

南开大学学位论文版权使用授权书

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

学位论文作者签名：袁耀华

2006年 5 月 15日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：	年 月 日		

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部★5年（最长5年，可少于5年）
秘密★10年（最长10年，可少于10年）
机密★20年（最长20年，可少于20年）

南开大学学位论文原创性声明

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

学位论文作者签名： 麦耀华

2006 年 5 月 15 日

摘要

为了降低微晶硅薄膜太阳电池的发电成本, 进一步提高电池的沉积速率与转换效率至关重要, 为了达到这个目的, 本论文主要进行了以下两个方面的研究。

首先, 我们在 PECVD 中结合 VHF 与高压高功率 (hphP) 来实现微晶硅薄膜材料与电池的高速生长。与传统的低压低功率 (lpLP) 下沉积的薄膜材料相比, hphP 下沉积的薄膜显示了良好的光电性能, 表明了它们作为硅基薄膜太阳能电池光吸收层的适用性。此外, 本文系统地研究了辉光功率、气体压力、总气体流量、硅烷浓度 (SC) 与电极距离等沉积参数对太阳能电池的沉积速率 (R_D) 与性能的影响, 在优化的沉积条件下, 本文在超过 $10\text{\AA}/\text{s}$ 的沉积速率下获得了具有当时世界纪录效率 (9.8%) 的微晶硅单结 $p-i-n$ 电池。基于上述的研究结果, 我们提出, 等离子体中存在适当比例的原子 H 与硅烷基团 [$\text{SiH}_x(x=0, 1, 2, \text{ or } 3)$] 对最优电池材料的生长非常重要, 当改变沉积条件时, H/SiH_x 的比例也发生改变, 我们必须改变其他沉积条件来保持适当的 H/SiH_x 比例以达到维持最优电池材料生长的目的, 而其中改变 SC 是最简单与最直接的方法。本文也着重研究了 i 层材料与太阳电池性能的关系, 我们在国际上率先使用拉曼结构深度探测法对微晶硅电池在生长方向上的结构均匀性进行研究, 并证实在高速生长的微晶硅电池中存在着结构演变, 而结构演变损害了电池的短波响应。

其次, 我们比较了由 PECVD 与 HWCVD 沉积的微晶硅薄膜材料与电池。我们发现在很大的晶化率范围内, HWCVD 电池比 PECVD 电池具有更高的 V_{oc} 与 FF, 而且 HWCVD 电池能在更高的 V_{oc} ($\sim 600\text{mV}$) 下保持良好的性能。通过对电池的光谱响应与暗态特性的比较, 本文发现导致上述两种电池差异的原因是 HWCVD 电池具有更好的 p/i 界面特性。在 PECVD 电池中引入由 HWCVD 沉积的本征微晶硅 p/i buffer 层改善了 PECVD 电池的 p/i 界面特性, 并且几乎完全消除了两种电池之间的差异, 这反过来证明 p/i 界面的差异是导致电池性能差异的主要原因。我们使用了拉曼深度探测法、TEM 与局部电子衍射法等方法研究电池的结构特征, 发现这两种电池在生长方向的结构已经非常均匀, 因此, 我们没有观察到 HW-buffer 层具有抑制孵化层与结构演变的功能, 另外, 在 PECVD 电

池使用非晶 HW-buffer 层在 i 层中引入了结构演变,但是它仍然提高了电池的 V_{oc} 与 FF, 因此我们可以断定在生长方向上的均匀性不是导致 PECVD 与 HWCVD 电池之间的差异的原因。将 HW-buffer 应用到 PECVD hphP 电池中,我们在 $11\text{\AA}/\text{s}$ 的 R_D 下获得了 10.3% 的转换效率,据我们所知,这是迄今为止报道过的单结微晶硅 $p-i-n$ 结构电池的最高效率,而且我们也获得了具有世界纪录效率 (8.9%) 的单结微晶硅电池组件。

论文作者在完成博士论文工作期间发表了 5 篇 SCI 索引文章(其中两篇影响因子为 4.308), 并且得到他人的多次引用。

Abstract

This PhD thesis consists of two major parts, which focus on two topics of microcrystalline silicon material and solar cells.

In the first part, we achieved high rate deposition of microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$) thin films and solar cells by VHF-PECVD working at high pressure, high power (hphP). Compared to the $\mu\text{-Si:H}$ material deposited with conventional low pressure, low power (lplP), the hphP films showed outstanding optical and electrical properties, indicating their abilities as absorbers in thin film silicon solar cells. The influences of the deposition parameters on the solar cell deposition rate (R_D) and performance were systematically investigated in this thesis. Under optimized conditions, we obtained the once record efficiency of 9.8% at a high R_D over $10\text{\AA/s}$ for a single junction $p\text{-}i\text{-}n$ solar cell. Based on the above observations, we proposed that the ratio of H radicals in the plasma over SiH_x ($x=0, 1, 2$, or 3) changes while varying the deposition parameters. To maintain the deposition condition for the optimum material growth, one should vary other parameters to recover the suitable H/SiH_x ratio. Among them, varying SC is the most easy and straightforward way. We also tried to find out the correlation between the material properties and solar cell performance. The Raman structure depth profile method revealed that hphP solar cells consisted of a more amorphous incubation layer at the p/i interface, which was found to reduce the short wavelength light response of the solar cells.

In the second part of the thesis, we compared the $\mu\text{-Si:H}$ films and solar cells deposited by PECVD and HWCVD. It was found that HWCVD cells showed higher V_{OC} and FF than the PECVD cells in a wide range of i -layer crystallinity, which was attributed to the better p/i interface quality in the HWCVD cells. Inserting an intrinsic microcrystalline p/i buffer deposited by HWCVD into PECVD cells nearly eliminated the above differences. Raman structure depth profile, TEM and selective area electron diffraction were applied to investigate the structure properties of the solar cells. It was

found that PECVD and HWCVD cells were already very homogeneous in the *i*-layers, thus the positive effect of the HW-buffer for facilitating nucleation was not observed. An amorphous HW-buffer layer in PECVD cells introduced a structure development along the growth axis but it still enhanced the V_{OC} and FF of the resulting cells. Therefore, we can conclude that structure homogeneity was not the main reason for the better performance of the HWCVD cells. Applying the HW-buffer concept to the PECVD hphP cells, we obtained a high efficiency of 10.3% at a high R_D of 11 Å/s. To our knowledge, this is the highest efficiency reported so far for the single junction μ c-Si:H solar cells in *p-i-n* configuration. Furthermore, we obtained a single junction module with record efficiency of 8.9%.

The author has published 5 SCI-indexed journal papers. Two of them were published in Applied Physics Letters with impact factor of 4.308. These papers have been cited for several times.

第一章、引言

§1.1 太阳能与太阳能电池

在当前人们日常生活和生产中,有超过 85%的能源是通过燃烧煤、石油与天然气等化石燃料来获得的 [Goetzberger 2003]。随着经济的发展,人们对化石能源的消耗与需求日益增加,这种情形导致了严重的经济与环境问题。在这种情况下,太阳电池,一种能直接将太阳光直接转化成电能的器件,由于其几乎取之不尽的能量来源以及对环境友好的特性,被认为是解决未来能源问题的一种重要技术。

太阳电池的工作基础是光生伏特效应,它在 1839 年由 E. Becquerel 首先发现 [Becquerel 1839]。但是在紧接着的 100 多年中,这个领域一直没有取得重大的进展,直到 1954 年 Chapin 等人发明了第一个单晶硅(c-Si)太阳电池 [Chapin 1954]。自那以后,人们发展了多种太阳电池。其中,传统的基于单晶硅或者多晶硅(multi-Si)硅片的太阳电池被归类为第一代太阳电池 [Green 2002]。自从第一个转换效率 6%的电池诞生以来,单晶硅太阳电池已经取得了长足的进步,单晶硅太阳电池的效率已经超过了 24% [Zhao 1998],并已实现大规模产业化。目前,世界光伏市场大约 90%的出货率来自第一代太阳电池 [Goetzberger 2003]。但是由于这些太阳电池的生产成本主要来自材料的损耗,例如单晶硅、多晶硅硅片以及封装材料等等,大幅度降低生产成本变得相当不容易,这很有可能会限制这种太阳电池的大规模使用。薄膜太阳电池,像薄膜非晶硅、微晶硅、碲化镉 (CdTe) 以及铜铟镓硒 (CIGS)太阳电池等被归类为第二代太阳电池,薄膜太阳电池不需要昂贵的半导体材料,并且可以大面积地沉积在廉价的玻璃、不锈钢,甚至塑料衬底上,所以它们被认为是一种非常有前途的产品。薄膜硅太阳电池是薄膜太阳电池中最早被商业化生产的品种,它们由地球上储备含量丰富、无毒无污染的材料制造,而且可以在相当低的衬底温度下沉积,大大节省了生产过程中的能源消耗,所以被认为是一种有着良好发展前景的太阳电池。在非晶硅太阳电池基础上发展起来的微晶硅电池及其材料是这篇博士论文的主要研究对象。

§1.2 非晶硅、微晶硅薄膜材料与电池

这一节将主要介绍非晶硅、微晶硅材料与太阳能电池研究的历史与现状,以及本论文的研究背景,关于这些材料与器件的基础知识将在第二章详细介绍。在这篇论文里提及的非晶硅、微晶硅材料都是指氢化非晶硅(a-Si:H)或者氢化微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)材料,这些材料包含着大量的氢原子,因而可以看作硅与氢的合金,为了简单起见,这些材料在本论文中一律简称为非晶硅或者微晶硅。

§1.2.1 非晶硅薄膜材料与电池

单晶硅材料具有严格的正四面体晶格结构,与之相比,非晶硅中硅原子与周边原子的键合是相当相似的,但是在键角与键长上有着微小的差异(对于高质量的非晶硅材料,这个差异大致是 10% 和 2%),这使非晶硅材料在保持短程有序的情况下,丧失了单晶硅材料的长程有序性,产生了大量与单晶硅材料不同的物理特性,例如直接光学带隙、带尾态等等。在非晶硅中还存在着大量的没有饱和的悬挂键,这些悬挂键在带隙的中央形成一个能带,起到复合中心的作用,所以如何减少这些悬挂键的数目对提高材料的性能非常重要。

非晶硅材料能够使用多种方法进行沉积,等离子体增强化学气相沉积法(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)是第一种沉积出高光敏性非晶硅材料的方法 [Chittick 1969],现在它已经成为薄膜硅材料最常用的沉积方法。1975 年, Spear 及其合作者发现,只要在反应气体中加入适量的磷烷或者硼烷,非晶硅可以实现 n 型或者 p 型掺杂 [Spear and LeComber 1975]。自那以后,关于这种材料物理、化学性质以及器件应用的研究得到了蓬勃的发展。翌年,第一个以非晶硅材料为光吸收层的薄膜太阳能电池诞生了,这个电池的效率是 2.4 % [Carlson and Wronski 1976]。其后,其他非晶硅基材料,例如非晶硅锗、非晶硅碳等也应用于太阳能电池中 [Hamakawa 2000 and references therein]。Yang 等人在一个非晶硅/非晶硅锗/非晶硅锗三结电池上实现了 14.6 % 的转换效率 [Yang 1997]。

对非晶硅太阳能电池的大规模应用有重大影响的是所谓的 Staebler-Wronski 效应(S-W 效应) [Staebler and Wronski 1977],在光照的情况下,非晶硅材料的缺陷

态密度增加,当这种材料用于太阳能电池中时,太阳能电池的性能也会发生衰退。这种衰退会在一段时间的光照后达到饱和,饱和所需要的时间以及最后的缺陷态密度取决于材料性能、光照强度与波长等条件。人们对这个现象的产生机制做了深刻的研究,也提出了很多模型,这些模型能够解释一些特定的实验现象,但是又都在一定程度上遇到困难,所以迄今为止,我们还没能够对 S-W 效应有一个详尽的和确切的了解。关于这个问题的一个最近的回顾,见文献 [Shimizu 2004]。

§1.2.2 微晶硅薄膜材料与电池

微晶硅材料是一种混合相材料,它包含着非晶组织、晶粒、晶界与空洞。在晶粒中,硅原子的键合结构与单晶硅相似,和晶粒相关的参数主要有晶粒尺寸、晶向与晶化率(晶粒与晶界占材料的体积比)等。

微晶硅材料的沉积首先由 Vepřek 和 Mareček 于 1968 年在 600°C 采用氢等离子体与化学转移法(chemical transport)实现 [Vepřek and Mareček 1968]。后来,人们发现使用 PECVD 法在高氢稀释的情况下也能沉积出微晶硅材料 [Usui and Kikuchi 1979]。Mastuda 发现通过改变反应气体的氢稀释度以及沉积温度等生长条件,材料的生长可以实现从非晶到微晶的转变 [Mastuda 1983]。

80 年代初期, Vepřek 及其同事发表了一系列经典的关于微晶硅材料研究的文章,里面详细阐述了采用化学转移法和 PECVD 法沉积的微晶硅材料的结构、光电特性、缺陷态与气体吸附的性质 [Vepřek 1981, Iqbal and Vepřek 1982, Iqbal 1983, Vepřek 1983]。但是由于当时的微晶硅材料质量不尽人意,而且采用 PECVD 法生长的速率太低(通常远低于 1Å/s),沉积足够厚的微晶硅光吸收层需要很长时间,所以对于本征微晶硅材料的研究并不广泛。另外,由于微晶硅材料的低吸收系数和高掺杂效率,使它非常适合用于薄膜硅太阳能电池的掺杂层,由于这个原因,掺杂微晶硅材料在上个世纪 80 年代与 90 年代初期成为人们对微晶硅研究的最主要对象。甚高频(VHF-) PECVD 技术的应用使高速生长本征微晶硅光吸收层成为可能 [Curtins 1987, Oda and Noda 1988, Prasad 1990, Howling 1992, Finger 1992, Finger 1994]。使用本征微晶硅材料作为吸收层的薄膜硅太阳能电池出现在 90 年代初期 [Wang and Lucovsky 1990, Flückiger 1992, Faraji 1992]。随后, Meier 等人发现这种微晶硅太阳能电池在长时间光照的情况下并没有发生像非

晶硅太阳能电池所具有的光致衰退现象 [Meier 1994], 而且它可以替代非晶硅锗电池与非晶硅电池一起组成 a-Si:H/ μ c-Si:H 双结电池, 第一个这样的双结电池具有 9.1% 的转换效率 [Meier 1994a]。这种新型硅基薄膜太阳能电池的成功大大促进了对这种材料的研究。

通常, 不掺杂的微晶硅材料是 n 型的 [Vepřek 1983], 其原因可能是氧污染或者高缺陷态密度 [Vepřek 1983, Wang and Lucovsky 1990, Meier 1994a], 通过微量硼补偿可以把费米能级拉回带隙中央, 这种方法可以提高太阳能电池的长波响应 [Meier 1994a], 在进气路中使用净化器可以减少反应气体中的氧气与水蒸气, 从而降低薄膜中的氧含量, 这同样可以达到提高材料的激活能和电池的长波响应的目的 [Torres 1996]。

对微晶硅材料结构的研究对理解微晶硅的传输机制非常关键, Luysberg 等人研究了不同等离子体激发频率下生长的微晶硅薄膜的结构特性, 观察到 μ c-Si:H 薄膜在生长方向的柱状结构 [Luysberg 1997]。Houben 与 Vallat-Sauvain 等人研究了不同硅烷浓度 (SC) 下沉积的微晶硅材料的微结构, 他们发现晶化率与晶粒尺寸随着 SC 的提高而下降 [Houben 1998, Vallat-Sauvain 2000]。在这里, 一个非常重要的发现是, 最优太阳能电池 (指效率最高) 往往不由具有最高晶化率与最大晶粒尺寸的材料构成, 而是来自有着中等晶化率与中等晶粒尺寸的、靠近微晶/非晶转变区的材料 [Vetterl 2000, Roschek 2002], 导致这个情形的主要原因是, 高晶化率的材料由于晶粒缺乏非晶组织的钝化而往往具有较高的缺陷态密度, 而且这些材料的致密性通常不好, 因而很容易受到空气内渗的影响 [Baia Neto 2000, Finger 2002, Finger 2003]。

人们对 μ c-Si:H 的生长机理做了深刻的研究, 目前比较流行的模型主要有三个, 一是所谓的局部化学平衡 (partial chemical equilibrium) 模型 [Vepřek 1990] 以及和它相关的选择性刻蚀 (selective etching) 模型 [Tsai 1989], 二是表面扩散 (surface diffusion) 模型 [Matsuda 1983], 三是化学退火 (chemical annealing) 模型 [Nakamura 1995, Shirai 1991]。这三种模型彼此相差很大, 但又能各自解释一定的实验现象。在这里我不准备评价这三种模型的正确性, 但是应该指出的是, 这三种模型都认为, 等离子体中大量的氢原子对微晶硅的形成至关重要。

到目前为止, PECVD 法是最常用的微晶硅薄膜的沉积方法, VHF 技术的使

用提高了微晶硅材料的质量与沉积速率, Kondo 等人使用传统的射频 (RF-) PECVD 在高压高功率 (hphP) 的情形下进一步提高了材料的沉积速率, 并且获得了高质量的材料与电池 [Guo 1998, Kondo 2000]。这两种技术, VHF 与 hphP, 的结合的研究工作已经开始 [Fukawa 2001, Lambertz 2001, Matsui 2002, Graf 2003], 但是仍然有很多问题需要继续研究, 例如, 什么生长条件决定了材料的质量? 人们普遍发现随着沉积速率的提高, 材料质量与电池性能逐步下降 [Rech 2002, Kondo 2003, Niikura 2004], 我们能不能在维持材料质量与器件性能不变的情况下, 进一步提高沉积速率? 解决这些问题是本毕业论文的目的之一。

除了 PECVD 之外, 另外一个常用的沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 的方法是热丝化学气相沉积法 (hot wire chemical vapor deposition, HWCVD), 在本论文中简称热丝法。自从 Matsumura 与 Mahan 等人证实这种技术能够用来沉积高质量的非晶硅薄膜后 [Matsumura 1986, Mahan 1991], 关于 HWCVD 微晶硅材料性能的研究工作开展得很快 [Matsumura 1991, Rath 1997, Alpuim 1999], 但是在太阳电池上并没有取得很大的进展, 直到 Klein 等人使用了低衬底温度技术才获得与 PECVD 接近的太阳电池效率 [Klein 2001, Klein 2004]。但是, 低沉积温度需要低热丝温度, 这大大降低了材料的沉积速率 (最优电池的沉积速率在 $1\text{\AA/s}$ 左右) [Klein 2004]。HWCVD 法与 PECVD 法沉积的材料与器件有很多相似之处, 例如, 最优电池都是由位于微晶/非晶转变区的微晶硅材料构成 [Vetterl 2000, Roschek 2002, Klein 2003], 两种方法沉积的最优电池的效率都已经突破 9% [Klein 2003, Matsui 2004, Gordijn 2005, Kilper 2005]。但是, 它们之间还是有着明显的差异, HWCVD 生长的最优电池具有更低晶化率, 它的开路电压 (V_{OC}) 要比 PECVD 的最优电池高 50mV 左右; 而且 PECVD 法的太阳电池在 V_{OC} 超过某一最优数值时 (在文献中这一数值一般在 490—540mV 之间), 电池的性能就急速下降, 而由低衬底温度的 HWCVD 法沉积的电池却能在 $V_{OC}=600\text{mV}$ 时仍保持良好的性能 [Klein 2003, Klein 2004]; 另外, 和具有相同晶化率的 PECVD 电池相比, HWCVD 电池具有更高的 V_{OC} [Klein 2004]。导致这些差异的原因还不是很清楚, 两种太阳电池在生长方向上结构的差异可能是一个原因, Klein 观察到在 HWCVD 微晶硅太阳电池中不存在着孵化层, 晶粒的生长直接从 p 层开始 [Klein 2004], 而在 PECVD 微晶硅太阳电池中, 人们经常观察到生长方向上的结构演变 [Luysberg

2001, Vetterl 2001a], 但是导致这个结构差异的原因以及其对 V_{OC} 的影响还不是很清楚。这将是这篇毕业论文的一个课题。

§1.3 本论文的目标

为了进一步扩大太阳发电市场, 我们需要继续降低成本。降低太阳发电的成本有两个方法, 一是降低太阳电池的生产成本, 二是进一步提高太阳电池的转换效率。提高沉积速率以缩短沉积时间是降低生产成本的一个直接方法, 但是如何在实现高速生长的同时维持适当的效率需要进行多方面的研究。由于高速沉积需要大量生长前驱物, 所以在 PECVD 沉积过程中, 我们需要适当的辉光功率来分解足够多的气体分子。但是高功率会提升等离子体鞘的电势, 从而会导致正离子对生长表面的轰击, 高能离子的轰击被认为是对微晶硅薄膜的质量有害的, 它会导致缺陷的生成和压制晶粒的生长 [Matsuda 1983, Vepřek 1989], 所以我们需要在实现高速生长的同时抑制离子的能量。使用 VHF 等离子激发可以降低电极间的峰值电压, 从而降低离子能量 [Chapman 1980]。高工作压力下, 通过频繁的碰撞, 也可以起到降低离子能量的作用 [Guo 1998, Kondo 2000, Roschek 2002]。本毕业论文将结合 VHF 和高压力高功率(hphP), 来实现高质量微晶硅材料的高速生长, 在这部分工作中我们主要解决如下问题:

- 如何在 VHF+hphP 下实现稳定的、均匀的微晶硅薄膜的沉积?
- 沉积条件对薄膜与器件的性能有什么样的影响? 我们能否在高生长速率的情况下维持材料与器件性能的不变?
- 薄膜的性质与太阳电池之间有怎样的关系?
- VHF+hphP 有什么优缺点?
- 如何进一步提高微晶硅薄膜与电池的沉积速率?

如前所述, PECVD 与 HWCVD 沉积的微晶硅材料与电池之间存在着很大的差异, 特别是在电池的 V_{OC} 上。众所周知, V_{OC} 是决定电池效率的一个重要参数。在一个 a-Si:H/ μ c-Si:H 叠层电池中, 由于 a-Si:H 顶电池的高 V_{OC} (~900mV, 相对于与其串联的 μ c-Si:H 底电池的~500mV), 叠层电池的功率很大一部分来自顶电池, 这样, 顶电池的稳定性会大大影响叠层电池的最终效率, 为了改变这种状况, 我们需要进一步提高 μ c-Si:H 底电池的 V_{OC} 以提高底电池的输出功率。因此,

比较 PECVD 与 HWCVD 两种沉积工艺, 与及由两种工艺沉积的材料与电池, 找出它们之间差异的物理原因对进一步提高电池的效率有着非常重要的意义, 这将是本论文的另外一个目标。在进行材料与电池的比较中, 我们着重解决如下问题:

- 在多大程度上, $\mu\text{c-Si:H}$ 材料与电池的性能由两种沉积技术(PECVD、HWCVD) 所决定?
- 这两种沉积技术是否能够获得相似的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料的结构特性与光电特性?
- 什么因素决定了 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池的 V_{OC} ?
- 在多大程度上, $\mu\text{c-Si:H}$ 电池的性能决定于电池的界面特性?
- 能否找到一个或者几个参数来描述电池传输特性的优劣?

