度而定。但另一方面，它又告知，想减少氧的无规作用，制备结构致密的微晶薄膜是关键。因此我们应该综合协调相关沉积条件，为提高致密微晶硅的结构而努力。
- 3、通过 FTIR 对材料稳定性跟踪测试的结果表明：有、无气体纯化器制备的材料在自然环境中放置，材料中的氧含量都有所增加；而 FTIR 所能揭示出的 SiH 键合模式则几乎不发生变化。在自然放置时，氧在室温、大气环境下更无力破坏 SiH 键，另一方面也说明，硅基薄膜内与 SiH 键相关的亚稳态，没有外力的作用，例如光照，它也是较为稳定的。同硅烷浓度制备材料稳定性实验的结果表明：在实验研究的范围内，同非晶硅材料相比，因其结构特征，微晶硅材料容易吸附氧，形成后氧化效应。不同衬底温度制备薄膜的稳定性结果表明：低衬底温度制备的薄膜也容易吸附氧，同较高衬底温度相比，其材料稳定性较差。这是由于不论是非晶硅还是微晶硅在较低衬底温度条件下，材料中的氢含量多，这样材料的结构比较疏松，容易后氧化。

参考文献：

- [1] S. Veprek and V. Maracek, "The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport", *Solid-state Electronic*, **11**:683(1968)
- [2] S. Veprek, Z. Iqbal, R. Kühne, et al., "Properties of microcrystalline silicon: IV Electrical conductivity, electron spin resonance and the effect of gas adsorption" *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **16**,6241(1983)
- [3] R. Flückiger, J. Meier, M. Goetz and A. Shah, "Electrical properties and degradation kinetics of compensated hydrogen microcrystalline silicon deposited by very high-frequency-glow discharge", *J. Appl. Phys.* **77**(2), 712-716(1995)

- [4] A. Shah, E. Vallat-Sauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzere, N. Wyrsh, M. Vanecek, "Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics", *Materials Science and Engineering B* **69-70**, 219-226(2000)
- [5] F. Finger, R. Carius, T. Dylla, S. Klein, S. Okur and M. Gunes, "Stability of microcrystalline silicon for thin film solar cell application", *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.*, **150(4)**, 300-308(2003)
- [6] Jian Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. M. Zhang, X. D. Xie, "Raman shift in Si nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.*, **69(2)**, 200-202(1996)
- [7] Y. Fukuda, Y. Sakuma, C. Fukai, Y. Fujimura, K. Azuma, H. Shirai, "Optical emission spectroscopy study toward high rate growth of microcrystalline silicon", *Thin Solid Films*, **386**, 256-260(2001)
- [8] M. Konagai, S. Hiza, K. Ohki and A. Yamada, "0.5 μm -Thick $\mu\text{c-Si}$ Solar Cell Grown by Photo-CVD on Highly Textured SnO_2 ", *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, May11-18, 5O-D14-05 (2003)
- [9] A. Dasgupta, U. Zastrow, A. Lambertz, O. Vetterl, F. Finger, W. Beyer and S. Ray, "Measurement of Impurity Profiles in Microcrystalline Silicon Solar Cells by SIMS", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609**, A13.5.1-A13.5.6 (2000)
- [10] J. Meier, S. Dubail, J. Cuperus, U. Kroll, R. Platz, P. Torres, et al., "Recent progress in micromorph solar cells", *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230**, 1250-1256(1998)
- [11] X. D. Zhang, Y. Zhao, F. Zhu et al., "Fabrication of High Growth Rate Solar-Cell-Quality $\mu\text{c-Si:H}$ Thin Films by VHF-PECVD", *Chinese Physics*, **13(8)**, 1370-1374 (2004)
- [12] 杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 薛俊明, 耿新华, 熊绍珍, "甚高频等离子化学气相沉积法沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中氧污染的初步研究" 《物理学报》 **52(11)**, 2866-2869 (2003)
- [13] U. Graf, J. Meier, U. Kroll, J. Bailat, C. Droz, E. Vallat-Sauvain A. Shah, "High rate growth of microcrystalline silicon by VHF-GD at high pressure" *Thin solid Films*, **427**:37-40 (2003)
- [14] N. Wyrsh, C. Droz, L. Feitknecht, M. Goerlitzer, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, M. Vanecek, "Hydrogenated Microcrystalline Silicon: From Material to Solar Cells", *MRS Spring Meeting* **609**, 1-11 (2000)
- [15] M. Goerlitzer, P. Torres, N. Beck, N. Wyrsh, H. Keppner, J. Pohl, A. Shah,

- “Structural properties and electronic transport in intrinsic microcrystalline silicon deposited by the VHF-GD technique”, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 996-1000(1998)
- [16] Yanyue Xu, Xianbo Liao, Guanlin Kong, Xianbo Zeng, Zhihua Hu, Hongwei Diao, Shibin Zhang, “Microstructure characterization of transition films from amorphous to nanocrystalline silicon”, *Journal of Crystal Growth* **256**, 27-32(2003)

第九章 器件质量级微晶硅薄膜的制备及其在太阳电池中的应用

§9.1 引言

微晶硅太阳电池的研究相比非晶电池而言晚了将近 20 年, 仅有 10 多年的历史^[1-4], 至今对于器件质量级微晶硅材料还没有完全的标准, 不同实验室都根据自己制备器件的经验提出了一些观点, 比如, 德国 Jülich 研究小组认为: 器件质量级微晶硅材料暗电导在 10^{-8} – 10^{-6} S/cm, 光敏性在 2–3 个量级^[5, 6]; 瑞士 Shah 研究小组则认为: 器件质量级微晶硅材料激活能应大于等于 0.5 eV, 晶化率大于 70%, 在 0.8 eV 处的吸收系数小于 3cm^{-1} ^[7]。因此, 很有必要明确给出器件质量级微晶硅材料应该满足的基本条件。

通过前面几章对不同沉积参数制备的微晶硅薄膜的结构特性和电学特性分析, 我们基本明确了沉积参数对材料特性的影响。同时也根据制备材料的电学特性和结构特性的结果初步的指出了可应用到微晶硅太阳电池有源层中的一些沉积条件, 选择的原则是在非晶/微晶过渡区附近。为了明确器件质量级微晶硅材料到底应该满足什么样的条件? 我们进行了材料和电池的一一对应研究, 通过材料的电学特性和结构特性以及和电池性能的相互关连研究, 给出了器件质量级微晶硅材料应该具有的基本条件以及如何通过沉积参数的选择来获得器件质量级微晶硅材料的思路。

§9.2 微晶硅薄膜在电池中的初步应用

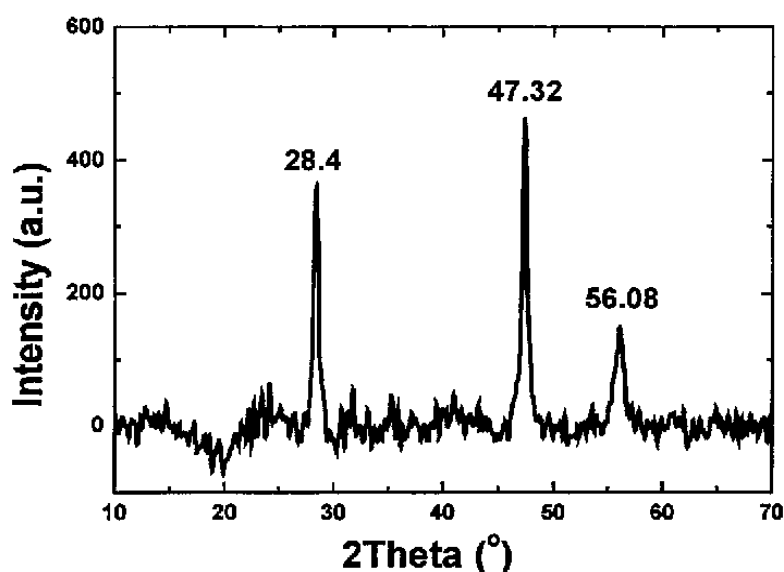


图 9.1 3%硅烷浓度制备薄膜的 XRD 图 (220°C)

由第四章的研究知：对于硅烷浓度为 3%，沉积气压为 120Pa，辉光功率为 20W，衬底温度为 220℃条件下，制备的薄膜光敏性为 132，激活能为 0.43eV（图 4.7），这样的材料应用到电池中会怎么样呢？本节将该材料应用到电池中时，对本征吸收层结构特性的影响进行了研究。图 9.1 是制备薄膜的 XRD 测试结果。从图中我们可以看出沉积薄膜具有表征微晶结构的三个极为尖锐的晶向峰，分别对应为（111）、（220）和（311）。而且可明显看出该样品的择优取向为（220）方向。利用 Debye-Scherrer 公式^[8]，对制备薄膜三个晶向的晶粒尺寸做了计算，分别为 17nm、20nm 和 9nm，对应着（111）、（220）和（311）晶向。采用 VHF-PECVD 技术，我们按照该材料生长条件，进行了微晶电池实验，国内第一次获得微晶硅太阳能电池的效率达 4.24%。电池 I-V 曲线示于图 9.2。该电池采用 SnO_2/ZnO 复合结构的透明导电膜做前电极，除 i 层为微晶硅外，其余掺杂层也均为微晶结构，背电极为 Al。电池的短路电流密度较高，为 $20.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ；但开路电压只有 0.399V，填充因子仅为 51.6%，效率为 4.2%。分析此电池的主要问题我们认为：该电池高的短路电流密度可能与该材料晶化率较高有一定关系，另外（220）择优取向的出现，意味着微晶硅材料本身具有一定的粗糙度，这样增强了光在有源层中的吸收，因而有利提高电池的短路电流密度。另外也可能是由于此电池的 n 层是微晶 n，有一点电流的横向收集效应（这可由小的并联电阻看出），隐性地显示短路电流较大。其开路电压 V_{oc} 小的原因，我们分析可能的原因是：在 i 层材料制备过程中没有采用气体纯化器，由于氧的作用使得材料的激活能相对的较小(0.43eV)，i 层更偏向 n 型，结合填充因子(FF)也比较差，所用材料过高的晶化率（71%），电池中可能存在大量空洞或裂纹等不致密的微结构，导致电池漏电增强，电池的开路电压和 FF 降低是必然的。

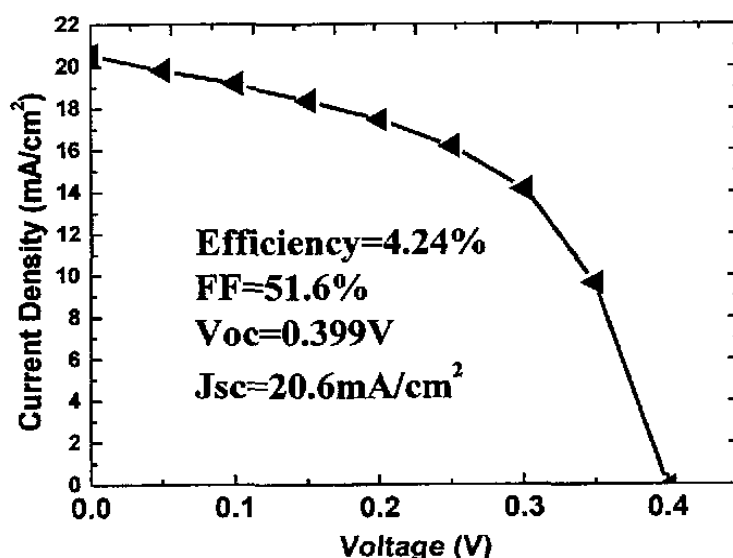


图 9.2 气压为 120Pa 制备电池的 I-V 曲线 (0.086cm^2)

为证实氧是造成电池特性变差的主要因素，我们对材料进行了傅立叶变换红外（FTIR）吸收测试（参见图 9.3）。一般而言，在 FTIR 谱中，对应于 Si-O 键的弯曲模式和伸展模式分别介于 $600\text{--}800\text{cm}^{-1}$ 和 $950\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ 之间^[10]。由图 9.3 可以看出，样品所对应的两个吸收峰正好出现在 777cm^{-1} 和 1017cm^{-1} 处。由此，肯定样品中的确存在一定数量的氧，可能由于这个原因导致在 $\text{SC}=3\%$, $\text{Pg}=120\text{Pa}$, $\text{Pw}=20\text{W}$, $\text{Ts}=220^\circ\text{C}$ 条件下制备的样品呈现弱 n 型的特点，表现在过高的晶化率以及较低的激活能（ 0.43eV ），导致电池漏电增强，因此电池开路电压降低。

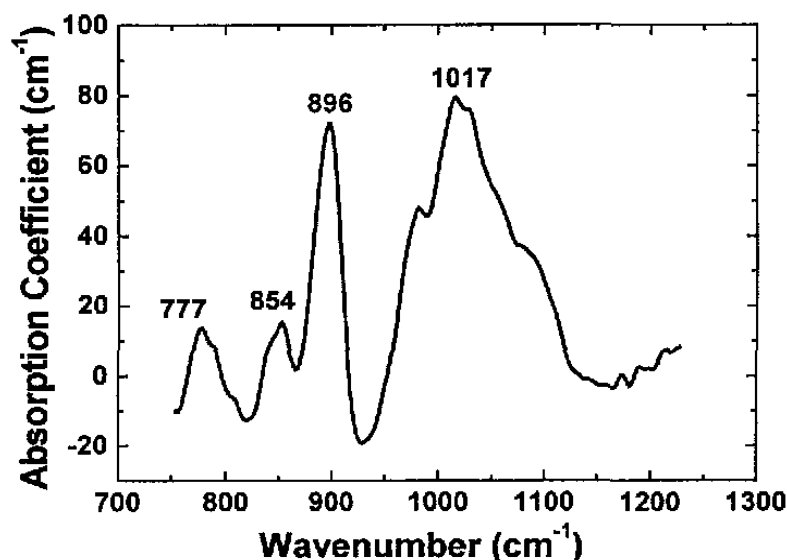


图 9.3 120Pa 条件下制备样品的红外吸收谱（关于氧峰）

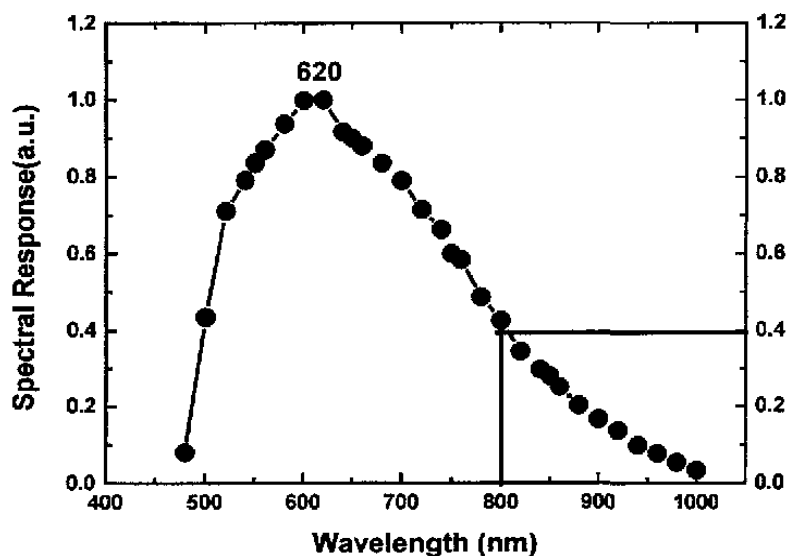


图 9.4 气压为 120Pa 制备电池的光谱响应

但是可喜的是, 由图 9.4 光谱响应的曲线可以明显看出: 电池在长波方向已延伸至 1000nm, 在非晶硅所不可能响应的 800nm 处, 仍有 40% 的响应(相对值), 可以断定所制备的电池就是微晶硅电池^[11]。虽然这个微晶硅电池的效率并不高, 但确实是一个良好的开端!

该电池的初步结果告诫我们: 如果沉积条件选择不合适, 使得制备材料中存在大量的空洞和裂纹, 如果沉积系统本底真空以及反应气体纯度不高, 就会导致制备的微晶硅材料中的氧含量增多, 结果对应制备材料的激活能偏小, 则制备不出高效率的微晶硅太阳电池。

§9.3 不同硅烷浓度制备的薄膜及其在太阳电池中的应用

通过前面对微晶硅材料的详细讨论可知: 硅烷浓度是影响材料结构特征的一个敏感参数, 因此回过头我们重新围绕着不同的硅烷浓度进行了材料和电池的对应研究, 硅烷浓度的选择集中在非晶/微晶过渡区。4%-6% 硅烷浓度制备材料的暗电导和光敏性如图 9.5 所示。从图中可看出: 材料的暗电导在 1.0×10^{-8} – 1.0×10^{-6} s/cm 范围之内, 光敏性在 500–2000 之间。

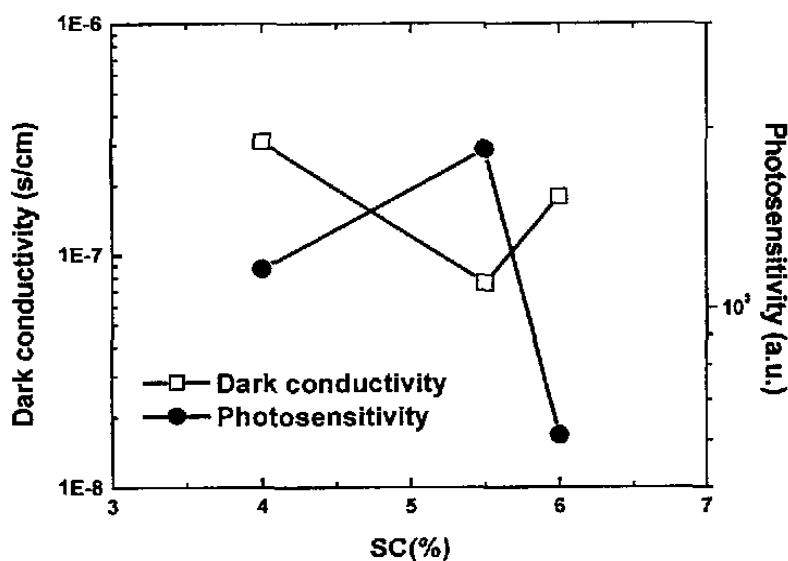


图 9.5 不同硅烷浓度制备材料的暗电导和光敏性

图 9.6 是对应薄膜的 XRD 测试结果。从结果上来看: 所有的材料都给出了(220)晶向择优取向出现, 完全不同于晶体硅的衍射。上面薄膜的厚度都在 300–400nm 之间, 因此对应衍射峰的强度不是很强, 硅烷浓度大一点时, 对应峰的强度则稍微弱一些, 说明材料的晶化程度减弱。图 9.7 是相同工艺条件制备的不同厚度薄膜对应的 X 射线衍射谱。从结果上看: 材料仍然给出了(220)的晶向最强。而且很明显: 随厚度的增加, 衍射峰的强度也明显增强。

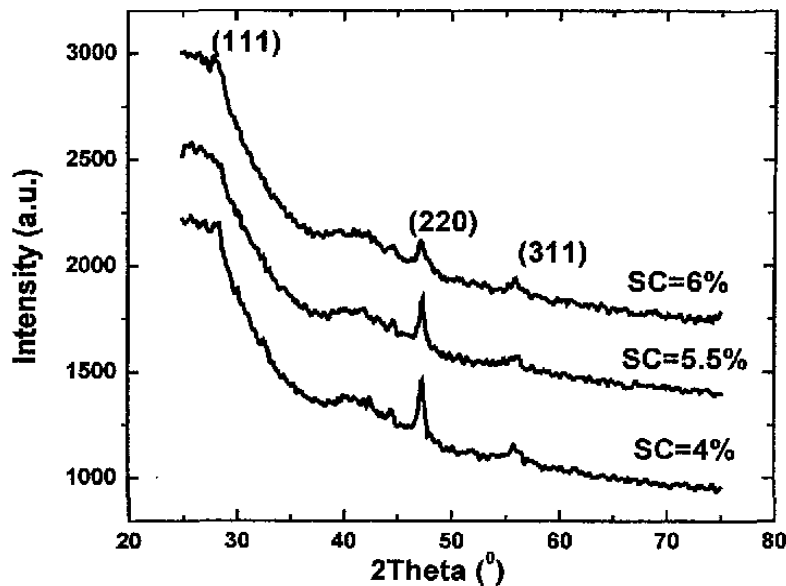


图 9.6 不同硅烷浓度制备材料的 X-Ray 衍射谱

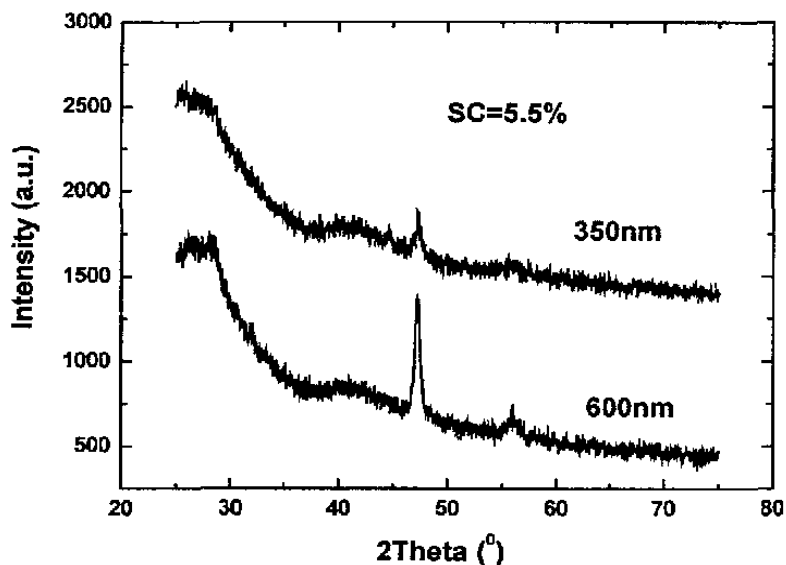


图 9.7 不同厚度制备材料的 X-Ray 衍射谱

以上述材料的沉积条件进行了微晶硅电池研究。图 9.8 给出了以 4%-6%不同硅烷浓度制备 i 层的微晶硅电池 $[\text{ZnO}/\text{p}(\mu\text{-Si:H})/\text{i}(\mu\text{-Si:H})/\text{n}(\text{a-Si:H})/\text{Al}]$ 的各性能参数随硅烷浓度的变化关系。从图中可以看出：随硅烷浓度的变化，电池的各个性能参数发生了不同规律的变化。

首先关注短路电流密度的变化情况。从图可以看出：在其它沉积条件完全一致的前提条件下：存在着最佳的硅烷浓度点（5.5%）。鉴于此系列的电池中 i 层厚度不尽相同，这个最佳的硅烷浓度点，对应电池的短路电流密度最大，还可能与该电

池厚度较同系列其他电池厚度厚有关（厚度为 $1.0\mu\text{m}$ ）。这是由于随着本征层厚度的增加，有源层光吸收几率增加，微晶硅电池电流密度随之增加；当然若本征层厚度过厚，则有源层中电场逐渐减弱，内建电场不足以有效收集光生载流子，因而电流密度趋向于饱和^[12]。图 9.9 是该系列电池厚度与相应的短路电流密度之间的关系曲线。虽然是对应不同的硅烷浓度，但变化范围很窄，结果清楚表明：电池厚度和短路电流密度变化规律几乎是一致的。

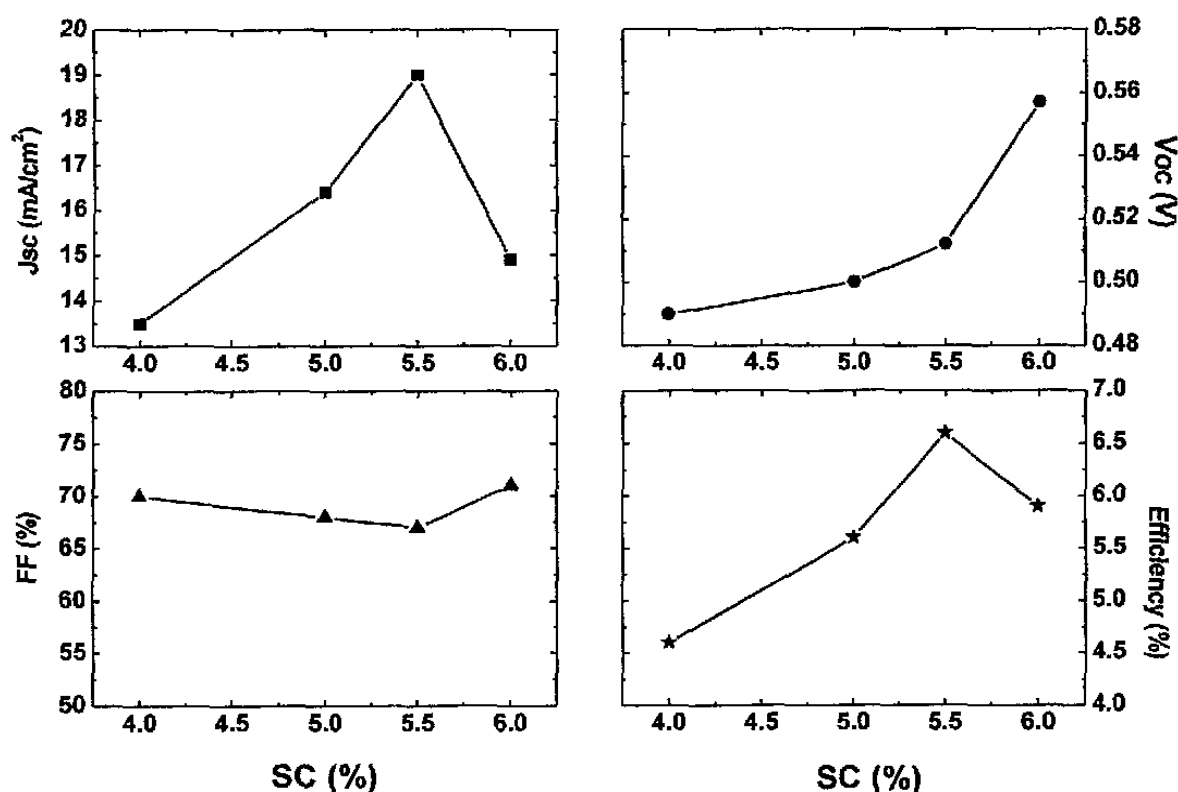


图 9.8 电池各个参数的结果随硅烷浓度的变化

其次是开路电压的变化情况。根据以前沉积条件的优化研究^[13]，本实验所选硅烷浓度集中在非晶/微晶过渡区附近。但即使是这样的小范围，也表现为随硅烷浓度的增大，电池的开路电压逐渐增加^[14-16]。这里主要的原因是由于随硅烷浓度的增大，电池的晶化率逐渐减小（如图 9.14 所示）。而 Vetterl 等人^[12]的不同厚度实验结果显示，微晶硅太阳电池的开路电压随着厚度的增加而减小，图 9.9 中虽然不同硅烷浓度制备电池的厚度有些差别，但在本系列电池的厚度范围内，还是材料晶化程度的作用占主要地位，结果表现开路电压随硅烷浓度增加而逐渐增大。

对于填充因子，在实验研究的范围内变化不大。综合上面电池的三个参数，虽然 5.5%硅烷浓度制备电池的填充因子最小，但也在 67%，而且由于短路电流密度最大，开路电压也大于 0.5V。结果 5.5%硅烷浓度制备电池的效率最高为 6.6%。