§1.4 本论文的组织

这篇论文包含着两部分相对独立的工作, 一是使用 PECVD 法高速沉积微晶硅薄膜与太阳电池, 二是 PECVD 法与 HWCVD 法沉积的微晶硅薄膜与电池的比较, 它们将在本论文中各自分处一章。下面是论文结构的详细介绍:

第一章是引言, 主要概述了本论文的工作背景、研究目标与组织结构。

第二章将简要介绍 a-Si:H 与 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料结构特性、光电特性的基础知识, 以及 a-Si:H 与 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜电池的工作原理。

第三章是实验方法, 这章将介绍 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜与电池的沉积方法 (PECVD、HWCVD), 沉积系统, 以及硅基薄膜与太阳电池的表征方法。

第四章将介绍 PECVD 法高速沉积微晶硅薄膜材料与电池。我们首先研究了采用 VHF+hphP 沉积的微晶硅薄膜材料的结构与光电特性; 接着我们研究了以高速沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 为吸收层的太阳电池, 并且研究了沉积条件, 例如功率、压力与气体流量等, 对电池性能的影响; 继而, 我们研究了不同条件下生长的太阳电池的结构特性、光电特性, 试图找到材料特性与电池性能之间的关系; 最后, 我们对结果做了讨论与总结。

在第五章里, 我们比较了 PECVD 与 HWCVD 法沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜与太阳电池的特性。通过电池的暗态特性与及光谱响应, 我们认为这两种电池的差异主要是由电池的界面特性, 特别是 p/i 界面特性, 的差异导致的。我们在 PECVD

电池中加入了一层用 HWCVD 沉积的本征微晶硅 p/i 界面层, 这个界面层几乎完全消除了这两种电池的差异。最后我们试图找到 p/i 界面层改善 PECVD 电池 p/i 界面特性的原因, 我们验证了其中两种可能性。

第六章总结了这篇论文的工作, 并对未来的工作做了展望。

第二章、非晶硅、微晶硅材料与太阳电池基础

§2.1 非晶硅

对非晶硅的研究已经进行多年,这一节将简单介绍非晶硅材料的一些基本问题,对于这些问题的更详细阐述,参考文献 [Street 1991, Luft and Tsuo 1993]。

众所周知,单晶硅具有金刚石晶格,每一个硅原子都有四个最近邻原子,它们分别处于一个正四面体的顶点上,硅原子和近邻原子的键角与键长都是一致的。在非晶硅中,硅原子一般也具有四个最近邻原子,但是键角与键长存在一定的分布,对于高质量的非晶硅材料,键角与键长的差异大致是 10% 和 2% [Street 1991],这使非晶硅材料在保持短程有序的情况下,丧失了单晶硅材料的长程有序性,因此非晶硅材料的晶格可以看成是一个连续无规则网络。由于非晶硅材料缺乏长程有序性,带与带之间的跃迁不再需要遵守动量守恒定律,这使非晶硅表现得类似于一个直接带隙半导体。和作为间接带隙材料的 c-Si 相比, a-Si:H 中光吸收的几率大增,这使 a-Si:H 在 $\sim 1.8\text{--}3.5\text{eV}$ 的光子能量区间中具有比 c-Si 更高的光吸收系数(图 2.1 (a)显示了 a-Si:H、 $\mu\text{c-Si:H}$ 与 c-Si 在不同光子能量下的光吸收系数)。由于以上的原因, a-Si:H 太阳电池可以做得比 c-Si 电池薄得多(分别为 $\sim 1\mu\text{m}$ 与 $200\text{--}300\mu\text{m}$ 左右),这大大节省了电池的材料消耗。

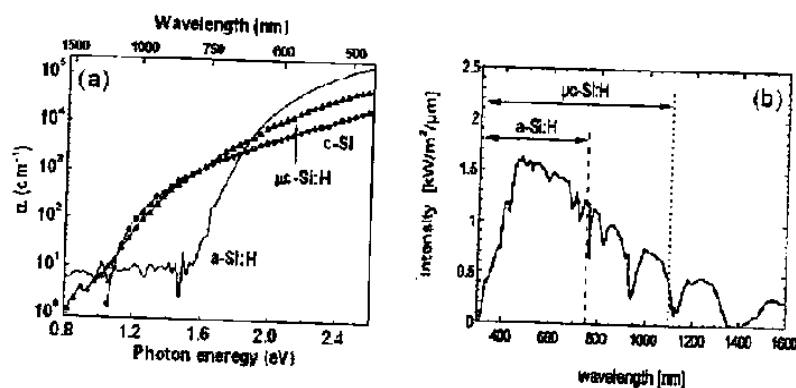


图 2.1, (a), a-Si:H、 $\mu\text{c-Si:H}$ 与 c-Si 在不同光子能量下的光吸收系数; (b), 到达地球表面的太阳光谱密度 (AM1.5) 以及 a-Si:H、 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳电池的大致的光谱利用范围。

非晶硅中键角与键长的偏离产生了大量的应变键 (strained bonds), 这些应变键在导带底与价带顶的附近形成带尾态(band tail state), 随着带尾态向带隙中央延伸, 态密度呈指数下降 (如图 2.2 所示)。处于带尾态的电子是被局域化的, 电子从一个局域态转移到另一个局域态需要声子的协助, 进行跳跃式导电, 这种导电方式的迁移率非常低。如果一个硅原子没有与四个近邻原子成键, 就会形成悬挂键(dangling bond), 悬挂键的能级处于带隙的中央 (图 2.2 中表示为 DB), 这些能级称为缺陷态, 起到自由载流子复合中心的作用。因此, 为了得到高质量的非晶硅材料, 我们应该尽量减少带尾态与缺陷态的密度。在材料中引入氢原子可以有效地终止这些缺陷态, 在没有氢原子的非晶硅材料中 (可以通过溅射或者对 a-Si:H 高温处理得到), 缺陷态密度一般在 10^{19} cm^{-3} 以上, 而高质量的氢化非晶硅材料的缺陷态密度往往在 10^{16} cm^{-3} 左右。

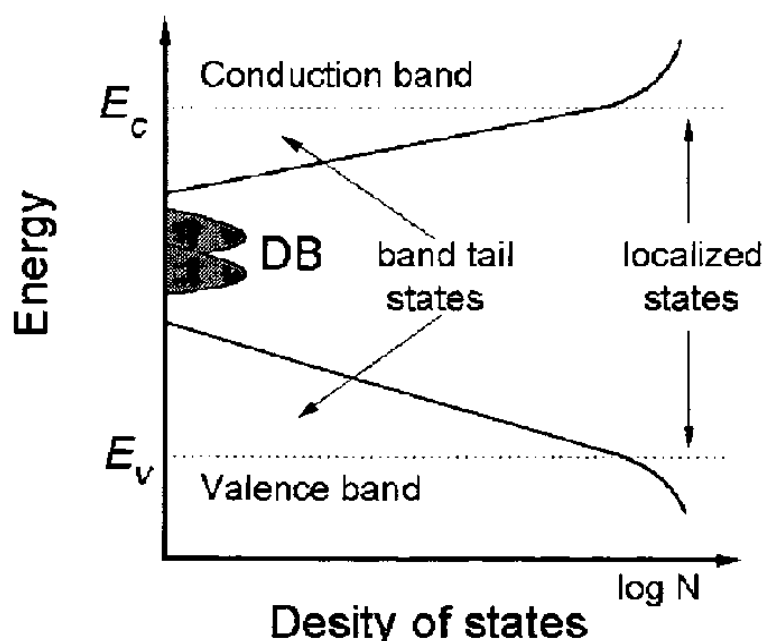


图 2.2, 非晶硅材料态密度示意图。

§2.2 微晶硅

和 c-Si 与 a-Si:H 的均匀分布相比, $\mu\text{c-Si:H}$ 的材料结构相对更加复杂, 它包含着晶粒、晶界、非晶组织与空洞。材料的结构, 例如晶化率、晶粒大小与晶向等, 在很大程度上依赖于沉积条件。人们已经发现, 在 PECVD 与 HWCVD 沉积

中,很多沉积条件的改变,例如硅烷浓度,激发功率,气体压力及总气体流量等,都会导致薄膜材料的结构成分从完全非晶向高晶化率转变 [Matsuda 1983, Vetterl 2001, Klein 2004]。图 2.3 是一个显示了沉积在异质衬底上的微晶硅从高晶化率向非晶转变过程中的结构变化的示意图 [Houben 1998a],这个图来源于大量的微晶硅材料研究工作,这些研究基于透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、拉曼散射谱(Raman spectroscopy)及其他表征方法。这个图的左边显示了高晶化率微晶硅材料的微结构特性,在这些材料里,直径达 200nm 的柱状结构贯串了整个薄膜,应该指出的是,这些柱状结构并不代表着单个晶粒,相反,这些柱状结构包含着大量的 10nm 左右的微小晶粒,晶粒与晶粒之间由层错或者孪晶分离,柱状结构之间有裂缝状缺陷,这些材料包含着非常少的非晶成分。随着晶化率的下降,非晶成分的比率上升,柱状结构与晶粒的尺寸逐渐减小。在图的中央显示的是靠近过渡区具有中等晶化率的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料,在这些材料中,柱状结构不再贯串整个薄膜,它们之间的裂缝状缺陷往往由非晶组织钝化。这个图的右边显示的是以非晶成分为主的微晶硅材料,我们只能看见一些尺寸很小的晶粒镶嵌在非晶硅的网格中。

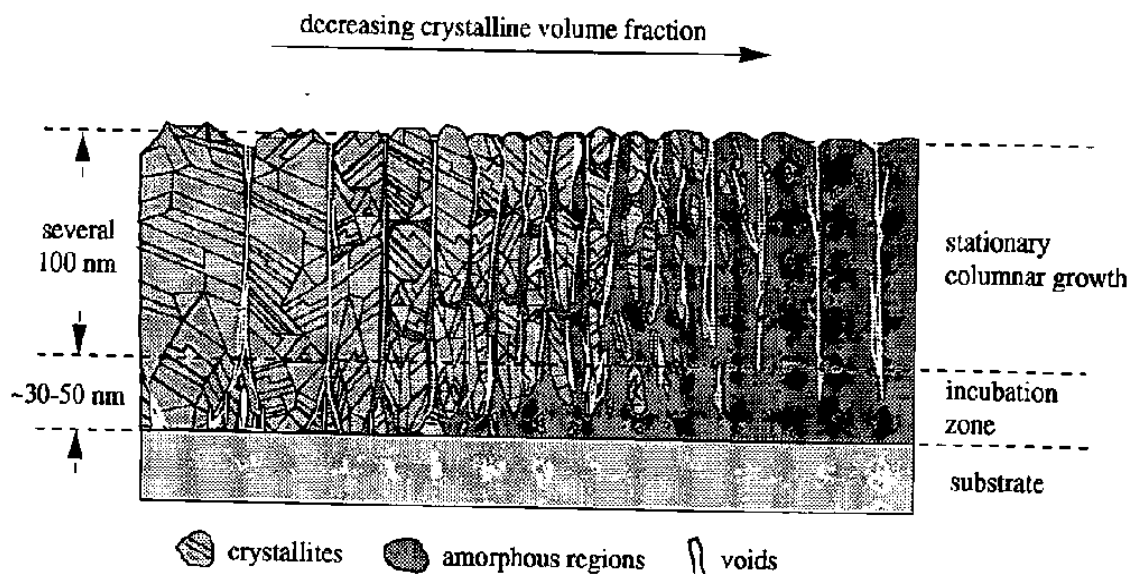


图 2.3, 沉积在异质衬底上的 $\mu\text{c-Si:H}$ 结构示意图, 从左到右, 材料的组成从高晶化率转变到非晶为主。此图来自文献 [Houben 1998a]。

对 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料来说, 另一个重要的微结构特性是孵化层(incubation layer)的存在, 孵化层是指 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中与衬底之间的界面层, $\mu\text{c-Si:H}$ 生长的成核起始

于孵化层,一般来说,在孵化层里,晶化率随着厚度的增加而上升,直到逐渐增大的柱状结构相互靠拢在一起,然后达到一种相对稳定的生长。孵化层的生长在很大程度上决定于沉积条件与衬底材料 [Tzolov 1997, Collins 2003, Kondo 1996]。由于孵化层通常含有较多的非晶成分和空洞,所以它往往被认为对太阳电池的性能有害 [Brammer 2000, Stiebig 2000],因此,在 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳电池中常常使用一层高晶化率的基础层来抑制孵化层的生长,例如在本文采用的 $p-i-n$ 结构的电池中,人们通常使用高晶化率的 p 型层。为了研究薄膜的性质,我们把 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜沉积在玻璃、单晶硅片等异质衬底上,在某些情况下,这些 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜会有很厚的孵化层,而沉积在高晶化率 p 型层上的电池 i 层可能和在异质衬底上的薄膜很不一样,虽然它们具有相同的沉积条件,这可能使在薄膜材料上的研究结果不能直接应用到电池中去,为了解决这个问题, Ross 等人提出了在异质衬底上先沉积一层高晶化率的籽晶层来模拟太阳电池中的 p 型层 [Ross 2005]。

微晶硅的电子态与非晶硅有很多相似之处。在带隙的中央,微晶硅也具有因未饱和键而形成的缺陷态能级,在导带底与价带顶附近,微晶硅材料和非晶硅一样也具有延伸进带隙的带尾态,带尾态既可能来自残留的非晶硅成分,也能来自晶界原子的键膨胀 (bond expansion) 以及晶粒里面的层错与孪晶 [Finger 1998, Müller 1998, Finger 2000]。作为一个混相材料, $\mu\text{c-Si:H}$ 材料的传输机制比 c-Si 与 a-Si:H 更加复杂, $\mu\text{c-Si:H}$ 的电学性能受到晶化率与传输通道的影响很大,人们发现,只要晶化率足够高,在微晶硅材料中就会出现渗流路径,载流子的传输主要通过互相联接的晶粒 [Carius 1997, Kočka 2003]。

图 2.1 (a) 中显示了一个典型的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料的光吸收系数(α),作为对比,这个图同时也显示 c-Si 与 a-Si:H 的光吸收系数。 $\mu\text{c-Si:H}$ 与 c-Si 的光吸收系数在很大的光子能量区间内重合的很好,并且具有相似的光学带隙 [Jun 2002]。在光子能量 ($h\nu$) 大于 1.6eV 时, $\mu\text{c-Si:H}$ 和 c-Si 比有更高的光吸收系数,原因可能是因为残留的非晶成分比 c-Si 具有更高的吸收系数,但也可能是因为内部晶界或者粗糙表面对光线进行散射,增加了光线在薄膜中经过的路径,从而增加了光吸收 [Iqbal 1983, Vaněček 1998, Diehl 1998, Poruba 2000]。当 $h\nu$ 小于 1.2eV 时, $\mu\text{c-Si:H}$ 比 c-Si 具有更高的 α ,这是因为 $\mu\text{c-Si:H}$ 中带尾态与深缺陷态的吸收所致。和 a-Si:H 相比, $\mu\text{c-Si:H}$ 在红光与红外光部分具有更强的光吸收,使用 $\mu\text{c-Si:H}$ 作

为太阳电池的光吸收层将会把 a-Si:H 电池的光谱响应上限从 700nm 扩展到 1100nm [见图 2.1 (b)]。

非晶硅太阳电池中的光致不稳定性一直以来是困扰人们的难题 [Staebler and Wronski 1977, Shimizu 2004]，而早期的研究发现，微晶硅太阳电池并没有光致不稳定性的问题 [Meier 1994, Keppner 1999, Yamamoto 2000]，但是这些太阳电池通常具有很高晶化率，而后来发现最优微晶硅电池一般是在微晶硅到非晶硅的转变区而具有相当大的非晶含量 [Vetterl 2000, Klein 2003, Roschek 2002]，所以这样的电池也受到光致衰退的影响 [Vetterl 2001a, Klein 2004a, Roschek 2003, Yan 2004]。微晶硅太阳电池的光致衰退的大小依赖于材料的晶化率 [Klein 2004a]，并且受到照射光谱的影响，Yan 等人发现用低于非晶硅带隙的光照射微晶硅电池并不会导致衰退，这说明 $\mu\text{c-Si:H}$ 的衰退在很大程度上是由其非晶成分引起的，因而在一个 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 叠层电池中，短波光基本上全被顶电池吸收， $\mu\text{c-Si:H}$ 底电池不会发生光致衰退 [Yan 2004]。除了光致衰退外，长期在空气中储存的微晶硅薄膜与太阳电池的性能也会因为空气分子的内渗而下降 [Vepřek 1983, Finger 2003, Yan 2002, Matsui 2004, Sendova-Vassileva 2004]。人们发现，由于过渡区附近的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料与太阳电池中的残留非晶成分对晶界的良好钝化使这些电池在空气中非常稳定，而高晶化率的材料与电池因为缺少这种钝化而在空气中很容易受到影响 [Finger 2003, Sendova-Vassileva 2004]。

§2.3 非晶硅、微晶硅薄膜太阳电池

§2.3.1 基本工作原理

本节将简要概述硅基薄膜太阳电池的工作原理，对类似器件的物理的详细阐述请参阅文献 [Sze 1981, Schropp and Zeman 1998]。

由于掺杂的 a-Si:H 与 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料一般缺陷态密度比较高，a-Si:H 与 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳电池不能像 c-Si 电池一样使用 $p-n$ 结结构，而是使用一个 $p-i-n$ 结结构。在 $p-i-n$ 结构的电池中，太阳光的吸收与光生电子对的产生主要发生在 i 层， i 层的厚度大约为 $1\mu\text{m}$ ， i 层两侧有一个 p 型层与一个 n 型层，它们产生一个横跨 i 层的内建电势，将光生电子与空穴分离并分别收集到外电极，电荷在外电极的积聚

产生了一个电动势，它被称为光生电动势，如果这两个电极被外电路连接起来，就会产生一个光生电流。电池的 $p-i-n$ 结构与光生载流子的产生、分离的过程显示在图 2.4 (a)、(b)，需要指出的是图 2.4 (b) 只是一个理想薄膜太阳电池在短路状态下的能带简图，在一个实际的太阳电池中，情形可能不一样，例如，在电池的 p/i 、 i/n 界面经常存在着一些带电的缺陷或者杂质，这些缺陷与杂质在界面处导致了能带弯曲，降低了界面处的电场强度，从而损害了电池界面的性能。另外，太阳电池在工作情况下，在电池两极会有一个偏压（对微晶硅太阳电池大约为 0.5V），这个电压的存在降低了 i 层中的电场强度，另外 i 层内部的缺陷态也会降低电场强度，这些因素都可能会导致载流子收集能力下降。由于 $a\text{-Si:H}$ 与 $\mu\text{c-Si:H}$ 的电荷扩散长度远小于电池 i 层的厚度，载流子的收集主要来自于电荷在电场中的漂移作用，因而这样的太阳电池为漂移器件，而在 $c\text{-Si}$ 电池中，载流子的扩散起到主要的作用，所以 $c\text{-Si}$ 电池是一种扩散器件。

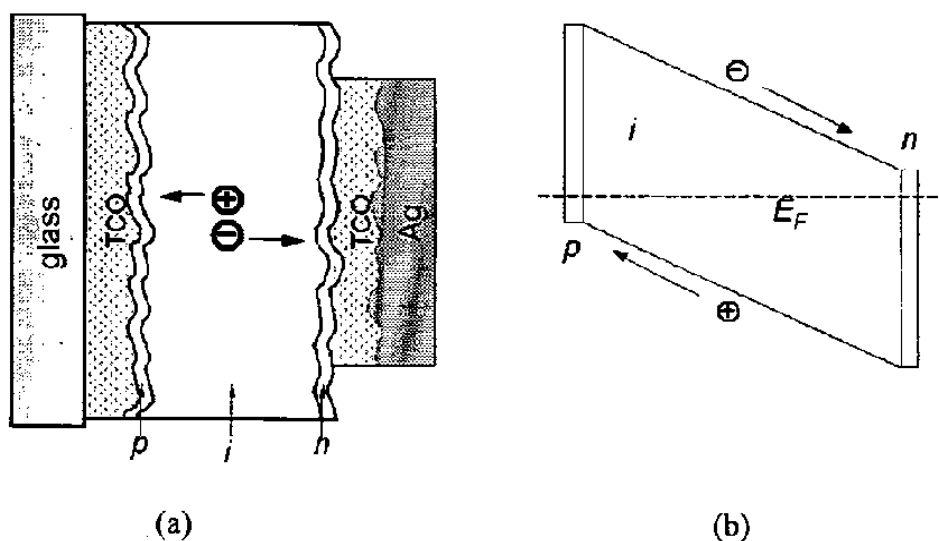


图 2.4, (a), 一个 $p-i-n$ 结构的硅基薄膜太阳电池的结构示意图, (b), 一个理想的硅基薄膜太阳电池在短路情况下的能带图。

由于在 $a\text{-Si:H}$ 中空穴的迁移率要比电子的迁移率小得多，所以非晶硅太阳电池的性能在很大程度上依赖于空穴的收集效率。为了提高空穴的收集效率，光线通常是从 p 层一侧入射，这可以减少空穴在电池中跨越的距离，从而降低空穴复合的概率。Gross 等人发现，对于高性能的 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳电池，光线入射方向 (p 层一侧或者 n 层一侧) 对电池性能没有影响，他们将这些结果归结于在微晶硅中电子与空穴的迁移率寿命乘积比非晶硅要大而且更加对称的缘故 [Gross 2001]。

根据 p 、 i 、 n 层的沉积顺序,硅基薄膜太阳电池可以分为 p - i - n 结构(也叫 superstrate 结构)电池与 n - i - p 结构(也叫 substrate 结构)电池。在 p - i - n 电池中,一个透明的衬底通常充当电池的窗口层, p 型层是第一个沉积的薄膜硅层,接着沉积 i 层与 n 层,图 2.4 (a) 显示的就是一个 p - i - n 结构的太阳电池,在本毕业论文中,所有电池都是 p - i - n 结构的。

§2.3.2 衬底与背电极

为了达到足够的光利用率,太阳电池需要足够厚的光吸收层,但是过厚的 i 层需要更长的沉积时间并且增加了载流子的复合几率,因而对降低生产成本和提高转换效率不利。为了不增加电池厚度的情况下增强光吸收,特别是长波光的吸收,人们经常使用所谓的陷光结构,陷光结构通过在绒面表面的散射增加了入射光线在薄膜中通过的路径,从而增加了光吸收。人们通常使用的陷光结构有两种,一是绒面前电极,二是绒面背反射电极,图 2.5 形象化地显示了入射光线在一个绒面上散射的过程。本文提到的所有太阳电池都是沉积在覆盖有 Al 掺杂 ZnO (ZnO:Al) 薄膜的玻璃衬底上,绒面采用湿法腐蚀法获得。和已经商业化的 SnO_2 衬底相比,ZnO 衬底在有大量氢原子的等离子体中更加稳定,关于这种衬底的制备,见下章。如果光线在一次穿透中不能被完全吸收,绒面背反射电极就能在不增加电池厚度的情况下有效地增强电池的光吸收。

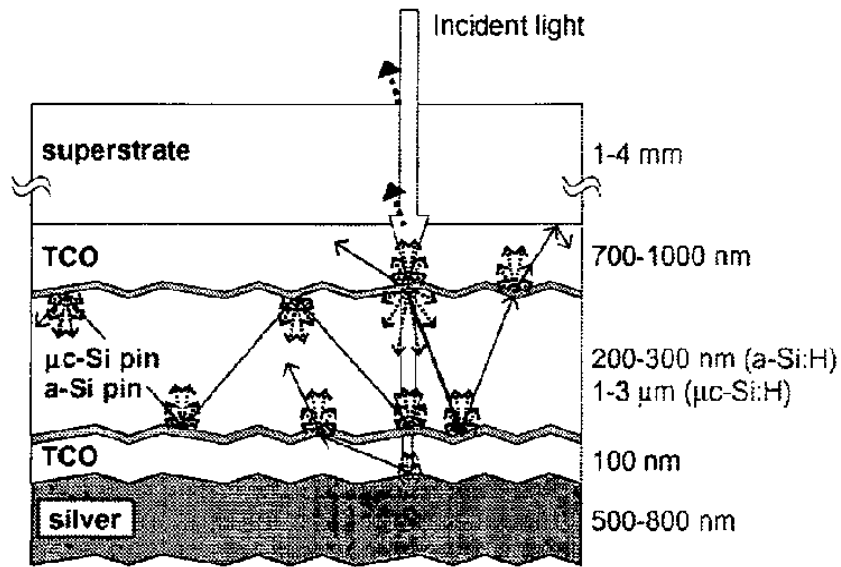


图 5，具有绒面前电极与背反射电极的 $p-i-n$ 电池的截面图，此图使用箭头代表入射光与散射光，形象地展示了陷光结构的概念。图中数字为各层的典型厚度。本图来自文献 [Müller 2004]。

第三章、实验方法

这一章介绍了本论文使用的两种微晶硅的沉积方法—等离子体增强化学气相沉积法(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)与热丝化学气相沉积法(hot-wire chemical vapor deposition, HWCVD)。另外, 这一章还将介绍本文使用的微晶硅薄膜材料与太阳能电池特性与性能表征方法。

§3.1 PECVD

这一节将扼要地介绍用 PECVD 法沉积微晶硅薄膜的沉积过程, 关于这个问题的更详细的阐述, 请参阅参考书[Luft and Tsuo 1993, Chapman 1983, Bruno 1995]。

PECVD 沉积法根据其耦合方式可以分为电容耦合与电感耦合两种耦合方式, 根据等离子体的激发方式, PECVD 沉积法又可以分为直流激发与交流(射频)激发方式两种。为了简单起见, 这里只介绍本论文使用的电容耦合射频激发的 PECVD 沉积过程, 在这个过程中, 反应气体, 通常是硅烷、氢气等, 首先被通入一个位于两个金属平行板之间的反应室, 反应室的示意图见图 3.1 (a)。加在平行板上的交变电场对反应室中的带电粒子, 如电子、离子等, 进行加速。在射频 PECVD 中, 由于离子的质量过大而不能跟随着电场运动, 交变电场对它们加速作用不大, 事实上, 离子在射频等离子体中与中性基团的能量接近。电子的质量要比离子小的多, 它们能够跟随电场的变化做往复运动, 它们在电场中得到有效的加速, 也就是说, 耗散在射频等离子体中的能量被非常有效的转移到了电子上, 这使电子能够轻易地获得足够高的能量来分解反应气体与基团, 因此, PECVD 沉积并不需要其他气相沉积法(例如 LPCVD 等)所必须的高衬底温度, 这使得在 PECVD 中人们可以使用多种廉价的衬底材料, 例如玻璃与聚合物等作为太阳能电池的衬底。

高能量电子分解反应气体, 生成多种离子、基团以及大量的电子, 当带电粒子足够多, 两个电极之间就形成了放电。当带电粒子的密度足够大, 其建立的空间电荷足以限制其自身运动时, 带电粒子才会对体系性质产生显著的影响, 就在两个电极之间形成等离子体。等离子体包含大量的电子, 正离子、负离子、中性基

团以及气体分子,正负电荷的总和大致相等,由于电子具有比离子小得多的质量,因而更容易被电场加速,它们在等离子体中具有更高的速率。由于这个原因,在单位时间内,碰撞到两个电极以及其他腔壁的电子数目要比离子多得多,这使等离子体相对于腔壁处于高电位[见图 3.1 (b)],在等离子体与电极之间形成一个压降,形成压降这个区域叫做等离子体鞘。等离子体鞘的特性对薄膜的性能影响很大,特别是正离子在鞘层被加速,对薄膜的生长表面形成轰击,而高能量的离子轰击被认为不利于高质量薄膜的生长[Matsuda 1983, Vepřek 1989, Kondo 2000],所以,降低离子能量对获得高性能微晶硅材料与太阳电池来说非常重要。在这篇论文里,我们采用了高等离子体激发频率及高工作气压来降低离子能量。像很多实验用的 PECVD 沉积设备一样,本论文使用的沉积设备也采用非对称电极结构,阴极的面积要比阳极(衬底电极)要小,这使阴极上的电势要比阳极低,这个电势差称为直流偏压 (DC bias),这个直流偏压在一定程度上反映鞘层的电势差。