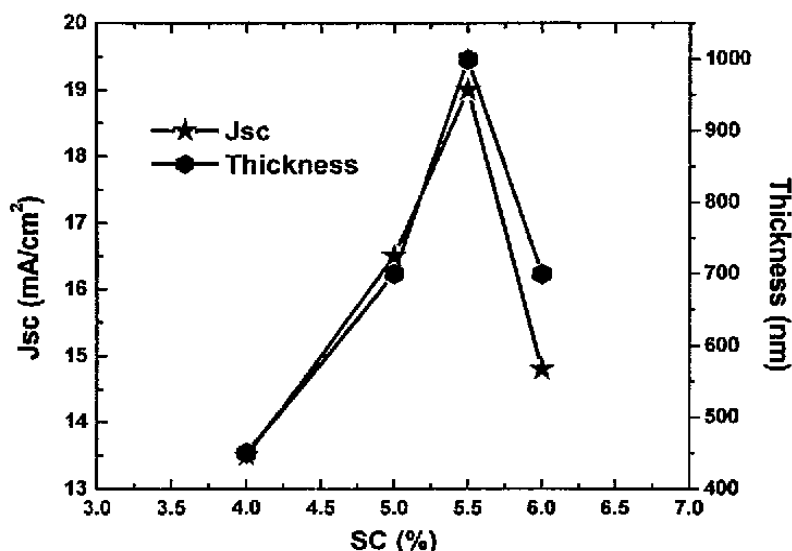


图 9.9 电池的短路电流密度和厚度随硅烷浓度的变化

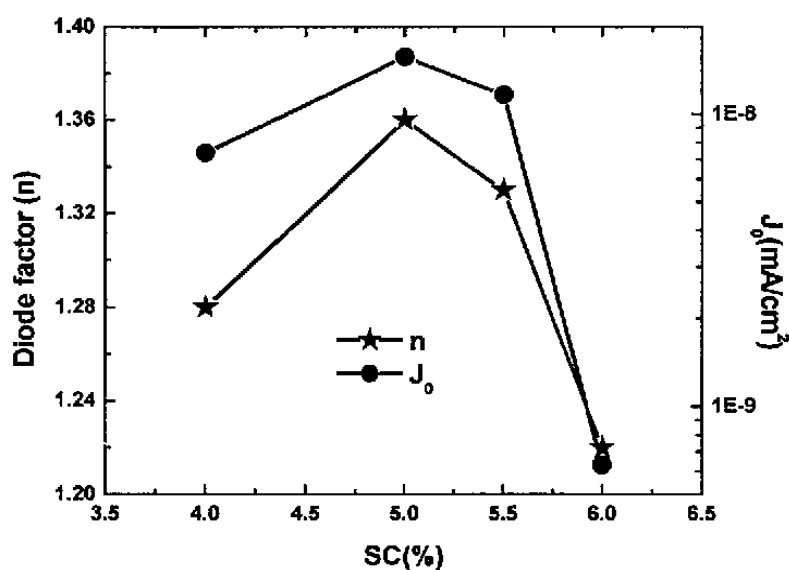


图 9.10 电池的品质因素和反向饱和电流密度随硅烷浓度的变化

为加深对制备微晶硅电池结构的了解,对上述电池的暗态 I-V 特性进行了测试分析研究。具体的测试计算结果如图 9.10 所示。从图中可看出:二极管品质因子、反向饱和电流密度随硅烷浓度发生了一致性的变化。通常 n 为 1 时,以扩散电流为主,而 $n=2$ 则是复合电流为主^[17],如果 n 在 1 和 2 之间,则说明两种电流相近。进一步分析,如果 $1.5 < n < 2$,则说明复合电流所起作用大于扩散电流的影响,这说明电池性能的影响主要来自于有源 i 层;但是如果 $1 < n < 1.5$,则说明 i 层内的复合不占主要成分,电池的性能此时主要受限于掺杂层、p/i 以及 i/n 界面。由图 9.10 可知:

本系列电池品质因子均在 1.2 和 1.4 之间。因此,界面对电池性能影响可能更为严重。而所有的电池反向饱和电流密度均很小,正是由于此较小的反向饱和电流密度使得所制备电池具有较高的开路电压。

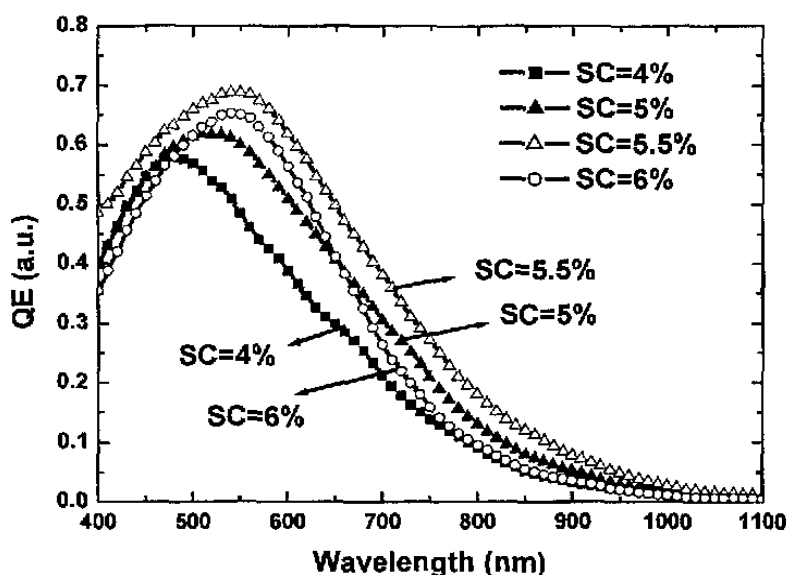


图 9.11 不同硅烷浓度制备电池的 QE 测试结果

图 9.11 是上述电池 QE 的测试结果。从图中可看出:对应电池在长波方向上有一定的响应。4%硅烷浓度制备的电池不仅在长波方向的光谱响应最小,而且在 500nm-700nm 的这一光谱范围内,其量子效率也很低,这主要的原因是由于该电池的厚度太薄,只有 450nm,而且此系列电池也没有采用 ZnO 背反射电极,因此对光谱,特别是长波方向的吸收几率下降,结果光谱响应不好。这也间接的说明:对于微晶硅太阳电池,在没有 ZnO 背反射电极的情况下,微晶硅太阳电池的厚度要大于 1000nm。对于 5%硅烷浓度制备的微晶硅太阳电池,其长波方向的光谱响应明显增强,这里主要的原因是由于厚度增加,增加了光在有源层中的吸收几率,而且另一方面图 9.13 的结果也显示: $I_{(220)}/I_{(111)}$ 的比值也增加,意味着有源层中的光散射也增强,进一步提高光的吸收几率,结果对应电池的短路电流密度增加(图 9.8)。5.5%硅烷浓度制备电池的短路电流密度最大,其长波响应也最强,这是因为此系列电池中,其厚度最厚,而且 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 的比值也最大。当硅烷浓度增加到 6%时,对应长波响应明显下降,到 800nm 以后已经和 4%硅烷浓度制备电池的结果一致。这里面的原因有两个:1、电池中非晶成分过多,降低了对长波长光的吸收几率。2、此电池的厚度小于 5.5%硅烷浓度制备电池的厚度。

为进一步了解电池的结果随硅烷浓度变化的原因,对上述系列微晶电池进行了材料结构方面的测试。图 9.12 是电池的 XRD 测试结果。图中只分别标出了对应 Si

的三个比较明显的衍射峰。从图中可以很明显看出：硅烷浓度为 5.5% 的电池，(220) 晶向最强。Matsui T^[18]等人的实验结果也表明：材料的 (220) 方向择优，对电池的短路电流密度有很大的影响。

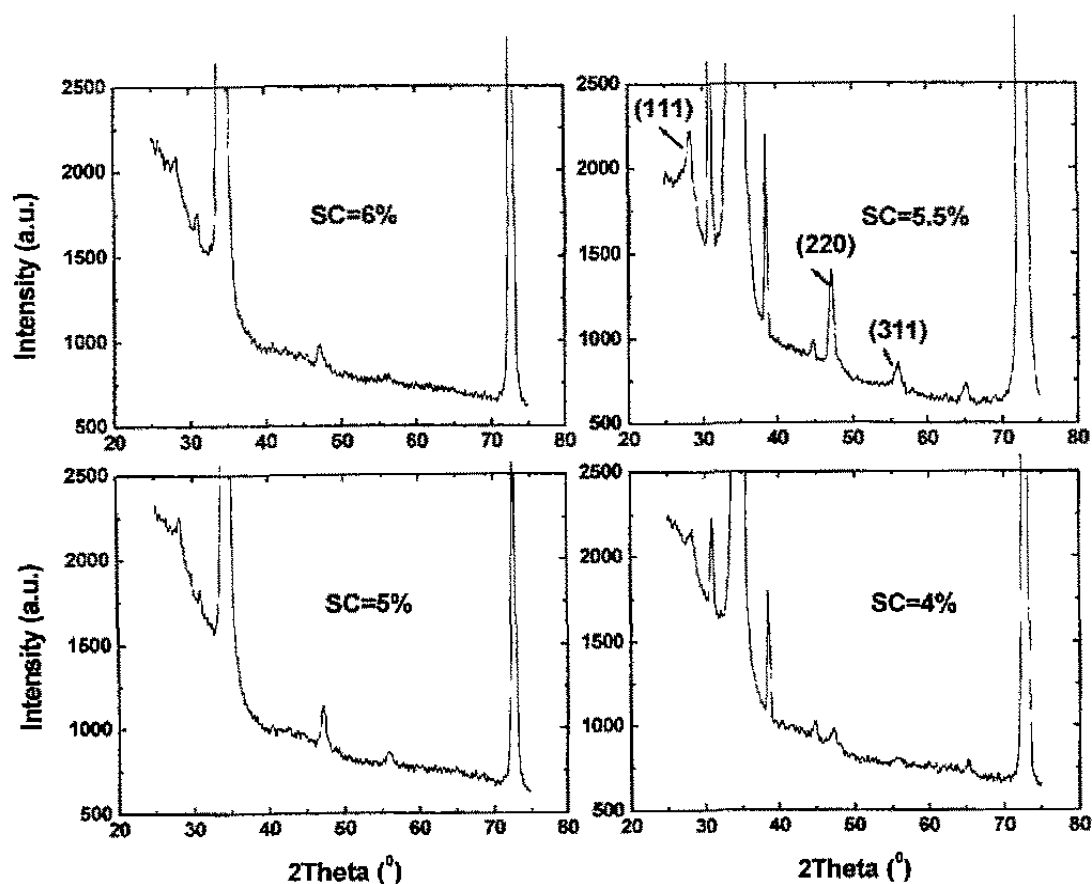


图 9.12 不同硅烷浓度制备电池的 XRD 结果

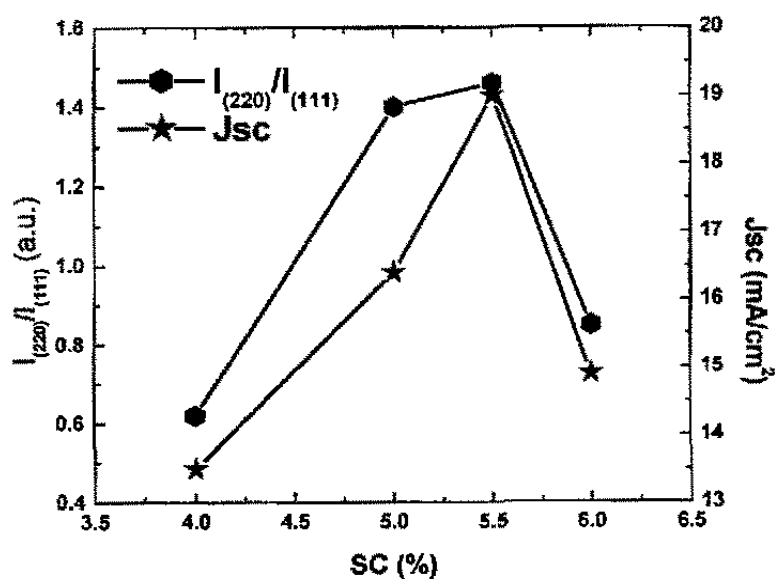


图 9.13 电池的短路电流密度和 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 的比值随硅烷浓度的变化

图 9.13 给出了 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 的比值与电池短路电流密度之间的关系。在此系列实验中, 电池短路电流密度所对应的最高点也是电池本征层 (220) 晶向最强位置。正是由于在这一硅烷浓度下, 短路电流密度达到最大, 从而使得电池的效率最高。

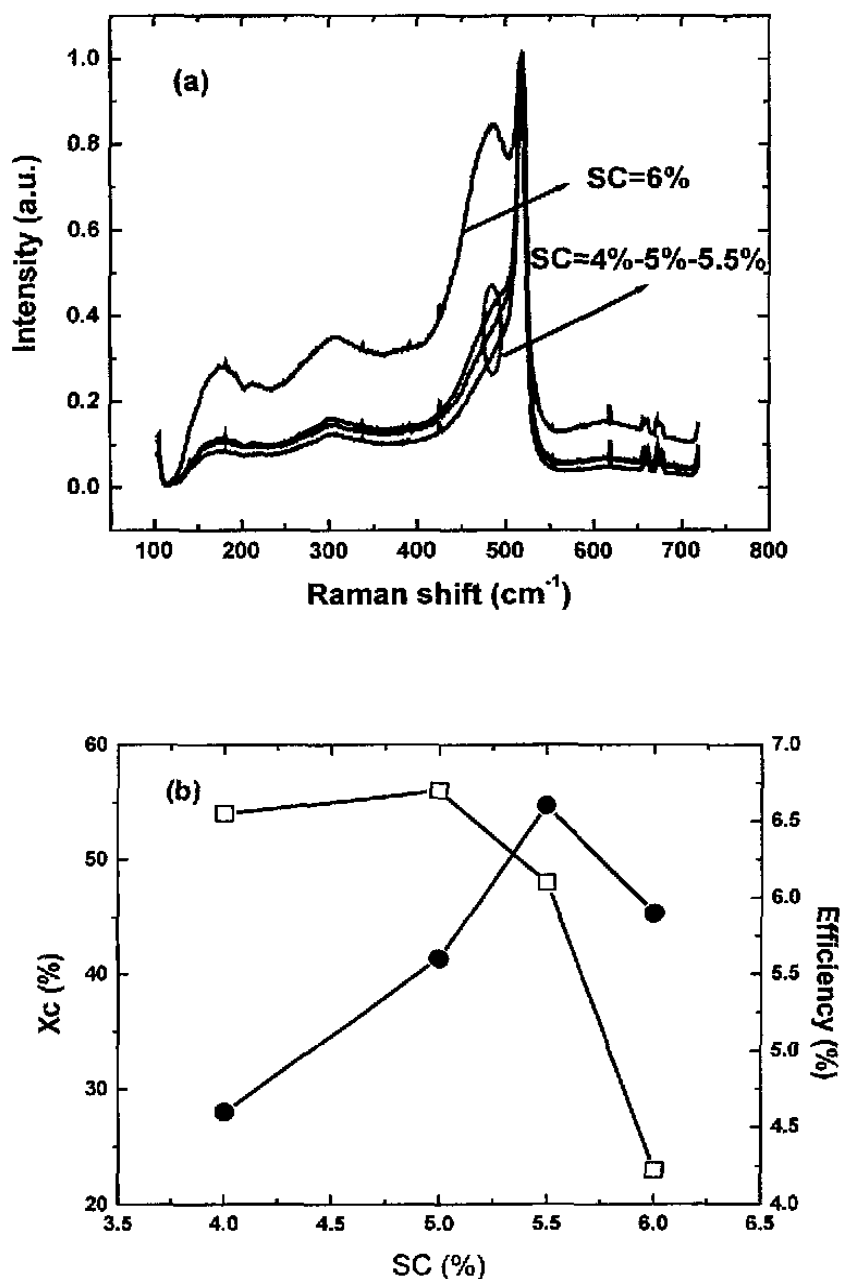


图 9.14 不同硅烷浓度制备电池的晶化率和效率

正向前面所分析的那样, 拉曼光谱能较好揭示材料的晶化程度。为此, 对上面的电池也进行了拉曼光谱的测试, 具体见图 9.14(a)。从图中可看出: 6%硅烷浓度制备电池的晶化程度较弱些, 4%-5.5%这一范围制备材料的晶化程度则区别不是很大。图 9.14(b)具体给出了电池晶化率和效率之间的关系, 从图中可以看出: 晶化率最高的位置点 (5%), 所对应的电池的效率并不是最高。

通过上面材料和电池的一一对应研究,从电学特性的角度来说,器件质量的微晶硅材料的暗电导应该在 10^{-8} – 10^{-7} s/cm 之间,而光敏性应该在 10^2 – 10^3 的范围,材料具有 (220) 的择优取向,具有一定的晶化率。下面将以此为依据来优化材料进行材料和电池的对应研究。

§9.4 不同气压制备的薄膜及其在太阳电池中的应用

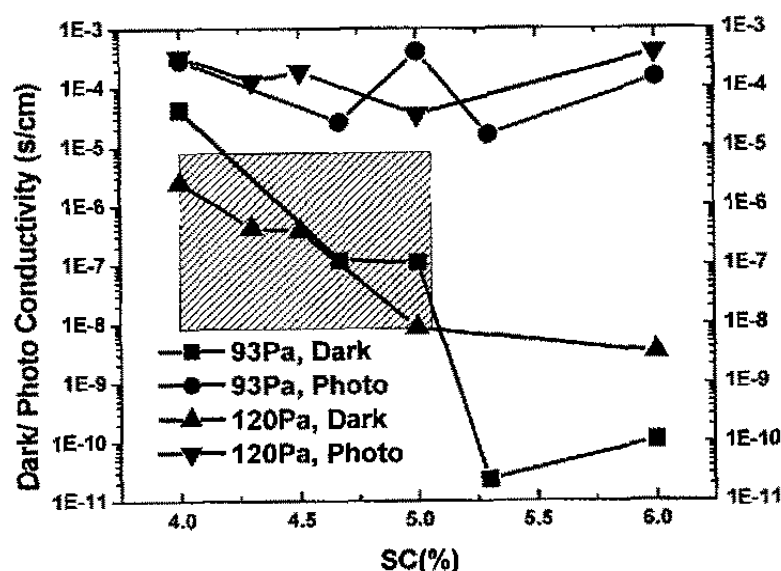


图 9.15 不同硅烷浓度制备材料的暗电导和光电导 (93Pa, 120Pa)

通过第四章不同沉积气压对材料特性的影响研究中可看出:沉积气压对材料的结构特性和电学特性有一定的影响,下面将针对不同气压进行了不同硅烷浓度硅薄膜的制备,并初步应用到了电池中。

具体的电学测试结果如图 9.15 所示。随硅烷浓度从 4% 增加到 6%,暗电导下降很快,光电导则变化很小,结果光敏性随硅烷浓度的增大而逐渐变大(图 9.16)。同 93Pa 的气压系列相比,120Pa 系列对应薄膜的暗电导在 4%–5% 的范围内要小些。根据前面 9.3 节对微晶硅材料电学性能的特征,可确定能够应用到器件中的实验条件,即硅烷浓度在 4%–5% 之间。

图 9.16(a)和(b)分别给出了两个气压条件下,不同硅烷浓度制备薄膜的光敏性和沉积速率随硅烷浓度的变化。从图中可看出:从光敏性的角度,可确定对于 93Pa 的系列,硅烷浓度在 4.5%–5% 的范围可应用到电池中。而 120Pa 的系列可应用的硅烷浓度范围在 4%–5% 之间。另外,图中也很清楚的给出:能够应用到电池中对应材料的沉积速率都在 2Å/s 以上。

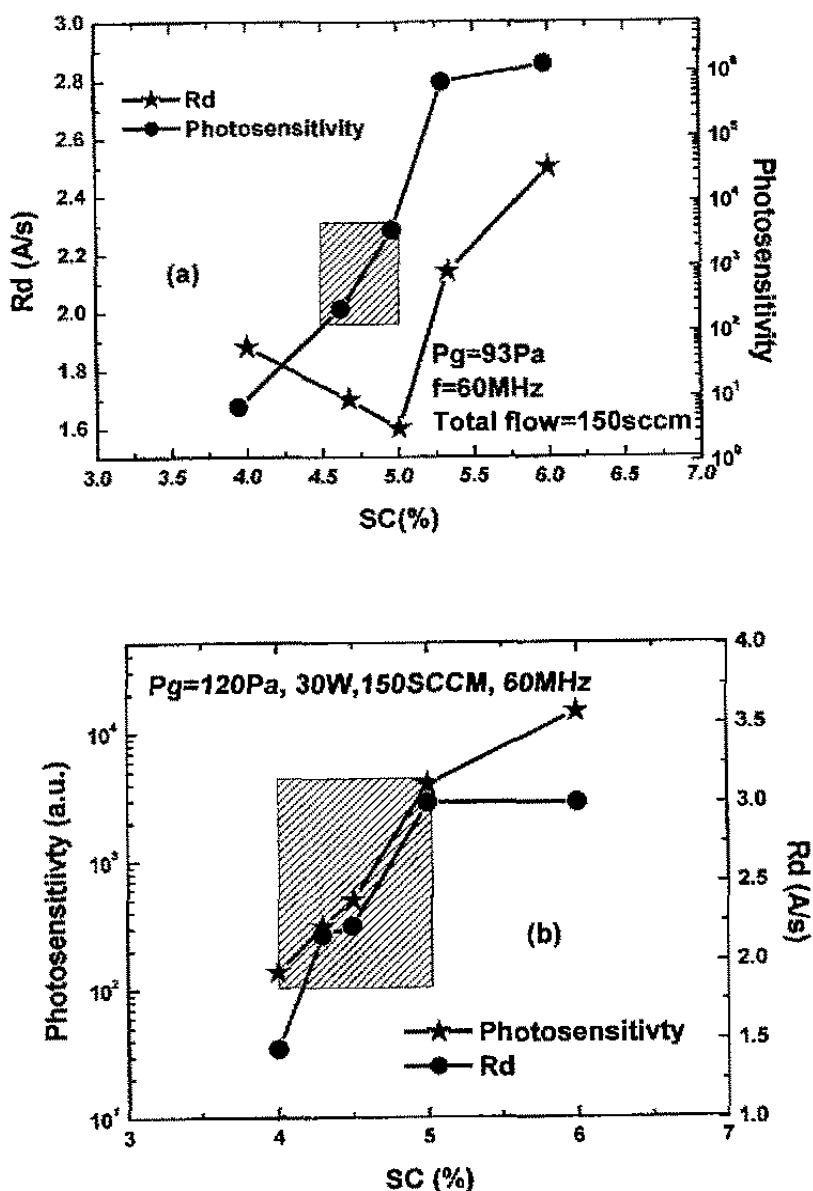


图 9.16 不同硅烷浓度制备材料的暗电导和光电导

图 9.17(a)是 93Pa 系列薄膜的 XRD 测试结果,从图中可看出: 5.3%和 6%硅烷浓度条件下,制备的薄膜没有任何衍射峰出现。这说明: 这些条件制备的薄膜基本上是非晶硅。而 4%-5%硅烷浓度制备的材料则有衍射峰出现,而且都是(220)方向的强度最强。进一步可确定:能够应用到器件中的硅烷浓度范围是 4%-5%。

图 9.17(b)对应的是反应气压为 120Pa 制备材料的 XRD 测试结果。从图中可看出: 5%硅烷浓度制备的薄膜没有任何衍射峰存在, 4%-4.5%之间则有衍射峰出现,而且最强的衍射峰是(220)方向。由此,可确定 120Pa 对应的这一系列可应用到电池中的硅烷浓度范围是: 4%-4.5%。

图 9.18(a)和(b)是对应材料的拉曼测试结果。结果同样表明:随硅烷浓度的增加,制备薄膜的晶化程度逐渐减弱, 4%-5%处于非晶/微晶过渡区的范围。

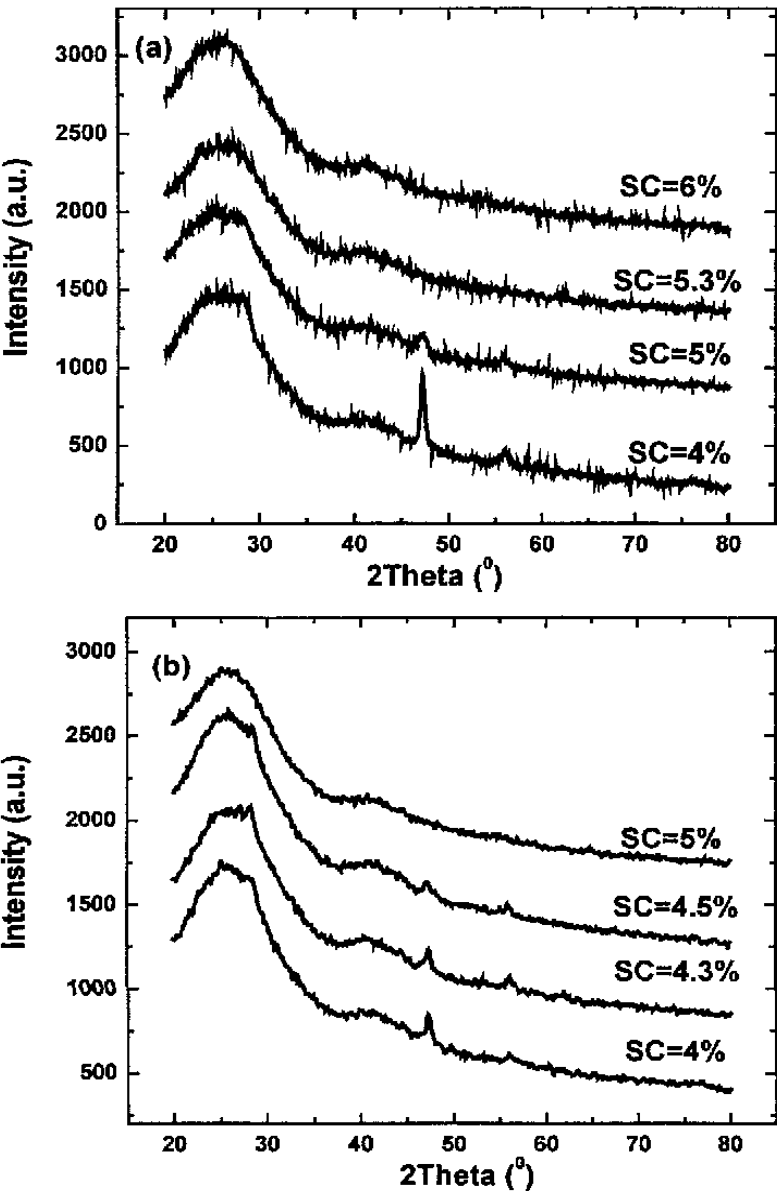
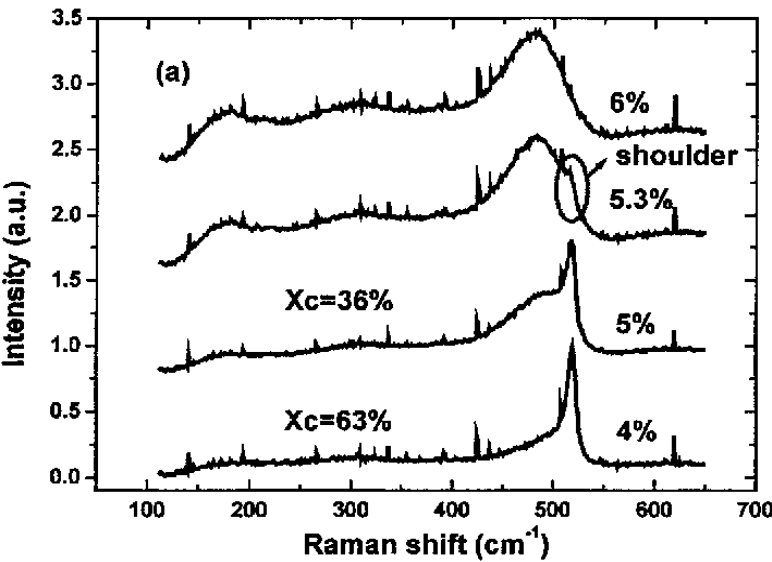