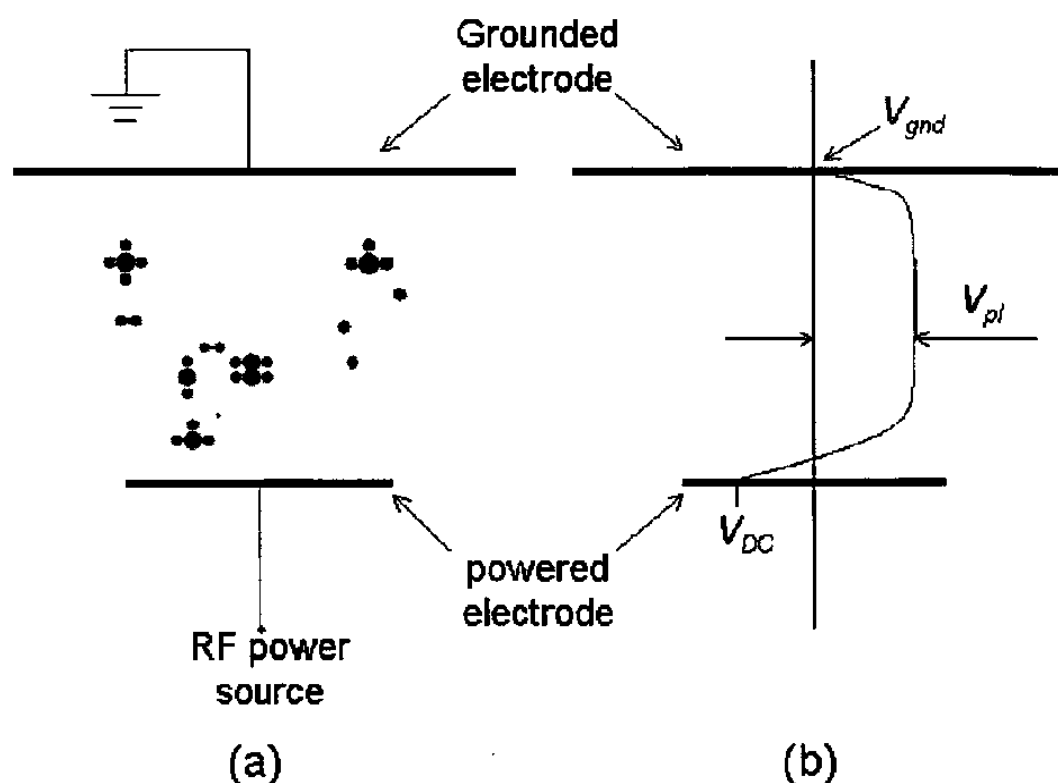


图 3.1, (a), 一个 PECVD 沉积系统的示意图。(b), 两个电极之间的平均电势分布。

作为薄膜生长的主要前驱物,离子与中性基团主要产生于等离子体内部,它

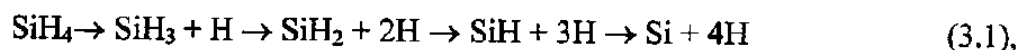
们在这里进行了复杂的气相反应。硅基薄膜的 PECVD 生长机理非常复杂，人们对气相反应的过程做了很多研究，但是仍然有很多问题有待深入探讨，关于这个课题的详细讨论，参阅文献 [Bruno 1995]。

经过气相反应后，一部分前驱物到达薄膜的生长表面，并在上面发生物理吸附，经过一系列吸附的前驱物与生长表面的反应，例如氢原子置换(hydrogen abstraction)、表面迁移以及化学成键等等，一部分前驱物与薄膜结合，完成了生长过程。

§3.2 HWCVD

与 PECVD 不同的是，HWCVD 中，反应气体的分解发生在加热的热丝表面上。虽然热丝通常被加热到 1000°C 以上，甚至在有的情形下超过 2000°C。人们发现，反应气体的分解是一个催化反应 [Sault and Goodman 1990, Heintze 1996, Tange 2001]，这是为什么这种沉积技术有些时候也被叫做 Cat-CVD 的原因。人们发现多种物质，例如钼、钨、铼与石墨等等，都可以作为热丝材料。

人们对气体分子在热丝上的分解做了详细的研究 [Matsumura 1998, Nozaki 2000, Tange 2001, Duan 2001]，由于实验条件的不同，不同研究者得出的结果略有不同。Tange 等人认为，硅烷分子在热丝表面上的分解是基于 H 原子的逐个抽取，



但是大部分的研究发现，在热丝温度高于一定数值(在文献[Matsumura 1998]中为 1430°C)时，硅烷分子在热丝的表面被完全分解成 Si 与 H 原子，SiH₃、SiH₂ 与及 SiH 等基团只在更低的热丝温度上才有可能。

在非常低的沉积气压下，在热丝表面分解出来的基团因为有足够长的平均自由程，它们在到达衬底之前往往没有经过任何气相反应，但是这样沉积出来的材料质量一般很差 [Molenbroek 1997]，高质量的材料需要一定量的气相反应以降低短寿命基团（如 Si 等）的浓度，所以适当的工作气压与热丝—衬底距离是必要的，但是过高的气压与热丝—衬底距离会导致气体的聚合反应而损害材料的质量与电池的性能。

在 HWCVD 的沉积过程中, 衬底总是受到热丝的热辐射, 如果人们使用高热丝温度(T_f)和较小的热丝—衬底距离, 热丝对衬底的加热就必须被考虑 [Klein 2002a, Matsumura 1998], 过高的衬底温度(T_s)会使薄膜材料中的氢含量过低, 在这种情况下, 晶界不能很好地钝化, 导致缺陷态密度比较高, 并且更容易受到空气内渗的影响 [Finger 2002]。Klein 等人使用低 T_f 与长热丝—衬底距离有效的防止了热丝热辐射的影响, 实现了低衬底温度的沉积 [Klein 2004, Klein 2005]。低衬底温度技术获得了良好的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料与电池 (见§1.2.2), 但是低热丝温度大大降低了薄膜的沉积速率。

由于 HWCVD 的沉积过程不需要等离子体, 衬底可以悬浮在腔体中。而且, 从热丝发射出来的电子通常具有相当低的能量(0.25 eV)而不能对气体分子与基团进行离化 [Matsumura 1998], 因而, PECVD 中常见的有害的高能离子与离子轰击在 HWCVD 中是不存在的, 这是 HWCVD 一个非常重要的优势。

§3.3 沉积系统

本论文提到的硅基薄膜材料与电池都是在我们的“Cluster Tool”里沉积的, 图 3.2 是这个系统的照片。这个系统是一个多室系统, 包括了 3 个 PECVD 室, 一个 HWCVD 室, 一个机械手室和一个装片室, 两个 PECVD 室被用来做 p 和 n 的掺杂层, 剩下一个做 i 层沉积, 在本论文中, HWCVD 室只做本征层的沉积。装片室允许在不中断沉积室的真空的情况下进行装、取样品。一个机械手室在系统的中央连接着所有沉积室以及装片室, 它可以把衬底传输到各个室而不发生交叉污染。所有的室都装备有一个包含着一个分子泵和一个机械泵的 2 级真空泵系统, 沉积腔的本底真空可以达到 $2 \times 10^{-8} \text{ hPa}$ 以下。衬底的传输、阀的控制以及沉积条件的改变都可以通过计算机进行控制。

下面我们将详细介绍 PECVD 与 HWCVD 的沉积室, 三个 PECVD 的沉积室在构造上基本上一样的, 图 3.4 (a)、(b) 分别是 PECVD 与 HWCVD 沉积室的示意图。在所有的沉积室里, 面积为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的衬底固定在一个面积为 $12 \times 12 \text{ cm}^2$ 的衬底托与一个 3 厘米厚的不锈钢背板 (backing plate) 之间, 衬底托通过一个支架接地。衬底由上方的加热器通过辐射加热, 加热器包括一个电阻加热线圈和一个石墨外壳, 加热器的温度由一个附在石墨外壳的热电偶测量。衬底的温度

在沉积的过程中不能直接测量，但是可以通过一个预先做好的校准来进行估计，但是 PECVD 室中的温度校准往往是在没有等离子体的情况之下进行的，在高气压高功率的情况下使用这样的校准可能会低估真实的衬底温度，因为高气压增强了加热器与衬底之间的对流作用，另外，在高功率的情况下，等离子对衬底的加热不能再被忽略 [van den Donker 2005a, Niikura 2004]。在某些情况下，我们需要改变沉积条件，例如功率、压力、电极距离以及热丝温度等，为了防止可能存在的重复性差的问题，我们在达到稳定的沉积之前使用一个挡板置于衬底的前面。

在 PECVD 室中，一个直径为 13.5cm 的圆形阴极放置于衬底下方，阴极与衬底之间的距离（电极距离， d ）可以实时地从 60mm 到 12mm 之间轻易改变。如图 3.3 所示，一个接地的金属屏蔽罩围在电极周围以防止薄膜沉积到腔体上，我们可以拆除它以进行一定的沉积调整。我们使用普通的横流式的气体供给，而没有使用气体喷头。在沉积的过程中，主阀是关闭的，尾气通过右边的旁路排走，沉积气压由一个在分子泵之前的蝶阀（throttle valve）控制。所有的 PECVD 室都装备了一个宽频信号发生器（Dressler Cesar, 100KHz-125MHz），RF 沉积与 VHF 沉积使用独立的匹配网络。在这篇论文里，VHF 沉积使用 95MHz 的等离子体激发频率。输入与反射功率由一个位于信号发生器与匹配网络之间的双向功率计（Rhode & Schwartz NAP meter, power head: NZ-4）来测量。我们采取了多种措施，例如大半径电缆与独立匹配网络等等来实现 VHF 下的良好功率匹配，通常，反射功率低于馈入功率的 1%。

由于没有 RF 或者 VHF 信号发生器和匹配网络，HWCVD 室的构造相对于 PECVD 室更加简单。在论文中，我们使用两根直径为 0.5mm，长度为 16cm 的钨丝作为催化物，它们通常被卷曲起来以增加表面积，并且被固定在距离为 13cm 的热丝支架上。热丝与衬底的距离在 5 到 10cm 之间可调。热丝由一个直流功率源加热，热丝的温度由一个高温计（Raytek Marathon）透过沉积室外壳上的一个观察窗测试。与 PECVD 室不同的是，HWCVD 室中没有旁路，尾气通过沉积室底部的主阀排走，室内气压由一个蝶阀控制。

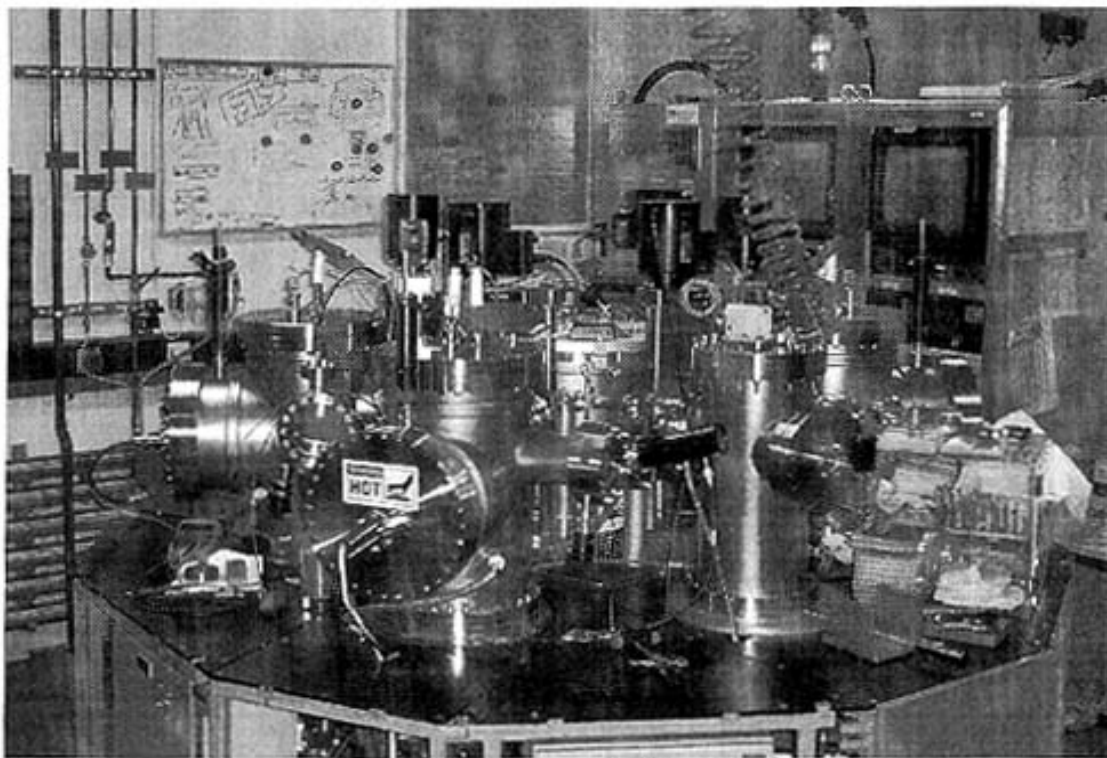


图 3.2, 硅基薄膜沉积系统 “Cluster Tool” 的照片。

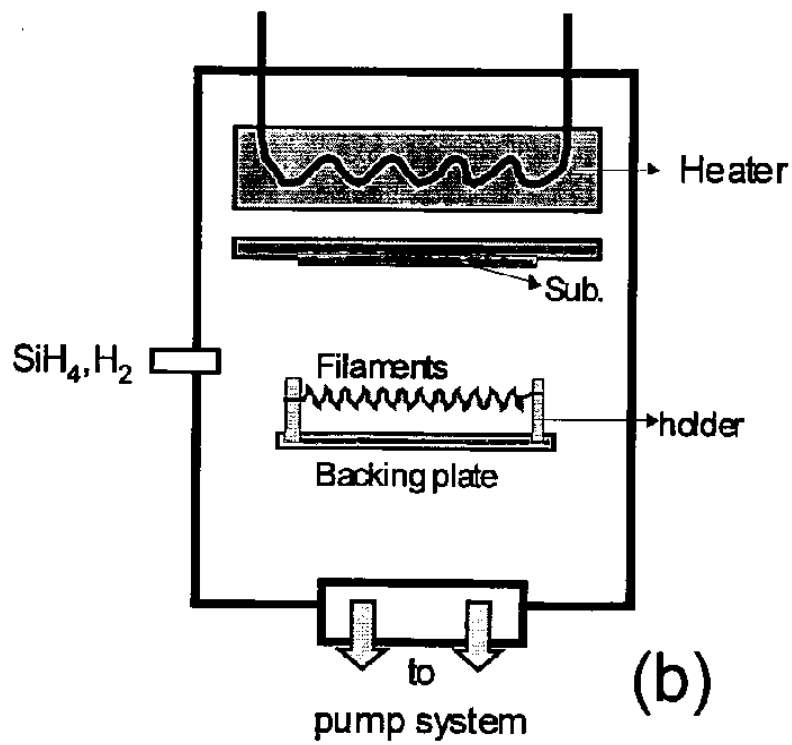
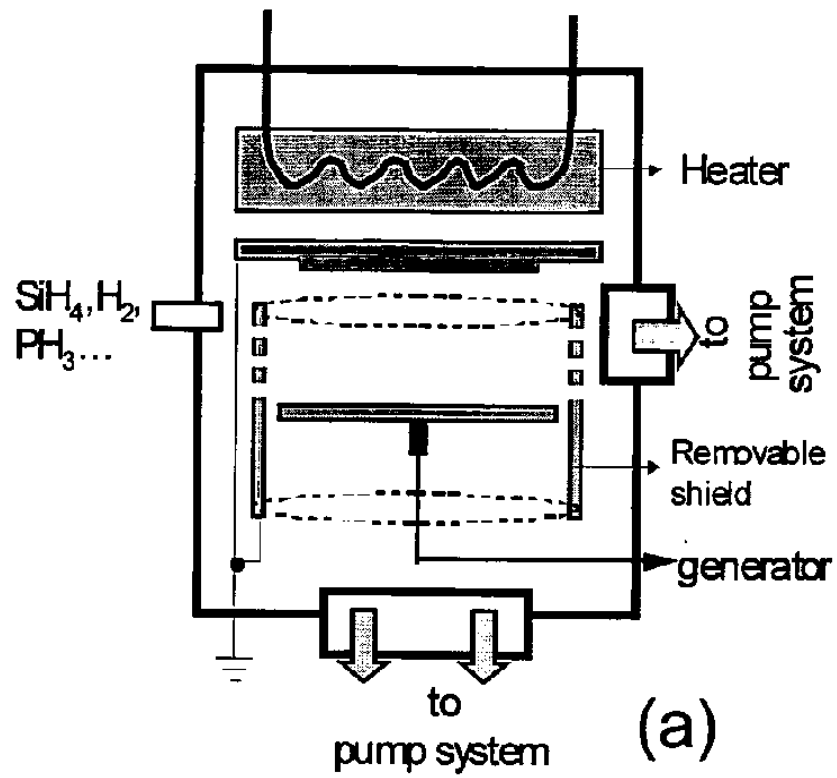


图 3.3, PECVD (a) 与 HWCVD (b) 沉积室的示意图。

§3.4 材料与电池的制备

微晶硅薄膜材料通常沉积在 1mm 厚的无钠玻璃衬底(Corning 1737)上以进行厚度、电导、拉曼散射谱与光吸收的测量,做红外吸收谱测试的样品沉积在双面抛光的 c-Si 衬底上。在本论文中,铝掺杂氧化锌薄膜 (ZnO:Al) 被用来做太阳电池的衬底, ZnO 使用陶瓷靶通过射频磁控溅射法来沉积, ZnO 薄膜的初始表面是光滑的,绒面采用湿法腐蚀来实现,图 3.4 是 ZnO 薄膜在腐蚀之前与之后的表面形貌。关于 ZnO 衬底制备的详细信息,见文献 [Kluth 1997, Kluth 2001]。在硅基薄膜沉积之前,衬底通常被预热 2 小时以去除吸附的气体分子和达到温度平衡。

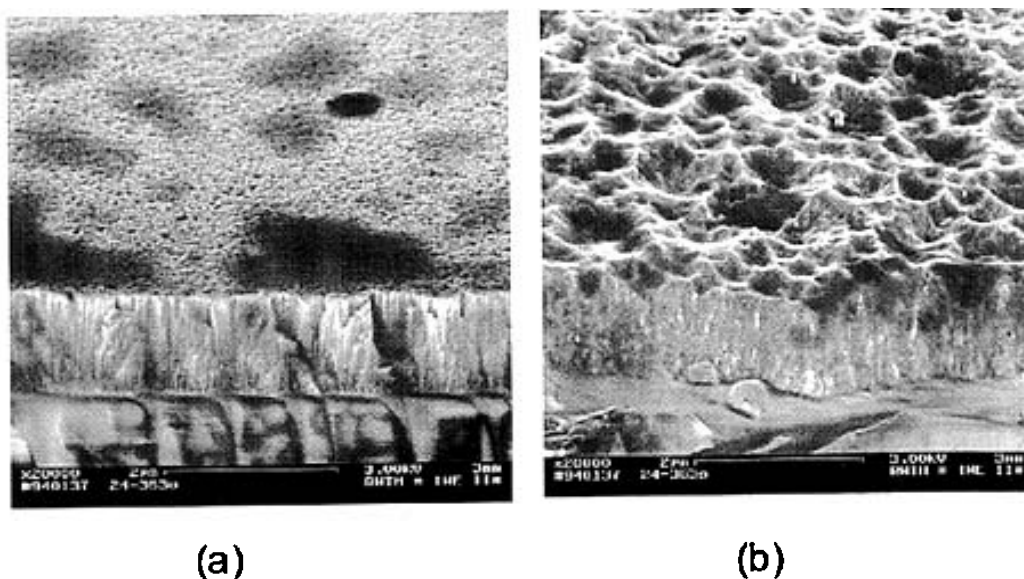


图 3.4, ZnO 衬底在湿法腐蚀之前(a)与之后(b)的 SEM 图像。此图摘自文献 [Kluth 1997]。

硅烷浓度, $\text{SC} = [\text{SiH}_4] / ([\text{SiH}_4] + [\text{H}_2])$, 定义为硅烷占总气体流量的比例, 在单个本征薄膜或者电池 i 层的沉积中保持恒定, 也就是说我们并没有采用所谓的 “Hydrogen profiling” 法来去除可能存在的结构演变 [Yan 2004a, Gordijn 2005a]。

太阳电池中的 p 型与 n 型掺杂层是在独立的 PECVD 室中完成的。我们使用

三甲基硼 (Trimethylboron, $B(CH_3)_3$, TMB) 作为 p 层的掺杂气体。由于本文中的 $\mu c\text{-Si:H}$ 电池都是从 p 层一侧入射的, p 层往往要做到足够薄以提高电池的蓝光响应, 同时, 作为 i 层的籽晶层, p 层需要足够高的晶化率。为了在薄 p 层中实现高晶化率, 我们使用甚高频等离子体激发频率 (95MHz) 来辅助晶化生长 [Finger 1994], 而且因为硼掺杂往往不利于晶粒的形成 [Dasgupta 2001], 我们使用双 p 层结构, 我们首先使用很低的硅烷与 TMB 浓度沉积一层籽晶层, 然后再使用通常的硅烷与 TMB 浓度 (0.9% silane and 100 ppm TMB) 来沉积一层 15nm 左右的正常 p 层。我们使用硅烷、磷烷和氢气的混合气体来沉积 n 层, 高硅烷浓度保证了 n 层的非晶化, 非晶 n 层在电池测试过程中可以减少电荷收集作用, 从而得到更加准确的结果。 n 层的厚度大约为 20nm。

在沉积完 $p\text{-}i\text{-}n$ 结构之后, 我们使用热蒸发法沉积银片与银带作为电池的电极。电池的面积由银片的面积来决定, 也就是说, 我们没有把电极周围的 n 层腐蚀掉, 或者进行激光刻划来消除可能存在的电流收集效应, 但是我们的实验表明, 在我们面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 、使用非晶 n 层的电池来说, 电流收集效应可以忽略不计 [Feng 2003]。在某些电池中, 我们使用 ZnO/Ag 而不是 Ag 背反射电极来增加光吸收。

§3.5 厚度测量

我们采用台阶仪 (Sloan DEKTAK 3030) 来测量薄膜与电池的厚度。通过调整沉积时间, $\mu c\text{-Si:H}$ 薄膜的厚度一般被控制在 500nm 左右, 对于这样厚度的薄膜, 只要用铁笔在薄膜刻划一下, 然后用胶布剥离一小块薄膜就可以获得一个良好的台阶。对于特别薄的薄膜, 以致上述方法不能使用时, 我们使用 KOH 腐蚀来制造台阶。为了测量电池的厚度, 我们在电池沉积之前先在 ZnO:Al 沉积上用 2% 的 HCl 腐蚀一个小坑来测量衬底的厚度, 在电池完成后, 我们再测量整个电池 (包含 ZnO 衬底) 的厚度, 减去预先获得的衬底厚度, 并且忽略掺杂层的厚度 (大约总共 35nm), 我们得到电池 i 层的厚度。

§3.6 电导率测量

电导率测量的样品通常沉积在玻璃沉积上, 两个同面的、具有 0.5mm 空隙

的银电极通过热蒸发法沉积在薄膜上。测试样品先在真空中在 170°C 下退火两小时，然后再在真空中室温下进行电导率测试 [详细介绍可见 *Finger 2003*]。在光电导的测试中，我们采用卤钨灯作为光源，光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。光电导率 (σ_{photo}) 与暗电导率 (σ_{dark}) 通过下式计算获得，

$$\sigma_{\text{photo}}, \sigma_{\text{dark}} = \frac{Il}{Vwd} \quad (3.3)$$

其中， I 是在光态或者暗态下的电流， V 为加在两个电极上的电压， l 为电极间的空隙 (0.5mm)， w 为电极的宽度，这里为 5mm ， d 为薄膜厚度。

§3.7 拉曼散射谱

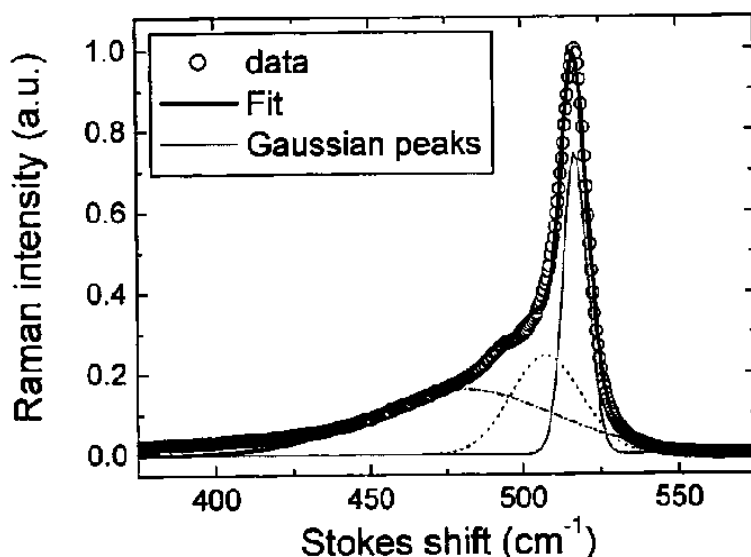


图 3.5，一个典型的微晶硅薄膜的拉曼散射谱，以及对谱线的三峰高斯拟合。

拉曼散射谱是一种相当简易的表征液体与固体的结构特性的方法，把它用于硅基薄膜的测试时，我们可以得到有序度和晶化率等信息。拉曼散射效应来自固体中的晶格振动与入射光子之间的相互作用，光子通过产生或者吸收一个声子来损耗或者获得能量，这使入射光子的频率发生改变，光子频率的改变谱在一定程度上反映了声子的态密度。由于在 c-Si 中必须遵守动量守恒定律，c-Si 的拉曼谱是一个位于 520cm^{-1} 、具有 3.5cm^{-1} 线宽度的尖峰 (TO 峰)。在 a-Si:H 中，由于

长程有序消失，动量守恒不再适用，所有声子都可以与入射光子发生作用，所以非晶硅拉曼谱类似于声子的态密度，是一个位于 480cm^{-1} 的宽峰。包含着非晶成分与晶粒，微晶硅的拉曼散射谱既有和单晶硅相似的晶相峰，也有着非晶峰(图 3.5 是一个典型的微晶硅的拉曼散射谱)，除此之外，微晶硅拉曼谱在 505cm^{-1} 处也有一个小峰，这可能是由微晶硅中的层错与孪晶等缺陷引起的 [Kobliska and Solin 1973, Houben 1998]。

对 $\mu\text{c-Si:H}$ 拉曼谱进行三峰高斯拟合可以比较简便地得到结晶相峰(大致位于 520cm^{-1} 与 505cm^{-1}) 与非晶峰 (480cm^{-1}) 的积分强度，图 3.5 是对微晶硅拉曼谱三峰拟合的一个示例。我们定义微晶硅材料的拉曼晶化率， I_c^{RS} ，为结晶相峰在总积分强度中的比例，即，

$$I_c^{RS} = \frac{I_{520} + I_{505}}{I_{520} + I_{505} + I_{480}} \quad (3.5)$$

其中 I_{520} 、 I_{505} 与 I_{480} 分别为位于 520 、 505 与 480cm^{-1} 的高斯峰的积分强度。利用拉曼晶化率可以比较简便地比较不同的微晶硅材料的结构特性，因而被广泛地应用于材料研究中，不过需要指出的是 I_c^{RS} 仅仅是晶化率的一个半数量化的数值，导致这个问题的原因是多样的，首先，非晶相与结晶相对拉曼散射的横截面(cross section)不一样，而且这个横截面不但依赖于激发波长，也受到晶化率本身的影响；其次，由于结晶相与非晶相对入射激光有不同的光吸收系数，这使得准确地确定材料的晶化率更加困难。

由于微晶硅对长波长光的吸收系数比短波光要低，长波光在微晶硅里可以穿透得更深，利用这个特点，在拉曼散射实验中使用不同的波长可以探测薄膜结构在生长方向上演变 [Vetterl 2001a, Droz 2003]。对于强度为 I_0 的入射光线，穿透厚度为 d 的薄膜后，它的强度衰减为 $I_d = I_0 \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d]$ ，其中 α 是与波长有关的光吸收系数，因此，在深度 d 处，拉曼散射信号强度正比于 $\exp[-\alpha(\lambda) \cdot d]$ ，波长为 $\lambda + \Delta\lambda$ (在这里 $\Delta\lambda$ 和 λ 相比非常小)，而这些被散射了的光线还要穿透厚度 d 返回到表面，因此在薄膜表面探测到的在深度 d 处的拉曼散射信号强度正比于

$$I_{Raman}(d) \propto e^{-\alpha(\lambda)d} \cdot e^{-\alpha(\lambda+\Delta\lambda)d} \approx e^{-2\alpha(\lambda)d} \quad (3.6)$$

通过(3.6)式，我们可以大致估量一定厚度的薄膜表层对总散射强度的贡献，表

3.1 是一些典型厚度的贡献值, 在计算中, 我们采用了三种不同的激光波长, 415, 488 与 647nm, 并假设薄膜厚度足够厚以致能几乎全部吸收所有的入射光, 吸收系数 α 来自一个高晶化率的微晶硅薄膜。从这个表我们可以看出, 如果在拉曼散射实验中使用长波长的激光, 薄膜的底层对总拉曼信号有着更大的贡献, 对于 488nm 的激光, 有 90% 的散射信号来自顶 0.2 μm 的薄膜, 而对于 647nm 的激光, 有超过 50% 的信号来自 0.5 μm 以下的材料。为了区分从使用不同激发波长的拉曼谱计算得来的拉曼晶化率 (I_C^{RS}), 我们在 I_C^{RS} 后边加了波长数下标作为标记, 例如 $I_C^{RS_{647}}$ 。

表 3.1, 在使用不同波长的激发激光时, 不同厚度的薄膜表面对总拉曼散射强度的贡献。

	415nm	488nm	647nm
顶 0.1 μm	97%	69%	12%
顶 0.2 μm	1	90%	23%
顶 0.3 μm	1	97%	32%
顶 0.5 μm	1	1	48%
顶 1 μm	1	1	73%

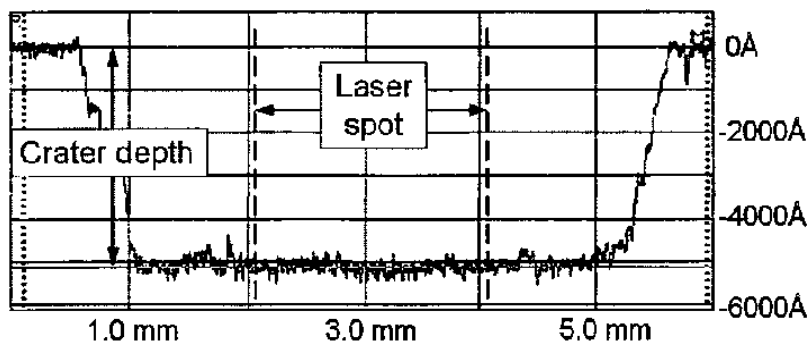


图 3.6, 在一个 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池上用 KOH 腐蚀的一个小坑的外轮廓, 拉曼散射实验使用的激光光斑的大小也标示在本图中。

但是这种使用不同波长的方法对薄膜底层结构的测量的精确度仍然不高, 就算使用 647nm 波长的激光时, 还有相当大一部分的拉曼信号来自表层的薄膜。为了更好地研究薄膜与电池生长初期的结构特性, 我们首创了一种“拉曼结构深度探测”法, 我们首先用 KOH 在 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜或者电池上腐蚀出不同深度的小坑,

通过选择适当的 KOH 浓度，腐蚀温度与腐蚀时间，我们可以获得具有合适深度与底部足够平坦的小坑，在这些小坑中进行拉曼散射实验可以更精确的确定不同沉积阶段的电池与薄膜的结构特性，图 3.6 显示了这样一个小坑的外轮廓，外轮廓由台阶仪测定，这个小坑有着 4mm 长、2mm 宽的平坦底部，而拉曼散射实验的激光光斑大小为 $2 \times 0.3 \text{ mm}^2$ ，这允许在拉曼实验中轻易地进行准确的定位。在深度探测实验中，我们使用波长为 488nm 的 Ar 激光器，对于这样的波长的激光，绝大部分的拉曼信号来自 200nm 以内的表层。

§3.8 透射电子显微镜

$\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜与电池的微结构可以通过透射电子显微镜进行观察，它的工作原理基于一个穿过非常薄的样品的电子束的衍射对比，关于这个技术的详细介绍，参见文献 [Reimer 1993]。透射电镜很早就被用于 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料的研究，并且得到了很多有用的结果 [Veprek 1983, Tsai 1989, Houben 1998, Luysberg and Houben 2005, 以及其中的文献]。在通常使用的衍射对比成像的电子透射显微镜中，在物镜的背焦平面 (back focal plane) 上放置一个光圈，就可以实现不同的明暗对比，通过选择透射的或者散射的电子通过光圈，我们可以得到亮场图像 (bright-field image) 或者暗场图像 (dark-field image)，在亮场图像中，深色区代表着晶粒，而在暗场图像中，晶粒表现为白色区。

通过对电子束的聚焦，可以使电子束作用于某些特定区域，我们可以得到这些区域的电子衍射图样，对这些衍射图样进行分析，我们可以得到材料不同区域的微结构特性，甚至可以量化地得到这些区域的晶化率，因而这种方法也可以用于研究在不同生长阶段的 $\mu\text{c-Si:H}$ 的结构演变。

§3.9 红外吸收谱

硅基薄膜中的氢以及其他元素，例如氧和碳等的含量与键合结构可以通过红外吸收谱来研究。图 3.7 是两个典型的硅基薄膜的红外吸收谱，与 SiH_x 键的几个振动模式相关的几个吸收带，如在 640 cm^{-1} 附近的摇摆模 (wagging mode)， 870 cm^{-1} 附近的弯曲模 (bending mode) 与及 $2000 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ 附近的伸展模 (stretching mode)，都可以清楚地观察到，在 1100 cm^{-1} 附近我们可以看到 SiO

键的吸收峰。这里应当指出的是，虽然经过多年的研究，但是由于硅基薄膜中的振动模式相当复杂，人们对不少问题还有很多争论，关于这个主题的一些得到比较广泛接受的观点请见文献 [Cardona 1983, Wagner 1983, Lucovsky 1983, Street 1991]。

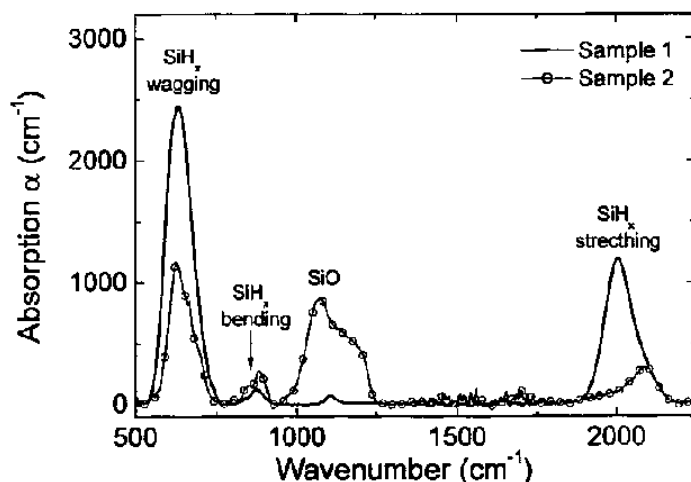


图 3.7, 两个典型的微晶硅薄膜的红外吸收谱。

人们可以通过 SiH_x 键在 640cm^{-1} 的摇摆模吸收带与及 $2000\text{--}2100\text{cm}^{-1}$ 的伸展模吸收带的吸收强度来计算键合的氢原子的含量 [Brodsky 1977, Fang 1980, Langford 1992, Beyer and Abo Ghazala 1998]，在这篇论文里，我们通过摇摆模的吸收强度来计算 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的氢含量，并且假设 SiH_x 键的吸收强度正比于键合氢原子的数量，因此薄膜氢原子的数量可以表达为，

$$N_H = A_{640} \cdot \int_{\nu} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (3.7)$$

薄膜中的氢含量可以表达为，

$$C_H = \frac{N_H}{N_H + N_S} \quad (3.8)$$

其中 ν 为波数， A_{640} 为氢原子数量与红外吸收强度之间的比例系数，在不同的文献中，这个比例系数依赖于决定氢原子总数的方法（例如 nuclear reaction method、H evolution 等等）而数值有所不同 [Fang 1980, Langford 1992, Beyer and Abo Ghazala 1998]，甚至它依赖于氢含量本身 [Beyer and Abo Ghazala 1998]，为了简单起见，我们采用一个比较为人所接受的 A_{640} 数值， $1.6 \times 10^{19}\text{cm}^{-2}$ ， N_S 为单位体积内 Si 原子的数量，我们取 $5 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 。

由于光线在薄膜与真空之间的界面会进行多次反射,这无疑会增强红外光在薄膜中的吸收,对于厚度较小的薄膜,界面的多次反射可能会大大高估材料的光吸收系数,因此对厚度小于 $1\mu\text{m}$ 的薄膜,由式 3.8 计算出来的氢含量需要做一个如下的校正 [Maley 1992],

$$C_H = \frac{C_H^*}{1.72 - 0.7d \mu\text{m}^{-1}} \quad (3.9)$$

式中 d 为薄膜的厚度,单位为 μm 。除了键合的氢原子外,硅基薄膜中还可能存在氢分子,但是它们的存在不能用红外吸收观察到 [Kroll 1996, Beyer and Abo Ghazala 1998]。

SiH_x 键位于 $2000-2100\text{cm}^{-1}$ 的伸展模依赖于氢原子的键合环境,如果氢原子位于致密的网格中, SiH_x 键的伸展模将产生位于 $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰,如果氢原子位于空洞的内表面或者晶界, SiH_x 键的伸展模将导致位于 $\sim 2100\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰 [Wagner and Beyer 1983, Cardona 1983, Richter 1983],因此, 2100cm^{-1} 峰的吸收强度占伸展模总吸收强度的比例的大小可以看成衡量薄膜是否致密的参数,这个参数通常被称为微结构因子 (microstructure factor, R),人们在计算微结构因子时,通常将伸展模吸收带分解成在 2000 与 2100cm^{-1} 附近的两个高斯峰,假若这两个高斯峰的积分强度分别为 I_{2000} 与 I_{2100} ,微结构因子 R 可以表达为,

$$R = \frac{I_{2100}}{I_{2100} + I_{2000}} \quad (3.10)$$

图 3.7 样品 2 的红外吸收谱在 1100cm^{-1} 处的吸收峰是与 SiO 键的振动相关的,但是,红外吸收谱这种方法只有在薄膜中的氧含量超过 0.5% 时 (在硅基薄膜材料中相对于 10^{20}cm^{-3} 左右) 才能探测得到 [Paesler 1978],而这个含量远远大于优质微晶硅材料的氧含量,器件质量级的微晶硅氧含量一般在 10^{18}cm^{-3} 左右 [Mück 2000, Klein 2001],如果使用超高真空的沉积系统以及气体净化器,材料的氧含量可以低于 10^{16}cm^{-3} [Kamei 1996]。所以说,红外吸收谱这种方法对优质微晶硅氧含量的测定是不胜任的,在这种情况下,二次离子质谱 (SIMS) 是一种常用的方法 [Mück 2000]。另外,样品 1 的红外吸收谱在 1100cm^{-1} 处也有一个相对小得多的峰,我们认为,这是由于 c-Si 硅片上的自然氧化层在硅片表面上分布不均匀导致的 [Klein 2004, Lossen 2003],虽然薄膜的衬底与测试陪片总是来

自同一片硅片，在 SiO 键吸收带上还是不一致。在某些情况下，这个小峰表现为小谷，这依赖于衬底与陪片之间的氧化层差异。

在薄膜中氧含量足够大的情况下，我们可以使用类似于计算氢含量的方法，从 SiO 键在 $960\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收强度来估算薄膜的氧含量，过程如下，

键合氧原子的浓度， N_O ，

$$N_O = A_O \cdot \int_{\nu} \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (3.11)$$

键合氧原子含量， C_O ，

$$C_O = \frac{N_O}{N_O + N_S} \quad (3.12)$$

其中 A_O 是比例系数，虽然对非晶硅与单晶硅中的 SiO 键的振动强度进行了深入的研究，人们并没有取得一致意见，和式 3.7 中的 A_{640} 相比，不同研究人员得出 A_O 值相差更大 [Lucovsky 1983, Yacobi 1981, He 2000 and references therein]，在本论文的计算中，我们使用一个比较常用的 A_O 数值， $7.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ [Lucovsky 1983]。

§3.10 光吸收

在本论文中，我们使用光热偏转谱 (photothermal deflection spectroscopy, PDS) 技术来测量 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的光吸收，PDS 技术于 1981 年首先被 Jackson 等人引入到硅基薄膜的光吸收的测量中 [Jackson 1981]。在 PDS 的测试中， $\mu\text{c-Si:H}$ 被沉积在玻璃衬底上，然后置于装有 CCl_4 的小盒中，一束单色光照在样品上，由于光吸收，样品的温度上升，使周围的 CCl_4 的折射率产生渐变，然后利用第二个光束（探测光束）来探测折射率渐变的梯度，我们可以从探测光束的偏转来求得样品的光吸收系数 [Jackson 1981]。

PDS 是一种“直接”测量材料光吸收的强大工具，它在低吸收系数的情况下有着很高的灵敏度，因而它可以对材料所谓的次带吸收 (sub-gap absorption) 提供一个高准确度的测量。非晶硅中的次带吸收被认为是由材料的深缺陷导致的，次带吸收的强度反映了材料的深缺陷密度 [Jackson and Amer 1982, Wyrsh 1991]，有人提出，这种对应关系也适用于微晶硅 [Bronner 2000, Vaněček 2000]，但是 Klein 等人发现，在微晶硅中这种关系并没有像在非晶硅中那么明确，而是存在着相当大的误差 [Klein 2004]。

光线在薄膜、液体与衬底之间的界面的多次反射对次带吸收的准确性有着非常大的影响, 在比较薄的样品中, 这种情况特别严重, 在我们的测试过程中, 我们使用了一种相校正技术来消去界面效应的影响 [Carius 2005]。

§3.11 暗态 J - V 特性

对硅基薄膜太阳能电池的暗态 J - V 特性的测试与分析可以获得很多关于载流子在器件中传输的信息。根据文献 [Sakai 1990, Rech 1997, Brammer and Stiebig 2005], 硅基薄膜太阳能电池的正向暗态电流可以分成在界面或者靠近界面的 i 层中和在 i 层体内部的复合电流, 也就是,

$$j_{dark}(V) = j_{bulk}(V) + j_{int}(V) \quad (3.13)$$

在高注入(high level injection, HLI)的情况下, $\Delta n = \Delta p \gg n_0$, i 层的体复合电流在总电流密度中非常重要, 根据 p - n 结的耗尽区近似 (假设 p - n 结的耗尽区相当于 p - i - n 结中的 i 层) [Sah 1957, Sze 1981], 通过体材料深缺陷复合产生的体复合电流具有如下的电流-电压关系式,

$$j_{bulk}(V) = j_1 (e^{\frac{qV}{2kT}} - 1) \quad (3.14)$$

其中 j_1 为常数,

$$j_1 \propto \frac{n_i W_i}{\tau} \frac{1}{V_{bi} - V} \quad \text{with } V_{bi} > V \quad (3.15)$$

其中 n_i 为本征电荷密度, W_i 为 i 层厚度, τ 为载流子寿命, V_{bi} 为跨越 i 层的内建电势。

在低注入(low level injection, LLI)的情况下, p - i - n 结的复合主要发生在掺杂层和界面处, 这个复合电流可以写成,

$$j_{int}(V) = j_2 (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (3.16)$$

其中 j_2 为常数,

$$j_2 \propto \frac{n_i^2 \mu_e}{N_A W_p} \quad (3.17)$$

其中 n_i 为本征载流子浓度, μ_e 为电子迁移率, N_A 为受主浓度, W_p 为 p 层厚度。

通过引入一个二极管品质因子 (diode factor, n) 和暗态饱和电流密度 j_0 , 式

3.13 中两项可以合并起来成为一项,

$$j_{dark}(V) = j_0 \left[e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] \quad (3.18)$$

依赖于体复合电流 j_{dark} 与界面复合电流 j_{int} 的比值, 品质因子 n 的取值在 1-2 之间, 一个接近于 1 的 n 值意味着界面复合电流是总复合电流的最主要部分, 而一个接近 2 的 n 值说明载流子的复合主要发生在 i 层内部, n 值越大 i 层体复合在总复合中占的份额越高。

如果串联电阻 (R_s) 与并联电阻 (R_{sh}) 不能被忽略时, 例如在真实的电池中, 式 3.18 应该被改写为,

$$j_{dark}(V) = j_0 \left[\exp \frac{q(V - j(V)R_s)}{nkT} - 1 \right] + \frac{V - j(V)R_s}{R_{sh}} \quad (3.19)$$

图 3.8 显示的是一个实验测得的 $p-i-n$ 电池的暗态 $J-V$ 曲线, 串联电阻 R_s 与并联电阻 R_{sh} 对电池的暗态电流有着重要的影响, 在区域 A 中, 暗态电流受到 R_{sh} 的影响很大; 在区域 C 中, 由于串联电阻的存在, 电流在大注入的情况下小于应有的数值; 而在区域 B 中, R_s 与 R_{sh} 对器件的影响不大, 器件的伏安特性主要是由电池的二极管特性决定的, 因而曲线在半对数坐标中表现为一条直线, 也是因为这个原因, 电池的品质因子 n 与暗态饱和电流密度 j_0 通常从这个区域进行计算。

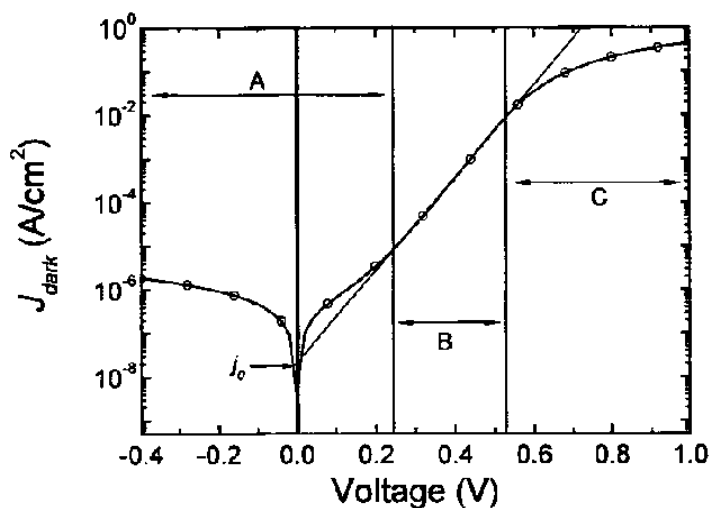


图 3.8, 一个由实验测定的实际电池的暗态曲线, 区域 A、B 和 C 分别显示了并联电阻、二极管特性与串联电阻起到重大作用的电压范围。

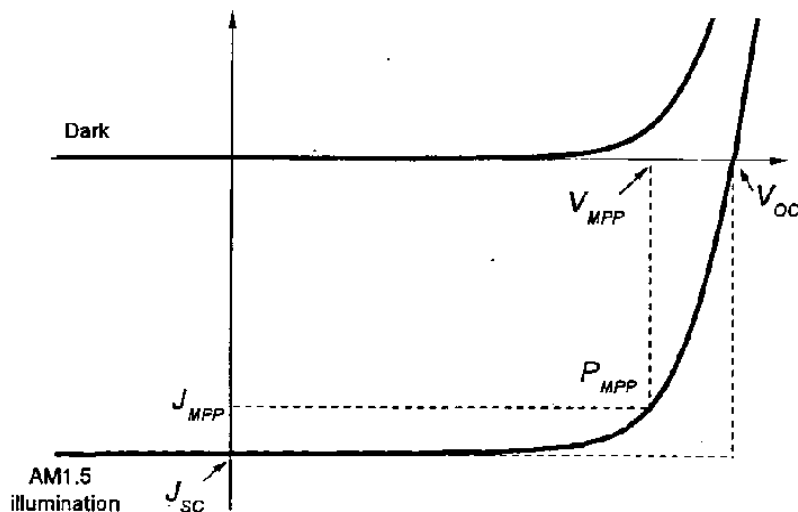


图 3.9, 在暗态与 AM1.5 光照下的一个微晶硅太阳电池的 J - V 曲线。图中同时也显示了如 J_{sc} 、 V_{oc} 以及最大功率点 (P_{MPP}) 等 J - V 参数。

§3.12 AM1.5 光照下 J - V 特性

在 AM1.5 光照下测试太阳电池的 J - V 特性是确定电池效率的最常用方法, 关于测试的设备与基本工作原理, 见文献 [Ashok and Pande 1985]。图 3.9 显示了暗态与 AM1.5 光照下的一个微晶硅电池的 J - V 曲线。在 J - V 曲线上我们可以找到一点, 在那一点上电池的输出功率最高, 人们称为最大功率点 (maximum power point, MPP), 电池的转换效率 (η) 定义为电池在最大功率点输出的功率 (P_{MPP}) 与入射的太阳辐射功率 (P_{in}) 的比值, 即,

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} \quad (3.20)$$

电池的短路电流 (J_{sc}) 是指电池能够达到的最大电流, 通常是在外负载短路, 即输出电压为零的情况下获得, 所以称之为短路电流。开路电压 (V_{oc}) 是指电池达到的最高电压, 通常在外负载开路的情况下获得。填充因子 (fill factor, FF) 定义为

$$FF = \frac{P_{MPP}}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{V_{MPP} J_{MPP}}{V_{oc} J_{sc}}, \quad (3.21)$$

因而，式 3.20 可以改写为，

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (3.22)$$

填充因子是电池 J - V 曲线方块特性 (rectangle property) 的体现，过大的串联电阻与过小的并联电阻对 FF 都有害 [Green 1992]。在某些情形下，例如，当串联电阻与并联电阻的影响不大时，FF 可以看作电池在最大功率点对载流子收集的能力的尺度。

如果叠加原理 (superposition principle) 在微晶硅太阳电池中也适用，电池的输出电流可以看做暗态电流 $[j_{dark}(V)]$ 与光生电流 $[j_{photo}(V)]$ 之和，亦即，

$$j(V) = j_{dark}(V) - j_{photo}(V) = j_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - j_{photo}(V) \quad (3.23)$$

在输出电压为零时， $j(V=0) = J_{sc} = -j_{photo}(V=0)$ ，这对于具有高质量 i 层材料的太阳电池来说是基本成立的。在高质量的电池中，由于对光生载流子的有效提取，短路电流 J_{sc} 主要决定于入射光的吸收率。与 J_{sc} 类似， V_{oc} 也可以在令 $j(V)=0$ 的情况下推导得到，

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{j_0} + 1 \right) \quad (3.23)$$

下面谈及的是关于电池的实际测试过程。如果没有特别指出，所有电池都是在空气中 160°C 下经过 30 分钟的退火后再进行暗态与光态 J - V 测试的。所有的暗态与光态 J - V 测试都是在标准测试条件下进行的，测试温度为 25°C ，一个 A 级的双光源太阳模拟器(WACOM-WXS-140S-Super)提供了一个均匀的 AM1.5 光谱，测试光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。在每次测试之前，太阳模拟器都用一个光敏二极管(Hamamatsu S1336-8BQ, spectral range: 190-1100 nm)进行校正。测试系统的重复性很好，不同轮的测试之间的误差小于 2%。为了表征太阳电池的 p/i 界面特性，我们使用一个波长位于 480nm 的中心带通滤波片 (bg7) 来产生短波光辐射。由于长波光在 i 层中的吸收相当均匀，电池的长波响应在一定程度上反映电池的 i 层性能，我们使用一个 og590 的滤波片实现了波长大于 590nm 的光辐射。

应和载流子的收集，从而获得电池的光学与电学性能。量子效率的定义是一定波长范围内的入射光产生的、在电池电极收集到的光生载流子数目和入射光光子数的比值，亦即，

$$QE(\lambda, V) = \frac{j_{photo}(\lambda, V)}{q \Phi(\lambda)} \quad (3.24)$$

其中 $j_{photo}(\lambda, V)$ 是在电极收集到光生电流，它是波长与施加电压的函数， $\Phi(\lambda)$ 是在某一波长范围内的光量子的数目。

由于短波光在 p 层和靠近 p/i 界面的 i 层中就被吸收完毕，所以电池在短波区域的 QE 可以看作一个表征 p 层和 p/i 界面层的质量的参数，另一方面，长波光（例如 $\lambda > 600\text{nm}$ ）在 i 层的吸收通常比较均匀，因而长波长光的 QE 可以用来研究 i 层材料的性能。另外，在不同电压下测量电池的 QE 可以进一步获得载流子产生、复合与收集的信息。

在我们的 QE 测试设备中，单色光束由一个氙灯和一个单色仪产生。我们的 QE 设备可以在 300 到 1100nm 的波长范围内进行 QE 测试，光谱的分辨率为 10nm，测试的温度为 25°C。关于 QE 测试设备和实验原理，见文献 [Ashok and Pande 1985, Metzdorf 1987]。

§3.14 光致衰退实验

我们选择了一部分样品进行光致衰退实验，在实验中，样品被放置于 AM1.5 的光照之下，并且样品温度保持在 50°C，在光照过程中，电池保持开路状态。关于实验设备的详细介绍，见文献 [Rech 1997a]。

第四章、PECVD 法高速沉积 微晶硅材料与电池

如前所述,本征微晶硅的高速生长对于缩短电池制备周期、降低电池的成本来说是非常重要的。本章的研究表明高压高功率(hphP)的 VHF-PECVD 能够实现微晶硅材料与电池的高速生长,并且这些高速生长的薄膜与电池保持了良好的性能。同时本章还对这些高速生长的薄膜与电池和传统低压低功率(lpIP) PECVD 法沉积的材料与电池进行了对比。最后,我们还研究了 PECVD 法沉积参数,例如功率、总流量等,对太阳电池的沉积速率、结构特征与光电特性的影响,并试图找到电池效率与本征层性能的内在关系。