图 9.17 不同硅烷浓度制备材料的 X-Ray 衍射谱



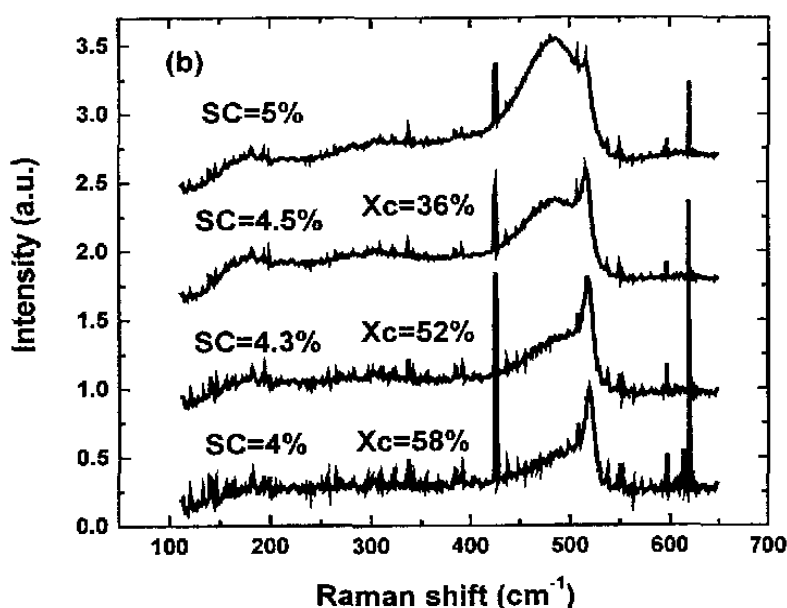


图 9.18 不同硅烷浓度制备材料的拉曼谱

根据对材料结构特性和电学特性测试结果的分析, 针对 93Pa 的系列选择 4.75% 的硅烷浓度制备了电池(见图 9.19)。从图 9.19 中电池的各个性能参数的结果以及所获得的转换效率可知: 对应制备的材料满足器件质量的要求, 其暗电导在 10^{-7} s/cm 量级上, 光敏性在 224-3700 之间。

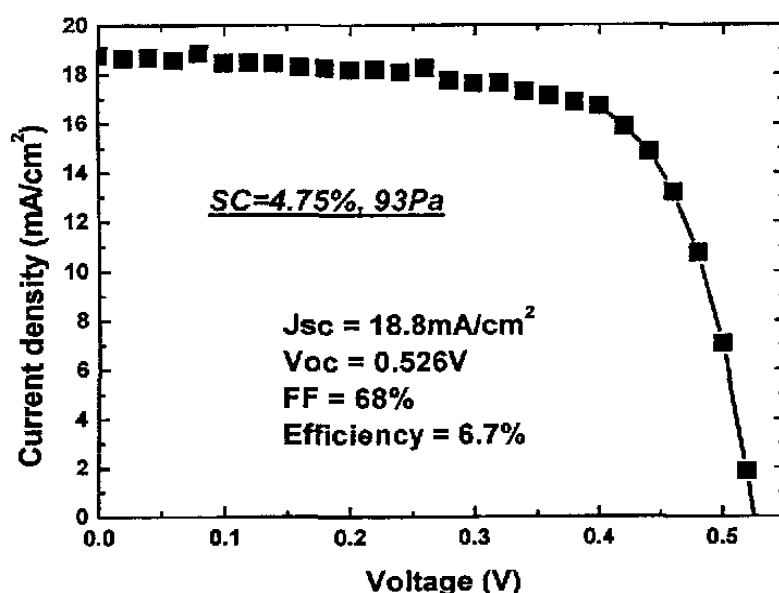


图 9.19 硅烷浓度为 4.75% 时制备电池的 I-V 结果

图 9.20 是沉积气压 120Pa、硅烷浓度 4% 情况下, 制备电池(glass/ZnO/p(μ c-Si:H)/i(μ c-Si:H)/n(a-Si:H)/Al)的 I-V 曲线, 对应电池的厚度为 1000nm。由结果可知: 电池的短路电流密度达到 $19.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 显然高晶化率起了作用。但是由此也带来使填充因子和开路电压下降的效果。这与材料的结构是相联系的, 因为 4% 硅烷浓度制备材料的晶化率较高, 由此而带来的光敏性只有 137, 暗电导也稍高一些 ($2.5 \times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$), 从而使电池的开路电压和填充因子稍微下降。相信稍微提高硅烷浓度, 所制备电池的效率一定会提高的。

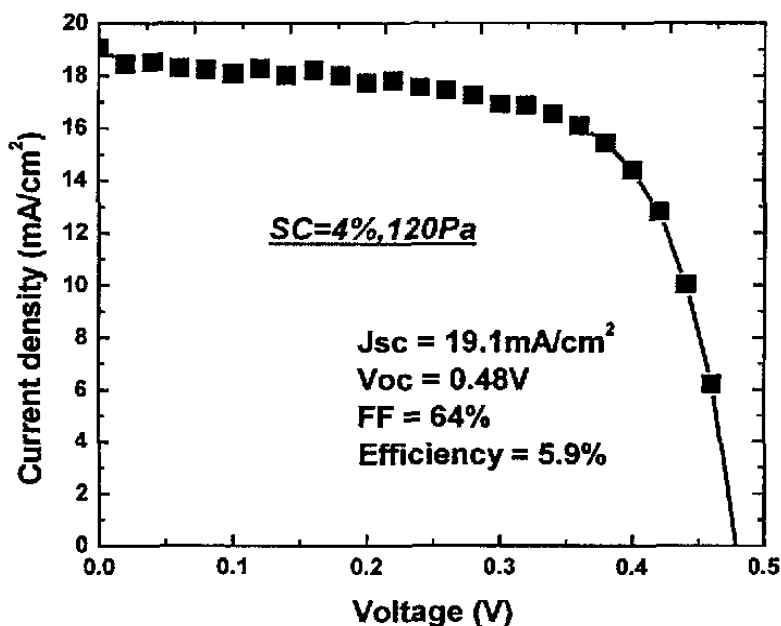


图 9.20 电池的 I-V 曲线 ($2\text{\AA}/\text{s}$) (120Pa)

§9.5 不同辉光功率制备的薄膜及其在太阳电池中的应用

通过第五章对不同功率制备薄膜的特性分析, 认识了辉光功率对薄膜特性的影响, 根据不同硅烷浓度制备薄膜的晶化率随辉光功率的变化, 确定了相应的非晶/微晶过渡区的范围。很多研究都表明^[19-22]: 高效率的微晶硅电池是在此过渡区的周围制备的。因此, 根据第五章的分析结果: 选择 4% 硅烷浓度所对应的过渡区 (第五章, 图 5.12) 进行了材料的细化研究, 并将结果应用到太阳电池中。

图 9.21 是不同功率制备的过渡区材料的暗电导和光敏性。从图中可以看出: 在功率为 15W 左右时是一个转变点。在小于 15W 时制备薄膜的暗电导都在 $10^{-8}\text{S}/\text{cm}$ 量级上, 相应的光敏性则从 1140 降低到 800; 而在大于 15W 时, 暗电导都在 $4 \times 10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 以上, 光敏性也降低到 300-100 之间。

图 9.22 给出辉光功率为 12W 条件下, 制备薄膜的暗电导随温度的变化。从图中可以看出: 在 12W 的条件下, 制备材料的激活能则为 0.542eV。这一结果说明: 在此过渡区范围内可获得激活能在 0.5eV 以上的微晶硅材料。

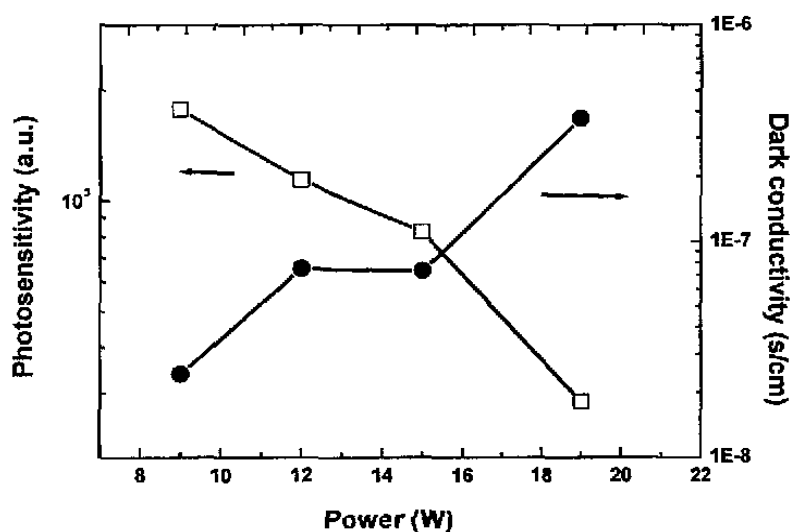


图 9.21 材料的暗电导和光敏性随功率的变化

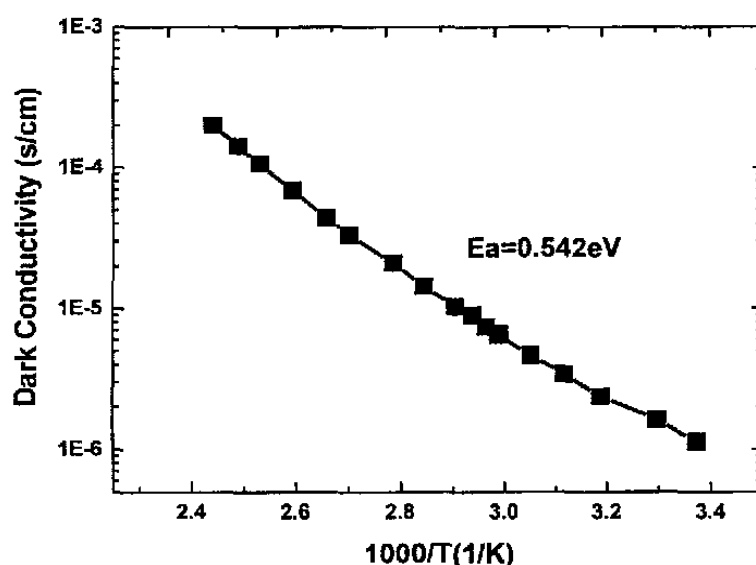


图 9.22 12W 辉光功率制备材料的暗电导随温度的变化

已知在一定硅烷浓度下, 改变辉光功率能在很大范围内调节薄膜的晶化率。图 9.23 是系列薄膜的拉曼测试结果, 从图中可看出: 在研究的辉光功率范围内, 所有的薄膜都已经微晶化。因为所对应非晶的峰位 480cm^{-1} 处的强度都比较低。图 9.23 中的插图定量的给出了经过高斯三峰拟合计算得到样品的晶化率随功率的变化情况, 从中可以看出, 在实验的功率范围内, 随着功率的逐步加大, 样品中的晶体成分越来越多。所有材料的晶化率都在 50% 以上。

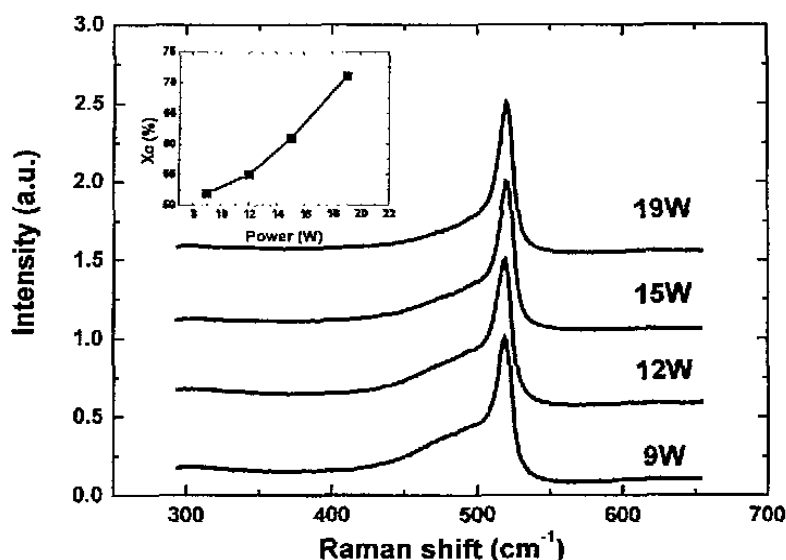


图 9.23 不同辉光功率制备材料的拉曼测试结果

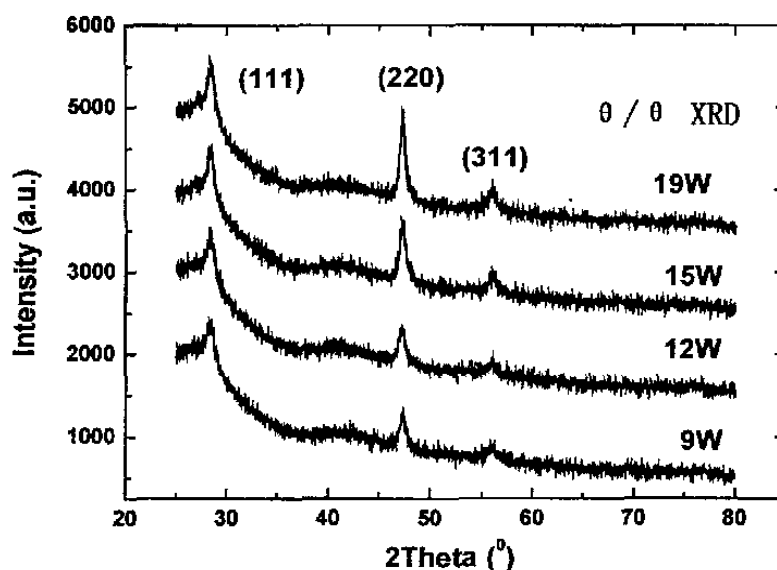


图 9.24 不同功率条件下制备样品的 θ/θ X 射线衍射测试结果(25-80°)

我们仍然希望制备材料有(220)的择优取向。故此测试了样品的 X-Ray 衍射谱。结果如图 9.24 所示。从图中可以看出：每个样品仍然很明显对应着 28.4°、47.3° 和 56.1° 的 (111)、(220) 和 (311) 三个衍射峰。但值得注意的是：从 12W 以后，随功率增加，材料的 (220) 方向的强度越来越强。这与 Wyrsh 等人^[23]的实验结果是一致的。这给出一个清晰的信息，辉光功率的变化也可对材料的择优取向进行调制。(220) 和 (311) 峰的强度与 (111) 峰的强度的比值随辉光功率的

变化由图 9.25 所示。从图中结果可以看出：随功率逐渐增加，样品的 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 逐渐增大，而 $I_{(311)}/I_{(111)}$ 的比值变化则几乎不变。

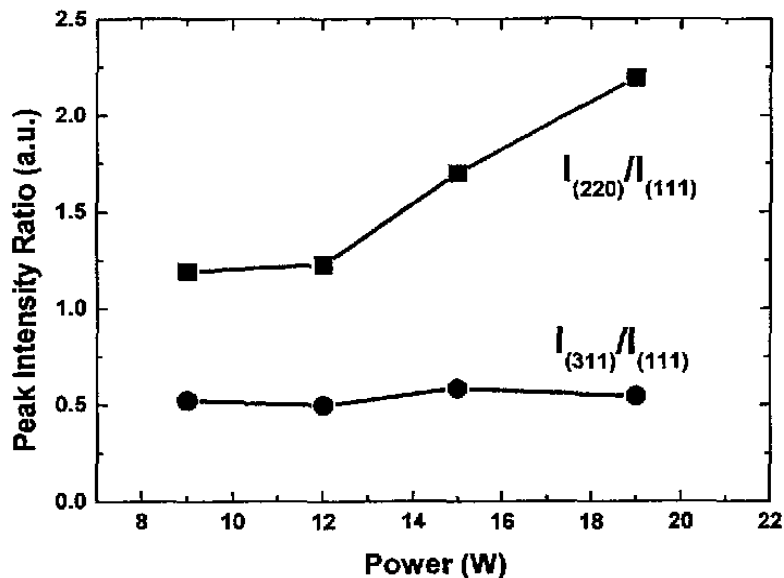


图 9.25 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 和 $I_{(311)}/I_{(111)}$ 的比值随辉光功率的变化 (θ/θ XRD 测试模式)

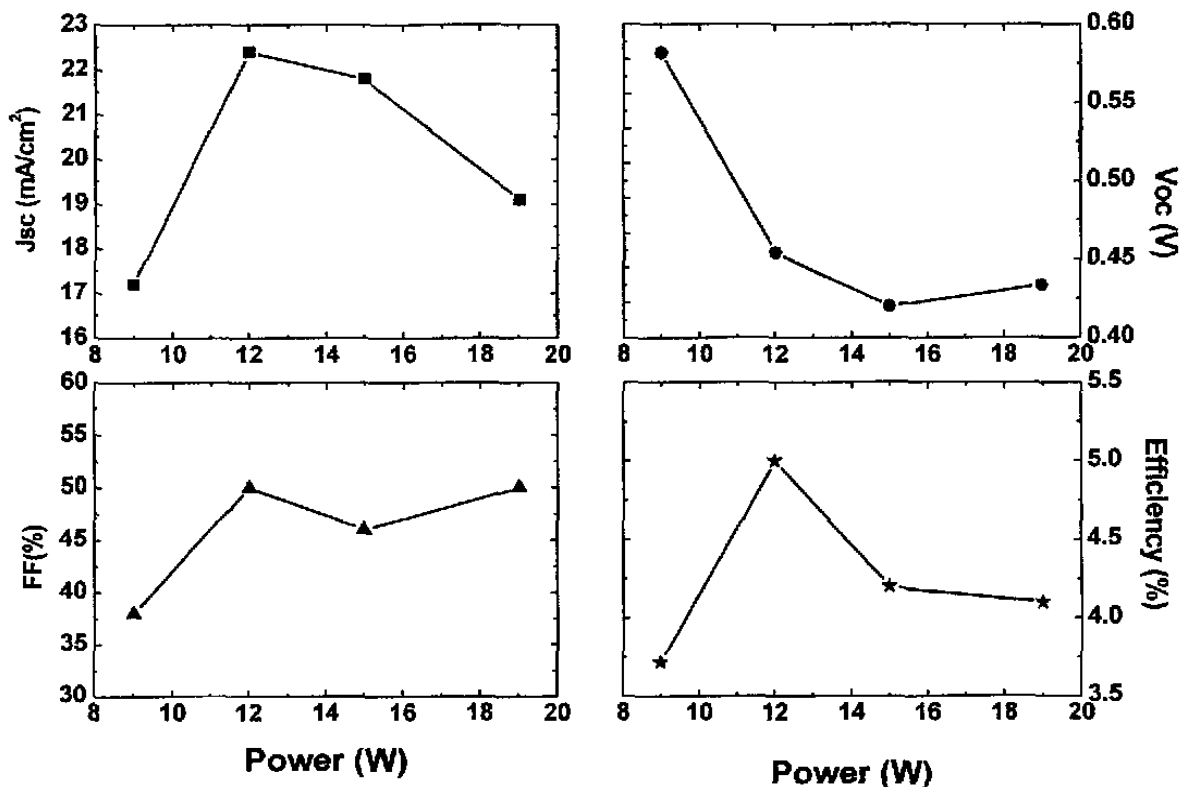


图 9.26 电池的性能参数随功率的变化

图 9.26 给出了上面的材料应用到电池中，得到电池的各个性能参数。实验中电池的结构为 glass/SnO₂/ZnO/p(μ c-Si:H)/i(μ c-Si:H)/n(μ c-Si:H)/Al。从图中可以看出，

电池的效率在功率为 12W 时达到最高点为 5%。同效率相关的三个参数中, 电池的短路电流密度基本上在 $17\text{mA}/\text{cm}^2$ – $22\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间。在 12W 时对应的短路电流密度最大。对于开路电压来说, 随功率的逐渐增大, 相应的开路电压逐步降低。这是由于: 功率的增加, 等离子体的刻蚀作用增强, 其结果类似于加大氢稀释, 也就是功率的增大或氢稀释的增加会使材料中的晶体成分越来越多, 非晶组份则越来越少, 从而材料中晶粒间界增加, 缺陷态密度也随之增大, 载流子体复合增加, 导致开路电压逐步降低。即开路电压和材料的晶化程度是密切相关的。从辉光功率的角度来看, 可以通过减小辉光功率来提高电池的开路电压。填充因子随功率变化不很明显, 但所有电池的填充因子都小于 50%。这样低的填充因子, 电池的效率是不会太高的。

为了具体分析影响电池的因素, 进行了如下的测试分析: 图 9.27 给出了效率为 5% 电池的光态 I-V 曲线, 从图中谱线可以看出电池的并联电阻较小, 而串联电阻则很大, 这是影响电池填充因子的关键因素。填充因子低主要来自于各个界面, 其中影响最大的是前电极和 p 之间的界面, 在此系列电池中电池用的前电极均为 SnO_2/ZnO 复合膜。此复合膜的方块电阻比较大, 导致电池的串联电阻比较大。而实验中电池用的 n 层是微晶 n, 这将增加了电池的漏电, 降低电池的填充因子和开路电压, 相信采用好的前电极和非晶 n, 电池的填充因子等各个参数将会有大的提高, 电池的效率也将随之增大, 关于前电极对电池性能的影响, 后面将详细分析。

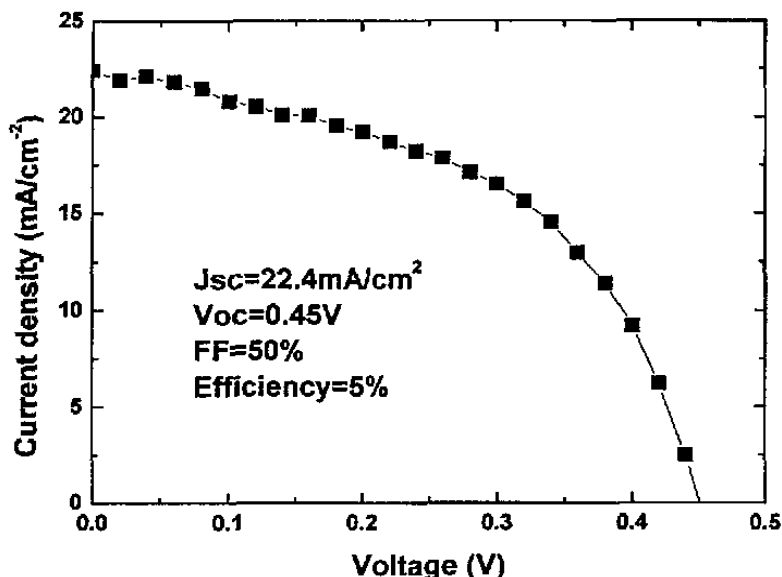


图 9.27 有源层功率为 12W 电池的光态 I-V 曲线

不同辉光功率制备电池的光谱响应如图 9.28。功率为 9W 时, 制备电池的长波响应 ($>600\text{nm}$) 不是很好。当功率增大到 12W 时, 长波响应明显增强。功率不

同, 光谱响应的区别来源于材料结构。9W 时材料中非晶组分较多, 这样影响了电池对长波长的光谱响应, 结果对应电池的短路电流密度也较少 ($17\text{mA}/\text{cm}^2$); 而当功率增到 12W 时, 电池的长波响应增强表明: 电池中的微晶成分对长波长的吸收起到了一定的作用。实际上对于微晶硅电池来说, 它最主要的优点是利用太阳光谱的长波响应, 同短波响应好的非晶硅电池组成叠层电池, 将能充分的利用太阳光谱, 提高电池的光电转换效率^[24]。因此, 从上面的结果中可看出: 12W 制备的微晶硅太阳电池可应用到叠层电池中。

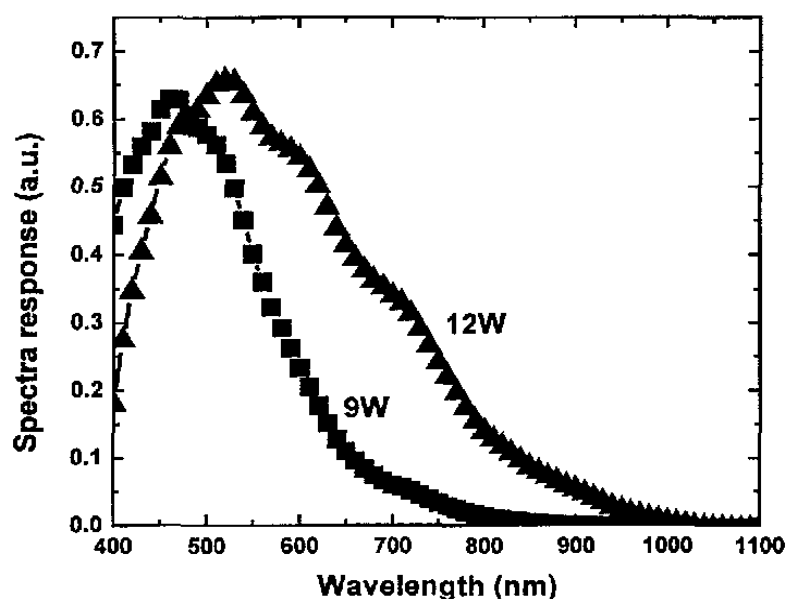


图 9.28 不同功率条件下电池的光谱响应

通过上面对不同辉光功率制备材料和电池的研究进一步的明确了器件质量微晶硅材料应该具有的条件: 材料的暗电导在 10^{-8} – $10^{-7}\text{s}/\text{cm}$, 光敏性在 280–1770 之间, 材料具有 (220) 晶向择优, 晶化率在 50–75% 之间。此系列中最高效率的微晶硅太阳电池对应的本征微晶硅材料暗电导为 $7.5 \times 10^{-8}\text{s}/\text{cm}$, 光敏性在 1140, 材料具有 (220) 择优的取向, 对应材料的晶化率为 55%。

§9.6 衬底温度对微晶硅太阳电池的影响

通过前面第六章的分析, 知道衬底温度对材料的特性也有一定的影响。为此有必要关注衬底温度对微晶硅电池性能的影响。改变热阱温度也就是改变衬底温度制备了系列微晶硅电池 (前电极是 SnO_2/ZnO 复合膜), 结果如图 9.29 所示。从测试结果中可初步看出: 在研究的温度范围内, 电池的短路电流密度先是逐渐变大, 然后略微有点降低, 在 290°C 时达到最大。而开路电压在 270°C 和 280°C 两个温度条件下都在 0.5V 以上, 而温度升高到 290°C 和 300°C 后, 电池的开路电压则小于 0.5V。以上结果的原因来源于制备电池的有源层结构变化。前面材料 (第六章) 研究表

明：衬底温度升高，对应制备薄膜晶化率增加。因此衬底温度的升高意味着有源层晶化程度的逐渐增强，结果短路电流密度增大，而开路电压稍微的降低。总的结果是在热阱温度为 290°C 的条件下，制备电池的效率最高 5.5%。