§4.1 在高压下实现均匀和稳定的沉积

VHF 和高工作气压有利于进一步提高微晶硅薄膜与电池的沉积速率,但是高工作气压(p_{depo})减少了电子的平均自由程,而且 VHF 激发频率导致了一个低峰值电压,这些情形使得起辉并维持一个稳定沉积变得不容易。因此,我们需要提高辉光功率(P_{VHF})或者缩小电极的距离来增强电极间的电场,从而达到在高压和高频下实现稳定沉积的目标。图 4.1 显示了在某特定的工作压力和电极距离下维持一个稳定的等离子体所需的最小功率,这些数值是在我们沉积系统上实际测定的,在这个实验里,我们使用 H_2 等离子体,所以当我们使用 SiH_4+H_2 等离子体来进行薄膜与电池的沉积时,所需的功率与电极距离可能会不一样。从图 4.1,我们可以看到,当电极距离一定时,所需的 P_{VHF} 随着工作气压的提高而迅速上升。对于一定的工作气压,越小的电极距离需要越小的功率来维持稳定的沉积,这是因为电极距离越小,当电极间的电势差不变时,它们之间的场强越大。在一定的电极距离下,所有能够实现稳定沉积的功率与压力的组合都应该位于图 4.1 特定的曲线的上方。我们发现,2.1hPa 的工作气压可以实现较高速率的生长,而且在这个工作气压下,我们可以在系统极限内进行比较大的范围的沉积参数调整,因而,2.1hPa 成为本章最常使用的工作气压。

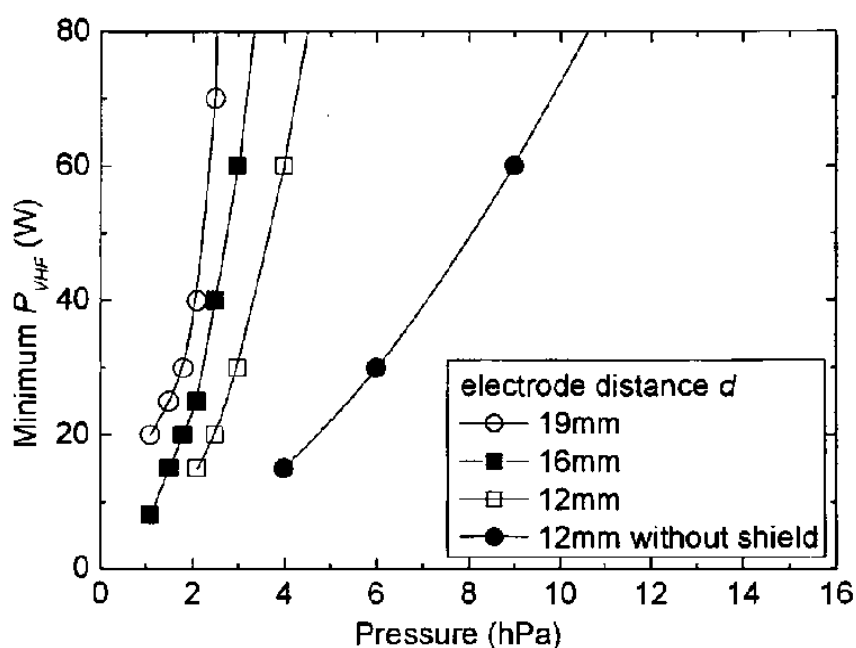


图 4.1, 在工作气压与电极距离一定时实现稳定沉积所需的最小辉光功率。

去除围在电极周围的屏蔽罩（见图 3.3）可以减少电极与屏蔽罩之间的寄生功率损失，因此，这种情形需要更低的维持稳定等离子体的最小沉积功率，而且，去除屏蔽罩后，我们没有再发现大量的粉末积聚在电极周边，这反过来提高了系统的可重复性。在高工作气压的情况下，等离子体被非常好的限制在两个电极之间，我们在沉积室的其他地方没有发现寄生等离子体，在本毕业论文工作的后期，所有工作都是在没有屏蔽罩的情况下完成的，对有无屏蔽罩下沉积的电池的比较发现，没有屏蔽罩时沉积的可重复性得到提高，此外我们没有发现其他大的差异，这些结果将在以后讨论。

另外，我们发现，缩小电极之间的距离可以提高电池在厚度与性能上的均匀性。在传统的 VHF-PECVD lplP 沉积过程中，我们使用 19mm 的电极距离，在这种情况下，我们可以实现 $2\text{\AA/s}$ 的沉积。当我们使用相同的电极距离来进行高压高功率（hphP）的实验时，我们获得了相当高的沉积速率（ $12.3\text{\AA/s}$ ），但是这样的太阳能电池在 $10\times 10\text{cm}^2$ 的衬底上表现出很大的结构不均匀性，而且电池的性能也不尽如人意。把电极距离缩减到 12mm 大大提高了电池的均匀性和转换效率，因此，在本文中，12mm 是我们在 hphP 下最主要使用的电极距离，需要指出的

是，这是我们在维持沉积过程顺畅与系统安全的前提下能达到的最小电极距离。至于不同沉积条件下的样品的均匀性，见§4.3.1.4。

§4.2 微晶硅薄膜的高速沉积

在这里，我们尝试结合 VHF 与 hphP 来高速沉积微晶硅薄膜，为了获得足够的均匀性，我们使用 2.1hPa 的工作气压、12mm 的电极距离、100sccm 的总气体流量以及 60W 的辉光功率。为了得到不同晶化率的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料，我们使用了不同的硅烷浓度 (SC) 把 i 层的结构组成从高晶化率调整到完全非晶。我们使用拉曼散射谱，红外吸收谱，PDS 等技术来研究样品的结构特性和光电特性。作为对比，我们还采用传统的低压低功率 (lpIP) 的技术沉积了一个 SC 浓度系列的薄膜，主要沉积参数为，功率：10W；工作气压：0.25hPa，电极距离：19mm；气体流量：100sccm。对于这两个系列的薄膜，我们都通过估算沉积速率来调整沉积时间以把薄膜的厚度保持在 500nm 左右。

§ 4.2.1 沉积速率

图 4.2 显示了由 hphP 与 lpIP 沉积的两个系列薄膜的沉积速率 (R_D) 随着 SC 的变化规律。从图中我们可以看出，在我们研究的 SC 范围之内，这两个系列的

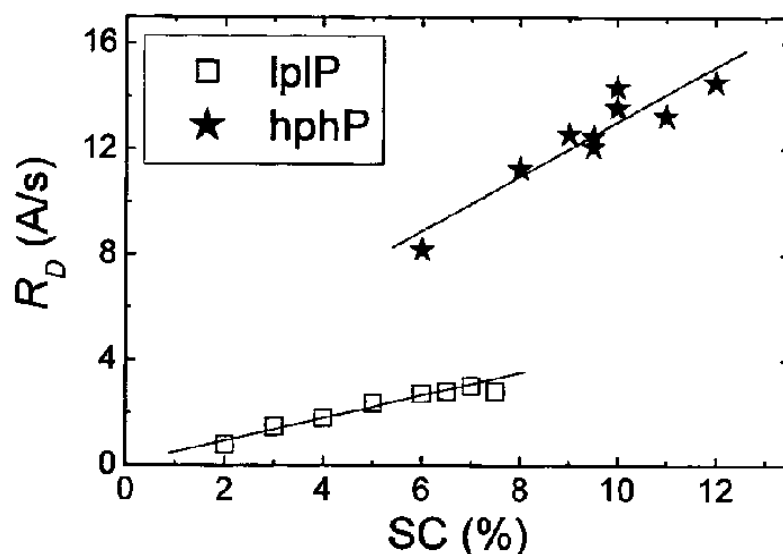


图 4.2, hphP 与 lpIP 薄膜的沉积速率 R_D 随着 SC 的上升而线性上升。

R_D 随着 SC 的上升而线性上升。当 SC 从 2% 变化到 7.5% 时, lpIP 系列的沉积速率从大约 $1\text{\AA}/\text{s}$ 提高到大约 $3\text{\AA}/\text{s}$ 。当 SC 从 6% 上升到 12% 时, hphP 样品的 R_D 从 $8\text{\AA}/\text{s}$ 上升到 $15\text{\AA}/\text{s}$ 。和 lpIP 系列相比, 高工作气压和高功率使更多的硅烷分子被分解, 因而这个系列具有更高沉积速率。这里需要指出的是, 所有的 R_D 由 $10\times 10\text{cm}^2$ 的衬底中央的薄膜厚度计算得出, 衬底上各处厚度的差异一般在 15% 以内, 而 lpIP 样品的均匀性比 hphP 要好。

§ 4.2.2 拉曼散射谱

由于微晶硅材料的结构特性对其光电特性等性质影响非常大, 所以在相同晶化率下比较材料的性能比在相同沉积 SC 下比较更加合适, 拉曼散射谱是一种获得微晶硅材料晶化率的简易方法, 虽然这种方法只得到晶化率的半量化的数值, 但这并不影响我们对材料的比较。在这个实验里, 我们使用 Ar 激光器的波长为 488nm 的光束作为激发源, 而且采用三峰拟合法来计算拉曼晶化率, I_C^{RS} 。这两个系列样品的 I_C^{RS} 如图 4.3 所示, 我们可以看到, 两个系列的 I_C^{RS} 随着 SC 的上升而下降, 这里一个相当有趣的现象是, 这两条曲线在 $I_C^{RS}=60\%$ 的地方都有一个转折, 当 I_C^{RS} 低于 60% 时, I_C^{RS} 随着 SC 的上升而迅速下降。和 lpIP 系列相比, hphP 系列的样品在相同 SC 时具有更高的晶化率。

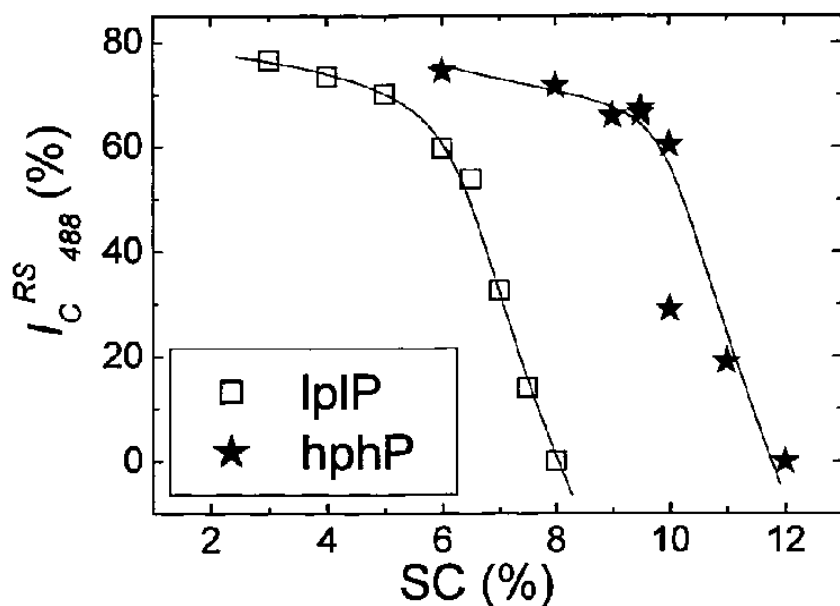


图 4.3, lpIP 与 hphP 系列的样品的拉曼晶化率随着 SC 的上升而下降。

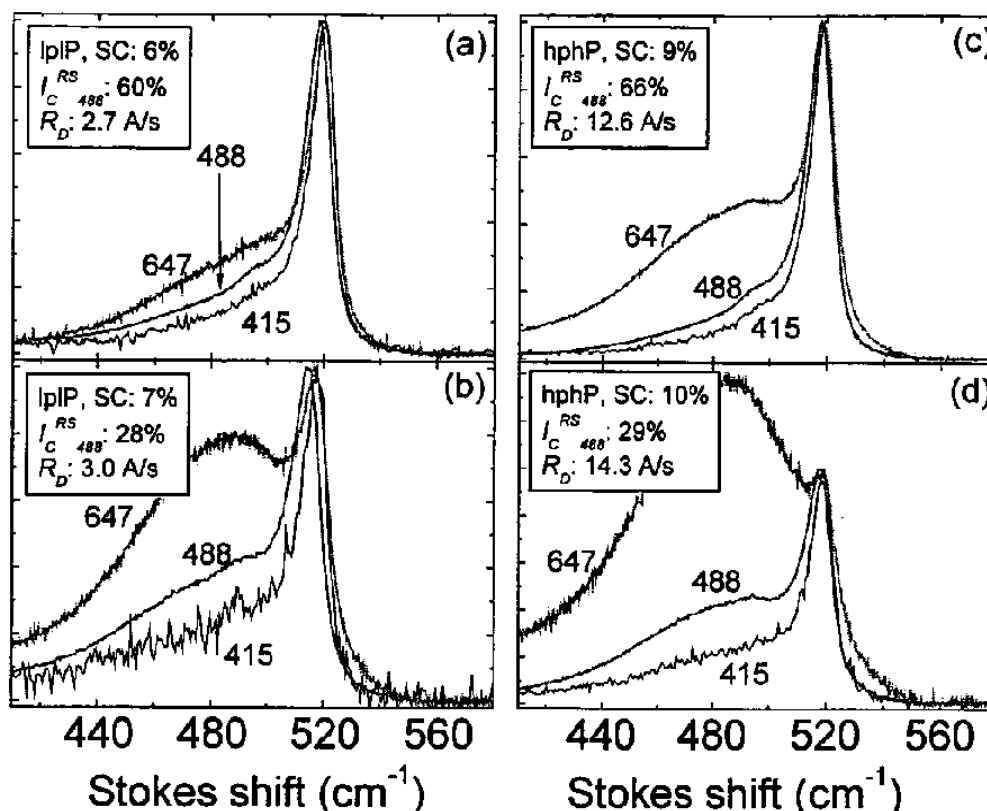


图 4.4, 四个微晶硅薄膜样品 [(a)、(b) 由 IpIP 沉积, (c)、(d) 由 hphP 沉积] 的使用不同激发频率的拉曼散射谱。曲线旁的数字为该测试使用的激光的波长, 单位为 nm。

在异质衬底 (例如玻璃与带氧化层的硅片等等) 上沉积的微晶硅材料通常具有孵化层, 而且材料的晶化率往往会随着厚度的增加而上升 [Koh 1998, Houben 1998, Ross 2000, Collins 2003]。这样的情形在高速生长的薄膜中可能更加严重, 因为生长前驱物在高速生长时可能没有足够的驰豫时间找到在动力学上合适的位置。为了研究生长条件与沉积速率对材料生长方向上结构的影响, 我们使用了三种不同激光波长对上述样品进行拉曼散射实验, 三种激光的波长为 415nm, 488nm 与 647nm, 激光都是从薄膜一侧入射。图 4.4 显示了 4 个样品的使用不同波长的拉曼散射谱, 其中样品(a)和(b)来自 IpIP 系列, (c)和(d)来自 hphP 系列, (a)和(c)具有相似的较高 $I_{C\ 488}^{RS}$ (>60%), (b)和(d)的晶化率较低, 分别为 28%与 29%。所有的拉曼谱都归一到晶化特征峰的最大值。从图中可以看到, 每一个样品的非晶特征峰都随着激光波长的上升而上升, 由于使用长波激光的拉曼谱线包含着更多的薄膜底层的信息, 这一现象表明薄膜的晶化率随着厚度的增长而上升。在这

四个样品中, 样品(a) (lpIP, $I_C^{RS}_{488}=60\%$) 在生长方向上的均匀性最好, 样品(b) 同样使用 lpIP 沉积, 沉积速率也和样品(a)相似 [样品(a): $2.7\text{\AA}/\text{s}$, 样品(b): $3.0\text{\AA}/\text{s}$], 但是该样品的孵化层显得更厚和 (或者) 晶化率更低, 样品(c)与样品(a)有着相似的 $I_C^{RS}_{488}$, 但是样品(c)的非晶 TO 峰的上升比样品(a)要明显得多, 样品(c)的高沉积速率 (大约是样品(a)的 5 倍) 应该是这个差异的原因, 样品(d)的 $I_C^{RS}_{488}=29\%$, 但是使用 647nm 激光得到的拉曼晶化率 $I_C^{RS}_{647}$ 几乎为零。所以, 当使用 $I_C^{RS}_{488}$ 对样品进行比较与研究时, 我们必须知道 $I_C^{RS}_{488}$ 有可能大大高估了样品的实际平均晶化率, 特别是对高速生长的薄膜材料。

§ 4.2.3 红外吸收谱

图 4.5 显示了用 hphP 沉积的样品的红外吸收谱, 为了清楚起见, 我们省略了图 4.2 中某些样品的谱线。为了使空气内渗达到饱和, 这些样品在进行红外测试之前先在空气中存放超过一年时间。图中的百分数是样品的 $I_C^{RS}_{488}$, 从下到上, 样品的沉积 SC 增加。在 $\sim 640\text{cm}^{-1}$ 的摇摆模与 $2000\text{--}2100\text{cm}^{-1}$ 附近的伸展模的吸收强度 (即氢含量) 随着晶化率的下降而逐步上升, 摇摆模的吸收峰位基本上与晶化率无关。在两个 $I_C^{RS}_{488}>70\%$ 的样品里, 位于 2100cm^{-1} 的吸收峰在伸展模的吸收带里占绝对主要的地位, 这意味着在这两个样品里有着大量的 SiH_x 分布在薄膜的内表面上, 位于 2000cm^{-1} 的吸收峰的强度随着 SC 的上升 (亦即随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降) 而逐步增加, 最后在伸展模吸收带中取得主要地位。位于 $960\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ 由硅氧键引起的吸收峰出现在四个 $I_C^{RS}_{488}>60\%$ 的样品里, 关于空气分子的内渗我们再详细阐述。

lpIP 系列样品的红外吸收谱如图 4.6 所示, 由 SiH_x 键振动引起的吸收峰随着 SC 或者 $I_C^{RS}_{488}$ 的变化与 hphP 样品类似, 但是明显的 SiO 峰 ($960\text{--}1200\text{cm}^{-1}$) 只存在于一个具有最高晶化率 ($I_C^{RS}_{488}=78\%$) 的样品。

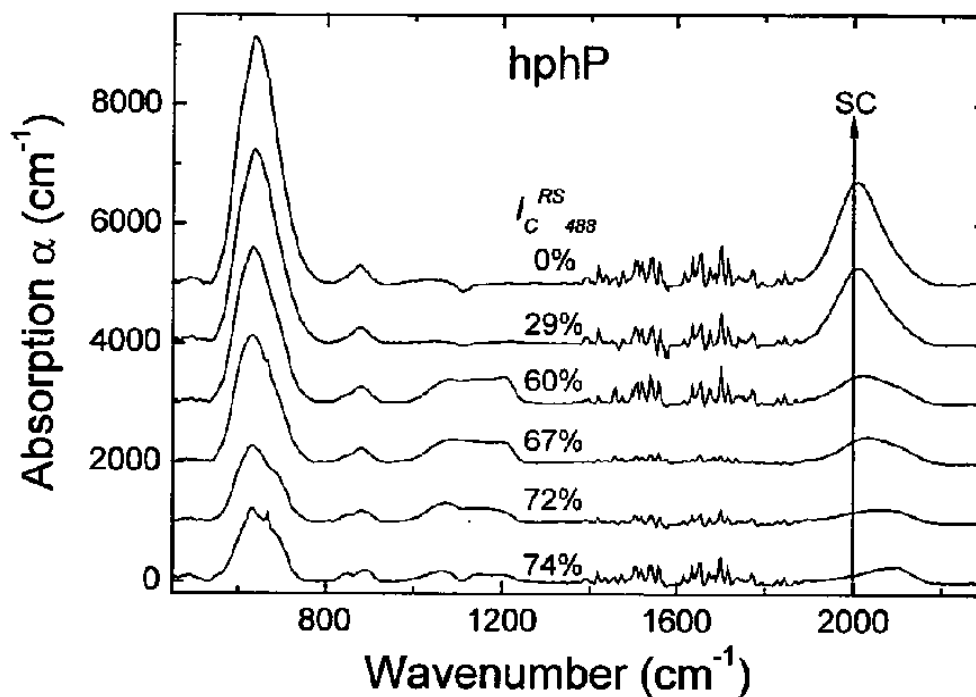


图 4.5, 在 hphP 条件下沉积的微晶硅薄膜的红外吸收谱。图中的百分数为样品的 I_C^{RS} / I_C^{488} , 为了清楚起见, 有些曲线被整体向上位移了一定距离。

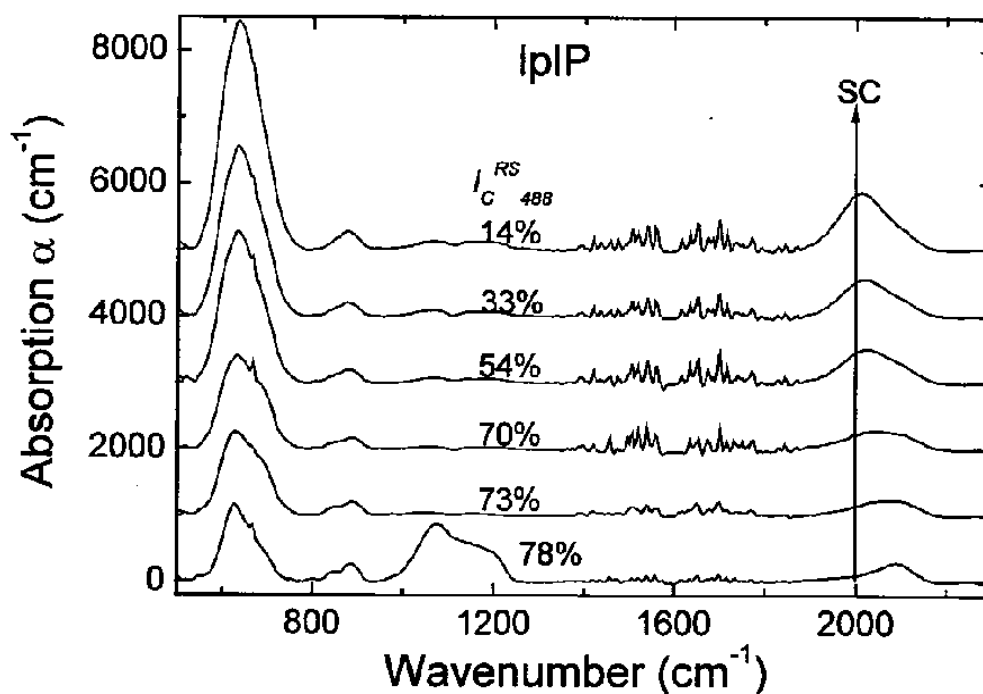


图 4.6, 在 lp1P 条件下沉积的微晶硅薄膜的红外吸收谱。图中的百分数为样品的 I_C^{RS} / I_C^{488} , 为了清楚起见, 有些曲线被整体向上位移了一定距离。

图 4.7(a)与(b)分别是 hphP 与 lpIP 系列样品在不同拉曼晶化率下的氢含量 (C_H)与微结构因子(R), C_H 由 SiH_x 键的摇摆模的吸收强度估算得来。随着 $I_C^{RS}_{488}$ 从~80%下降到 0, 这两个系列的氢含量从~4%上升到~11%, 与此同时, 微结构因子 R 从~0.8 下降到~0.15。在 $I_C^{RS}_{488}=60\%$ 处, 这是高效率电池通常出现的地方 (见§4.3), 两个系列样品的 C_H 大约是 8%, 而 R 在 0.35 左右。总体上来说, 这两个系列样品在整个 $I_C^{RS}_{488}$ 范围内都相当相似, 但是我们还是可以看到, 在 $I_C^{RS}_{488}<60\%$ 时, hphP 系列的 C_H 略高, 而 R 略小, 这可能是由于 hphP 样品具有更厚或者更加非晶化的孵化层导致的。

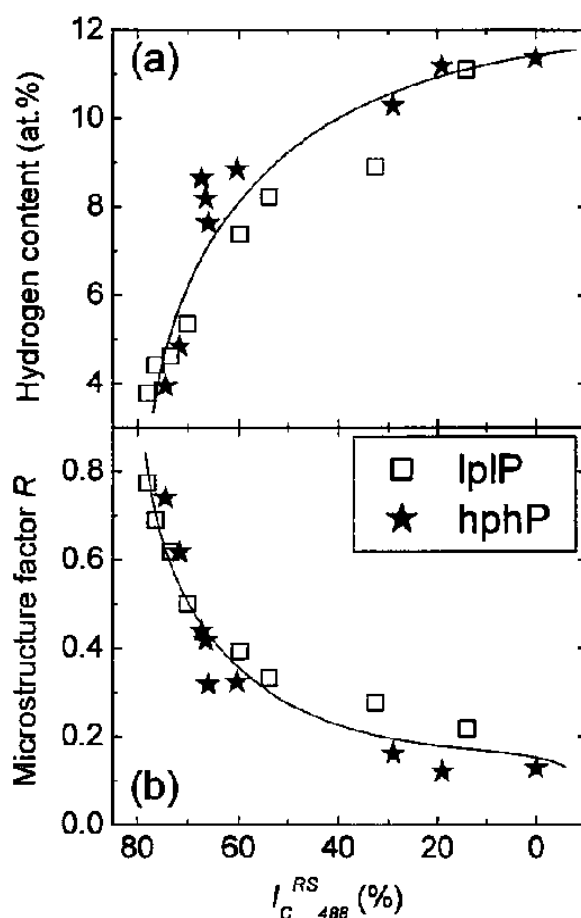


图 4.7, 在 lpIP 与 hphP 条件下沉积的微晶硅薄膜在不同拉曼晶化率下的氢含量 C_H (a) 与微结构因子 R (b)。

为了研究微晶硅大气分子内渗的过程, 我们首先测量了样品从沉积系统中刚取出来后的初始红外吸收谱, 在测试之前, 样品暴露于空气中的时间少于 0.5 小时, 然后我们把这些样品存放在空气中, 并且在经过不同时间后对样品进行同样