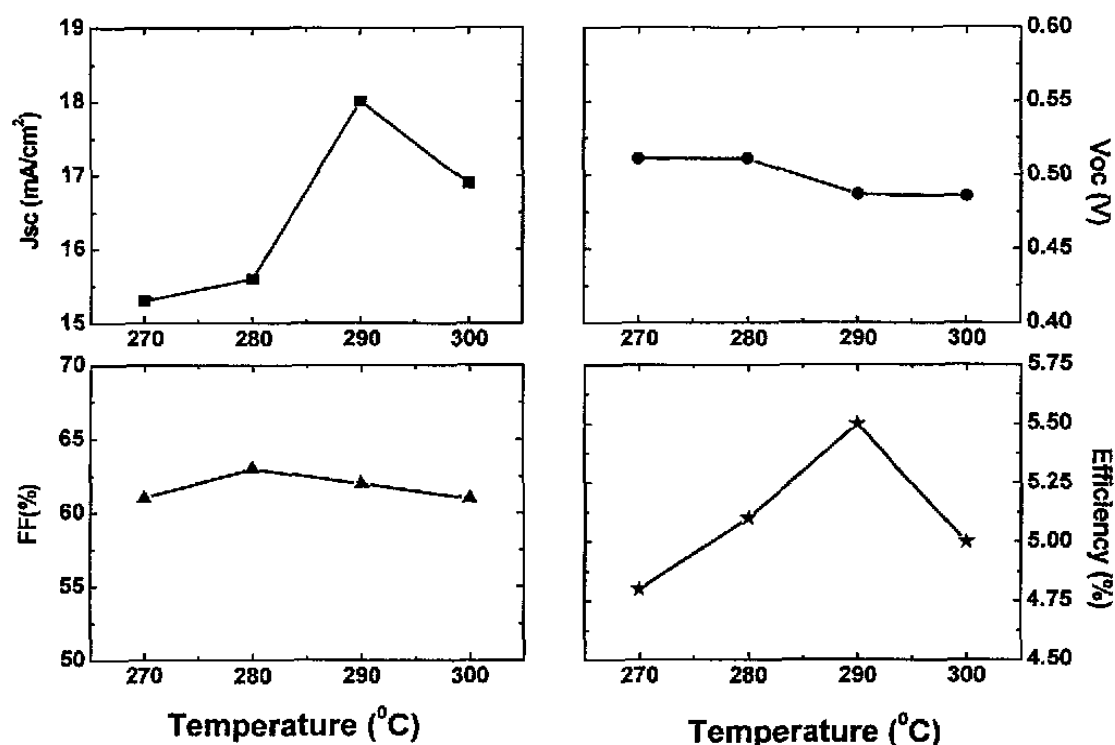


图 9.29 不同热阱温度制备电池的各个参数

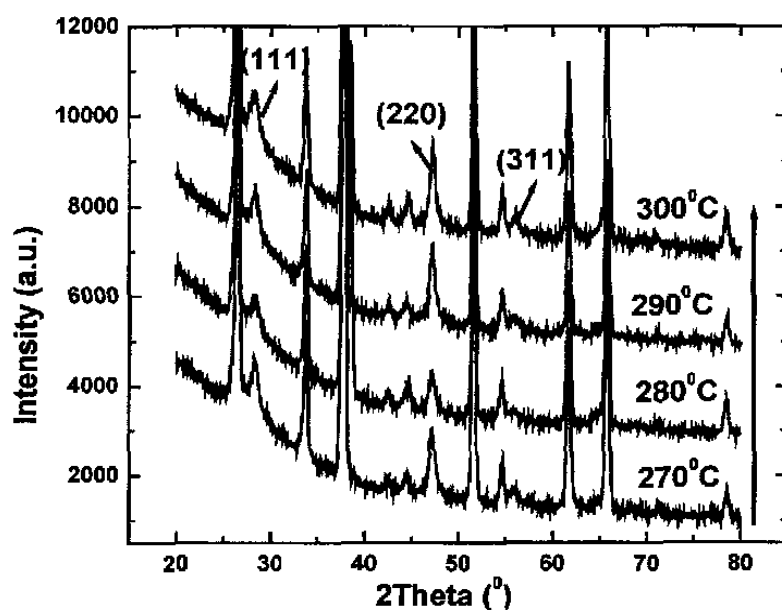


图 9.30 不同热阱温度制备电池的 XRD 测试结果

为进一步加深对制备电池结构的了解, 对其进行了 XRD 和 Raman 的测试。图 9.30 是对应电池的 XRD 测试结果。从结果中可看出: 除了对应 ZnO 和 SnO_2 的一些衍射峰外, 图中也可分辨出对应硅薄膜的三个明显的衍射峰, 在这三个衍射峰中, 同其它的两个峰相比, 所有的电池都对应的是 (220) 晶向峰最强, 即都出现了择优的取向。只是在 280°C 的热阱温度条件下, 电池 (220) 的衍射峰则相对较弱。这可能是由于当时工艺条件或衬底稍微不同造成的。

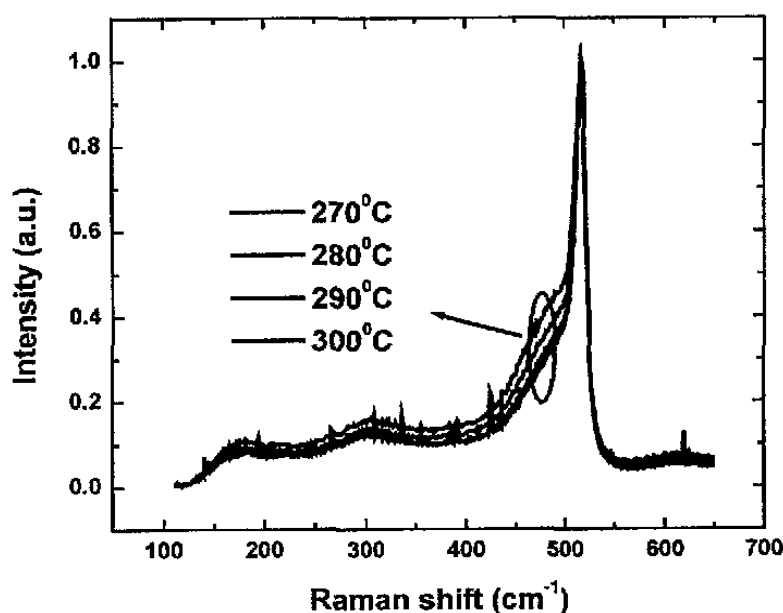


图 9.31 不同热阱温度制备电池的拉曼测试结果

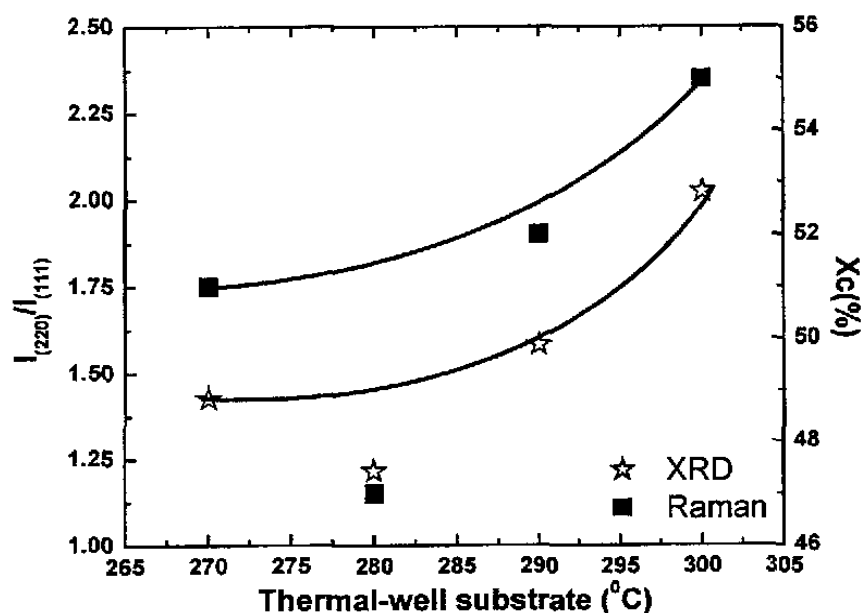


图 9.32 不同热阱温度制备电池的晶化率和 $I_{(220)}/I_{(111)}$

图 9.31 是对应电池的拉曼测试结果。从图中可看出：电池已经明显的微晶化，每个电池对应的非晶‘肩膀’的幅度都比较低，这意味着电池的晶化程度比较高。为具体了解电池的晶化程度，对其进行了高斯三峰拟合分析，具体计算结果如图 9.32。同时为了比较分析，也给出了 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 的比值随温度的变化。从图中可以看出：除了 280℃ 的条件外，其它温度制备电池的晶化率都大于 50%，而且 $I_{(220)}/I_{(111)}$ 和晶化率 X_c 的变化规律是一致的。在此系列电池中，效率最高点对应电池的晶化率为 52%。

§9.7 不同沉积速率制备器件质量级微晶硅薄膜在电池上的应用

考虑到提高薄膜的沉积速率是降低太阳电池成本的一个关键^[25]。那么不同沉积速率制备电池的性能又有什么区别呢？为此，通过上面几节的分析，进行了不同沉积速率的器件质量级微晶硅材料和电池的制备，并对其中的关系进行了一定的分析。

图 9.33 是不同沉积速率制备薄膜的暗电导和光敏性。结果给出：高速率下，制备材料的暗电导稍微高一点，对应的光敏性稍微小一点，但范围分别在： 10^{-8} – 10^{-6} s/cm 和 100–3000 之间。

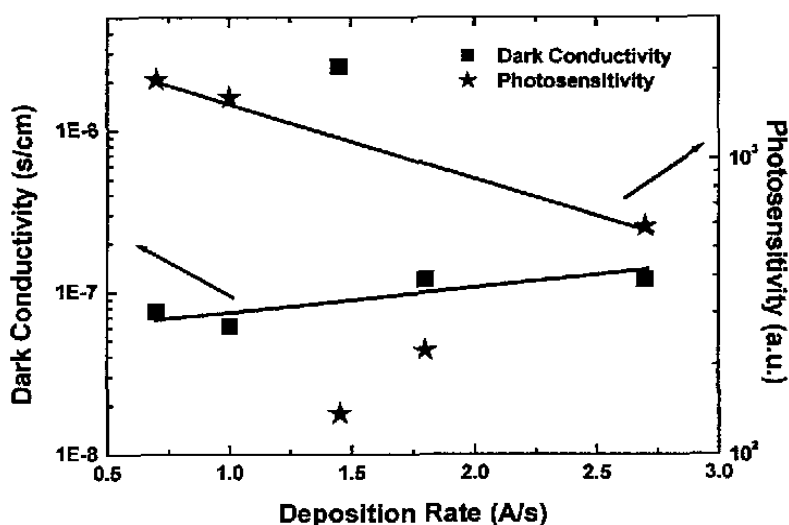


图 9.33 不同沉积速率制备材料的暗电导和光敏性

图 9.34 是不同沉积速率制备电池的各个性能参数。从图中可看出：在研究的沉积速率范围内，电池的短路电流密度逐渐增加，而开路电压、填充因子则减小，总的效果是电池的效率稍微有点下降，但效率也在 6% 以上。不同沉积速率制备电池的各个性能参数的结果是和相应不同沉积速率制备的材料特性相联系的。图 9.35 是电池的各个性能参数和材料的暗电导之间的关系。从图中可看出，总的趋势是：随着电池对应 i 材料的暗电导的逐渐增加，材料的短路电流密度先增加然后饱和，开路

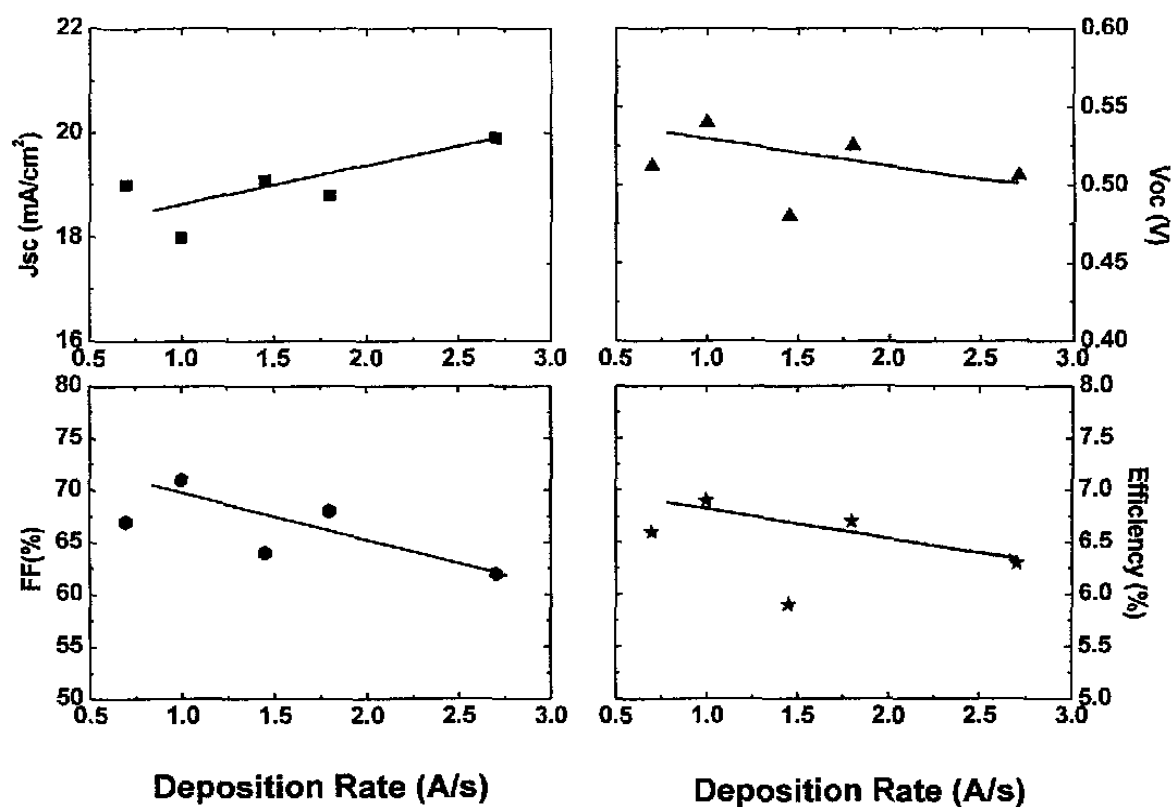


图 9.34 不同沉积速率制备电池的各个性能参数

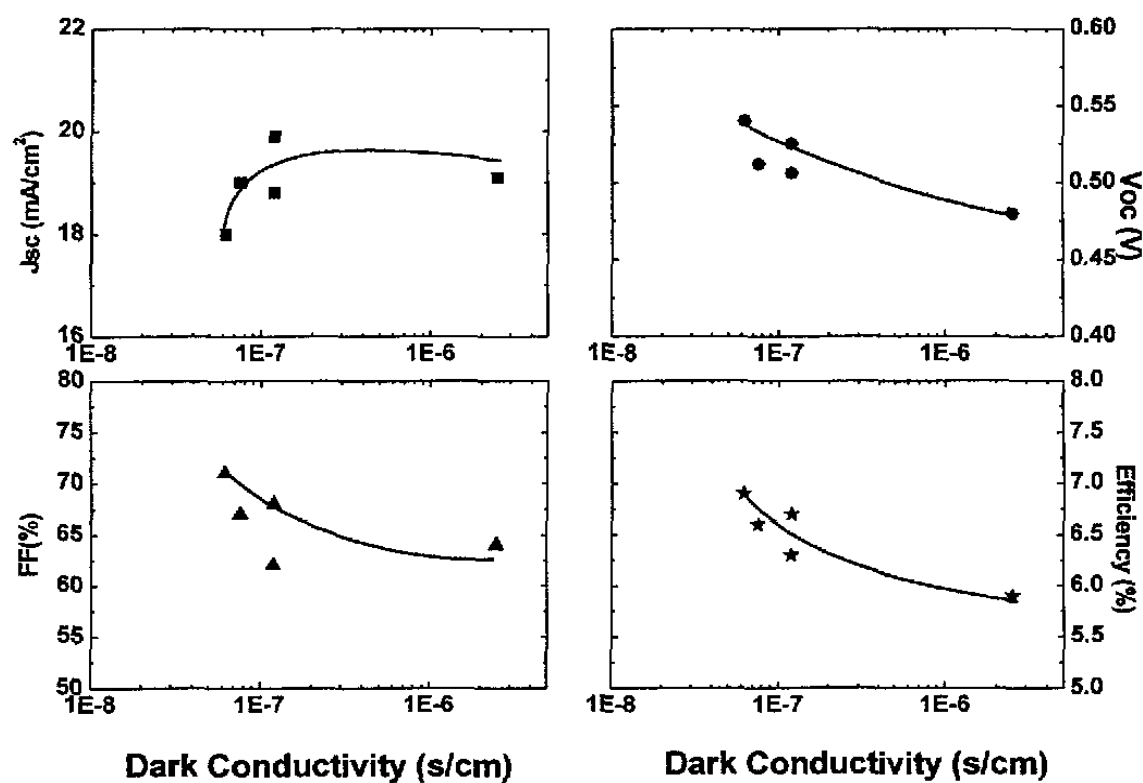


图 9.35 材料的暗电导和电池的性能之间的关系

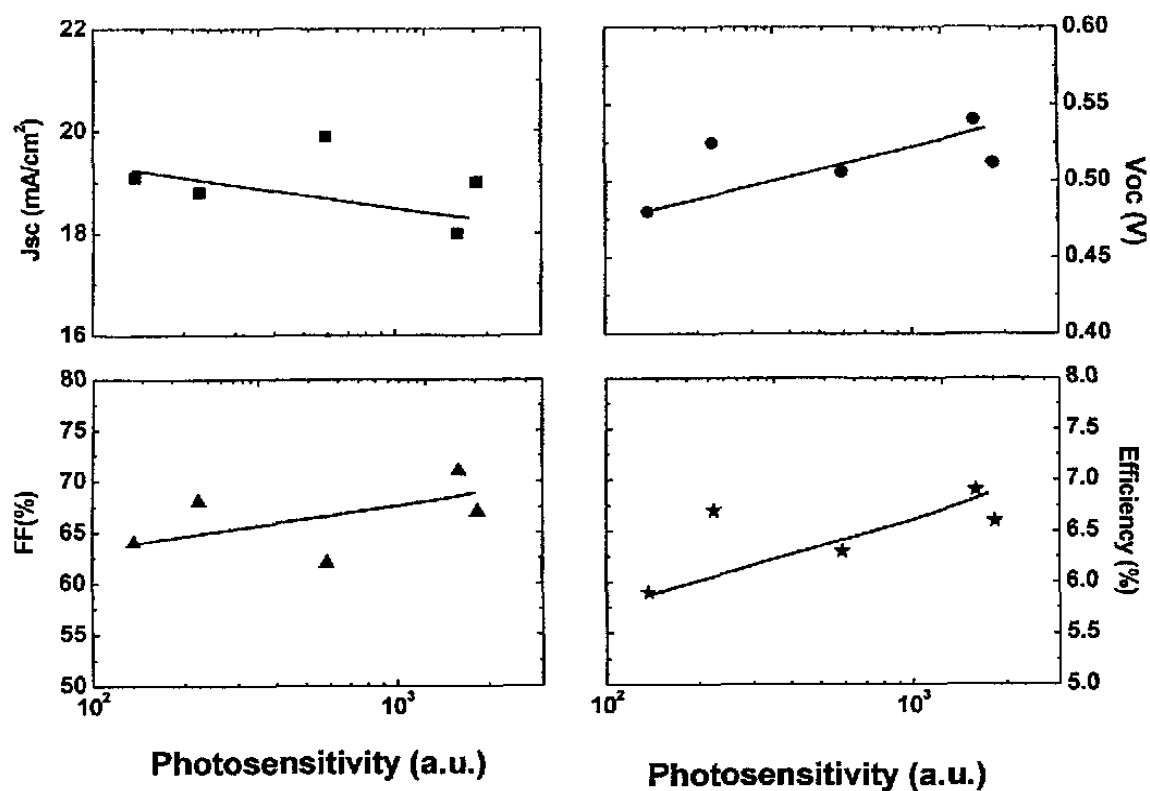


图 9.36 材料的光敏性和电池的性能之间的关系

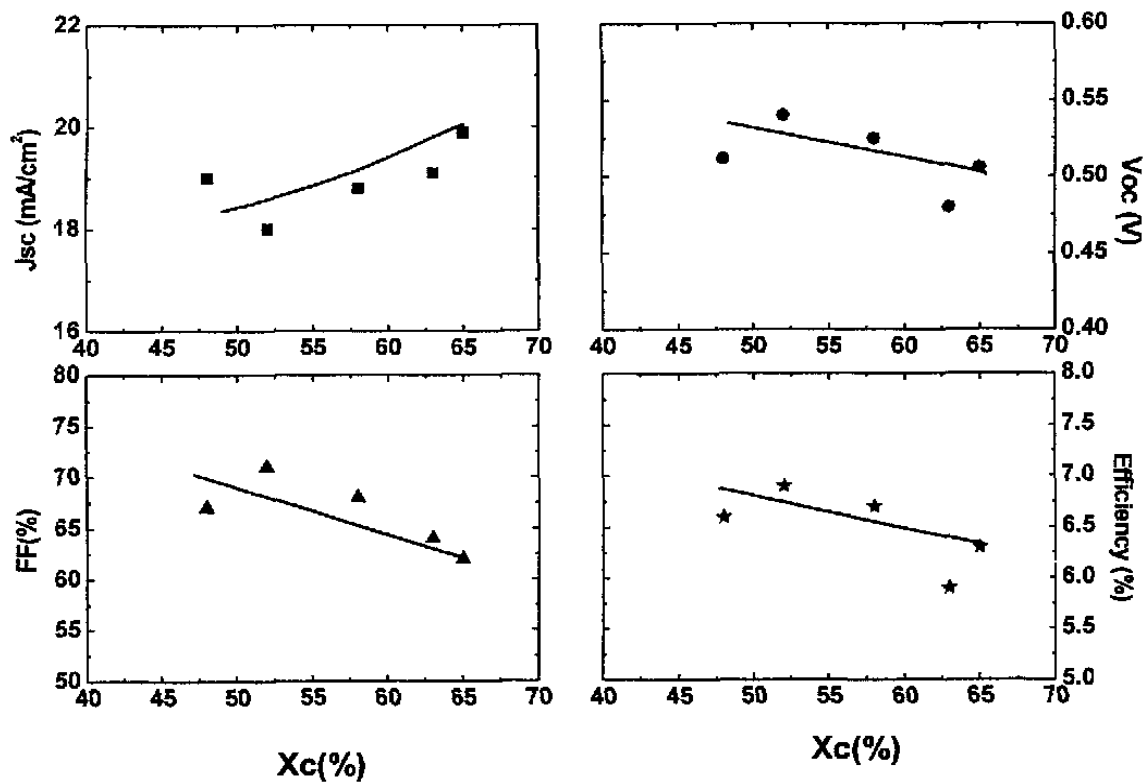


图 9.37 电池的晶化率和电池的性能之间的关系

电压则减小，填充因子也减小，结果制备电池的效率也减小，从这一结果可看出：高效率微晶硅太阳电池的暗电导应该在 10^{-8} – 10^{-7} s/cm，如果暗电导太高，则对应电池的效率将会由于填充因子和开路电压的减小而变差。

图 9.36 是材料的光敏性和电池的性能参数之间的关系。从图中可看出：随着光敏性的逐渐增加，对应电池的短路电流密度减小，开路电压和填充因子都增加，结果对应电池的效率也增加。因此，由上面的结果可推知：高效率的微晶硅太阳电池的光敏性应该在 1000 左右。

上面电池的性能参数和材料电学性能之间的关系同相应的电池的晶化情况是相联系的。图 9.37 是对应的电池的晶化率和其性能参数间的关系。从图中的结果可看出：在本实验研究的范围内：随着电池晶化率的提高，对应电池的短路电流密度增加，但填充因子和开路电压则下降，结果对应电池的效率也下降。最高电池效率所对应的晶化率为 52%。

§9.8 器件质量级微晶硅薄膜的获得

§9.8.1 器件质量级微晶硅薄膜应该具有的基本特性

通过前面几章不同沉积参数对材料特性影响的研究，以及本章不同系列材料和电池的对应研究可知，器件质量级微晶硅材料应该具有的基本特性如表 10.1 所示。

表 10.1 器件质量级微晶硅材料应该满足的基本条件及高效率微晶硅太阳电池对应材料的条件

	器件质量级微晶硅材料	高效率微晶硅太阳电池对应材料
暗电导	10^{-8} – 10^{-7} s/cm	10^{-8} s/cm 量级
光敏性	10^2 – 10^3	1000–2000
激活能	≥ 0.5 eV	0.54–0.55 eV
晶向	(220) 的择优取向	(220) 的择优取向
晶化率	40%–70%	45%–60%
次带吸收系数	< 3 cm ⁻¹	< 3 cm ⁻¹
缺陷态密度 (ESR 测)	$< 10^{16}$ cm ⁻³	$< 10^{16}$ cm ⁻³
氧含量	2×10^{19} cm ⁻³	2×10^{19} cm ⁻³

§9.8.2 器件质量级微晶硅薄膜的获得

通过前面不同沉积参数对材料特性影响的研究可看出：微晶硅材料的性能受沉积参数的综合作用，明确了各个沉积参数的变化对材料性能的影响，本章又通过材料和电池的对应研究，揭示出了器件质量级微晶硅材料应该具有的基本条件，那么什么样的沉积条件才可优化制备出高效率的微晶硅太阳电池呢？

图 9.38 给出了影响材料特性的沉积参数硅烷浓度、辉光功率和反应气压对电池性能的影响。高效率的微晶硅太阳电池是在图中所示的圆形区域连接的区域，即处在非晶/微晶过渡的区域。可以通过提高硅烷浓度、降低辉光功率、增加反应气压来提高电池的开路电压，如果沉积参数选择的范围在所对应区域的右侧，则制备出的材料是非晶硅，对应电池的短路电流密度和填充因子则快速下降。而在左侧，对应电池的填充因子和短路电流密度也减小，原因是制备电池中的空洞和裂纹增多，漏电严重而导致。

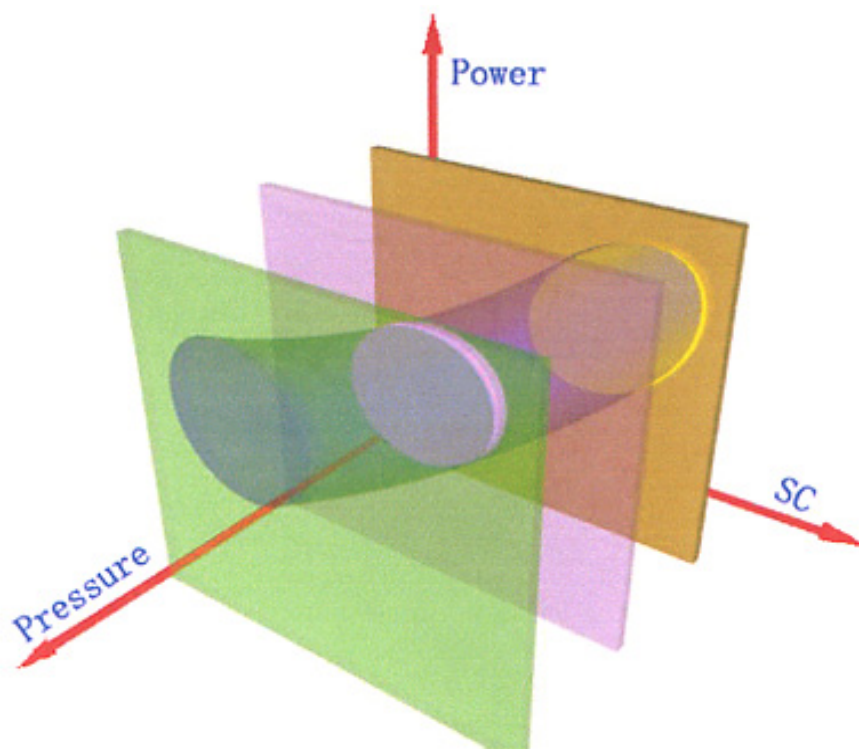


图 9.38 沉积参数与电池性能之间的关系

§9.9 结论

本章主要在前面对不同沉积参数对材料特性影响的研究结果中，围绕着非晶/微晶过渡区的范围对材料和电池进行了一一对应的研究，最后，通过高效率微晶硅电池的获得，进一步给出了器件质量的微晶硅材料应该满足的基本条件。本章的主要结论如下：

- 1、通过不同硅烷浓度制备微晶硅太阳电池的结果可得出：电池效率最高点处于非晶/微晶过渡区中，电池的开路电压和填充因子随硅烷浓度的增加而增大，短路电流密度则有最佳的硅烷浓度点，电池的效率 and 短路电流密度有一致的变化规律。
- 2、不同辉光功率和衬底温度制备电池的结果都表明了相类似的规律。随电池晶化程度的提高，对应电池的开路电压和填充因子都逐渐减小，而短路电流密度则在一定的功率和衬底温度条件下最大。
- 3、通过非晶/微晶过渡区不同沉积参数制备的材料和电池的一一对应研究，确定了器件质量的微晶硅材料应该具有的基本特性：材料的暗电导在 10^{-8} – 10^{-7} s/cm；光敏性在 10^2 – 10^3 ；激活能大于等于 0.5 eV；材料的 XRD 测试结果给出(220)方向择优取向出现；拉曼测试材料处于非晶/微晶过渡区（晶化率在 40%–70%）；材料的次带吸收系数： α (0.8 eV) < 3cm^{-1} ，ESR 测试材料的缺陷态密度小于 10^{16}cm^{-3} ；材料中的氧含量：小于 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。在这周围稍微优化一下，不采用 ZnO 背反射电极，电池的效率也可接近 7%。
- 4、本实验中高效率微晶硅材料具有的条件：材料的暗电导在 10^{-8} s/cm 量级上；光敏性在 1000–2000；激活能 0.54–0.55 eV；材料的 XRD 测试结果给出(220)方向择优取向出现；拉曼测试材料的晶化率在 45%–60%。
- 5、建立了沉积参数演变与电池性能之间关系的趋势图，为制备高效微晶硅太阳电池奠定基础。