的测量。图 4.8 显示了几个有代表性的、具有不同晶化率的 hphP 薄膜在经过 (1) 小于 0.5 小时、(2) 7 天、(3) 30 天、(4) 60 天和 (5) 超过一年的空气存放后的 SiO 键位于 $960\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ 的吸收带。图 (a) 与 (b) 的两个竖直的箭头显示了两个具有高晶化率的样品的 SiO 吸收峰在小于 0.5 小时到超过一年的时间里逐步上升的过程，后氧化的过程在 30 天后开始变慢，并逐渐饱和。在非晶样品中，我们没有发现以上的明显的氧含量的上升 [见图 (c)]。由于 c-Si 衬底上的氧化层在硅片上分布不均匀，衬底与陪片表面的氧含量不完全一致，所以样品的初始红外谱的 SiO 键吸收带并不水平 [Klein 2004, Lossen 2003]，而是在 1100cm^{-1} 处有一个小谷。为了消除衬底的影响并获得真正的后氧化过程引入的氧含量增加，我们使用初始红外谱作为基准，样品的最终红外谱与基准之差为氧含量的净增加，最终红外谱与基准之差在图中标有“real”字样。在某些样品中，例如图 (c) 的样品，由于后氧化导致的氧增加不明显，氧增加量的计算对数据处理的过程，如基线的扣除等的依赖很大，因而准确性不是很高。

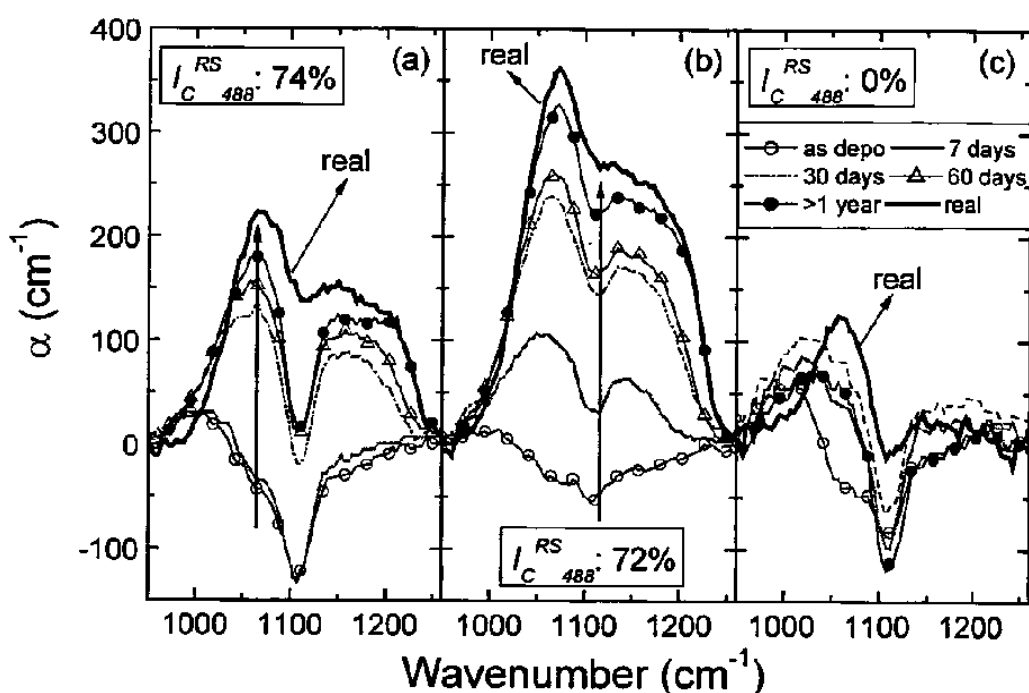


图 4.8, 三个具有不同 $I_{C,488}^{RS}$ 的 hphP 样品在空气中存放不同时间后的红外吸收谱, 图 (a) 与 (b) 中的竖直箭头显示了时间增加的方向。最终的红外吸收谱线与初始谱线的差也显示在图中, 用“real”来标识。

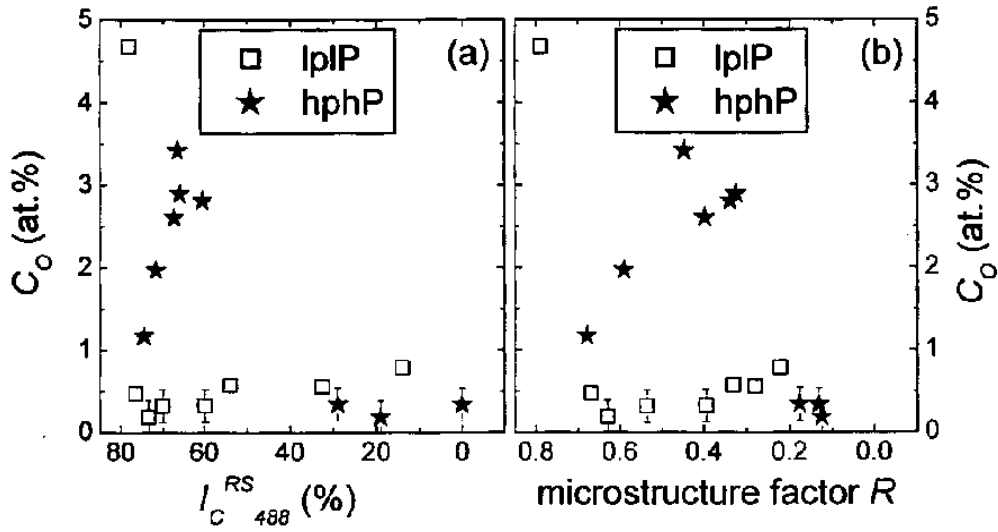


图 4.9, hphP 与 lplP 样品的氧含量 C_O 随着 $I_{C\ 488}^{RS}$ 与 R 的变化。

在沉积过程中引入的氧原子的浓度主要决定于气体的纯度、沉积室的本底气压、漏率与放气等等因素,对于装备有气体纯化器的高真空系统沉积得到的样品,初始氧含量一般在 10^{18}cm^{-3} 左右 [Mück 2000, Klein 2001], 这个浓度不能被红外吸收谱这种方法探测到,这说明红外吸收谱中探测到的氧原子来自后氧化过程。我们通过 SiO 键振动吸收带的强度计算了 hphP 与 lplP 样品中的氧含量 (C_O), 在图 4.9 (a) 中, C_O 显示为 $I_{C\ 488}^{RS}$ 的函数, 在 (b) 中显示为微结构因子 R 的函数。 C_O 由样品的最终红外谱估算得来, 但是有 3 个样品在空气中存放 2 个月后剥落, 在这个图中显示的是它们经过 2 个月的存放后的氧含量。从图中我们可以看到, 几乎所有 lplP 样品在经过长时间的空气暴露之后都保持很低的氧含量, 除了 $I_{C\ 488}^{RS}=78\%$ 的样品具有较高的 C_O (4.7%) 之外, 其他样品的 C_O 都接近红外吸收谱的测试极限。在 hphP 系列中, $I_{C\ 488}^{RS}>60\%$ 或者 $R>0.3$ 都具有较高的氧含量 (1.2-3.4%)。这些结果与以前的发现一致, 也就是说, 高速沉积 (使用高功率) 的样品通常比低速生长的样品疏松 [Mück 2000]。 $I_{C\ 488}^{RS}<30\%$ 的 hphP 样品在空气中也是非常稳定。虽然在两个系列中, 强烈的后氧化过程只出现在高晶化率与高微结构因子的样品中, 而且微结构因子 R 被认为是薄膜疏松程度的一种表征方法 [Wagner and Beyer 1983, Cardona 1983, Richter 1983], 但是在图 4.9 中, 我们并没有发现在氧含量和 $I_{C\ 488}^{RS}$ 与 R 之间存在着一一种内在的关系, 例如, 在

hphP 样品中, $I_C^{RS}_{488}$ 在 65% 左右、 R 在 0.4 左右的薄膜 C_o 最高, 而 $I_C^{RS}_{488} < 76\%$ 、 $R < 0.47$ 的 lpIP 样品都具有相似的 C_o 。这种关系的缺失以前在 HWCVD 高速沉积的微晶硅薄膜中也有发现, 导致这个问题的原因将在以后讨论。

§ 4.2.4 光吸收

图 4.10 (a)、(b) 显示了 hphP 样品与 lpIP 样品在光子能 0.5—2.5eV 之间的光吸收系数 (α), 光吸收系数由 PDS 测定。某些 hphP 样品在 PDS 测试过程中剥落, 所以它们在图 4.10 中没有数据。图中的百分数为对应样品的 $I_C^{RS}_{488}$ 。这两个系列的本征吸收系数 (above-gap absorption, 例如在 2.2eV) 随着非晶成分的上升而上升。和 $I_C^{RS}_{488} = 0$ 的非晶材料相比, 微晶硅薄膜在 1.2-1.8eV 之间具有更高的光吸收系数, 原因是微晶硅中的晶体相有着更低的光学带隙, 同在这一个区间里, 除了 $I_C^{RS}_{488} = 74\%$ 样品外, 所有的 hphP 微晶样品 ($I_C^{RS}_{488}$ 在 29% 与 72% 之间) 的谱线都有明显的由衍射引起的波浪形条纹, 而这样的条纹只在一个 $I_C^{RS}_{488} = 27\%$ 的 lpIP 样品中存在, 由于我们已经在数据处理的过程中使用相校正技术把薄膜干涉导致的衍射条纹去掉 [Carius 2005], 这些剩余的干涉条纹相信是由微晶硅薄膜在生长方向上的不均匀性导致的 [Carius 2005, Ross 2005], 而我们的结果非常好地证明了这一点: 具有中等晶化率的 hphP 微晶硅薄膜在生长方向的结构非常明显 (图 4.4), 它们的 PDS 谱大多有干涉条纹, 而 lpIP 样品在生长方向上的均匀性要好得多, 与此对应的是, 这个系列只有一个样品的 PDS 谱有干涉条纹。

图 4.11 比较了 hphP 与 lpIP 样品的次带吸收 (sub-gap absorption) 与带上吸收 (above-gap absorption), 我们取 0.7eV 处的吸收系数作为次带吸收代表数值, 而 2.2eV 处为带上吸收的数值。从图上我们可以看到, 随着非晶成分增加, 微晶硅薄膜的带上吸收上升, 在相同的晶化率上, hphP 与 lpIP 样品并没有大的差别。除了两个 $I_C^{RS}_{488}$ 为 0 与 30% 的 hphP 样品外, 这两个系列的样品的次带吸收都相当低 (1cm^{-1}), 如果次带吸收正比于材料的带尾态与缺陷态密度 [Klein 2004, Wyrsh 1991, Jackson and Amer 1982], 这些高速生长的微晶硅材料具有相当高的质量。

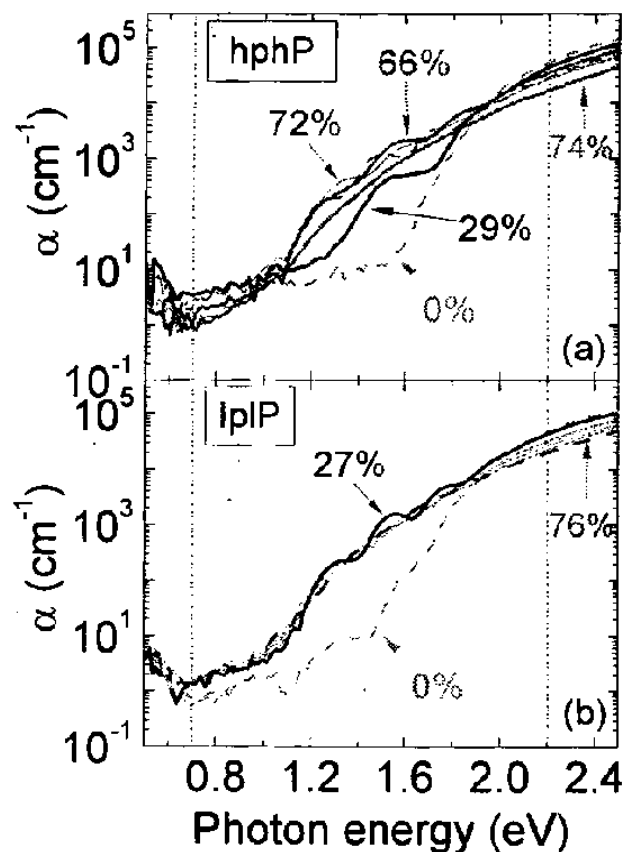


图 4.10, hphP 样品与 lpIP 样品在不同光子能量下的光吸收系数。图中的百分数为对应样品的 I_c^{RS} 。

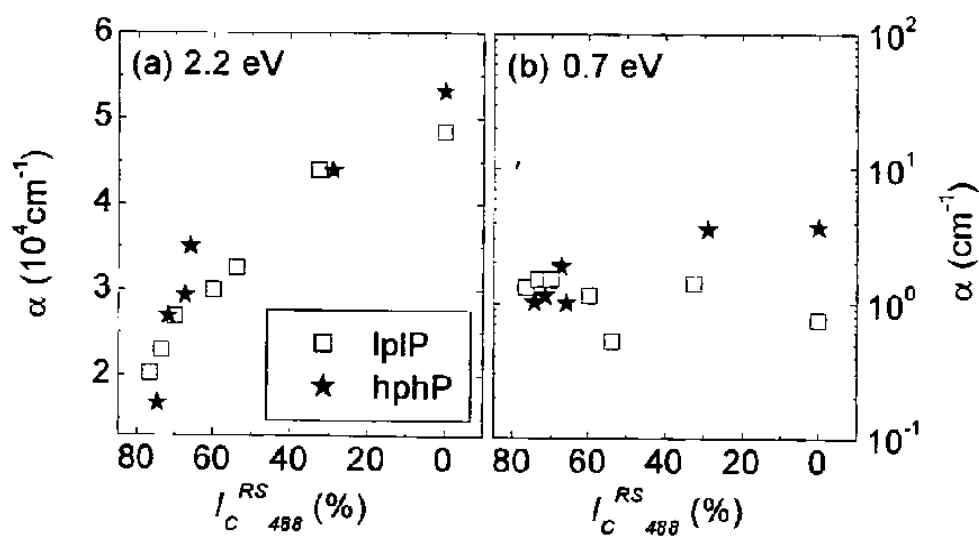


图 4.11, hphP 与 lpIP 样品位于 2.2eV 与 0.7eV 的光吸收系数。

§ 4.2.5 电导率

对微晶硅薄膜的光、暗电导 (σ_{photo} , σ_{dark}) 的测量有助于获得薄膜的载流子输运特性。图 4.12 (a)、(b) 显示了在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 hphP 与 lpIP 样品的光、电导与光敏性 ($\sigma_{photo}/\sigma_{dark}$), 其中 σ_{photo} 以空心符号表示, σ_{dark} 以实心符号表示。我们可以看到, 光电导与暗电导都随着晶化率的下降而减小, 但是与光电导相比, 暗电导下降得更快, 在整个晶化率的范围里, 暗电导下降了大约 5 个数量级, 而光电导只下降了一个数量级左右, 因而光敏性随着晶化率的下降而上升 (见图 (b))。在晶化率为 50% 到 65% 之间, hphP 与 lpIP 样品的光敏性在 200-500 之间, 显示出这些样品具有作为高质量太阳能电池光吸收层的可能性。

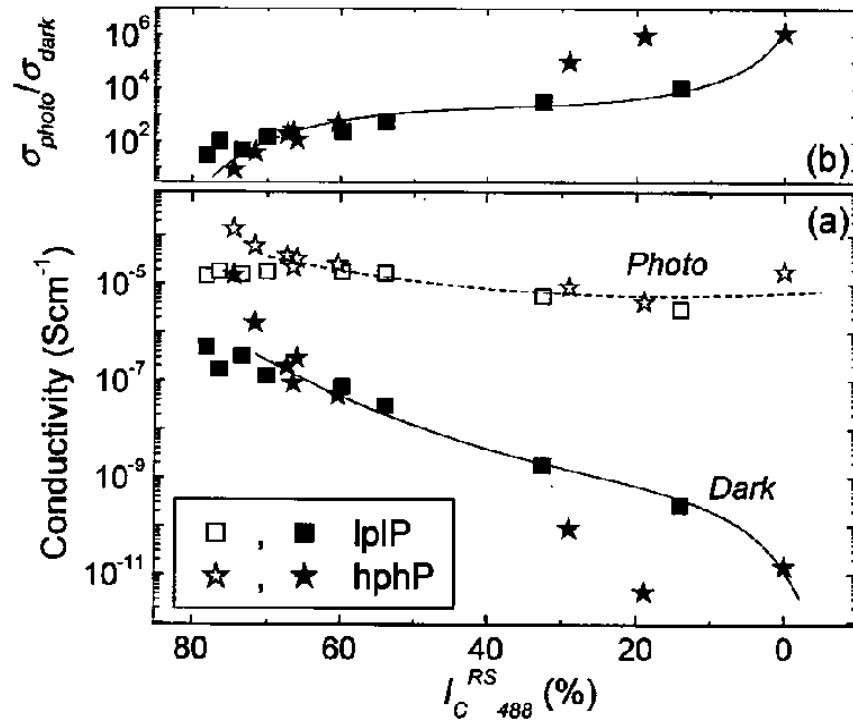


图 4.12, hphP 与 lpIP 薄膜的光、暗电导 (a) 与光敏性 ($\sigma_{photo}/\sigma_{dark}$, b)。

虽然两个系列的光、暗电导在很大程度上 (特别是在 $I_C^{RS}_{488}=60\%$ 附近) 相当相似, 它们之间还是有着不少的差异。当 $I_C^{RS}_{488}>65\%$ 时, hphP 样品的光、暗电导随着晶化率的上升而迅速上升, 而 lpIP 样品的光、暗电导却基本保持恒定, 后氧化过程引入的施主杂质可能是一个原因, 施主杂质会把材料的费米能级向导

带移动,这使得材料的深缺陷处于填充的状态,增加了载流子的寿命从而增大了薄膜的光、暗电导 [Beyer and Hoheisel 1983, Finger 2002, Brüggemann and Main 1998]。另一方面, $I_C^{RS}_{488}=29\%$ 、 19% 的两个 hphP 样品的暗电导比具有类似晶化率的 lplP 样品要低 1-2 个数量级,原因可能是 hphP 样品中存在着很厚孵化层,使薄膜的平均本征载流子浓度大大低于具有相似晶化率的 lplP 样品,对于 500nm 厚的微晶硅薄膜, $I_C^{RS}_{647}$ 基本上反映了薄膜的平均晶化率 (见表 3.1), 而 $I_C^{RS}_{488}=29\%$ 的样品的 $I_C^{RS}_{647} \approx 0$ 有力地证实了上面的推论。

通过 §4.2 的研究可以得出结论: VHF 与 hphP 结合能够实现高速沉积优质的微晶硅材料, 和传统的由 lplP 沉积的低速生长的微晶硅材料相比, hphP 具有相似的优点, 例如高光敏性和低次带吸收等等。但是我们也发现了不少不同之处, 其中最为明显的是 hphP 样品中存在着很厚的或者很非晶化的孵化层, 这在一定程度上影响了材料的光电性能。

§4.3 高速沉积的微晶硅电池

上一节的研究表明 VHF+hphP 可以实现优质材料的高速沉积, 在这一节里, 我们将把这样的材料应用到太阳电池中去, 此外, 我们将更加广泛地探索沉积参数空间, 并且研究沉积参数对电池性能与速率的影响。由于电池的 i 层材料在很大程度上决定了电池的性能, 而且沉积在透明导电膜和高晶化率 p 层上的 i 层可能会和沉积在玻璃衬底上的薄膜有着很大的差异, 所以认真研究不同沉积条件下 i 层的特性以及寻找 i 层特性与电池性能的关系对于加深对微晶硅电池的理解和进一步提高电池的效率非常重要, 这是本节的一个重要目标。

§4.3.1 沉积参数对电池沉积速率与性能的影响

在这一节里, 我们将研究沉积参数, 例如功率 (P_{VHF})、工作气压 (p_{depo})、总气体流量 (Fl_{total})、电极距离 (d) 等等参数对电池沉积速率与效率的影响, 为了消除由于参数的变化而导致的晶化率的改变, 对于每一个参数的变化, 我们都调整硅烷浓度来获得从高晶化率到非晶的电池。这些硅烷浓度系列的具体沉积参数见表 4.1。表的第一列为各个 SC 系列的名字, 我们将在以后的结果与讨论

中使用这些名字来区别不同的系列。作为比较，我们在传统的 lplP 条件下沉积了一系列电池，沉积参数也见表 4.1，lplP 系列电池的沉积速率 R_D 在 $1-3\text{\AA}/\text{s}$ ，而最优电池在 $2\text{\AA}/\text{s}$ 的 R_D 下获得较高的转换效率 (8%)。这些 lplP 系列的结果与以前的研究结果非常一致，当我们提高 SC 时，电池的结构从微晶向非晶转变，最优电池在过渡区附近获得 [Vetterl 2000]。

在 3 个使用不同气体流量 (Fl_{total}) 的 SC 系列和 lplP 系列，我们使用了经过优化的 p 层，获得了更好的蓝光响应。而且在这几个系列中，我们将围在电极周围的金属罩去掉以获得更稳定、更可重复的沉积。

表 4.1，不同硅烷浓度系列的沉积参数。

Series name	p_{depo} (hPa)	P_{VHF} (W)	Fl_{total} (sccm)	d (mm)	shield	p layer
hphP 20 W	2.1	20	100	12	with	Normal
hphP 30 W	2.1	30	100	12	with	Normal
hphP 40 W	2.1	40	100	12	with	Normal
hphP 60 W	2.1	60	100	12	with	Normal
hphP 90 W	2.1	90	100	12	with	Normal
hphP 19 mm	2.1	60	100	19	with	Normal
hphP 4 hPa	4.0	60	100	12	with	Normal
hphP 100 sccm	2.1	60	100	12	w/o	Improved
hphP 200 sccm	2.1	60	200	12	w/o	Improved
hphP 400 sccm	2.1	60	400	12	w/o	Improved
lplP	0.25	10	100	19	w/o	Improved

§4.3.1.1 功率对沉积速率与性能的影响

在这个实验里，我们使用了 5 个不同的功率，20W, 30W, 40W, 60W 与 90W 来研究在高工作气压下功率对电池沉积速率与性能的影响。图 4.13 显示了这些不同功率下沉积的电池的沉积速率随着硅烷浓度变化的趋势。除了上述 5 个系列之外，另两个在更高气压 (hphP 4hPa) 与更大电极距离 (hphP 19mm) 下沉积的系列的 R_D 也显示在图 4.13 中，这两个系列的沉积参数见表 4.1。我们在所有的 SC 系列中观察到 R_D 在我们的实验范围内都是随着 SC 的增加而线性递增的，在 $P_{VHF}=90\text{W}$ 的情况下，等离子体的稳定性与均匀性变差，所以 hphP 90W 系列的沉积速率非常散乱，我们可能需要对系统进行改进才能在高功率下获得稳定与均匀的沉积。当功率小于 90W 时，我们发现在恒定的 SC 下增加功率并不能带来

明显的 R_D 增加, 假若标称功率从 20W 上升到 60W 时, 耗散在等离子体内部的“真实”功率至少在一定程度上增加了, 我们因此可以从上述结果进行推断, 等离子体中的硅烷分子已经接近了耗尽状态, 因为当所有的硅烷分子都被分解成前驱物时, 我们不能通过提高功率来获得更高的速率。虽然沉积速率 R_D 是从 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 衬底中央的电池厚度计算所得, 但是 hphP 20W—60W 四个系列的均匀性相当好, 这保证了上面推论的正确性。另外, 我们发现, 提高工作气压 p_{depo} 到 4hPa 或者将电极距离 d 上升到 19mm, 我们都可以在 60W 的功率下获得更高的沉积速率, 这个原因我们会在以后讨论。

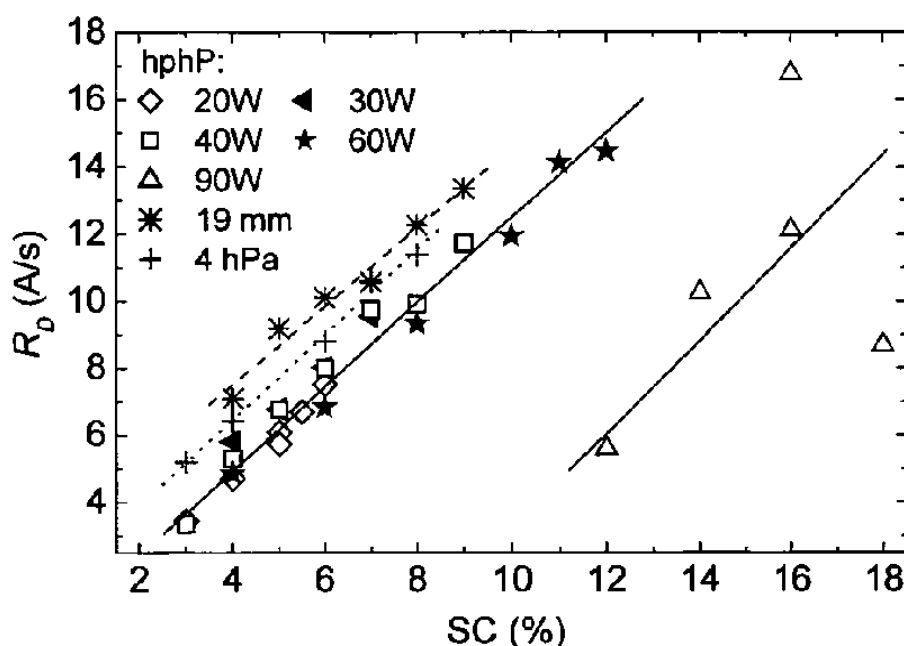


图 4.13, 在不同功率下沉积的 hphP 电池在不同 SC 下的沉积速率。除此之外, 另外两个系列 (hphP 19mm、hphP 4hPa) 电池的速率也显示在此图中。

在不同功率下沉积的 hphP 电池的 J - V 参数, 效率 (η)、开路电压 (V_{OC})、填充因子 (FF) 与短路电流 (J_{SC}), 显示在图 4.14 中, 在这些系列中, $p_{\text{depo}}=2.1\text{hPa}$, $d=12\text{mm}$ 。当我们改变 i 层的 SC 时, 我们在除了 hphP 90W 系列之外的所有系列中观察到相似的现象: FF 与 J_{SC} 首先随着 SC 的上升而升高, 在达到一个最大值后都迅速下降, 在我们的研究范围内, V_{OC} 基本上随着 SC 的上升而线性增长, 受到上述几个参数的影响, 每个系列都在 $V_{OC} \approx 540\text{mV}$ 左右获得一个最高效率。需要指出的是, 图中的 J - V 参数来自 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 衬底上效率最高的、面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$