参考文献：

- [1] R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, M. Götz, A. Shah, "Preparation of undoped and doped microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) by VHF-PECVD for p-I-n Solar cells" *IEEE* 839-844(1993)
- [2] M. Kondo, T. Nishimoto, M. Takai, S. Suzuki, Y. Nasuno and A. Matsuda, "High Rate Growth of Amorphous and Microcrystalline Silicon" *Technical Digest of the International PVSEC-12*, Jeju, Korea, (2001)
- [3] L. Feitknecht, O. Kluth, Y. Ziegler, X. Niquille, P. Torres, J. Meier, N. Wyrsch, A. Shah, "Microcrystalline n-I-p solar cells deposited at 10 Å/s by VHF-GD" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **66**, 397-403(2001)
- [4] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Muller, R. Schmitz, W. Appenzeller, "Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells" *Thin Solid Films* **47**, 157-165(2003)

- [5] P. Hapke, F. Finger, "High deposition rates for microcrystalline silicon with low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition processes" *J. Non-crystal. Solids*, **227-230**, 861-865(1998)
- [6] O. Vetterl, A. Groß, T. Jana, S. Ray, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger, "Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition" *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 772-777(2002)
- [7] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, U. Graf, "Microcrystalline silicon and 'micromorph' tandem solar cells" *Thin Solid Films* **403-404**, 179-187(2002)
- [8] 何宇亮, 陈光华, 张仿清, 《非晶态半导体物理学》, 高等教育出版社, 1989, P56
- [9] S. Mukhopadhyay, S. C. Saha and S. Ray "Role of Substrate Temperature on the Properties of Microcrystalline Silicon Thin Films" *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6284-6289(2001)
- [10] N. Dutta Gupta, P. Chaudhuri, "Effect of oxygen contamination on the properties of the silicon hydrogen alloy materials deposited under conditions near the microcrystalline silicon formation region" *J. Non-Cryst. Solids*, **289**, 168-174(2001)
- [11] J. Meier, R. Flückiger, H. Keppner, and A. Shah, "Complete microcrystalline p-I-n solar cell –Crystalline or amorphous cell behavior?" *Appl. Phys. Lett.* **65(7)**, 860-862(1994)
- [12] O. Vetterl, A. Lambertz, A. Dasgupta, F.D. Finger, B. Rech, O. Kluth, H. Wagner, "Thickness dependence of microcrystalline silicon solar cell properties" *Solar Energy Materials & Solar cells* **66**, 345-351(2001)
- [13] Xiao-Dan Zhang, Ying Zhao, Feng Zhu et al., "Fabrication of High Growth Rate Solar-Cell-Quality $\mu\text{-Si:H}$ Thin Films by VHF-PECVD" *Chinese Physics*, **13(8)**, 1370-1374(2004)
- [14] 张晓丹, 赵颖, 等 "VHF-PECVD制备微晶硅电池的研究" 《物理学报》 **54** (4), 1895-1899(2005)
- [15] H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, A. Shah, "Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells" *Appl. Phys. A* **69**, 169-177(1999)
- [16] Y. Mai, S. Klein et al. "Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure" [C] 19th EU PVSEC Paris, 3CO.7.1, June (2004)
- [17] 赵富鑫, 魏彦章, "太阳电池及其应用", 国防工业出版社, 1985, P67

- [18] T. Matsui, M. Tsukiji et al. "Influence of substrate texture on microstructure and photovoltaic performances of thin film polycrystalline silicon solar cells " *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, part2, 1152-1156(2002)
- [19] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner, "Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics" *Solar Energy Materials & Solar cells* **62**, 97-108(2000)
- [20] S. Klein, F. Finger, R. Carius, T. Dylla, B. Rech, M. Grimm, "Intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition for thin film solar cells" *Thin Solid Films*, **430**, 202-207(2003)
- [21] A. L. Baia Neto, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger, "Relationships between structure, spin density and electronic transport in 'solar-grade' microcrystalline silicon films" *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 274-279(2002)
- [22] U. Graf, J. Meier, U. Kroll, J. Bailat, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, "High rate growth of microcrystalline silicon by VHF-GD at high pressure" *Thin Solid Films*, **427**, 3740(2003)
- [23] N. Wyrsh, C. Droz, L. Feitknecht, M. Goerlitzer, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, M. Vanecek, "Hydrogenated Microcrystalline Silicon: From Material to Solar Cells" *MRS Spring Meeting* **609**, 1-11(2000)
- [24] D. Fischer, S. Dubail, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, R. Platz, Ch. Hof. U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, K. D. Ufert. "The 'Micromorph' Solar Cell: Extending a-Si:H Technology towards Thin Film Crystalline Silicon" *25th PVSC*; Washington, D.C. May 13-17(1996)
- [25] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, U. Graf, "Material and solar cell research in microcrystalline silicon" *Solar Energy Materials & Solar cells* **78**, 469-491(2003)

第十章 微晶硅太阳能电池效率提高的研究

§10.1 引言

前面几章详细的分析了不同沉积参数对制备微晶硅薄膜特性的影响,总结了不同沉积参数的情况下,所对应的非晶/微晶过渡区范围。第九章通过材料和电池的一一对应研究,明确了器件质量级微晶硅材料应该具有的基本条件。本章首先依据以上概念对电池材料的结构特性和电学特性进行了初步论证;然后针对微晶硅太阳能电池中存在的孵化层问题,进行了研究。为进一步提高微晶硅太阳能电池的效率,围绕着沉积参数进行了一定的综合优化,同时针对微晶硅 pin 太阳能电池的具体结构,研究了前电极和背反射电极对微晶硅太阳能电池性能的影响,以便为制备高效率微晶硅太阳能电池提供一定的指导。

§10.2 微晶硅太阳能电池开路电压与晶化率之间关系的初步研究

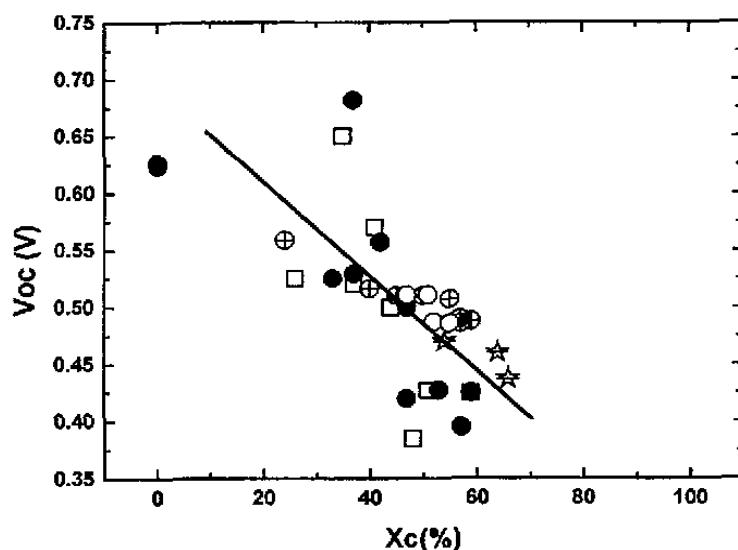


图 10.1 电池的开路电压和晶化率之间的关系

为具体明确我们制备电池的开路电压与吸收层晶化率间关系,对一系列电池进行了拉曼测试。从图 10.1 中可看出:总的趋势是电池的开路电压随晶化率的逐渐增大而逐渐的减小。这与 Droz 的实验结果^[1]是一致的。

通常认为:微晶硅材料是由非晶、晶粒、空洞和裂纹组成的混合相材料。对于晶体硅,带隙为 1.12eV;而非晶硅,带隙为 1.75eV。这里初步提出微晶硅材料表观带隙 (E_g^*) 的概念,它是按微晶硅的晶化率、由非晶相和晶相各自按比例对带隙的贡

献来计算的。具体用下面的公式表示：

$$E_g^*(eV) = X_c \times 1.12 + (1 - X_c) \times 1.75$$

由此计算的表观带隙与晶化率的关系曲线如图 10.2 所示。从图可以看出：微晶硅材料的表观带隙随晶化率的增加而线性减小，在晶化率为 40-60% 的范围内，计算的表观带隙为 1.5eV-1.35eV。

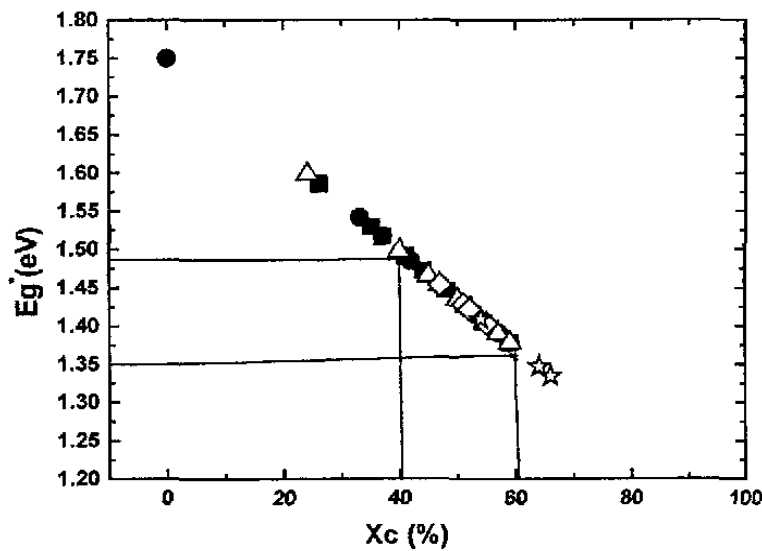


图 10.2 微晶硅电池的表观带隙随晶化率的变化

按以上计算，我们将研制电池的开路电压和晶化率的关系曲线转换成开路电压和表观带隙的关系曲线，由图 10.3 所示。图中同时给出了目前研究阶段获得的晶体硅和非晶硅所对应的开路电压数据以及 Kiess 理论分析^[2]出的开路电压和表观带隙关系的比较。从图中可看出：总的趋势是微晶硅太阳电池的开路电压将随表观带隙的增加而逐渐增大。开路电压随表观带隙的增大而变大，这是一个众所周知的规律，关键是微晶硅带隙的概念比较难于表征，因为它无法像非晶硅那样可以用 Tauc 公式测量计算出来。我们在此提出的微晶硅表观带隙 E_g^* 的概念，把它用到微晶硅就比较直观了，因此这是有实际意义的。从图中可看出：目前制备的晶体硅电池的开路电压和非晶硅电池的开路电压都要小于理论分析的数值，这是由于目前晶体硅的制备技术所限；而对于非晶硅太阳电池需要 p-i-n（或 n-i-p）结构，并且非晶硅材料本身中也有带尾态，由于此带尾态的存在，使得载流子被局域化，而对内建电场没有贡献，结果电池的开路电压小。一个很有意义的现象是，以目前获得的晶体硅和非晶硅电池的开路电压连线的斜率和我们实验得出的微晶硅电池的开路电压和表观带隙变化曲线几乎完全平行，只是两线之间有一定的距离。这里以对应的晶体硅和非晶硅的两个端点来讨论。当晶化率 X_c 为 1 时，所对应的开路电压比晶体硅低，主要的原因是同晶体硅相比，

微晶硅材料中的晶粒间界中存在着很多的无序结构。正如 1980 年 Ghosh 在他描述多晶硅电池问题的文章中所提出的^[3]：多晶硅材料由于其存在着很多的晶粒间界，结果其开路电压小于晶体硅的开路电压。对于微晶硅太阳能电池，由于晶粒间界中非晶硅的局域态所限，其开路电压相对降低就是可以理解的了。而当晶化率为 0 时，对应的开路电压也比非晶硅电池的要小，很重要的原因就是：微晶硅电池研究的成熟度远远不及非晶硅电池。例如，i 层和各个掺杂层的特性的优化、电池内部各界面的优化、现在借用非晶硅电池的前、后电极是否完全适合于微晶硅的要求？凡此种种，均需继续提高的。所以以目前微晶硅电池研究水平得出的开路电压和带隙的线性关系，要低于单晶和非晶硅的电池是可以理解的。实际上，微晶硅材料的结构相当复杂，可能上述公式的简化也使得本实验计算得到的结果偏小。

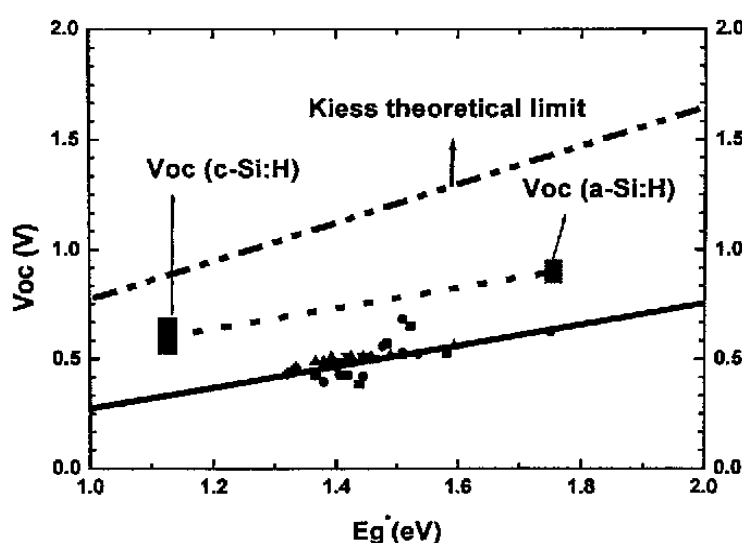


图 10.3 硅电池表观带隙和开路电压的关系

§10.3 微晶硅太阳能电池中孵化层问题

已知微晶硅材料存在着结构纵向不均匀，即微晶 i 层在生长的初始阶段存在着非晶孵化层，随厚度增加，薄膜晶化率逐渐增加。这一孵化层的存在将影响器件的性能，例如，p/i 界面特性。本节将针对不同沉积条件制备电池中孵化层的影响大小，以及如何解决的方法进行研究。主要研究对象以围绕着不同硅烷浓度为主。图 10.3 为 4% 硅烷浓度制备电池的拉曼结果 (glass/SnO₂/ZnO/p(μ c-Si:H)/I(μ c-Si:H)/n(μ c-Si:H)/Al)。分别从电池的 n 和 p 层两个方向，采用相同波长的激光器进行测试。从图中可看出：电池从 p 和从 n 测试所得到的晶化程度几乎没有区别，按照高斯三峰拟合计算的结果，晶化率分别为 73% 和 72.6%。

一般 4% 硅烷浓度条件制备的材料晶化率较高，再加上在高晶化率 p 层基础上^[4]

的沉积, 这时 p/i 界面的非晶孵化层厚度应该很薄, 以至于它的存在对从电池 p 方向和从 n 方向测试晶化率没有影响。

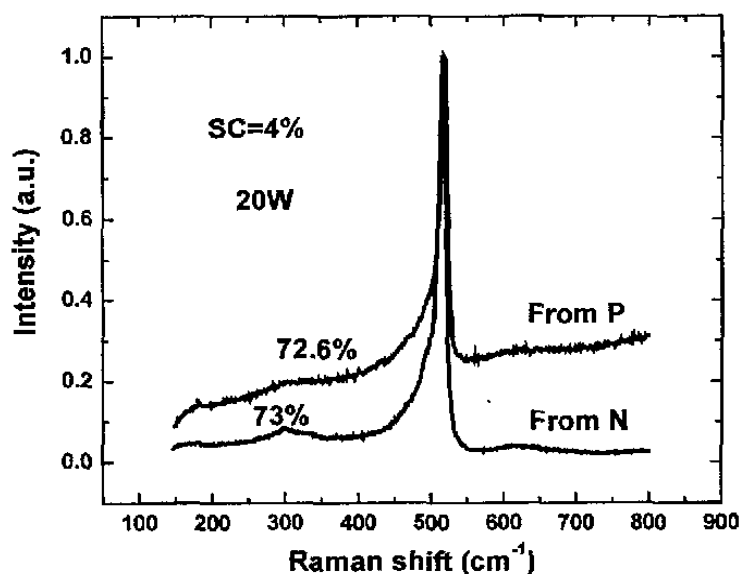


图 10.3 从 p 和 n 方向测试电池的拉曼谱 (4%)

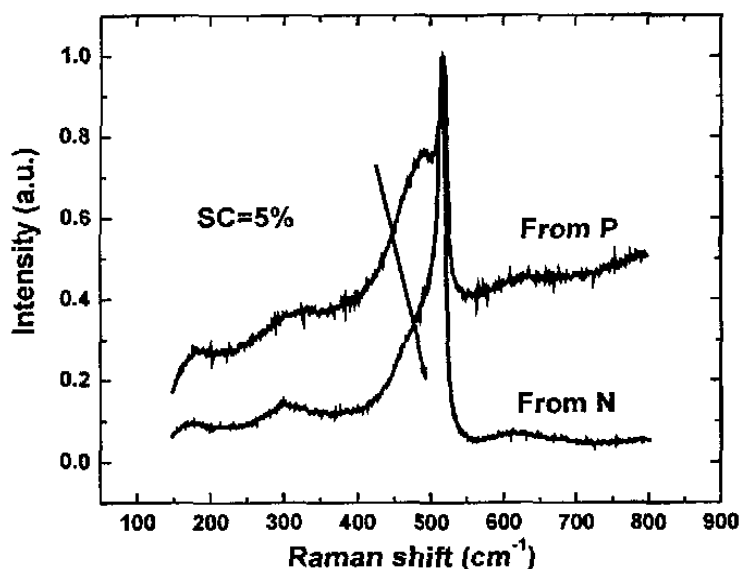


图 10.4 从 p 和 n 方向测试电池的拉曼谱 (5%)

将有源 i 层的硅烷浓度提高到 5%, 以同样的 p 和 n 层制备微晶硅电池, 进行同样拉曼测试, 结果如图 10.4 所示。该拉曼谱表明: 晶化率明显低于硅烷浓度为 4% 的电池。而且从电池 n 方向测试的结果和从 p 方向测试的结果有很大的差别, 从 n 方向所测晶化率远高于从 p 方向的结果。这说明此工艺条件下: 电池 p/i 界面存在着一定厚度的非晶成分。以上结果表明: 在电池其它沉积条件确定的前提条件下, i 层沉积条件的选择决定着电池的晶化率, 同时也决定着电池 p/i 界面间孵化层的厚度。

图 10.5 是进一步提高硅烷浓度（6%）制备电池的拉曼测试结果。从结果上可看出：制备的电池基本上就是非晶硅太阳能电池，因为拉曼谱测试得到样品的峰位就在 480cm^{-1} 处，没有出现有关晶化特征的“尖峰”。但当从 n 方向测试电池时，拉曼谱在长波数端有一‘肩膀’，这一‘肩膀’的出现意味着材料中有晶化的成分，这一晶化成分可能是由于电池的 n 层引起的，因为这一电池所用 n 层为微晶 n。

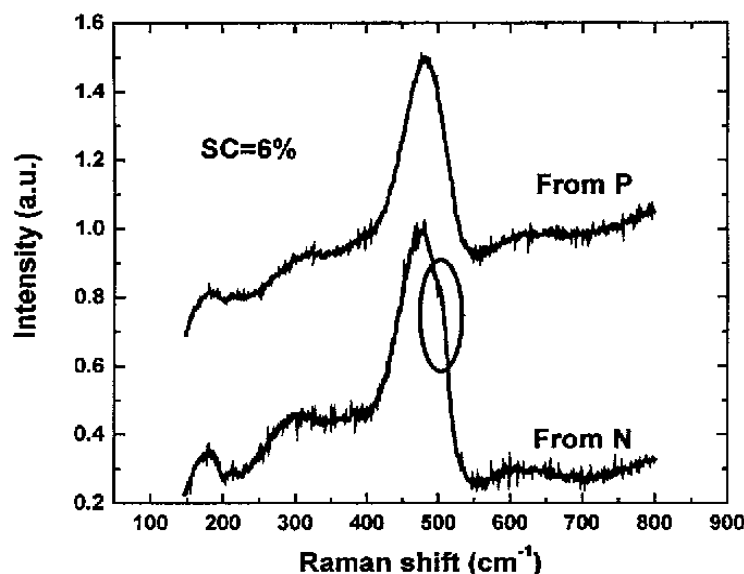


图 10.5 从 p 和 n 方向测试电池的拉曼谱（6%）

总之，从上面的结果可看出：硅烷浓度大，p/i 界面孵化层的厚度就大；换言之，非晶成分多的微晶硅电池，p/i 界面孵化层厚。要想降低 p/i 界面非晶孵化层的厚度，采用降低硅烷浓度的办法是最直接有效的。

但是，由前面对材料的分析可知：影响材料结构的沉积参数有很多。除了硅烷浓度外，辉光功率对材料结构的影响也比较大。图 10.6 是硅烷浓度 6%、对应辉光功率分别为 30W 和 50W 的条件下，电池的拉曼测试结果。图中很清楚的表明低功率条件下，p/i 界面的非晶孵化层比较厚。

图 10.7 是不同功率制备电池从 p 和 n 方向测试的晶化率，从解谱计算结果中可看出：随辉光功率的增加，制备电池的晶化率逐渐增大。正如我们在对材料的系列研究中所表明的：在研究的功率范围内，随着功率增加，材料的晶化程度越来越高，这和电池中材料研究结果完全是对应的。另外，从图 10.7 中可看出：当功率为 30W 时，p 方向得到的晶化率和 n 方向得到的晶化率相差较大，而随着功率的加大，两个方向晶化率相差的较小。功率的增加，将导致制备电池的结构由非晶成分较多逐渐过渡到微晶成分较多^[5-9]。因此有利于减薄 p/i 界面非晶孵化层的厚度，故而 n、p 两方向的差异缩小。而低功率下 p/i 非晶孵化层的贡献是使两者差异增大的主要原因。从

减薄非晶孵化层来说, i 层材料沉积的初始条件要选择能使制备材料的晶化率足够高为佳。

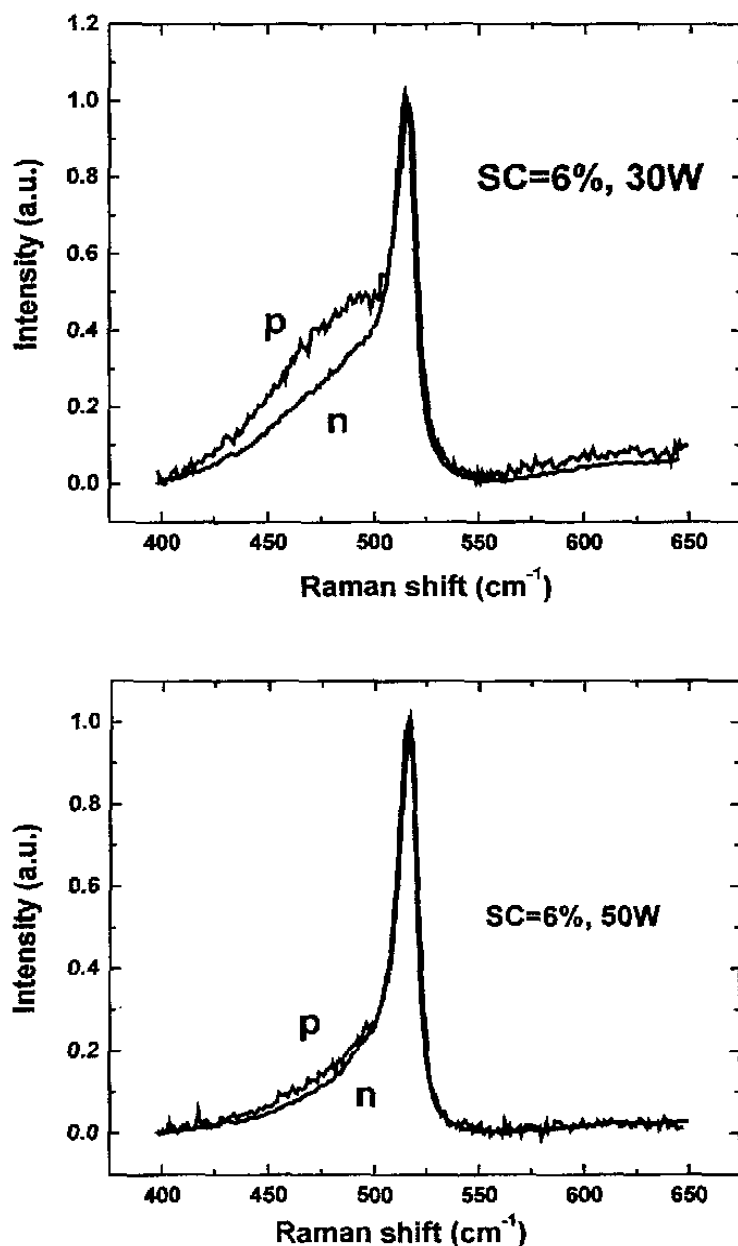


图 10.6 从 p 和 n 方向测试电池的拉曼谱 (6%, 30W, 50W)

为进一步加深功率和硅烷浓度综合作用对电池的结构参数晶化率影响的了解, 分别对硅烷浓度为 4%、5%和 6%在不同功率条件下制备的微晶硅电池进行了拉曼光谱的测试, 结果如图 10.8。对于 4%硅烷浓度的系列, 当功率从 9W 增加到 12W 时, 电池的晶化率随功率的增加而快速增大, 而 12W 后一直到 26W, 晶化率保持在 78%不变, 当功率增加到 29W 时, 电池的晶化率略微有点下降。而对于 5%硅烷浓度系列, 在研究的功率范围内, 随着功率的增加, 薄膜的晶化率一直在增加。6%的硅烷浓度

给出了相同的变化规律。而图中也很清楚的给出：同样的辉光功率，硅烷浓度大，相应的晶化率越低。因此，要获得晶化率大于 60% 的微晶硅电池，此实验中 4% 硅烷浓度需要的功率要大于 10W，5% 硅烷浓度需要的功率要大于 30W，而 6% 硅烷浓度则需要功率更大，要大于 35W。因此，从对电池晶化率的分析可知：要想降低微晶硅电池中 p/i 界面非晶孵化层的厚度，要选择合适的沉积条件，选择的原则是要保证制备电池具有一定的晶化率。