的电池。在每一个系列中, 当 J_{SC} 达到最大值后, SC 的继续上升会导致 J_{SC} 的急剧下降, 这是由于电池在红光与红外光响应的响应损失导致的, 使用 og590 滤光片下的 $J-V$ 测试可以证实这一点。每一个 SC 系列的最高 FF 随着功率的增加而逐渐下降 (见图 (c)), 但是除了 hphP 90W 外, 最优电池的效率并没有发现明显下降。在这里一个最重要的现象是, 随着 P_{VHF} 的升高, 最优电池也逐渐移到更高的 SC。因此, 虽然在恒定的 SC 下提高 P_{VHF} 不能获得更高的沉积速率, 提高 P_{VHF} 却能提高最优电池的沉积速率, 图 4.15 显示了不同 P_{VHF} 下的最优电池效率、SC 与 R_D , 在 $P_{VHF} < 60W$ 时, 最优电池所需的 SC 随着功率线性上升, 从而导致了 R_D 的线性上升。

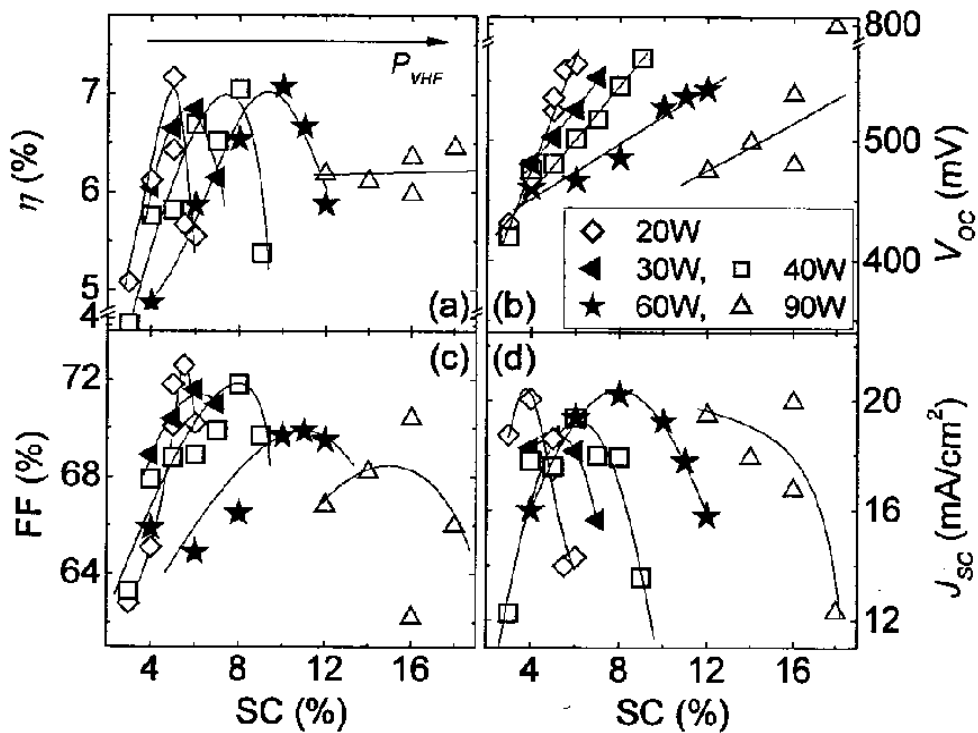


图 4.14, 在不同功率下的 hphP 电池的 $J-V$ 参数: (a) 效率、(b) 开路电压、(c) 填充因子与 (d) 短路电流。

hphP 19mm 与 hphP 4hPa 系列的最优电池在 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 衬底上具有严重的结构不均匀性, 而且效率也只在 6% 左右, 因为我们没有做详细的研究, 在这篇论文里我们没有显示它们的结果。

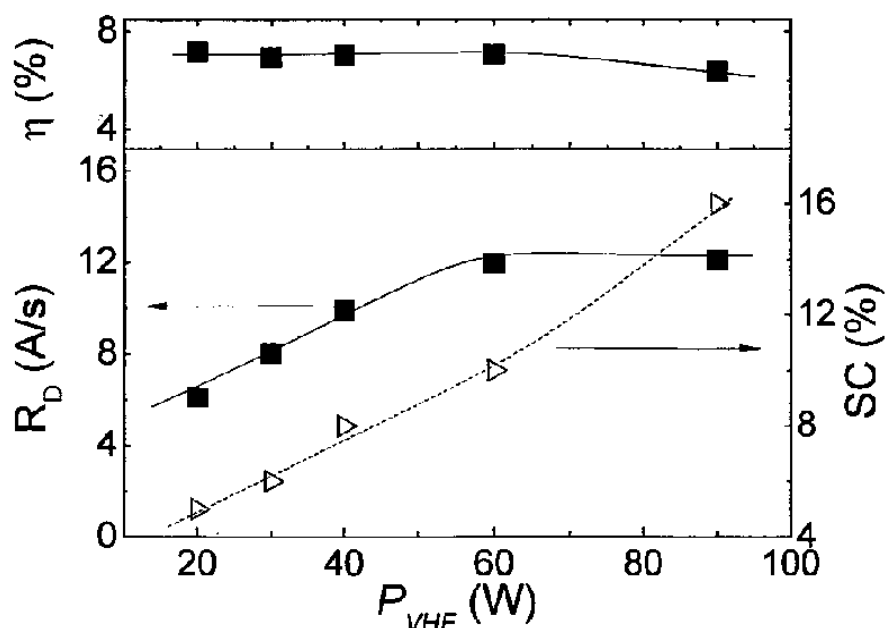


图 4.15, 不同 P_{VHF} 下的 hphP 最优电池的效率 (η), 沉积速率 (R_D) 与所需 SC。

§4.3.1.2 总气体流量对沉积速率与性能的影响

如图 4.12 所示, 功率的上升并不能在恒定 SC 下提高电池的沉积速率, 与此同时, 沉积速率随着硅烷浓度 SC (亦即硅烷分子的数量) 的上升而线性上升, 这说明在这些条件下, 硅烷分子处于耗尽状态, 也就是说, 在一个给定的 SC 下, 沉积前驱物的浓度不能通过提高功率来获得。提高气体的总流量是一个可行的获得更多的硅烷分子供给的方法, 而且提高气体总流量 (Fl_{total}) 还有另外一个优点, 它可以抑制在高工作气压下常见的粉尘形成的问题 [van den Donker 2005, Matsuoka 1999]。我们使用了 3 个不同的 Fl_{total} , 100sccm、200sccm 与 400sccm, 来检验 Fl_{total} 对电池沉积速率与性能的影响, 对于每一个不同的 Fl_{total} , 我们都改变 SC 来获得从高晶化率到非晶化的太阳电池, 在这些电池的沉积中, 我们采用了 60W 的辉光功率与 2.1hPa 的工作气压, 并且去掉了围绕在电极周围的金属罩。图 4.16 是这些电池在不同 SC 下的沉积速率, 在每一个 SC 系列中, 我们都观察到, 沉积速率随着 SC 的上升而线性上升, 在恒定的 SC 下, 把 Fl_{total} 提高一倍可以获得更高的沉积速率, 但是沉积速率并没有成为原来的两倍, 这说明在高流量的情况下气体的利用率下降。与图 4.12 中的 hphP 60W 系列相比, hphP 100sccm

系列除了在沉积过程中去除金属罩之外没有别的不同,作为比较,我们也把 hphP 60W 系列的沉积速率也显示在图 4.16 中,可以看出,去除金属罩对电池的沉积速率没有明显的影响。

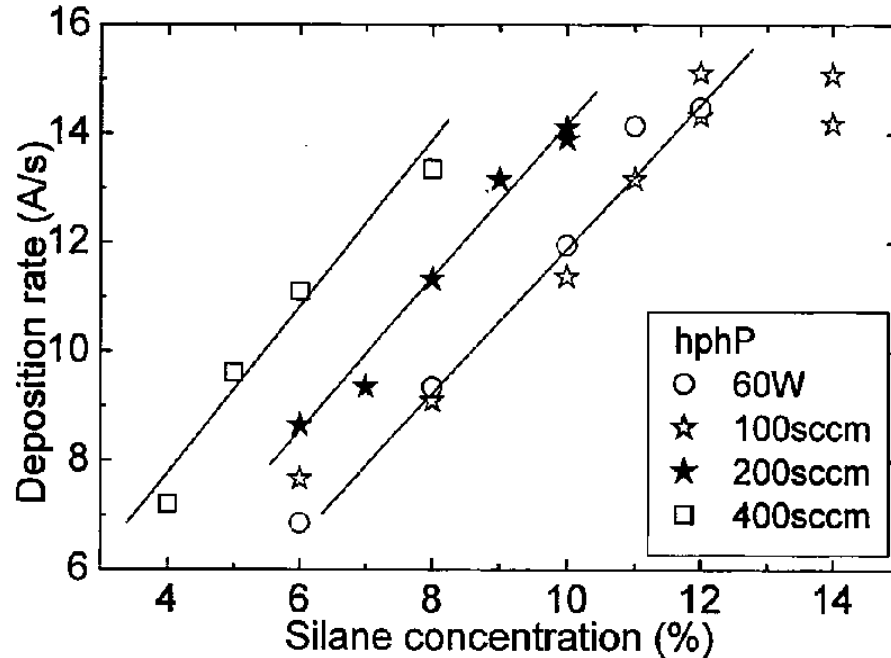


图 4.16, 在不同气体总流量下沉积的 hphP 电池在不同硅烷浓度下的沉积速率。作为比较, hphP 60W 系列的沉积速率也包括在本图中。

上述 3 个使用不同 Fl_{total} 系列电池的 $J-V$ 参数显示在图 4.17 中, $J-V$ 参数随着 SC 的变化趋势类似于在不同功率下的情况, 即 V_{OC} 随着 SC 的上升而线性上升, η 、FF 与 J_{SC} 在某一中间 SC 具有最大值。与图 4.14 中的几个采用不同 P_{VHF} 的系列相比, 本图 3 个系列的电池采用了优化的 p 层, 这些 p 层提高了太阳能电池的蓝光响应与 J_{SC} , 从而带来了更高的转换效率。在恒定的 SC 下, 由高 Fl_{total} 沉积的电池具有更高的 V_{OC} 。这三个系列的最优电池的效率 (η), 沉积速率 (R_D) 与对应的 SC 显示在图 4.18 内, 当 Fl_{total} 从 100sccm 上升到 400sccm, 最优电池的效率轻微上升。 Fl_{total} 越高时得到最优电池需要的 SC 越低, 虽然在恒定 SC 下, Fl_{total} 越高, 沉积速率越高, 但是高 Fl_{total} 反而使最优电池的沉积速率降低。

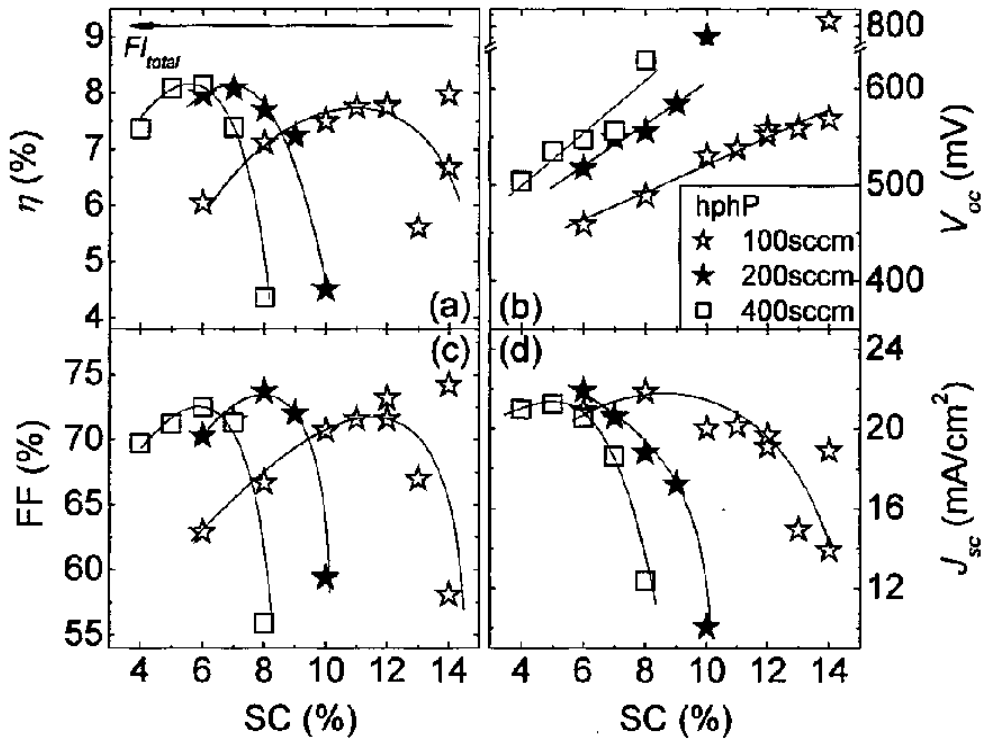


图 4.17, 在不同 F_{t_total} 下沉积的 hphP 电池的 J - V 参数。

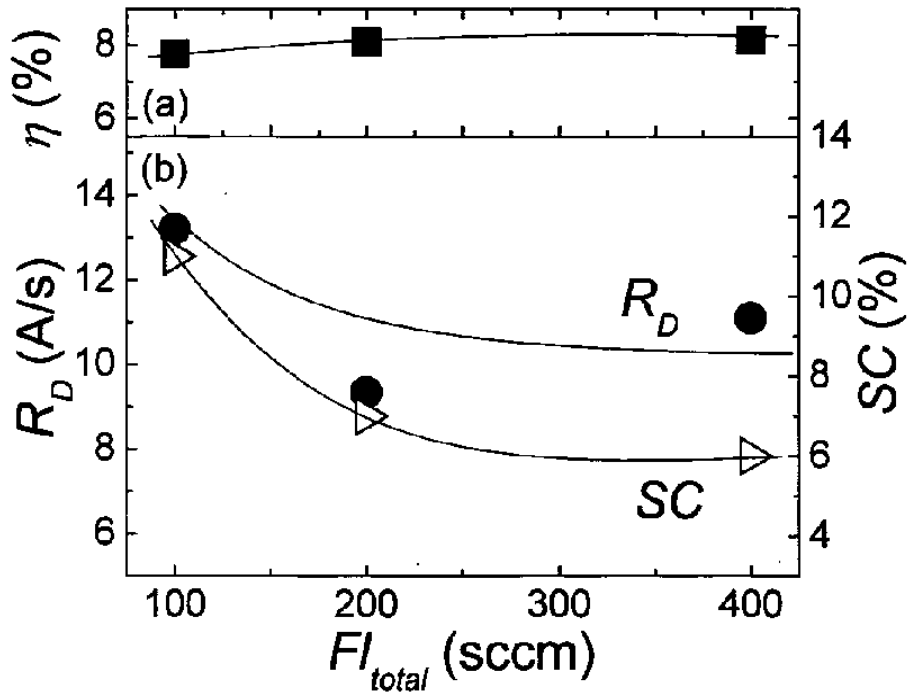


图 4.18, 在不同 F_{t_total} 下沉积的最优电池的效率 (η), 沉积速率 (R_D) 与对应的 SC。

§4.3.1.3 电池性能 vs 沉积速率

VHF 与 lpIP 或者 hphP 的结合使我们在很宽的沉积速率范围内 ($2-15\text{\AA}/\text{s}$) 获得了具有较高性能的微晶硅太阳电池, 为了研究沉积速率对电池性能的影响, 我们把上述每一个 SC 系列的高效率电池的 FF 与 V_{oc} 作为 R_D 的函数显示在图 4.19 中, 我们可以看到, lpIP 与 hphP 电池在不同的速率下基本上保持了恒定的高 FF 与 V_{oc} (大约分别为 72% 与 550mV), 而和沉积速率与沉积条件无关。在这里, 我们没有把 J_{sc} 作为表征电池性能的参数, 因为它比 V_{oc} 与 FF 更容易受到很多非 i 层质量的参数的影响, 例如 TCO 的类型, p 层的厚度与性能与 i 层的厚度等等。

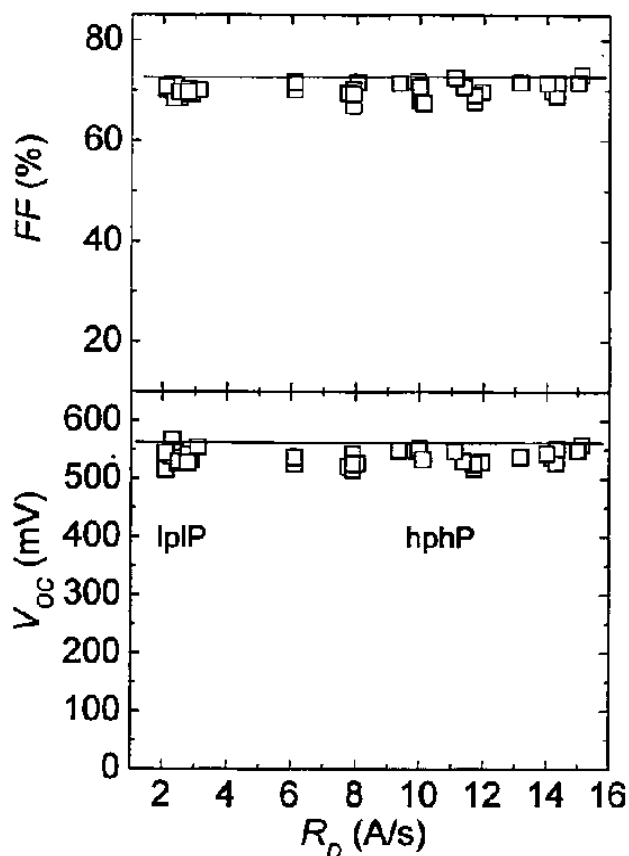


图 4.19, 在不同沉积速率下获得的 hphP 与 lpIP 最优电池的 FF 与 V_{oc} , 具有超过 $6\text{\AA}/\text{s}$ 的沉积速率的样品由 hphP 沉积, 而那些速率低于 $3.5\text{\AA}/\text{s}$ 样品由 lpIP 沉积, 图中的直线表示了这两个 $J-V$ 参数的上限。

§4.3.1.4 粉尘的形成与均匀性问题

在 PECVD 沉积过程中粉尘的形成一直以来是人们关心的重要问题之一 [Perrin 1991, Bouchoule 1991, Howling 1993, Watanabe 1996], 粉尘的形成除了在大规模生产中带来非常麻烦的清洗工作外, 它还对薄膜的质量有害 [Matsuda 2003, Ross 1984]。因为气体在高工作气压下反应前驱物在等离子体中的滞留时间更长, 从而具有更大的机会聚合 [van den Donker 2005], 所以粉尘的形成问题在高压下更加突出。很多别的参数, 如电极距离等, 对粉尘形成也有大的影响, 例如, 人们发现提高等离子体的激发频率与气体总流量有利于抑制粉尘的产生 [Howling 1992, Matsuoka 1999], 而缩小电极距离也有着同样的效果, 原因可能是在这种情况下等离子体更容易受到电极的加热 [Guo 1998]。虽然在 hphP 条件下, 粉尘的形成十分重要, 在这里我们并不准备进行系统的、数量化的研究 (因为这将是另一篇博士论文的工作), 我们只是介绍我们在工作中观察到的现象。

在 hphP 的条件下, 经过几轮的沉积, 黄色的粉末在沉积室中积聚就非常的明显, 这个形成的过程比 lplP 下要早得多。如果电极被一个金属罩围住, 金属罩与电极之间就积聚了不少粉尘, 这会影响到辉光与等离子体, 从而会影响沉积的可重复性。当我们去除金属罩后, 粉尘大多沉积在沉积室的腔壁, 而两个电极通常是没有粉尘的, 因此, 虽然粉尘的形成在 hphP 情况下相当明显, 但是它并不会严重地影响沉积的可重复性与材料的质量。通常, 在不开腔的情况下, 我们至少能够沉积累计超过 $20\mu\text{m}$ 的高质量电池 i 层, Rech 等人也发现了相似的结果, 他们报道说在 hphP 下沉积累计 $80\mu\text{m}$ 的电池 i 层不会对电池的质量有明显的损害 [Rech 2005]。由于缺乏精确的、量化的监测手段, 我们没有发现缩小电极的距离可以抑制粉尘的形成。

与 lplP 沉积条件相比, 工作在 hphP 下的 PECVD 过程在某些情况下导致了在 $10\times 10\text{cm}^2$ 衬底下的不均匀性, 在这里我们将总结一下在使用不同沉积条件下样品的厚度与结构均匀性的问题。图 4.20 显示了不同 SC 系列中各样品 (见表 4.1) 在单个 $10\times 10\text{cm}^2$ 衬底上顶角厚度与中央厚度的比 ($D_{\text{corn}}/D_{\text{mid}}$) 的平均值, 我们使用误差条来表示各系列的标准差, 图 4.20 的横座标是该系列的辉光功率。顶角厚度在靠近顶角电池附近测量, 顶角厚度与中央厚度的测量点位置显示在图 4.20 的插图内。厚度比 $D_{\text{corn}}/D_{\text{mid}}$ 接近 1 意味着样品在厚度上相当均匀, 比值与

1 相差越大, 均匀性越差。在图中, $P_{VHF} \geq 20\text{W}$ 的为 hphP 样品系列, 沉积中使用围绕在电极周围的金属罩的样品我们用实心图标表示, 而沉积中去除金属罩的样品使用空心图标表示。在图中, 我们可以看到, 当 $P_{VHF} \leq 40\text{W}$ 时, 除了 hphP 20W 系列 (使用金属罩), 所有的 SC 系列的 D_{corn}/D_{mid} 值接近于 1, 而且标准差也很小。这说明所有的样品都非常均匀, 在 $P_{VHF}=20\text{W}$ 时去除金属罩对提高均匀性略有帮助。在 $P_{VHF} \geq 60\text{W}$ 的系列中, 顶角厚度通常大于中央厚度, 去除金属罩使 D_{corn}/D_{mid} 值稍稍增大; 而把 Fl_{total} 从 100sccm 提高到 400sccm 使均匀性更加恶化, 但是在 $Fl_{total}=400\text{sccm}$ 时, D_{corn}/D_{mid} 值仍然小于 1.2, 说明这个时候样品的均匀性还可以接受。在 $P_{VHF}=90\text{W}$ 时, 沉积变得不稳定, 而且均匀性也不好, 这可以由 D_{corn}/D_{mid} 值与标准差看出来。在这里应该指出的是, 在 $P_{VHF} < 90\text{W}$ 的所有系列, 特别是在 hphP 20—60W (带有金属罩) 四个系列中的均匀性都足够好, 所以以往的关于沉积速率的结论都不受均匀性影响。

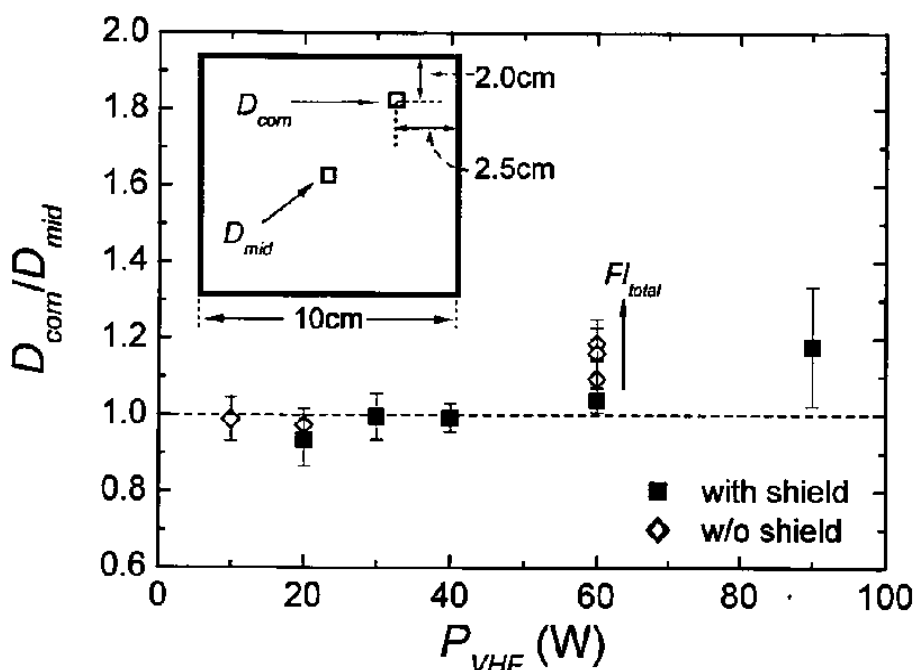


图 4.20, 不同 SC 系列中各样品 (见表 4.1) 在单个 $10 \times 10 \text{cm}^2$ 衬底上 D_{corn}/D_{mid} 的平均值, 误差条为 D_{corn}/D_{mid} 值的标准差, D_{corn} 与 D_{mid} 分别为样品在顶角与中央的厚度, 测量位置如插图所示。图中的横座标为各 SC 系列的沉积 P_{VHF} , $P_{VHF} \geq 20\text{W}$ 的为 hphP 样品系列, 沉积中有金属罩的系列使用实心图标表示, 而沉积中去除金属罩的系列使用空心图标表示。

通常, 在厚度上不均匀的样品在结构上也不均匀, 也就是说, 在 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的衬底上不同的位置, 材料的晶化率并不相同, V_{OC} 对 i 层材料结构非常敏感, V_{OC} 在衬底上的变化显示出, 图 4.20 中具有明显厚度不均匀性的 hphP 样品靠近顶角区域的晶化率通常低于衬底中央区域的晶化率, 拉曼散射谱实验证实了这些晶化率上的差异。

§4.3.2 太阳能电池的结构特性与光电特性

为了比较在不同条件下与不同速率下沉积的太阳能电池的性能, 我们必须知道电池的结构特性, 特别是它的晶化率。从图 4.14 与 4.17 我们可以看到, 在不同功率与气体总流量下沉积的电池有着巨大的差异, 例如在相同 SC 下, 在高气体流量下沉积的电池 V_{OC} 更高, 这些差异意味着不同条件下沉积的电池可能存在着很大的结构不同。另一方面, 在 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料中可能存在着在孵化层与沉积方向上的结构不均匀性, 对于高速沉积的 i 层, 这些现象可能会更加明显。研究不同的沉积条件与速率对沉积方向上结构演变的影响, 以及它们与电池性能的关系对理解电池的输运特性有着重要的意义。下面我们使用拉曼散射谱实验与透射电子显微镜来研究电池的结构特性。电池的光电特性与载流子输运特性非常复杂, 暗态 $J-V$ 特性与 QE 的测量对这些问题的理解可能会有很大的帮助。