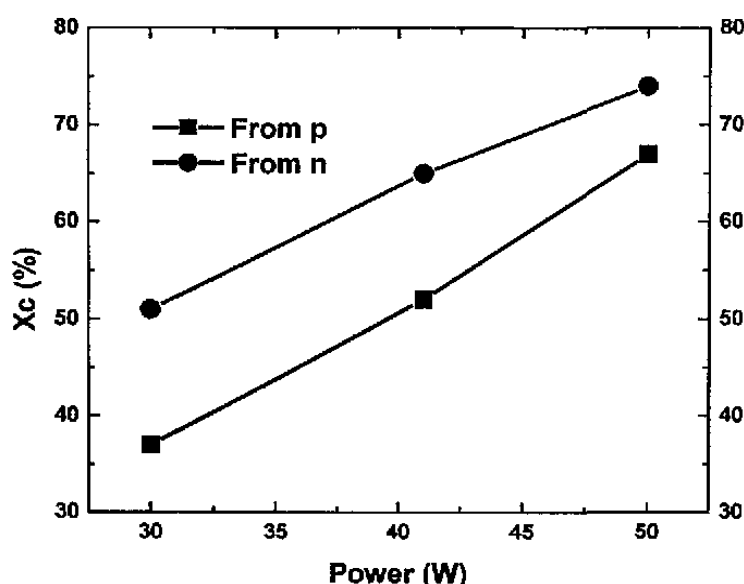


图 10.7 从 p 和 n 方向测试电池的晶化率

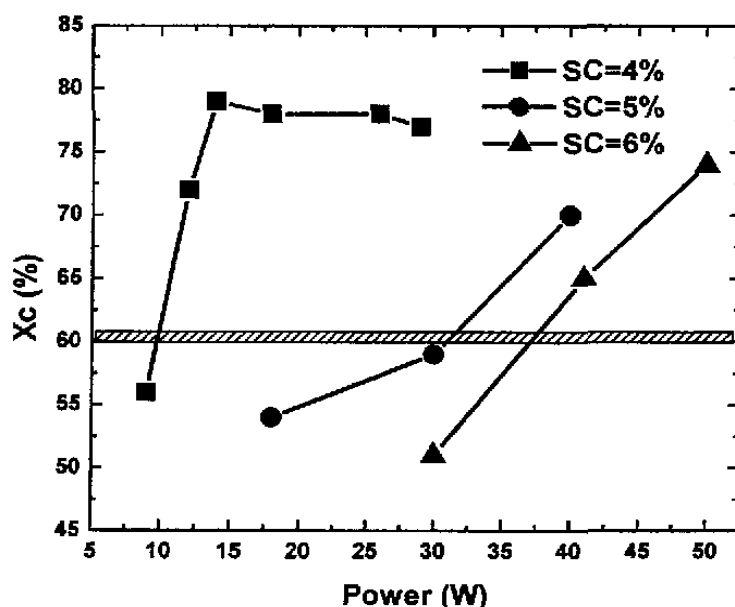


图 10.8 不同硅烷浓度和辉光功率制备电池的晶化率

§10.4 优化沉积参数对微晶硅太阳能电池性能的影响

为提高微晶硅太阳能电池的效率,很有必要进行沉积参数的综合优化。图 10.9 给出了不同硅烷浓度、不同功率制备电池的开路电压的结果(电池的基本结构为: $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{p}(\mu\text{c-Si:H})/\text{i}(\mu\text{c-Si:H})/\text{n}(\text{a-Si:H})/\text{Al}$)。可见,对每一个固定的功率,随硅烷浓度的增大,开路电压的数值都逐渐的增大。当辉光功率加大时,为获得相同的开路电压,硅烷浓度也需要相应地调到更大。同样的功率条件,如果增加气体的总流量(总气压不变),相当于增大反应气体的新鲜度,减小气体暂存时间(详见§10.5),其作用是有利提高薄膜致密度,适当降低晶化率,这对应电池的开路电压也随硅烷浓度的增加而增大,相同的硅烷浓度条件下流量增大,相应电池的开路电压也有所增加。

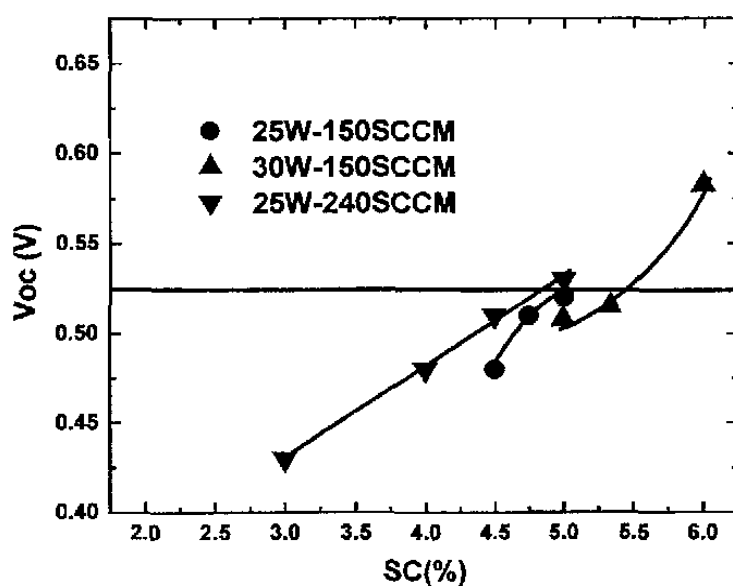


图 10.9 不同硅烷浓度和功率制备电池的开路电压

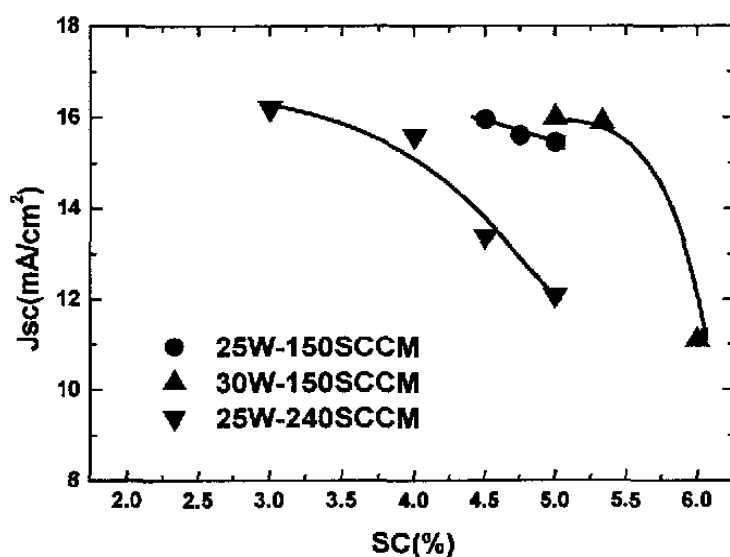


图 10.10 不同硅烷浓度和功率制备电池的短路电流密度

图 10.10 是上面相同的沉积条件, 对应电池的短路电流密度在不同功率和气体流量情况下随硅烷浓度的变化。从结果中可看出与开路电压不同, 短路电流不是随晶化率线性增长的, 而是几乎在减小。和 Mai 等人^[10]的结果有一定的区别, 这是由于此实验范围研究的范围所限制。实际上, 短路电流的决定因素, 除晶化率外, 还在于材料其他特性, 主要是有效光生载流子数目、结构致密性、缺陷态等多种因素。它们影响的是内建电场的质量。晶化率高有利增大电流, 但是, 晶化率过高, 带隙太窄, 内场相应减弱, 相对微晶较高的缺陷态, 不利收集效应, 电流相应下降; 对低的晶化率, 带隙宽, 光生载流子数目减少, 可收集的载流子数也少, 短路电流自然会降低。因此晶化率给短路电流留下有限的空间。加大气体流量的系列, 与对开路电压的作用相似, 但最高点移到了低硅烷浓度的位置。

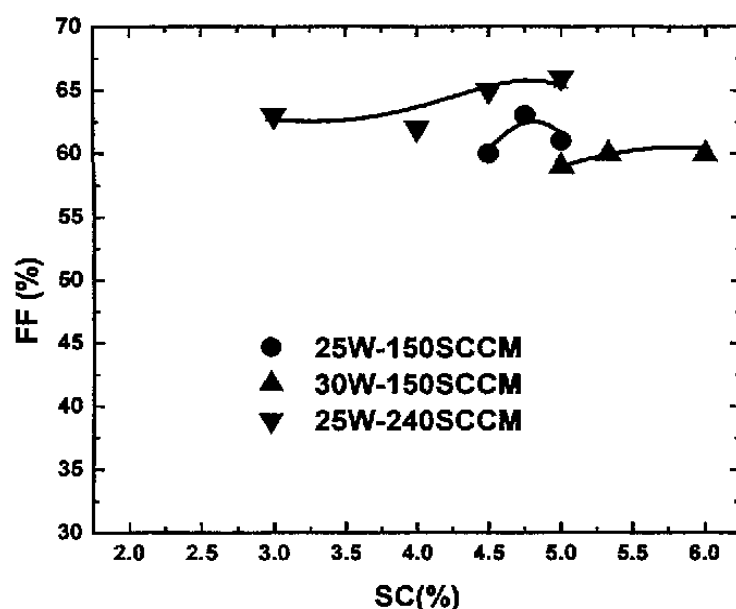


图 10.11 不同硅烷浓度和功率制备电池的填充因子

图 10.11 是对应电池的填充因子随硅烷浓度的变化。可以看到: 总的趋势是填充因子随硅烷浓度的增加而稍微的增大, 但所有系列的填充因子都不是很高, 原因由于前电极 (§10.6 节将详细分析)。对于相同的功率和气压条件, 增加气体流量, 对应电池的填充因子有了更大的提高, 这可能来自于大流量有利薄膜致密的贡献。

综合上面影响电池效率的三个参数的结果, 电池的效率变化如图 10.12。从变化趋势上, 电池效率的变化规律和短路电流变化的规律几乎是一样的。对于低功率系列, 在研究的范围内, 有最佳的硅烷浓度位置对应电池的效率最高, 25w 和 30W 给出了相同的变化规律, 但功率增大, 有利晶化率提高, 但对应合适的晶化率的最高效率点需要移到更高的硅烷浓度。对于大流量系列, 在相同的硅烷浓度条件下, 电池的效率反而降低, 这是由于虽然流量增大, 对应制备电池的开路电压和填充因子都增大, 但

电池的短路密度则大幅度的下降，结果使得电池的效率下降。

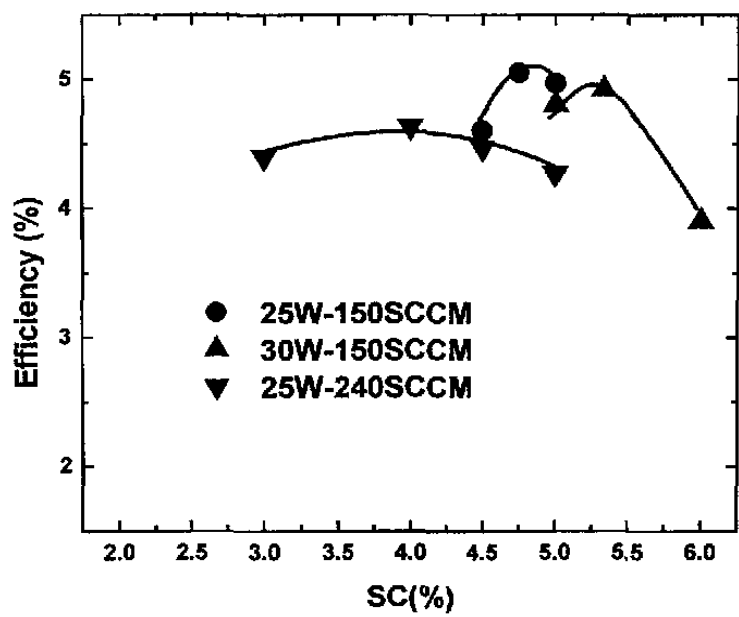


图 10.12 不同硅烷浓度和功率制备电池的效率

本节主要在不同的沉积气压、辉光功率条件下制备了系列不同硅烷浓度的微晶硅电池，并对其进行了详细的分析与研究，同时也初步分析了增大流量对电池性能的影响。结果表明：为获得高的电池参数，几个沉积条件可以适当协调，条件不是唯一的，而是有一个整体协调动作的调整范围，这就给我们提高电池效率提供了宽松的调整空间。问题是我们要认识这种协同调整的规律。在此节我们基本上认识到，功率和硅烷浓度的协调规律。例如，在其它条件固定的情况下，提高功率后，电池效率的最高点移到更高的硅烷浓度位置上。气体总流量增加后，能明显提高电池的填充因子，对应电池效率的最高点则移到低的硅烷浓度位置上，等等。

§10.5 提高气体流量对微晶硅太阳能电池性能的影响

§10.4 节初步分析了气体流量对电池性能的影响，本节将进行详细的分析。图 10.13 中给出了两个硅烷浓度系列（4%和 5.5%），在辉光功率和气体压力相同情况下，不同流量制备微晶硅电池结果（ZnO/p(μc-Si:H)/i(μc-Si:H)/n(a-Si:H)/Al）。其中 B 系列的流量是 A 系列流量的 2.4 倍。B 系列电池的厚度都在 1.2μm 左右。从图中可看出：在相同的硅烷浓度条件下，增加气体流量后，制备电池的开路电压都增大，基本规律仍然是随硅烷浓度的增大，电池开路电压逐渐加大。而短路电流密度则在研究的硅烷浓度范围内逐渐减小。这是由于随着硅烷浓度变大，使材料中非晶成分增多造成的。但在研究的范围内，B 系列短路电流密度都大于 A 系列低流量制备电池的短路电流

密度, 这里面可能的原因有两个: 1、B 系列电池厚度要高于低流量制备的电池。2、可能加大气体流量后, 减少了反应物在反应室里的滞留时间 ($\tau_{res} = \frac{Ad_{el}p_{dep}}{f_{total}p_0}$ [11]), 其中 τ_{res} 为气体的滞留时间, A 为电极的面积, d_{el} 为电极间距离, p_{dep} 为反应时的沉积气压, f_{total} 为总气体的流量, p_0 为标准大气压), 降低了高硅烷产生几率, 保证反应室中的气体比较新鲜, 提高了制备电池的质量。最明显的就是填充因子, 整体流量增大制备电池的填充因子都比较大, 而且是随硅烷浓度的增大而逐渐的变大。可见同低流量相比, 总气体流量增大后, 电池的各个性能参数都得到了明显改善, 结果电池效率得到了很大提高。在没有使用 ZnO/Ag 背反射电极的情况下, 电池的效率达到了 7.1%。

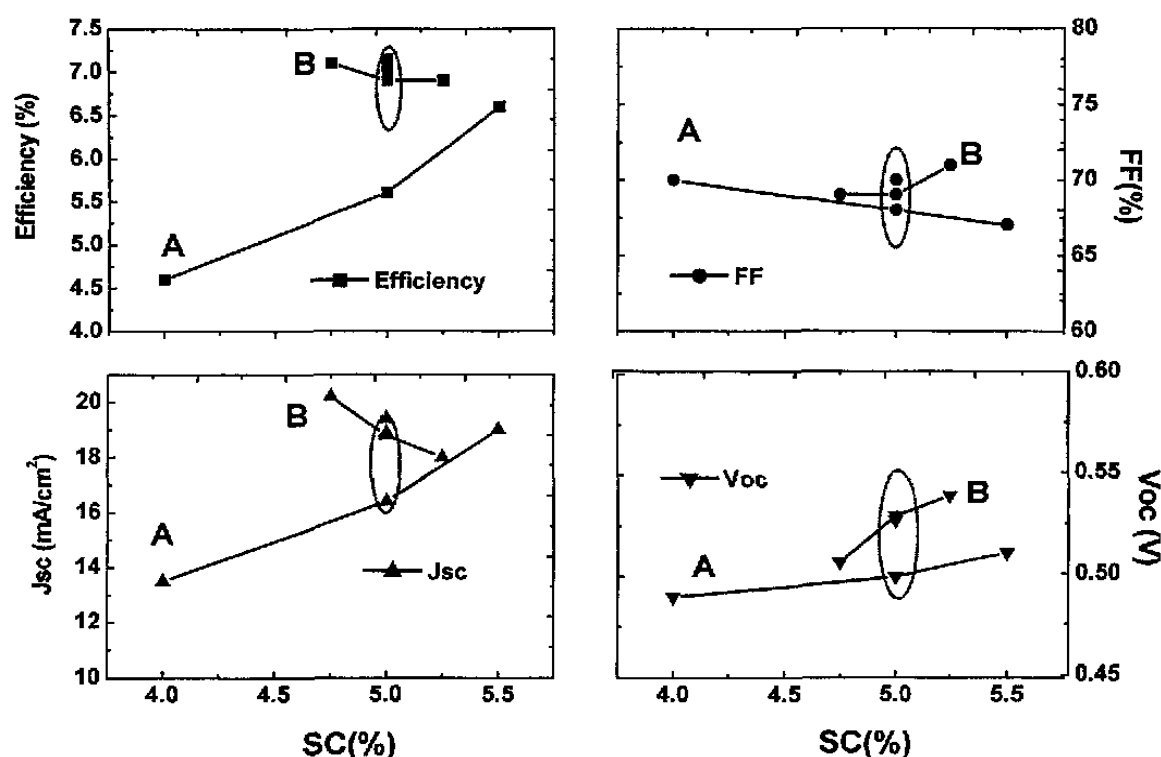


图 10.13 电池各个参数的结果随硅烷浓度的变化

§10.6 前电极对微晶硅太阳能电池性能的影响

前电极也是太阳能电池结构中的一部分, 对太阳能电池的性能也有一定的影响^[12-14]。因此, 下面将对对比分析一下两种不同前电极的结构, 并对其上制备电池的性能进行比较, 以便为制备高效率电池做指导。

本实验中电池用前电极主要有两种衬底, 分别为 SnO₂/ZnO 复合膜和在 1737 玻

璃上生长的 ZnO 薄膜。首先研究一下溅射在 1737 玻璃上的 ZnO 薄膜, 图 10.14 是直接溅射在 1737 玻璃衬底上 ZnO 薄膜的表面形貌, 放大倍数是 10000 倍。从形貌图中可看出: 制备的 ZnO 薄膜很致密, 同时也均匀的分布着一些微小的坑, 这说明制备薄膜的表面也存在着一定的绒度, 只是绒度比较小。

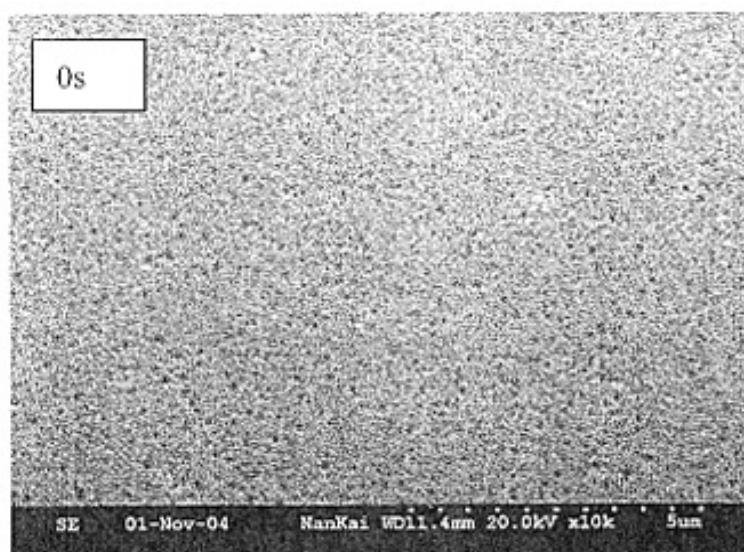


图 10.14 溅射 ZnO 薄膜

为增加 ZnO 薄膜的绒度, 采用 0.5% 的盐酸进行了不同腐蚀时间的实验。图 10.15(a) 是腐蚀时间为 20s 的情况下, ZnO 薄膜的表面形貌。从图中看出: 材料表面出现了大小不一样的“弹坑”, 可见材料经过腐蚀后表面形貌发生了变化。图 10.15(b) 是腐蚀时间增加到 30s 时对应薄膜的表面形貌。同 20s 腐蚀的结果相比较, 对应的“弹坑”变大。图 10.15(c)、(d) 和 (e) 对应腐蚀时间分别为 35s、40s 和 50s, 薄膜的表面形貌图。由图中可看出: 随着腐蚀时间的增加, 对应“弹坑”的深度和直径增大。

为了进一步了解薄膜表面形貌的变化, 将放大倍数增加 20000 倍的结构如图 10.16 所示。从图中可以看出: 腐蚀 40s 和 50s 情况下, ZnO 薄膜腐蚀的有些过, 特别是对于 50s 情况下, 很明显已经腐蚀到底层 1737 玻璃上, 如果这样的电极用到电池上, 则会恶化电池的性能。

结合上面的分析, 对于溅射方法制备 ZnO 薄膜, 腐蚀时间 30s 左右比较适中。图 10.17 是在腐蚀时间为 30s 的条件下, 制备微晶电池的表面形貌。从图上可清楚看出: 电池的表面是一个个“菜花”状的团簇, 此电池的效率达到 6.6%。

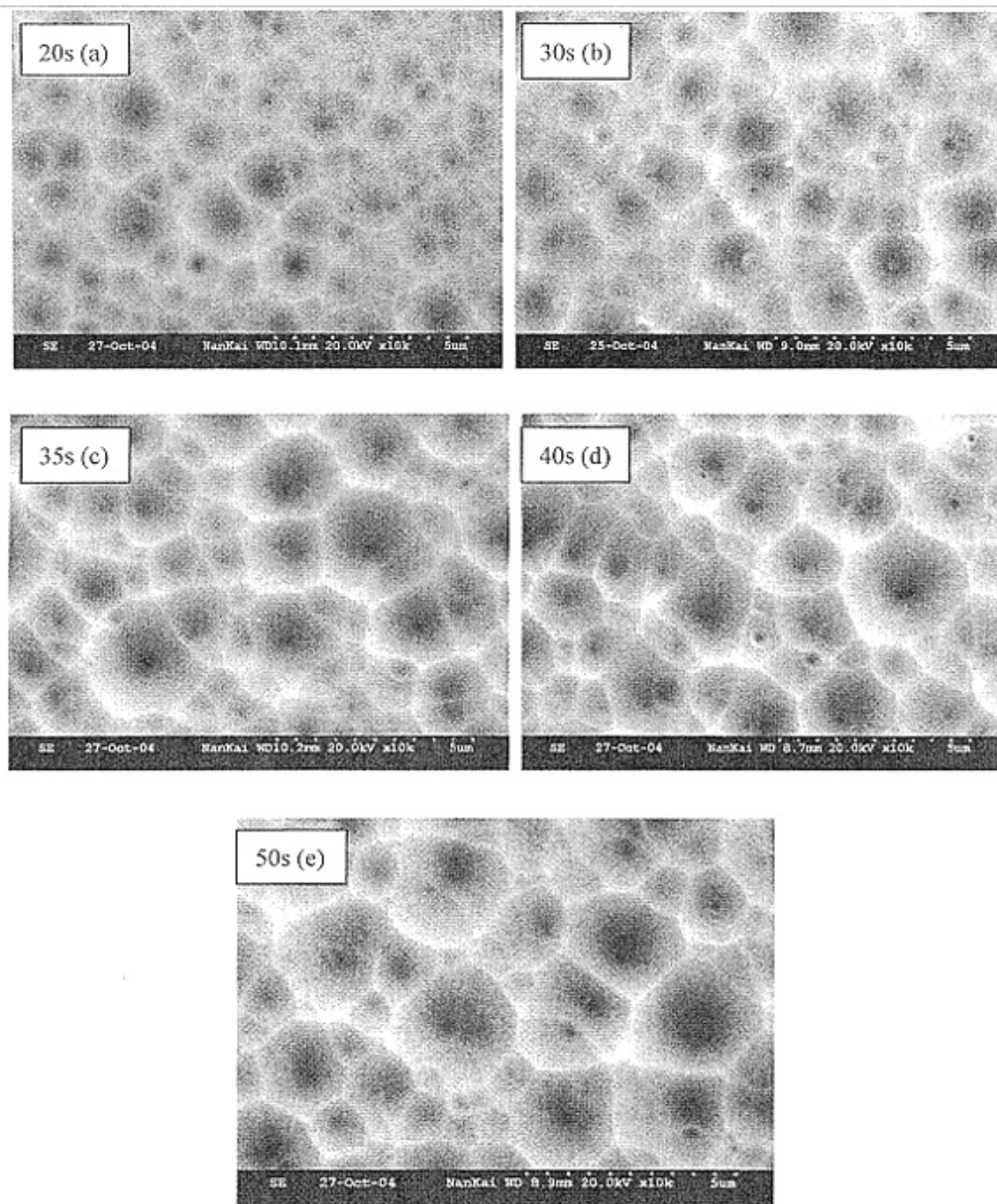


图 10.15 不同腐蚀时间 ZnO 薄膜的表面形貌 (10000 倍)

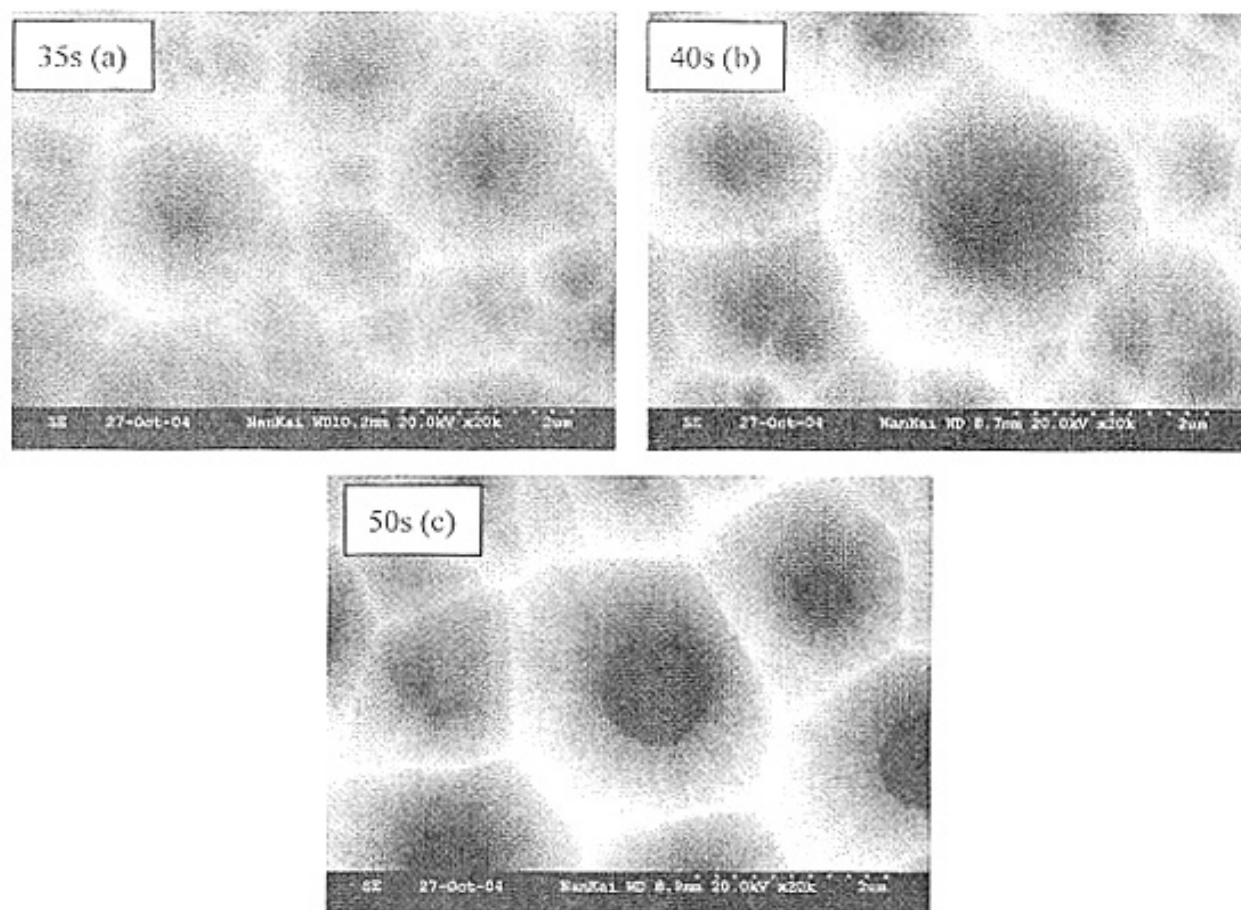


图 10.16 不同腐蚀时间 ZnO 薄膜的表面形貌（20000 倍）

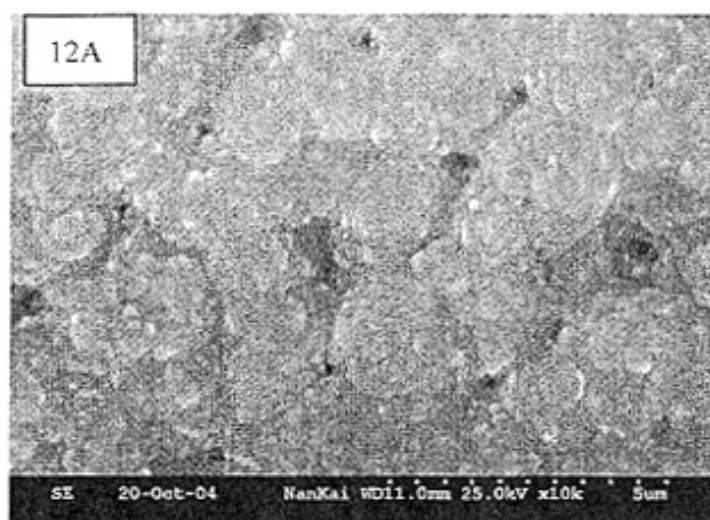


图 10.17 腐蚀时间为 30s 的 ZnO 衬底上制备电池的表面形貌

对于前电极 SnO_2/ZnO 复合膜，是在 13% 绒度的 SnO_2 衬底上用溅射方法制备一定厚度的 (50nm) ZnO 薄膜^[15]。图 10.18(a) 给出 SnO_2/ZnO 复合膜的表面形貌。图 10.18(b) 是腐蚀时间为 30s 电池用的溅射 ZnO 薄膜。从图中可看出：两者的表面形貌有着很大的区别。下面将对两种不同衬底制备的电池进行详细的分析。

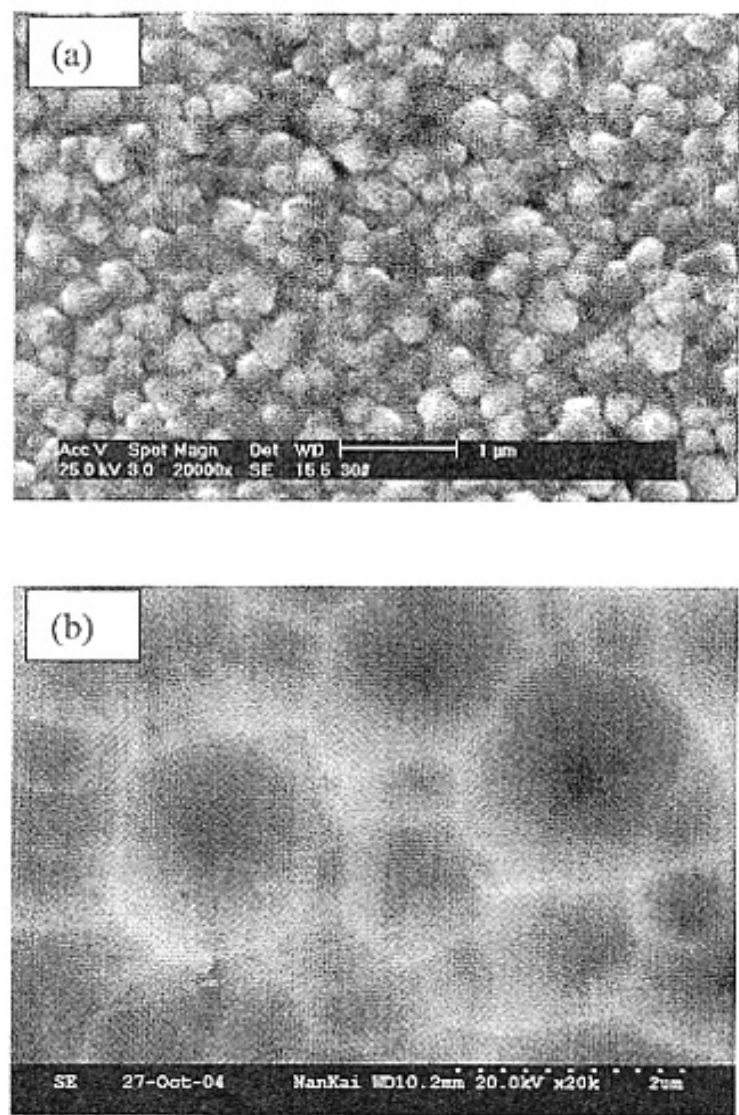


图 10.18 两种衬底的表面形貌（20000 倍）

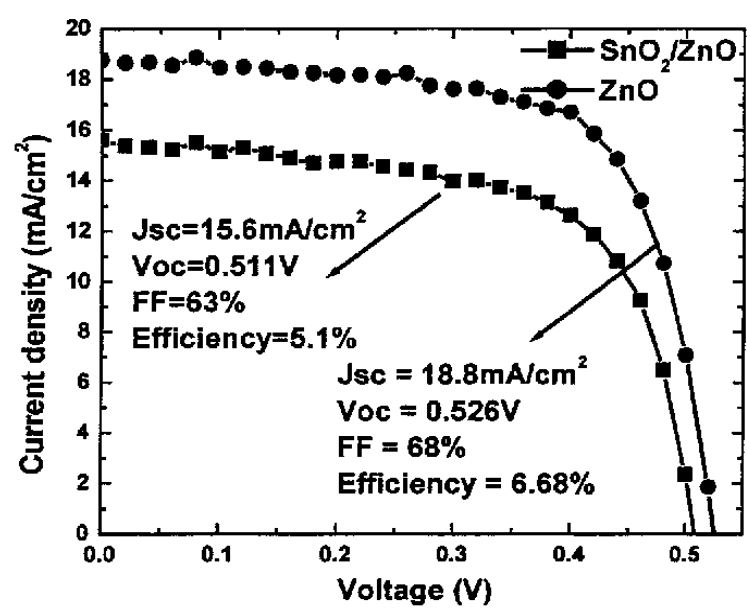


图 10.19 不同衬底制备电池的 I-V 曲线

图 10.19 是在上面的两种衬底上采用相同的沉积条件制备电池的 I-V 测试结果。很明显腐蚀的 ZnO 薄膜制备电池的各个参数都得到了明显的改善，结果电池的效率明显的提高。影响最明显的是填充因子和短路电流密度。这里面主要的原因是：同 SnO_2/ZnO 复合膜相比，腐蚀 ZnO 薄膜的绒度增强了光在 i 层中的吸收，结果提高了短路电流密度，另一方面 ZnO 薄膜对应的衬底是 1737 玻璃，光在 1737 玻璃中的吸收较少。另外，电池填充因子得到提高是由于： SnO_2/ZnO 复合膜方块电阻大于 $15\ \Omega/\text{cm}^2$ ；而湿法腐蚀的 ZnO 薄膜，其方块电阻为 $2-3\ \Omega/\text{cm}^2$ 左右。

图 10.20 进一步对不同衬底制备的电池的开路电压和晶化率之间的关系。从图中可看出：所有的衬底都给出了相同的变化规律，即随着电池晶化率的提高，制备电池的开路电压都降低，而且很清楚的显示在相同的晶化率条件下，ZnO 薄膜衬底上制备电池的开路电压都稍微大一些。

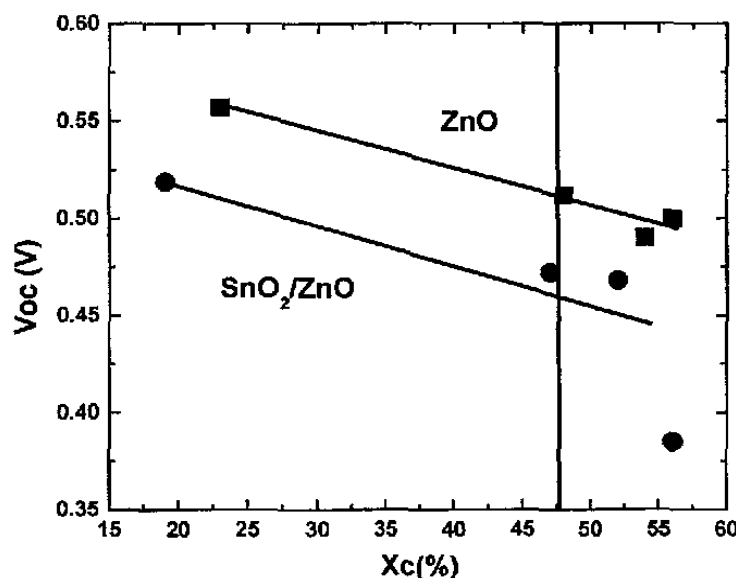


图 10.20 不同衬底制备电池的晶化率和开路电压的关系

总之，从上面的结果可推断出：微晶硅电池的特性受前电极的影响，在材料质量有所提高的情况下，逐渐显示出来。如上述两种前电极，影响电池的效率在 1%-2% 的百分点。它除要求前电极有一定绒度外，还要求绒面的形状、高抗氢轰击能力以及尽可能低的方块电阻。

§10.7 背反射电极对微晶硅太阳能电池性能的影响

作为微晶硅太阳能电池的背反射电极，也很大程度的决定着器件的性能^[6]。常用的背反射电极是 Ag、Al 以及 ZnO 与它们的组合。图 10.21 给出了两种不同的背反射电极制备电池的 I-V 结果。其中 ZnO/Al 的背反射电极是：采用溅射的方法制备 ZnO 后

再热蒸发 Al。从图中可看出：加上 ZnO/Al 后，电池的电流密度得到了大幅度的提高，从 $19.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加到了 $23\text{mA}/\text{cm}^2$ ，这说明采用 ZnO 背反射电极后，增强了光在有源层中的吸收，结果很大程度的提高了短路电流。

因此，从上面的结果中可看出：采用 ZnO 背反射电极后，会很大程度的提高电池的短路电流密度。但结果显示电池的填充因子降低，这可能是由于溅射方法制备的 ZnO 薄膜过程中，离子轰击使 i/n 结特性变差所致。为此，采用金属有机物化学气相沉积（MOCVD）方法制备了 ZnO 背反射电极，同时为进一步提高电池的短路电流密度，又增加了 Ag 背反射电极。图 10.22 给出了 Al 背反射电极和 ZnO/Ag/Al 背反射电极制备电池的 I-V 测试结果。从图中可看出：ZnO/Ag/Al 背反射电极的使用，明显的提高了电池的开路电压和短路电流密度，结果电池的效率达到了 8.7%。

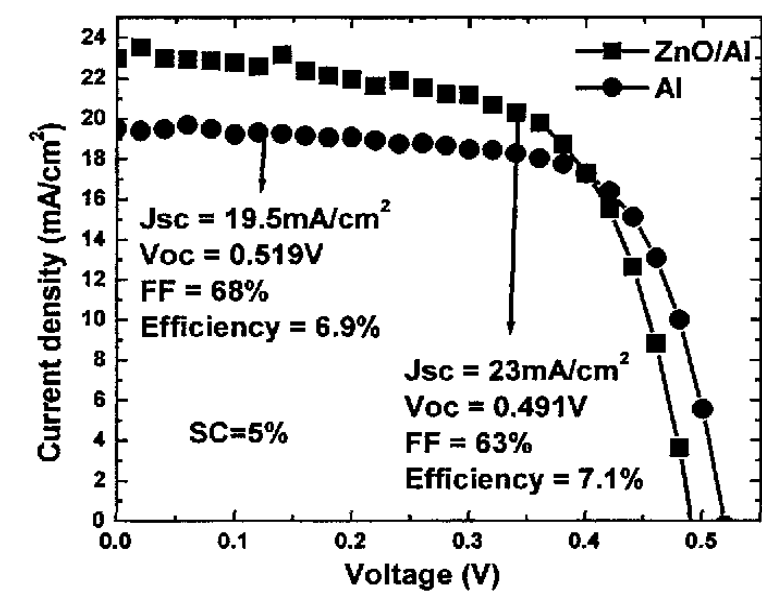


图 10.21 不同背反射电极制备电池的 I-V 曲线

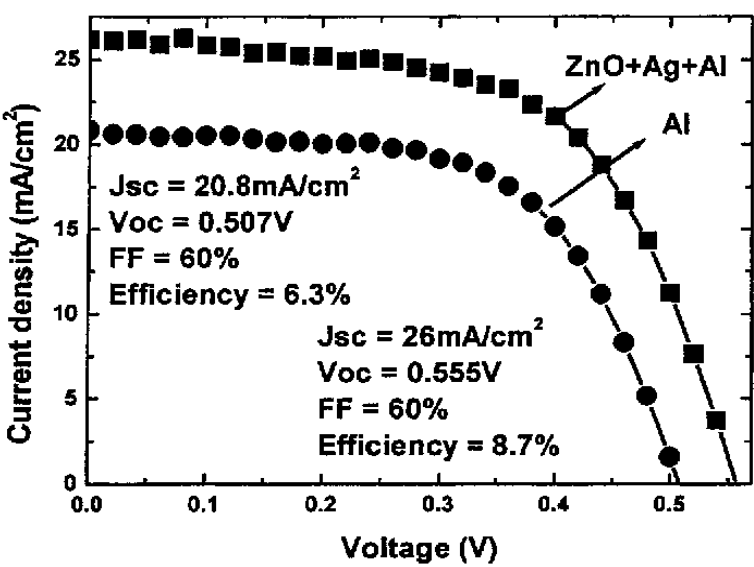


图 10.22 不同背反射电极制备电池的 I-V 曲线

§10.8 高效率微晶硅太阳能电池及其在叠层电池中的初步应用

图 10.23 给出了经过上述一系列条件优化后电池的 I-V 测试结果（此电池的结构为 $\text{ZnO/p}(\mu\text{-Si:H})/\text{i}(\mu\text{-Si:H})/\text{n}(\text{a-Si:H})/\text{ZnO/Ag/Al}$ ）。可见电池的效率达到了 9.2%。此电池的缺点是填充因子低，可能的原因是： ZnO/Ag/Al 背反射电极虽然和前电极一起起到了很好的陷光效应，使电池的短路电流密度得到了很大的提高，但可能由于该 ZnO 方块电阻稍大，使电池串联电阻增大，造成电池填充因子不高。今后将进一步提高电池性能。

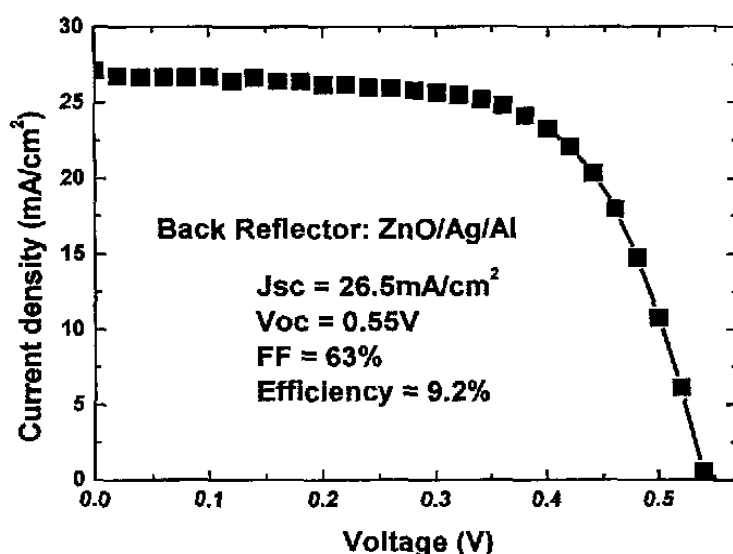


图 10.23 不同背反射电极制备电池的 I-V 曲线

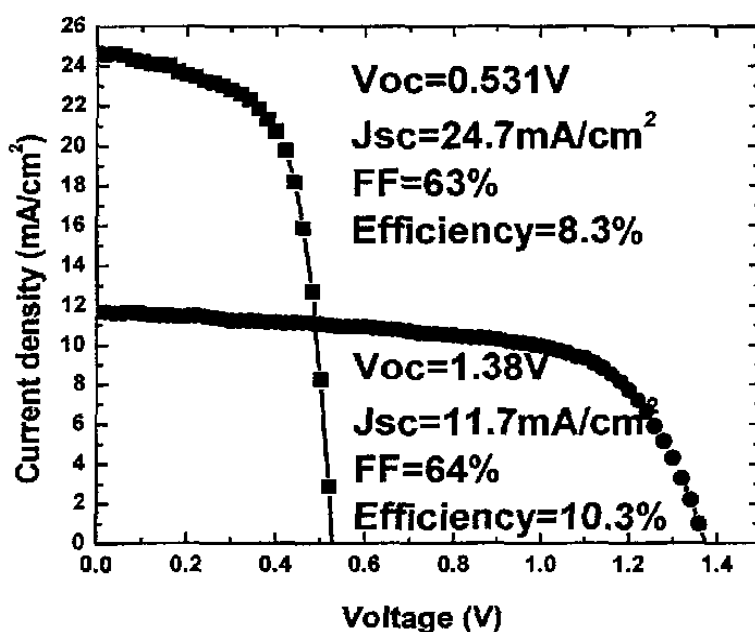


图 10.24 优化的单结电池和叠层电池的光态 I-V 曲线

正向前面所分析的那样,微晶硅太阳电池和非晶硅太阳电池组成叠层电池将充分的利用太阳光谱,提高器件的转换效率,图 10.24 中也初步给出了微晶硅太阳电池(单结微晶硅太阳电池的结构为: $\text{ZnO}/\text{p}(\mu\text{c-Si:H})/\text{I}(\mu\text{c-Si:H})/\text{n}(\text{a-Si:H})/\text{Al}$) 用于叠层电池中获得的 I-V 曲线。从图中可看出: 电池的效率达到了 10.3%。实际上,在这一叠层电池的制备过程中,中间的隧穿结还没有经过优化,也没有加上 ZnO 背反射电极,相信加上 ZnO 背反射电极和优化中间的隧穿结后,电池的效率将会进一步提高。

§10.9 结论

本章首先对微晶硅太阳电池的电学特性和其结构特性的关系进行了初步的研究,同时也针对微晶硅太阳电池中存在的非晶孵化层提出了解决的办法。通过沉积参数的综合优化以及前电极和背反射电极的综合研究,最后制备出了效率达 9.2% 的单结微晶硅太阳电池,应用到叠层电池中也初步获得了 10.3% 的光电转换效率。具体可得出如下的结论:

- 1、电池的开路电压随晶化率的提高而逐渐减小。我们提出一种微晶硅表观带隙的概念,可以粗略的用晶体和非晶各占的比例来计算微晶硅材料的表观带隙。由试验研究结果表明: 微晶硅太阳电池的表观带隙和开路电压呈线性关系。
- 2、通过从电池正、反面拉曼光谱的测试以及分析其晶化率的不同,监测到一定的沉积条件制备的微晶硅太阳电池,在 p/i 界面存在着非晶孵化层。研究结果指出: 要想降低 p-i-n 电池中非晶孵化层,降低硅烷浓度和提高辉光功率以及它们条件之间的适当协调,是一个行之有效的办法。
- 3、在提高反应气体流量时,制备电池的填充因子得到了提高,因而电池的效率也得到了很大程度的提高;在其它条件不变的情况下,增加气体流量时,高效率的电池将移到低硅烷浓度点。这主要是短路电流的需要。
- 4、电池的性能受前电极的影响也比较大,同 SnO_2/ZnO 复合膜相比,溅射腐蚀的 ZnO 前电极能够明显地能提高电池的填充因子和短路电流密度。而相同的晶化率条件下, ZnO 衬底上制备电池的开路电压稍大。另外,背反射电极也对电池的性能有一定的影响,采用 ZnO/Al 背电极制备电池的短路电流密度明显增加。而 $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Al}$ 背反射电极的使用,明显提高了电池的短路电流密度和开路电压。
- 5、通过沉积条件的初步综合优化,制备出了效率达 9.2% 的单结微晶硅太阳电池;初步应用到叠层电池中,非晶硅/微晶硅叠层电池的光电转换效率达到了 10.3%。

参考文献:

- [1] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. bailat, L. Feitknecht, J. Meier, A. Shah, "Relationship

- between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81**, 61-71(2004)
- [2] H. Kiess, W. Rehwald, "On the ultimate efficiency of solar cells", *Solar Energy Materials & Solar cells*, **38**, 45-55(1995)
- [3] A. K. Ghosh, C. Fishman, T. Feng, "Theory of the electrical and photovoltaic properties of polycrystalline silicon", *J. Appl. Phys.* **51**, 446-465(1980)
- [4] 朱锋, 赵颖, 张晓丹, 魏长春, 孙建, 任慧智, 熊绍珍, 耿新华, "P-n-c-Si 薄膜材料及其在微晶硅薄膜太阳能电池上的应用", 《光电子激光》**15**(4), 381-384(2004)
- [5] 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* June 2004, Paris 3CO.7.1
- [6] H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, A. Shah, "Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells", *Appl. Phys. A* **69**, 169-177(1999)
- [7] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner, "Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics", *Solar Energy Materials & Solar cells*, **62**, 97-108(2000)
- [8] 张晓丹, 赵颖, 等 "VHF-PECVD制备微晶硅材料及电池" 《半导体学报》, **26**(5), (2005)
- [9] 张晓丹, 赵颖, 等 "VHF-PECVD制备微晶硅电池的研究", 《物理学报》, **54**(4), 1895-1899(2005)
- [10] Y. Mai, S. Klein, X. Geng, F. Finger, "Structure adjustment during high-deposition-rate growth of microcrystalline silicon solar cells" *Appl. Phys. Lett.* **85**(14): 2839-2841(2004)
- [11] T. Roschek, B. Rech, J. Muller, R. Schmitz, H. Wagner, "Influence of the total gas flow on the deposition of microcrystalline silicon solar cells" *Thin Solid Films*, **451-452**, 466-469(2004)
- [12] J. Muller, O. Kluth, S. Wieder, H. Siekmann, G. Schöpe, W. Reetz, O. Vetterl, D. Lundszen, A. Lambertz, F. Finger, B. Rech, H. Wagner, "Development of highly efficient thin film silicon solar cells on texture-etched zinc oxide-coated glass substrates", *Solar Energy Materials & Solar cells* **66**, 275-281(2001)
- [13] B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Springer, J. Muller, F. Finger, H. Stiebig, H. Wagner, "New materials and deposition techniques for highly efficient silicon thin film solar cells" *Solar Energy Materials & Solar cells* **78**, 469-491,

(2003)

- [14] A. V. Shah, J. Meier, L. Feitknecht, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, U. Graf, S. Dubail and C. Droz, "Micromorph (Microcrystalline/ Amorphous Silicon) Tandem Solar Cells: Status Report and Future Perspectives" 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 22-26 October, 2001:2823-2829
- [15] 朱锋, 周祯华, 熊绍珍, 等, "复合绒面透明导电薄膜研究", 《太阳能学报》, 24 (3), 344-347 (2003)

第十一章 主要结论及有待进一步开展的工作

一、 本论文工作的主要结论:

(一) 采用VHF-PECVD围绕着制备器件质量级微晶硅材料,详细研究了不同硅烷浓度、反应气压、辉光功率和衬底温度对制备微晶硅薄膜材料的沉积速率、结构特性和光电特性的影响。

1、硅烷浓度的影响:

- (1) 随硅烷浓度的增加,薄膜的沉积速率是逐渐增大的,当硅烷浓度增加到一定程度,反应前驱物的聚合占据主要优势时薄膜的沉积速率将达到饱和甚至有可能下降。
- (2) 在实验研究的范围内,总的趋势是材料的光电导、暗电导随硅烷浓度的增加而逐渐减小。激活能则在不同的沉积条件下,给出了不同的规律,即一定的沉积条件对应材料的激活能随硅烷浓度的增加而增大,而改变其它条件,激活能则可能先减小然后增加。
- (3) 上面材料的电学测试结果和制备材料的结构是相联系的,样品的SEM和AFM测试的结果表明:微晶硅薄膜的表面形貌与非晶硅薄膜的表面形貌是截然不同的。微晶硅样品的表面是一些“菜花”状的晶粒团簇,而非晶硅样品的表面则是一些“圆”形的颗粒。
- (4) 材料的拉曼测试结果表明:材料的晶化程度随硅烷浓度的增加而逐渐的减小,而XRD的测试结果则显示出:微晶硅材料的结晶取向随硅烷浓度的增加而发生了变化,由(111)晶向最强,逐渐让位于(220)晶向,而当硅烷浓度进一步增加,对应所有衍射峰的强度都减弱。

2、反应气压的影响:

- (1) 在3%-6%硅烷浓度范围内,随气压从40Pa增加到180Pa,薄膜的沉积速率先逐渐的增加,但气压达到一定数值后,沉积速率略微下降。这是由于反应气压的加大,意味着反应室中可分解的气体增多,这样随气压的增大,分解出的反应前驱物增多,薄膜的沉积速率因而跟着增大。但当气压再进一步增大时,空间可供分解的气体过多,而一定的功率和频率等其它沉积条件固定的情况下,对反应气体的分解能力是有限的,因此当气压继续增大,以至于分解出的反应前驱物和硅烷发生一连串的聚合反应,这样不但不会提高薄膜的沉积速率,反而降低速率。当沉积速率出现下降时,制备薄膜的质量将会很差,因为聚合反应生成的一些高硅烷物质将会恶化材料的质量。因此,在其它条件固定的情况下,

需要一定的沉积气压来获得速率高、质量好的微晶硅薄膜。

- (2) 3%-4%的硅烷浓度范围内, 随气压从40Pa增加到150Pa, 材料的暗电导和光敏性基本上在 10^{-8} - 10^{-6} S/cm和50-2000的范围。在上面的材料研究中, 没有出现完全非晶的区域, 这是由于在上面的研究范围内气压变化的范围比较窄。材料的结构测试结果也给出了相同的变化规律。
- (3) 当提高衬底温度时, 薄膜的电学特性和结构特性的结果都表明: 低气压下, 制备的薄膜是非晶, 高压下制备的薄膜也是非晶。在其它条件确定的情况下, 高压条件下, 制备材料是非晶的原因是: 气压增加, 类似于硅烷浓度加大, 制备的材料是非晶硅。而低气压下, 制备的材料是非晶, 这可能是由于在气压比较低时, 在其它条件固定的情况下, 对应等离子体中电子温度比较高, 导致离子的动能比较大, 这些高能离子对薄膜表面的轰击增强, 结果导致薄膜中空洞增多, 薄膜的结构特性和电学测试都表现为其为非晶。因此, 这一结果表明: 一定的沉积条件下, 为制备一定质量的微晶硅薄膜, 沉积气压也不能选择的太低。
- (4) 结合OES的测试和相应制备薄膜沉积速率的结果可知: 在其它沉积条件确定的情况下, 通过 SiH^* 的强度变化可用来确定制备薄膜应该选择的气压范围。选择的原则是在 SiH^* 强度最高点及其左右两侧。

3、辉光功率的影响:

- (1) 总的趋势是材料的沉积速率随辉光功率的增加先逐渐增大, 然后趋于饱和。这是由于当功率增加到一定程度后, 硅烷的分解处于耗尽状态, 进一步增大, 只会增加反应前驱物中氢原子的含量, 而薄膜的沉积速率达到饱和甚至下降, 相应薄膜的晶化率则随功率的增大而增大。同时结果也再一次的表明: 相同的辉光功率, 硅烷浓度大, 材料的沉积速率也大, 但对应的晶化率则相对降低。
- (2) 材料的暗电导和光敏性(光电导/暗电导)都随功率的增加而分别增大和减小。这样的电学测试结果和材料的结构特征是联系在一起的, 暗电导的增加和光敏性的降低, 意味着材料的结构由非晶向微晶转变, 不同硅烷浓度所对应的转变点不一样, 高的硅烷浓度需要高功率才能获得微晶硅材料。
- (3) 材料的拉曼测试结果给出: 在研究的实验范围内, 材料的晶化率随功率的增加而逐渐的增大, 非晶/微晶过渡区的范围, 随着硅烷浓度的增加, 可调控功率范围也加大。
- (4) 材料的 PDS 测试结果再一次表明: 功率是使硅基薄膜结构由非晶过渡到微晶的重要调控因素, 它对晶化率的调制能力起着较大的促进作用, 因此, 常常会在某种条件下, 改变甚至抵消 SC 使晶化结构转变的效应。如, 5%硅烷浓度给出的结果是: 随功率从 10W 增加到 30W, 对应材料在低能端的吸收系数逐渐增大, 而大于 30W 后, 吸收系数则稍微下降。6%硅烷浓度制备材料的结果则表明: 在

实验的功率范围内,随功率的增加而一直在增大,但所有材料低能端的吸收系数都小于 4.4cm^{-1} ,这一结果表明材料中的缺陷态密度不是很大,制备的材料能够满足电池对材料质量的要求。

- (5) OES 对制备薄膜过程中的监测结果表明:随功率的增加,所对应的 SiH^* 、 H_β^* 、 H^* 、 H_α (H_2^*) 发光基团的强度都在增加,但趋势各有不同,其中 H_α (H_2^*) 发光峰对应的强度增加的比较快,结果使得 $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ 的比值在实验的功率范围内一直增加,这与材料晶化率变化的趋势是一致的。

4、衬底温度的影响:

- (1) 在3%-6%的硅烷浓度范围内,薄膜的沉积速率基本上随衬底温度的升高而降低,这是由于衬底温度的升高,反应前驱物在衬底表面的迁移能力增强,这样它们在薄膜生长表面有足够的驰豫时间,最终找到比较稳定的位置吸附在薄膜的表面,同低衬底温度相比,没有成键的反应前驱物会物理解吸,键合比较弱的反应前驱物也会跟薄膜表面附近的氢发生成键反应而解吸,结果使得薄膜的沉积速率随衬底温度的升高而减小。
- (2) 材料的暗电导和光敏性基本上随衬底温度的升高而分别变大和减小,这样的电学测试 results 和材料的结构特性,与晶化率的关联性特别对应。衬底温度的升高对应着材料的晶化率逐渐增大。相同的衬底温度条件下,硅烷浓度大,对应薄膜的晶化率低。温度对晶化率的促进作用比起功率来,显得较为微弱。在170-220℃的范围内,5%硅烷浓度制备薄膜的激活能基本上在0.5eV以上,显示出了费米能级可能在带隙的中央。
- (3) 材料的XRD 测试结果表明:随衬底温度的升高,材料的结构发生着变化,对应着(220)晶向的强度越来越强。(220) 方向计算材料的晶粒尺寸在18-26nm之间。材料光热偏转谱的测试结果表明:在研究的衬底温度范围内,制备薄膜对应低能端的吸收系数都小于 8cm^{-1} ,这说明材料中的缺陷态密度不高,所制备材料是可应用到器件中的。
- (4) FTIR的测试结果表明:材料中的氢含量随衬底温度的升高是逐渐减小的。同时 2000cm^{-1} 处的Si-H伸展模随衬底温度的升高而逐渐向长波数端频移,这也表明材料结构的变化。另外,FTIR也揭示出:低的衬底温度条件下,制备薄膜中的氧含量要小于较高的衬底温度条件下制备薄膜中的氧含量。

(二) 采用拉曼散射光谱研究了微晶硅材料的纵向结构特性,首次在国际上针对电池所用衬底和Corning7059玻璃衬底分别制备薄膜的结构特性进行比较。结果表明:

- 1、微晶硅薄膜存在着纵向结构的不均匀性,即一开始存在着非晶孵化层,然后才逐渐的晶化,但达到一定的晶化率后,薄膜的纵向结构几乎不再改变,这表现在晶化率趋于饱和。

- 2、微晶硅薄膜的结构也强烈的依赖于衬底，在实验选择的几种衬底上，发现腐蚀的7059玻璃上易于薄膜晶化，而在具有绒度为13%和8%的 SnO_2 衬底上制备薄膜的晶化率反而低。
- 3、另外，制备在p层基础上i材料的晶化率，要高于制备在7059玻璃衬底上薄膜的晶化率，这说明：在p条件满足高电导和宽带隙的前提条件下，尽可能的提高其晶化率，可以降低p/i界面孵化层的厚度。
- 4、不同衬底的表面形貌测试结果表明：在 SnO_2 衬底上制备薄膜的表面团簇明显的大于在7059玻璃衬底上获得薄膜的团簇。但在7059玻璃衬底上制备薄膜的晶化率却高。另外，薄膜的SEM剖面测试结果表明：微晶硅的纵向结构是柱状的。

（三）研究了气体纯化器的使用与否，对材料的电学特性和结构特性进行了详细的比较分析研究。采用 SIMS 详细研究了不同沉积参数制备薄膜中的氧含量情况。同时也初步研究了微晶硅材料的稳定性问题。具体可得到如下的结论：

- 1、通过对有、无气体纯化器制备材料拉曼光谱的分析以及光发射谱在线监测，结果都表明：无气体纯化器制备材料的晶化程度要高。说明：沉积过程中进入薄膜内的氧（或参与反应的氧）有促进晶化的作用，它对材料这种非控制性促进晶化的效应，对沉积薄膜工艺的重复性造成不利影响。正因为这种附加的晶化效应，使无气体纯化器制备材料的暗电导要高于有气体纯化器制备的材料，并损害其光敏性；同时，由激活能的测试结果显示：无气体纯化器制备材料的激活能偏低，这也正是氧引入“附加”晶化效应的佐证。
- 2、通过 SIMS 对不同硅烷浓度、不同本底真空、不同辉光功率和不同衬底温度制备薄膜中氧含量的分析可得到如下结论：在其它条件确定的前提条件下，本底真空差，制备材料中氧含量要高。这表明：反应系统内本底存在的氧是薄膜中氧含量的重要来源。材料中的氧含量随硅烷浓度的增加而逐渐的减小；随辉光功率和衬底温度的升高而逐渐增大。总的趋势是：同样的系统条件，制备材料的晶化程度越高，制备材料中的氧含量越多。这一方面说明微晶硅易于受氧的影响，是由它柱状结构有损于结构的致密度而定。但另一方面，它又告知，想减少氧的无规作用，制备结构致密的微晶薄膜是关键。因此我们应该综合协调相关沉积条件，为提高致密微晶硅的结构而努力。
- 3、通过 FTIR 对材料稳定性跟踪测试的结果表明：有、无气体纯化器制备的材料在自然环境中放置，材料中的氧含量都有所增加；而 FTIR 所能揭示出的 SiH 键合模式则几乎不发生变化。在自然放置时，氧在室温、大气环境下更无力破坏 SiH 键，另一方面也说明，硅基薄膜内与 SiH 键相关的亚稳态，没有外力的作用，例如光照，它也是较为稳定的。同硅烷浓度制备材料稳定性实验的结果表明：在实验研究的范围内，同非晶硅材料相比，因其结构特征，微晶硅材料容易吸附氧，

形成后氧化效应。不同衬底温度制备薄膜的稳定性结果表明：低衬底温度制备的薄膜也容易吸附氧，同较高衬底温度相比，其材料稳定性较差。这是由于不论是非晶硅还是微晶硅在较低衬底温度条件下，材料中的氢含量多，这样材料的结构比较疏松，容易后氧化。

（四）本文首次在国内围绕着非晶/微晶过渡区范围，进行了不同沉积参数的材料和电池的对应研究。具体结论如下：

- 1、通过不同硅烷浓度制备微晶硅太阳电池的结果可得出：电池效率最高点处于非晶/微晶过渡区中偏微晶一侧，电池的开路电压和填充因子随硅烷浓度的增加而增大，短路电流密度则有最佳的硅烷浓度点，电池的效率 and 短路电流密度有一致的变化规律。
- 2、不同辉光功率和衬底温度制备电池的结果也都表明了相类似的规律。随电池晶化程度的提高，对应电池的开路电压和填充因子都逐渐减小，而短路电流密度则在一定的功率和衬底温度条件下最大。
- 3、通过材料和器件的一一对应关系的研究，首次提出高效太阳电池用器件质量级微晶硅材料完整的表征体系。

暗电导	10^{-8}s/cm 量级
光敏性	1000 - 2000
激活能	$\geq 0.54\text{eV}$
晶向	材料具有 (220) 的择优取向
晶化率	45% - 60%
材料的次带吸收系数: α (0.8eV)	$< 3\text{cm}^{-1}$
ESR 测试材料的缺陷态密度	$< 10^{16}\text{cm}^{-3}$
材料中的氧含量	$< 2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

- 4、通过论文第一部分各个沉积参数对材料的电学特性和结构特性影响的研究，以及第二部分材料和电池的一一对应研究，首次综合给出了沉积参数的变化与电池性能之间关系的趋势图，这为制备高效率微晶硅太阳电池以及缩短其研制时间有很大的作用。

（五）研究了微晶硅太阳电池的开路电压和其晶化率之间的关系，并且初步探讨了微晶硅电池所对应的微晶硅材料的表观带隙问题，并给予了一定的理论分析。研究了微晶硅太阳电池中的孵化层问题，并且也提出了降低孵化层厚度的方法。首次在国际上研究了溅射腐蚀的 ZnO 前电极和 SnO_2/ZnO 复合膜前电极对微晶硅太阳电池性能

影响的比较研究。通过沉积参数的综合优化分析和选择合适的衬底,在国内首次制备出了效率达到 9.2%的微晶硅太阳能电池,跨入国际先进行列。非晶/微晶叠层电池的效率也初步达到了 10.3%。

- 1、不同沉积条件制备的电池都给出了类似的规律: 电池的开路电压都随晶化率的提高而逐渐减小。
- 2、通过拉曼光谱对电池正、反面晶化率的测试分析可知: 一定的沉积条件制备的微晶硅太阳能电池在 p/i 界面存在着非晶孵化层, 随硅烷浓度的减小、功率的增加, 孵化层的厚度将得以减薄。结果指出: 要想降低 p-i-n 电池中非晶孵化层的厚度, 降低硅烷浓度和提高辉光功率是一个办法。
- 3、在提高反应气体流量时, 制备电池的填充因子得到了提高, 因而电池的效率也得到了很大程度的提高; 在其它条件不变的情况下, 增加气体流量时, 高效率的电池将移到低硅烷浓度点。
- 4、电池的性能受前电极的影响也比较大, 同 SnO_2/ZnO 复合膜相比, 溅射腐蚀的 ZnO 前电极能够明显的提高电池的填充因子和短路电流密度。而且, 在相同的晶化率条件下, 溅射腐蚀的 ZnO 衬底上制备电池的开路电压稍微大一点, 结果电池的效率会提高 1%-2%。另外, 背反射电极也对电池的性能有一定的影响, 采用 ZnO/Al 和 $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Al}$ 背电极制备电池的短路电流密度明显增加。
- 5、通过对电极、p 层、n 层和 i 层条件的优化, 制备出了效率达 9.2%的微晶硅太阳能电池, 非晶/微晶叠层电池效率也达到了 10.3%。

二、有待进一步开展的工作:

微晶硅电池是国际公认的硅薄膜电池的下一代技术。在该领域的研究方面日本、德国等给予了充分的关注。本论文在“973”项目的支持下, 开展了 VHF-PECVD 方法制备器件质量级微晶硅材料及其高效微晶硅太阳能电池研究工作, 电池效率已达国际先进水平。伴随着本论文研究的不断深入, 综观国际发展趋势, 体会到仍有一些问题需开展深入的研究, 以进一步提高电池效率、降低成本, 为其最终走向商品化奠定基础。

- 1、对微晶硅材料和电池稳定性的深入研究。这一方面可以进一步了解微晶硅薄膜形成的机理, 另一方面也为将来微晶硅太阳能电池的产业化提供基础。
- 2、高速、高效微晶硅电池的制备 (大于 $5\text{\AA}/\text{s}$)。太阳能电池光伏发电, 关键的因素是在保证高效率的基础上, 能够降低其成本, 高速率、高效率微晶硅太阳能电池的制备是将来产业化的一大发展前景。
- 3、通过微晶硅电池的模拟分析, 提出进一步提高效率的途径。
- 4、通过等离子体综合诊断技术, 采用二维自适应流体模型, 模拟微晶硅薄膜生长过程, 揭示低温高速沉积微晶硅薄膜生长机理。用模拟的结果对沉积薄膜的工艺参

数进行择优选择，缩短研制高速沉积微晶硅薄膜周期，推动微晶硅薄膜太阳能电池产业化进程，为太阳能电池技术的发展做出贡献。

攻读博士学位期间发表及即将发表的文章

第一作者:

- [1] **Zhang Xiao-Dan**, Zhao Ying, Zhu Feng, Sun Jian, Wei Changchun, Hou Guofu, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen "Fabrication of High Growth Rate Solar-Cell-Quality $\mu\text{c-Si:H}$ Thin Films by VHF-PECVD", **Chinese Physics**, 2004, 13 (8): 1370-1374 (SCI 收录)
- [2] **Xiao-dan Zhang**, Ying Zhao, Feng Zhu, Chang-chun Wei, Chun-ya Wu, Yan-tao Gao, Jian Sun, Guo-fu Hou, Xin-hua Geng and Shao-zhen Xiong, "A combinatorial analysis of deposition parameters and substrates on performance of $\mu\text{c-Si:H}$ thin films by VHF-PECVD" **Applied Surface Science**, 2005, 245(1-4):1-5 (SCI 收录)
- [3] **张晓丹**, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 吴春亚, 侯国付, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 低温制备微晶硅薄膜的喇曼散射光谱和光发射谱研究" 《物理学报》 2005, 54 (1): 445-449 (SCI+EI 收录)
- [4] **张晓丹**, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 王岩, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 制备微晶硅电池的研究" 《物理学报》 2005, 54 (4): 1899-1902 (SCI 收录)
- [5] **张晓丹**, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 麦耀华, 高艳涛, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "二次离子质谱深度剖面分析氢化微晶硅薄膜中的氧污染" 《物理学报》 2005, 54 (4): 1895-1898 (SCI 收录)
- [6] **张晓丹**, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 耿新华, 熊绍珍 "微晶硅薄膜的制备及其结构和稳定性研究" 《物理学报》 2005, 54 (8) (SCI 收录).
- [7] **张晓丹**, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "太阳电池用本征微晶硅材料的制备及其结构研究" 《物理学报》 2005, 54 (10) (SCI 收录)
- [8] **张晓丹**, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 制备不同衬底温度微晶硅薄膜结构研究" 《电子学报》 2005, 33 (5): 56-58 (SCI 收录)
- [9] **张晓丹**, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 高艳涛, 孙健, 侯国付, 薛俊明, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 制备微晶硅材料及电池" 《半导体学报》 2005, 26 (5): 52-57 (EI 收录)
- [10] **张晓丹**, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "微晶硅太阳电池的研究" 《半导体学报》 2005, (已接受发表) (EI 收录)
- [11] **张晓丹**, 朱锋, 赵颖, 薛俊明, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 制备微晶硅材料及电池的初步研究" 《太阳能学报》 2004, 25(6): 789-793 (EI 收录)
- [12] **张晓丹**, 赵颖, 朱锋, 高艳涛, 麦耀华, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD

- 方法制备高效微晶硅电池的研究” 《太阳能学报》2005, (已接受发表) (EI)
- [13] 张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, “高速微晶硅材料的制备及其特性分析” 《真空科学与技术学报》2005, (已接受发表) (EI)
- [14] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 侯国付, 魏长春, 孙建, 张德坤, 任慧志, 薛俊明, 耿新华, 熊绍珍 “气压对 VHF-PECVD 制备的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜特性影响的研究” 《人工晶体学报》2004, 33(3): 414-418 (EI)
- [15] **Zhang Xiao-Dan**, Zhao Ying, Zhu Feng, Wei Changchun, Sun Jian, Hou Guofu, Xue Junming, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen “Effects of discharge power on silicon-based films fabricated by VHF-PECVD” **Journal of Synthetic Crystals**, 2004, 33(4) : 662-666 (EI)
- [16] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 高艳涛, 孙建, 侯国付, 薛俊明, 张德坤, 任慧志, 耿新华, 熊绍珍 “纯化器对 VHF-PECVD 制备的不同结构硅薄膜特性的影响” 《人工晶体学报》2004, 33 (6) : 892-897 (EI 收录)
- [17] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 吴春亚, 高艳涛, 孙建, 侯国付, 耿新华, 熊绍珍 “微晶硅薄膜纵向不均匀性的 Raman 光谱和 AFM 研究” 《人工晶体学报》2004, 33 (6) : 960-964 (EI 收录)
- [18] 张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 “本征微晶硅薄膜和微晶硅电池的制备及其特性研究” 《人工晶体学报》2005, 34 (2) : 297-300 (EI)
- [19] 张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 侯国付, 薛俊明, 张德坤, 任慧志, 耿新华, 熊绍珍 “VHF-PECVD 制备不同氢稀释条件下硅薄膜特性分析” 《人工晶体学报》2005, 34 (1): 56-59 (EI 收录)
- [20] 张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 “VHF-PECVD 制备微晶硅薄膜及其微结构表征研究” 《人工晶体学报》2005, 34(3): (EI)
- [21] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 侯国付, 魏长春, 熊文娟, 孙建, 任慧志, 耿新华, 熊绍珍 “VHF-PECVD 低温高速生长的硅薄膜材料特性研究” 《光电子 激光》2004, 15(5): 507-511 (EI 收录)
- [22] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 麦耀华, 高艳涛, 孙建, 侯国付, 耿新华, 熊绍珍 “微晶硅薄膜的喇曼散射谱和光热偏转谱研究” 《光电子 激光》2005, 16(2) : 167-170 (EI)
- [23] **Zhang Xiao-Dan**, Zhu Feng, Zhao Ying, Sun Jian, Wei Changchun, Hou Guofu, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen “Microcrystalline Silicon materials and solar cells Prepared by VHF-PECVD” **Semiconductor Photonics and Technology**, 2004, 10(3): 662-666
- [24] 张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 “VHF-PECVD 制备微晶硅材料的均匀性及其结构特性的分析” 《液晶与显示》2005, 20(2) : 15-18

- [25] **X. D. Zhang**, F. Zhu, Y. Zhao, J. Sun, C. C. Wei, G. F. Hou, X. H. Geng and S. Z. Xiong, "Deposition parameters optimization of hydrogenated microcrystalline silicon for application to solar cells", **PVSEC-14**, Bangkok, Thailand, 2004, LP1-031, P385-386
- [26] **Xiaodan Zhang**, Ying Zhao, Feng Zhu, Changchun Wei, Chunya Wu, Yantao Gao, Jian Sun, Guofu Hou, Xinhua Geng, Shaozhen Xiong "Effect of the substrate and temperature on the structural properties of microcrystalline silicon film for solar cells" **19th EU PVSEC**, Paris, France, 2004
- [27] **Xiaodan Zhang**, Ying Zhao, Feng Zhu, Changchun Wei, Yantao Gao, Guofu Hou, Jian Sun, Xinhua Geng, Shaozhen Xiong "Deposition of Microcrystalline Silicon Thin Film for Solar Cells by VHF-PECVD" **5th Thin Film Physics and Applications**, Shanghai 2004 6
- [28] **Xiaodan Zhang**, Ying Zhao, Yantao Gao, Feng Zhu, Changchun Wei, Jian Sun, Xinhua Geng, Shaozhen Xiong, "Analysis of Structural Properties of Microcrystalline Silicon Thin Film for Solar Cells Using X-Ray Diffraction" **20th EU PVSEC**, Baelcelona, Spain, June, 2005
- [29] **X. D. Zhang**, F. Zhu, Y. Zhao, J. Sun, C. C. Wei, G. F. Hou, Y. X. Wang, X. H. Geng, S. Z. Xiong, "Structural, optical and electrical properties of silicon-based films with the variation of discharge power" 第十三届全国硅材料会议, 深圳, 2003
- [30] **张晓丹**, 朱锋, 侯国付, 熊文娟, 孙建, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 沉积微晶硅薄膜的电学特性和结构特性研究", 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10), 114-117
- [31] **张晓丹**, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 周子彬, 侯国付, 耿新华, 熊绍珍 "衬底温度对微晶硅薄膜结构的影响及其稳定性研究" 第八届全国光伏会议, 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11) P144-147
- [32] **张晓丹**, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 周子彬, 何青, 刘芳芳, 耿新华, 熊绍珍 "微晶硅薄膜的制备及其结构的 X-Ray 衍射分析" 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11) P750-753

非第一作者:

- [33] 朱锋, 赵颖, **张晓丹**, 孙建, 魏长春, 任慧智, 耿新华, "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 (EI 收录)
- [34] 朱锋, **张晓丹**, 赵颖, 魏长春, 孙建, 耿新华 "硅烷浓度对本征微晶硅材料的影响", 《半导体学报》, 2004, 25(12): 1700-1703 (EI 收录)
- [35] 朱锋, 赵颖, **张晓丹**, 魏长春, 孙建, 任慧志, 熊绍珍, 耿新华 "P-nc-Si 薄膜材料及其在微晶硅薄膜太阳能电池上的应用", 《光电子激光》, Vol. 15, No. 4, (2004)

P381-384 (EI 收录)

- [36] Hou Guofu, Mai Yaohua, Xue Junming, Zhao Ying, **Zhang Xiaodan**, Ren Huizhi, Zhang Dekun, Sun Jian, Geng Xinhua "A combinatorial analysis of deposition parameters on deposition process and performance of silicon thin films by VHF-PECVD" *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, v 199, n 2, September, 2003, p 238-242 (SCI 收录)
- [37] Hou Guofu, Geng Xinhua, **Zhang Xiaodan**, Zhao Ying, Xue Junming, Ren Huizhi, Sun Jian, Zhang Dekun, Xu Yueqin, "High Rate Deposition of Stable Hydrogenated Amorphous Silicon in Transition from Amorphous to Microcrystalline Silicon" *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, v 762, 2003, p 613-618 (EI 收录)
- [38] Geng Xinhua, Mai Yaohua, Hou Guofu, Zhao Ying, Xue Junming, **Zhang Xiaodan**, Ren Huizhi, Sun Jian, Zhang Dekun "Modulation effect of plasma power on crystalline volume fraction of silicon films in the phase transition from a-Si:H to μ c-Si:H" *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, v B, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, p 1722-1724 (EI 收录)
- [39] Yang Huidong, Wu Chunya, Mai Yaohua, **Zhang Xiaodan**, Hou Guofu, Xue Junming, Zhao Ying, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen, "Investigation on the role of oxygen in μ c-Si:H thin film deposited with VHF-PECVD" *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, v B, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, p 1647-1650 (EI 收录)
- [40] Yang Huidong, Wu Chunya, Huang Junkai, Mai Yaohua, **Zhang Xiaodan**, Xue Junming, Ren Huizhi, Zhao Ying, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen, "High growth-rate deposition of hydrogenated microcrystalline silicon thin film with VHF-PECVD" 《太阳能学报》2004, 25 (2): 127-132 (EI 收录)
- [41] 杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 麦耀华, **张晓丹**, 薛俊明, 任慧志, 耿新华, 熊绍珍 "氢化微晶硅薄膜制备过程中的氧污染问题" 《太阳能学报》2003 年增刊 5-8 (EI 收录)
- [42] 杨恢东, 吴春亚, 朱锋, 麦耀华, **张晓丹**, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍 "射频辉光放电硅烷等离子体的光发射谱研究" 《光电子·激光》2003, 14 (4): 375-379 (EI 收录)
- [43] 张丽珠, **张晓丹**, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 高艳涛, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 制备硅薄膜的光发射谱在线监测研究" 《光电子技术》2004, 24 (4): 230-233
- [44] 高艳涛, **张晓丹**, 朱锋, 魏长春, 孙键, 赵颖, "VHF-PECVD 制备不同硅烷浓度微晶硅太阳电池的研究" 《材料研究学报》, 2005, (已接受发表)
- [45] 高艳涛, **张晓丹**, 赵颖, "高速沉积本征微晶硅及其在太阳电池中的应用进展" 《人

工晶体学报》，2005，（已接受发表）

- [46] Zhu Feng, Ying Zhao, Changchun Wei, Xiaodan Zhang, Yantao Gao, Xinhua Geng, "The effect of P layer's crystallization on microcrystalline silicon solar cell" **20th EU PVSEC**, Baelona, Spain, June, 2005
- [47] Zhu feng, Zhang Xiaodan, Wei changcun, Gao yantao, Sun jian, Zhao ying, Geng xinhua, "A wide band gap Boron-doped microcrystalline silicon film obtained with VHF glow discharge method" 2005, MRS, Spring.
- [48] J. Xue, D. Zhang, Y. Wang, X. Zhang, Z. Guan, J. Sun, Y. Zhao, And X Geng "Study of B(CH₃)₃ doped a-SiC and p/I interface of a-Si:H solar cells", **PVSEC-14**, Bangkok, Thailand, 2004, P-93, P345-346
- [49] Feng Zhu, Xiaodan Zhang, Ying Zhao , ChangChun Wei, Jian Sun, Huizhi Ren, Yan Wang, Hong Song, Xinhua Geng , "The Study of P-nc-Si:H Thin Film Material by VHF-PECVD", **19th EU PVSEC**, France, June, 2004
- [50] Xinhua.Geng, Feng Zhu, Guofu Hou, Xiaodan Zhang, Yan Wang, Hong Song and Ying Zhao, "The Effect of doped Layers on The Characteristics of μ c-Si Solar Cells" **19th EU PVSEC**, France, June, 2004
- [51] Juan Li, Xiaodan Zhang, Chunya Wu, Zhiguo Meng, Shaozhen Xiong "Research on the fabrication of μ c-Si and the incubation layer" **5th Thin Film Physics and Applications**, Shanghai 2004 6
- [52] 侯国付, 张晓丹, 朱锋, 任慧智, 赵颖, 耿新华, "氢稀释对硅基薄膜光电性能及微结构的影响", 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) 118-121
- [53] 朱锋, 张晓丹, 赵颖, 任慧志, 孙建, 张德昆, 熊绍珍, 耿新华, "p-nc-Si:H 薄膜材料研究及其在微晶硅薄膜太阳能电池上的应用" 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) P128-131
- [54] 熊文娟, 李娟, 张晓丹, 吴春亚, 熊绍珍 "微晶硅 (μ c-Si:H) 电池光收集效率的模拟和优化" 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) 125-127
- [55] 杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 麦耀华, 张晓丹, 薛俊明, 任慧志, 耿新华, 熊绍珍 "VHF-PECVD 法高速率沉积氢化微晶硅薄膜" 中国第七届光伏会议, 2002, 广州, 137-140
- [56] 杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 麦耀华, 张晓丹, 薛俊明, 任慧志, 耿新华, 熊绍珍 "氢化微晶硅薄膜制备过程中氧污染问题的初步研究" 中国第七届光伏会议, 2002, 广州, 137-140
- [57] 朱锋, 魏长春, 张晓丹, 孙建, 高艳涛, 赵颖, 耿新华 "高电导率 P 型微晶硅薄膜材料" 第八届全国光伏会议, 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11)

P754-757

- [58] Hou Guofu, Qunchao Guo, Yan Wang, Dekun Zhang, Huizhi Ren, Junming Xue, Xiaodan Zhang, Ying Zhao and Xinhua Geng, "High-quality intrinsic microcrystalline silicon prepared by RF glow discharge with high pressure", 第八届全国光伏会议, 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11) P742-745

注:

1、张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 周子彬, 侯国付, 耿新华, 熊绍珍 "衬底温度对微晶硅薄膜结构的影响及其稳定性研究" 荣获第八届全国光伏会议鼓励奖, 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, 2004, 11 月

2、图中的 A/s 实际上是 Å/s.

致 谢

首先向我的导师熊绍珍老师表示深深的感谢！熊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。熊老师对学生的关怀和照顾给我留下了深刻的印象。她将是我终生学习的榜样！

感谢赵颖老师对我论文的悉心指导和大力帮助！赵颖老师在实验设备方面的渊博知识以及对工作的孜孜不倦精神给我留下了深刻的印象。我能够进入微晶硅薄膜材料和电池的 VHF-PECVD 技术沉积这一研究领域并取得一点成绩，离不开赵老师的指点！

感谢耿新华老师对我论文工作和生活上的巨大帮助！耿老师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、朱锋博士、高艳涛硕士、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，和他们在一起工作，让我的生活充满了阳光！

感谢孙建老师对本论文工作的帮助！也感谢孙老师对本人生活上的关怀！

感谢德国 Jülich 光伏研究所的 Finger 博士对本论文给予的帮助！感谢 Klomfass 和 Zastrow 对本论文实验给予的测试方面的帮助以及 Carius 对一些概念的有益讨论！

感谢麦耀华博士对本论文工作给予的帮助！

感谢吴春亚老师、薛俊明老师对本论文的帮助！感谢任慧志老师、张德坤老师、张建军老师对本人实验的帮助！

感谢王庆章书记、赵庚申老师对本人工作和生活上的巨大关心！感谢黄旭东老师、胡景康老师、张素玲老师、王宗畔老师、周楨华老师对本人的帮助！

感谢何青老师、刘芳芳老师、李德林老师对本论文测试方面的帮助！

感谢侯国付博士、李娟博士，和他们一起学习和工作的日子是我这一生都难忘的！

感谢王岩博士、宋红博士、陈新亮博士、李伟博士、郭群超博士、徐步衡硕士、刘金彪硕士、韩晓燕硕士对本论文的帮助！

最后，我要把本论文献给我的丈夫孟令昌和我的儿子。三年来，他在生活、学习与工作中承受了巨大的压力，他给我的巨大支持是我完成三年的博士学习阶段并取得一定成绩的动力。同时，我要把我的论文献给我的父母。