§4.3.2.1 拉曼散射谱实验与拉曼结构深度探测

图 4.21 显示了图 4.14 与 4.17 中使用不同 P_{VHF} 与 Fl_{total} 沉积的电池在不同 SC 下的拉曼晶化率 ($I_C^{RS}_{488}$), 为了去除非晶 n 层对结果的影响, 我们在测试之前使用 KOH 将其腐蚀掉, 对于 hphP 20W 与 hphP 40W 两个系列, 我们只测量了最优电池的拉曼谱, 作为比较我们把 lplP 样品的 $I_C^{RS}_{488}$ 也包含在图中。我们可以看到, 随着 SC 的上升, 电池的拉曼晶化率逐步下降, 与沉积在玻璃衬底上的 hphP 薄膜类似 (图 4.3), 当 $I_C^{RS}_{488} < 60\%$ 时, $I_C^{RS}_{488}$ 随着 SC 的上升而急速下降。比较 hphP 60W 与 hphP 100sccm 两个系列, 我们可以发现, 去除电极周围的金属罩对样品的晶化率没有大的影响。虽然沉积条件有很大的差别, 不同系列的最优电池都具有相似的拉曼晶化率, 所有最优电池都在 $55\% < I_C^{RS}_{488} < 65\%$ 之间 (具体范围由图中的两条虚线标出)。拉曼结果证实了由 $J-V$ 参数得出的推论: 在恒定 SC 下提

高 P_{VHF} 提高了样品的晶化率, 为了获得最优电池, 我们必须使用更高的 SC; 而提高 FI_{total} 降低了样品的晶化率, 要得到最优电池, 我们必须降低 SC。

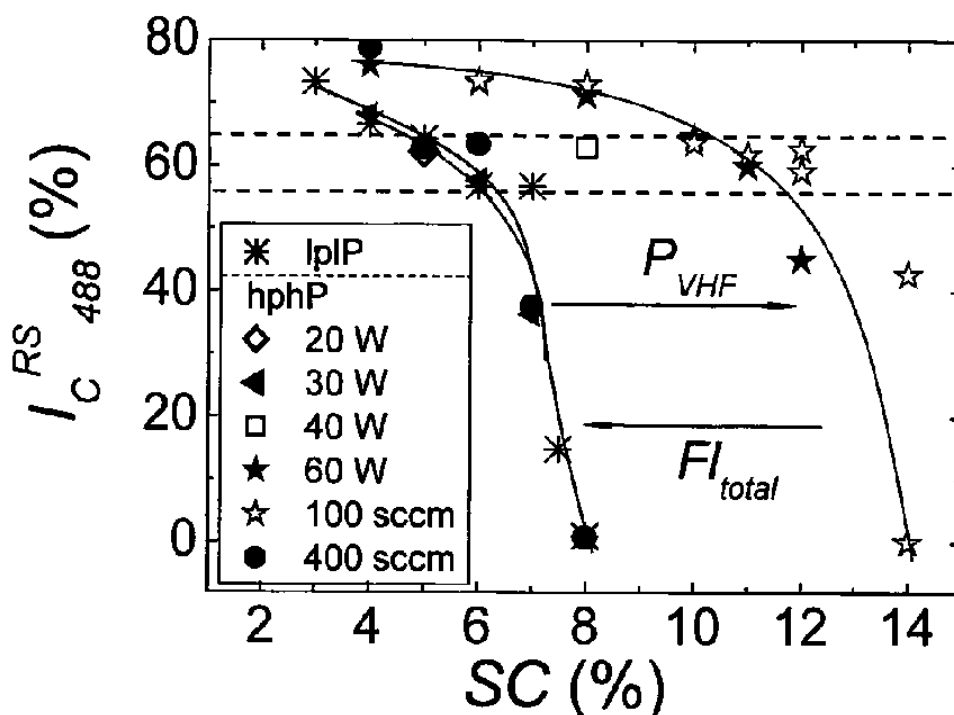


图 4.21, 在不同条件下沉积的 hphP 与 lplP 电池的拉曼晶化率 $I_{C\ 488}^{RS}$, 不同 SC 系列中最优电池具有相似的晶化率 (都在图中两条虚线之间), 图中的箭头显示了提高 P_{VHF} 与 FI_{total} 对 $I_{C\ 488}^{RS}$ 的影响。

如前所述, 在拉曼散射谱中采用不同的激发波长可以研究薄膜在深度方向上的变化, 在这里, 我们使用两种不同波长, 488nm 与 647nm, 进行激发, 研究了三个 hphP 系列的样品, 它们是 hphP 30W、hphP 60W 与 hphP 100sccm 系列。作为比较, 我们也在低速生长的 lplP 系列电池上做了同样的测试。图 4.22 显示了这四个系列样品的从激发波长为 647nm 的拉曼散射谱计算得来的拉曼晶化率 ($I_{C\ 647}^{RS}$), 图的横坐标为 $I_{C\ 488}^{RS}$ 。数据点与对角线之间的距离越大, 说明电池 i 层的顶层与靠近 p/i 界面处之间的晶化率差异就越大, 所有的 lplP 样品, 无论低晶化率还是高晶化率, 都非常准确地落在对角线附近, 说明了 lplP 样品的在生长方向上的结构非常均匀, 另一方面, 除了 $I_{C\ 488}^{RS} > 70\%$ 与 $I_{C\ 488}^{RS}$ 接近零的样品, 大部分 hphP 样品的 $I_{C\ 647}^{RS}$ 都明显小于 $I_{C\ 488}^{RS}$, 这说明了在这些电池中存在着沉积方向上的结构演变, 电池的晶化率随着沉积过程的进行而逐渐增加。但是从这个

个图中我们很难断定电池底层（靠近 p/i 界面处）的晶化率，因为虽然 $I_C^{RS}{}_{647}$ 更加着重反映底层的晶化率，但是电池的顶层对其仍有重大的影响。

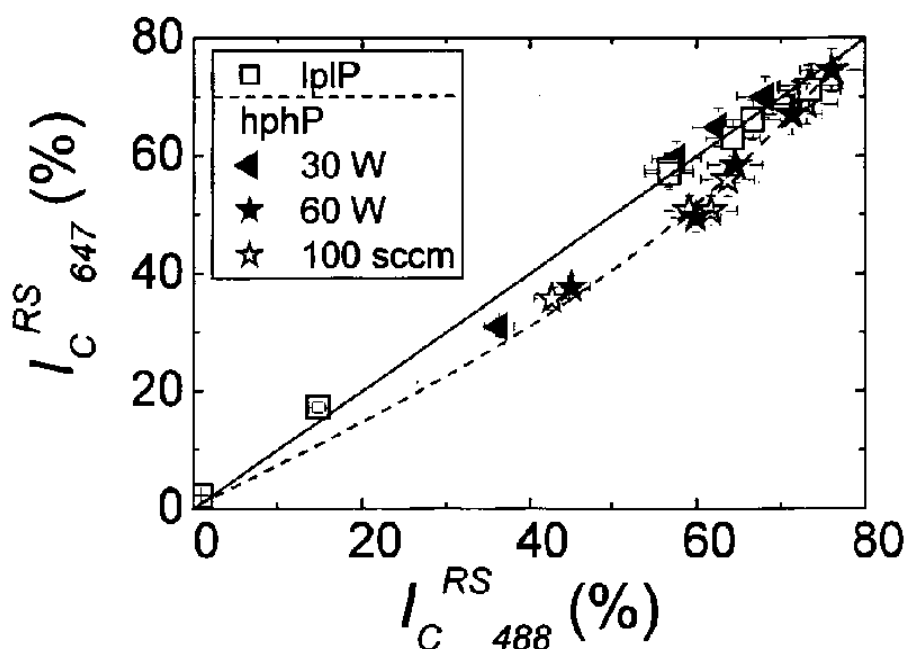


图 4.22, lplP 与 hphP 电池的 $I_C^{RS}{}_{647}$, 在图中显示为 $I_C^{RS}{}_{488}$ 的函数。

为了比较精确地研究电池在不同生长阶段的晶化率，我们提出了所谓的“拉曼结构深度探测”，在这种方法里，我们首先用 KOH 在电池 i 层上腐蚀出不同深度的小坑，然后使用 488nm 的激发波长来测量该处的拉曼散射谱，在 §3.7 中有关于这个方法的详细介绍。在这个实验里，我们测量了三个系列，lplP, hphP 20W 与 hphP 100sccm 的最优电池的结构演变，图 4.23 显示这三个样品在不同深度的 $I_C^{RS}{}_{488}$ ，由于电池大约为 1000nm，所以横坐标上 0nm 与 1000nm 处分别对应于电池的 n 层与 p 层。与上述使用不同波长的拉曼散射谱方法一致，lplP 最优电池在整个厚度内都有非常相似的 $I_C^{RS}{}_{488}$ 值，说明它在深度方向上的结构非常均匀，而这种方法证实了 hphP 样品中的结构不均匀性，在两个 hphP 最优电池中， i 层的顶层与底层之间的晶化率的差异可达 20%。虽然 hphP 20W 的最优电池的沉积速率比较低，它也显示了非常明显的结构演变，这很可能是由于它的 p 层的晶化率与 hphP 100sccm 系列电池相比略低导致的。

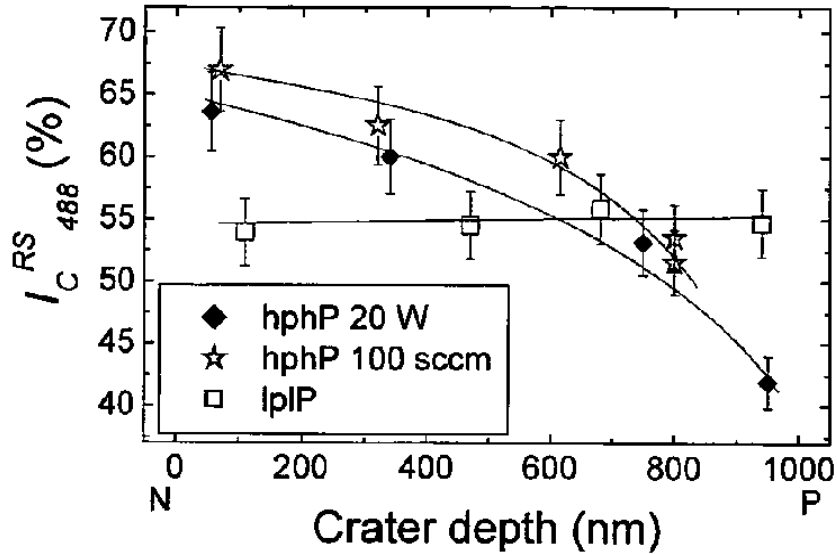


图 4.23, 三个系列的最优电池在不同深度的小坑处的 $I_{C\ 488}^{RS}$ 。对于厚度为 1000nm 的 i 层, 横坐标 0nm 与 1000nm 处分别对应于 n 层与 p 层。

§4.3.2.2 透射电子显微镜与局部电子衍射图样

我们使用透射电子显微镜 (TEM) 来观察图 4.23 中两个显示了明显的结构演变的电池 (hphP 20W 与 hphP 100sccm 系列的最优电池), 对局部电子衍射 (selective area electron diffraction pattern, SAED) 图样的分析可以量化地研究电池中的结构演变。hphP 20W 与 hphP 100sccm 最优电池的横截面 TEM 亮场图样如图 4.24 (a)、(c) 所示, (b)、(d) 是两个电池在四个不同区域的 SAED 图样, 对应的区域分别标注在 (a) 与 (c) 中。在亮场图样中, 黑色区域对应于晶粒, 图 (a) 与 (c) 没有明显的差别, 而且电池的结构演变不能从这两个图中直接观察到。材料的晶化率 (X_c) 可以从电子衍射图谱的晶相与非晶相的比率计算得出 (具体计算过程见 §3.5.4 或者 [Luysberg and Houben 2005]), 图 (e) 显示了这两个电池在区域 1、2 与 3 处的 X_c , 需要指出的是 X_c 是这些直径为 200nm 的圆形区域的平均晶化率。从图 (e) 我们可以看到, 这两个电池都存在着晶化率随着厚度增加的现象, 但是晶化率的差异比拉曼结构深度探测法得出的结果小, 但是迄今为止, 人们还没有研究过这两种方法得出晶化率值的对应关系, 所以直接比较数值的大小没有很大的意义。另外, hphP 100sccm 的最优电池 i 层的 X_c 小于 hphP 20W 的样品, 而且相比之下更加均匀, 这与图 4.23 不同, 由于 TEM 与拉

曼散射谱不是在同一位置上测量的, 而 hphP 100sccm 的样品在衬底面积上存在着结构不均匀性可能是导致了这个差异的原因。

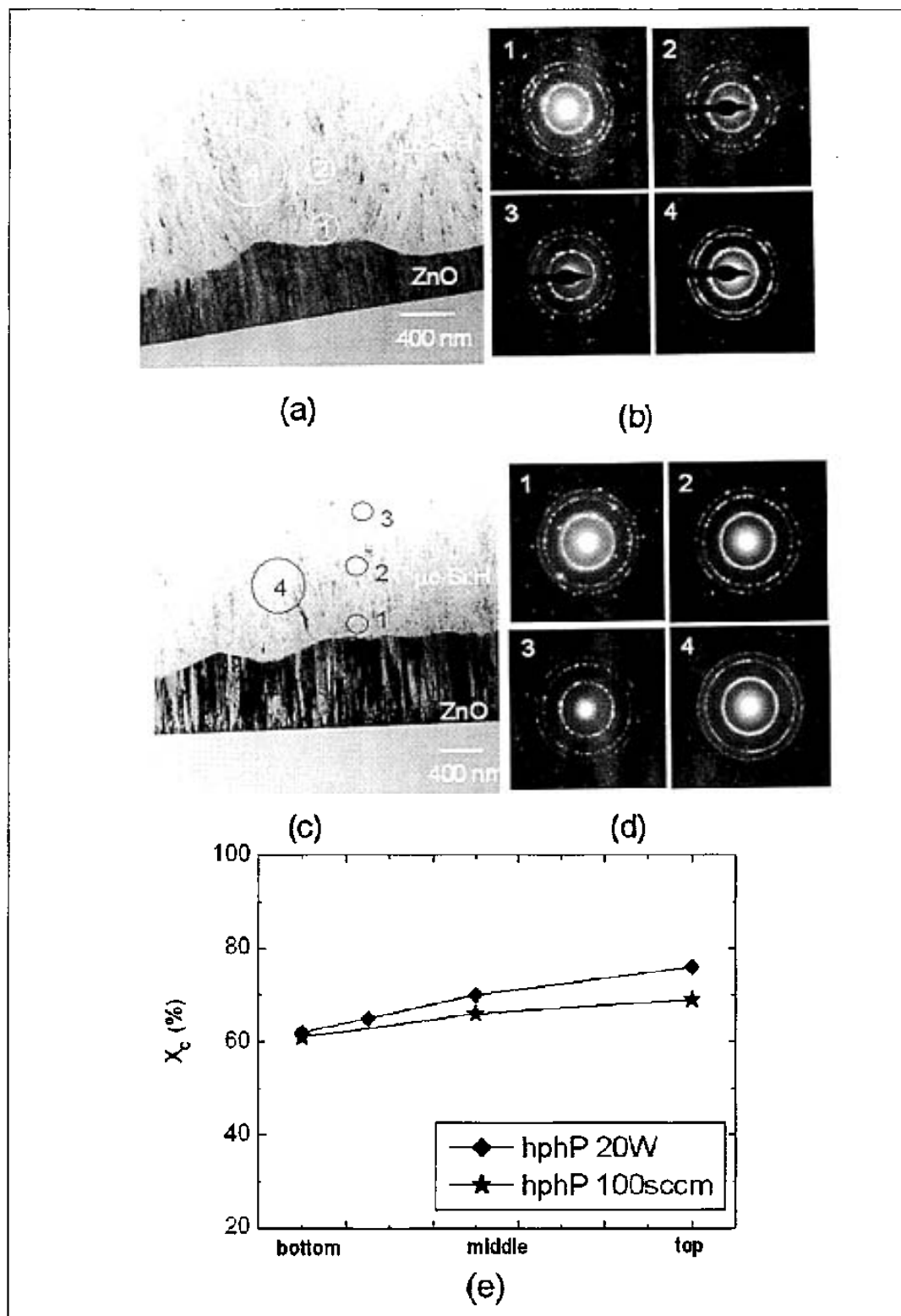


图 4.24, hphP 20W 与 hphP 100sccm 系列最优电池的 TEM 亮场图像 [(a)、(c)], 以及在四个不同区域的电子衍射图样 [(b)、(d)], 图 (e) 是根据电子衍射图样强度计算得来的样品在不同区域的晶化率。

§4.3.2.3 量子效率

为了研究电池在生长方向的结构演变对载流子的产生与复合的影响,我们对两个系列的电池进行了量子效率 (quantum efficiency, QE) 的测试,一个系列是不存在着结构演变的 lpIP 系列,另外一个存在着结构演变的 hphP 100sccm 系列。由于短波长光在 p 层与靠近 p 层的 i 层几乎被完全吸收,所以电池的短波光响应在一定程度上可以看作 p 层与 p/i 界面性能的象征,需要说明的是,上述两个系列电池采用了相似的 p 层。在另一方面,由于长波长光在 1 微晶硅里吸收较小,它在整个大约 1 微米的 i 层内产生一个比较均匀的吸收,因此长波响应可以看成 i 层与背反射电极性能的象征,而上述电池使用了相似的背电极。在这里我们使用 QE 在 300—520nm 的积分强度, I_{QE_blue} , 来评价电池的短波光响应,而在 650—1100nm 的积分强度, I_{QE_red} , 作为电池长波响应的标准。在图 4.25 (a) 与 (b) 里分别是上述两个系列电池在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 I_{QE_red} 与 I_{QE_blue} 。与电池在中等晶化率下获得最高 J_{SC} 一致 (见图 4.14 与 4.17), 两个系列 I_{QE_red} 在 $I_C^{RS}_{488}=65\%$ 附近获得最大值 (图 4.25(a)), 随着电池从微晶向非晶转变,电池的长波响应逐渐下降。这两个系列电池的 I_{QE_red} 在整个 $I_C^{RS}_{488}$ 范围内非常相似。

另一方面,这两个系列电池的短波光响应有着明显的差异,lpIP 系列电池的 I_{QE_blue} 几乎在整个 $I_C^{RS}_{488}$ 范围内都比 hphP 系列电池要高,在 $I_C^{RS}_{488}=60\%$ 左右, I_{QE_blue} 的差异最大。高速沉积的电池具有较差的 p/i 界面可能是导致这两种电池在短波光响应上的差异的原因,这些电池中的更非晶化或者更厚的孵化层 (见 §4.3.2.1) 可能会降低产生在 p/i 界面的载流子的收集效率。但是我们在 hphP 最优电池中仍然获得相当高的 V_{OC} 与 J_{SC} (见图 4.19), 这说明在目前我们所遇到的结构演变虽然对电池的短波响应有害,但是还没有足够严重,以致影响电池的整体性能,但是这给了我们一个启示,改善电池的 p/i 界面层是进一步提高电池性能的一个可行方法。

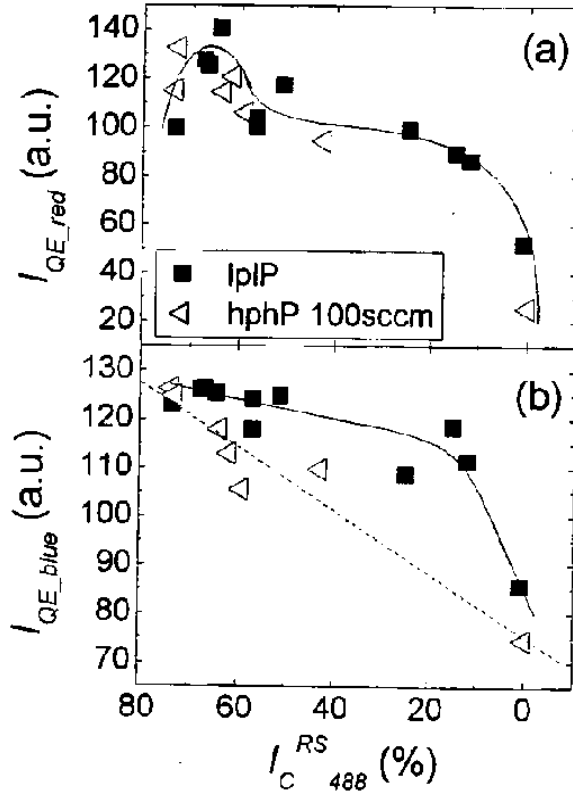


图 4.25, 在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 lpIP 与 hphP 100sccm 系列电池的 I_{QE_red} 与 I_{QE_blue} 。

§4.3.2.4 暗态 $J-V$ 特性

研究微晶硅 $p-i-n$ 太阳电池的暗态 $J-V$ 特性可以帮助了解载流子在电池 i 层内部与界面的传输与复合。作为示例, 图 4.26 显示了不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 hphP 100sccm 系列样品的暗态 $J-V$ 曲线。我们可以看到, 随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降, 暗态 $J-V$ 曲线逐渐向低电流密度方向移动, 这种现象在表 4.1 中所有的硅烷浓度系列中都有发现。根据 $p-n$ 结二极管理论, 并且假设这个理论适用于 $\mu c-Si:H$ 薄膜太阳能电池, 暗电流密度的下降量化地解释了 V_{OC} 随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降而上升的现象。除了电流密度的下降, 暗态 $J-V$ 曲线的指数区域的斜率也随着晶化率的下降而改变, 电池的二极管品质因子 n 与饱和电流密度 j_0 可以通过对这段曲线的拟合得到, 具体方法见 §3.11。图 4.27 (a) 与 (b) 分别显示了 lpIP 与 hphP 电池在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 j_0 与 n 。随着 i 层晶化率的下降, n 从高 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 ~ 1.85 下降到低 $I_C^{RS}_{488}$ 的 ~ 1.4 , 在恒定的 $I_C^{RS}_{488}$ 下, 本图的数据点相当分散, 我们没有发现在不同条件下

与不同速率下沉积的电池的二极管因子 n 与饱和电流密度 j_0 具有明显的变化规律，除了一些完全非晶化的 hphP 电池与 lpIP 电池相比有着较高的 n ，这个发现与以前的结果一致，最优电池的性能基本上和电池的沉积速率与沉积条件无关。

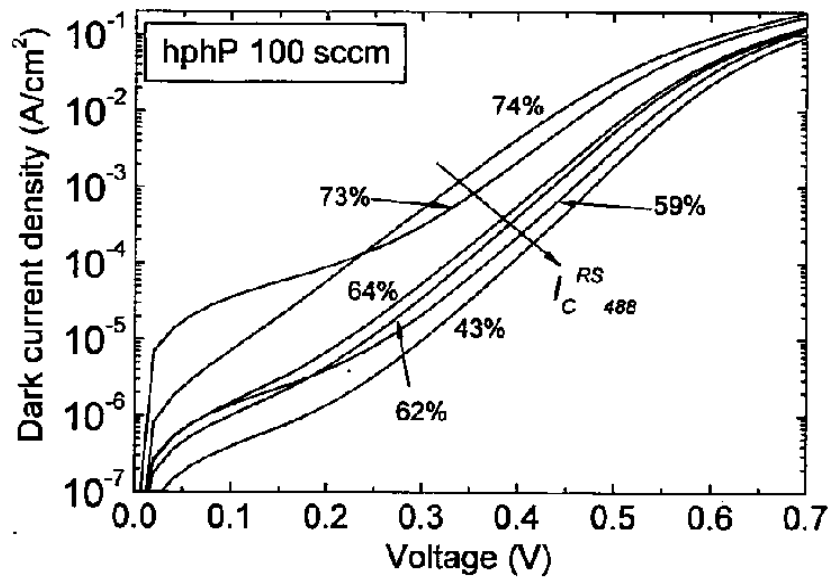


图 4.26, hphP 100sccm 硅烷浓度系列电池的暗态 J - V 曲线，图中的百分数是对应曲线的 $I_{C 488}^{RS}$ 。

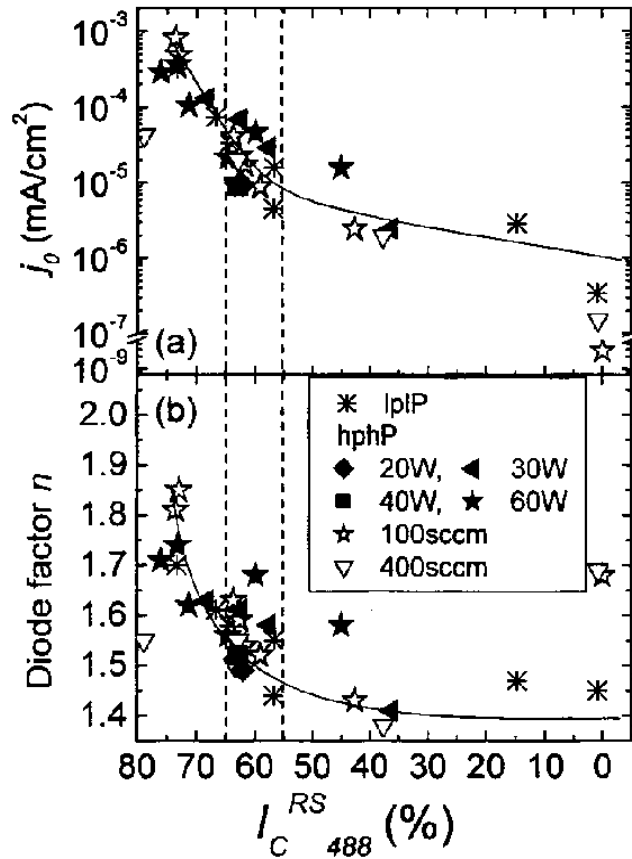


图 4.27, 1p1P 与 hphP 电池在不同 I_C^{RS}/I_{C488}^{RS} 下的 (a)、饱和电流密度 j_0 与 (b)、二极管品质因子 n 。各系列的最优电池通常发现在图中两条虚线之间。

§4.3.3 电池 i 层厚度系列

§4.3.3.1 J - V 特性与量子效率

增大或者减小电池 i 层的厚度可以突出显示 i 层对电池性能的影响, 在这个实验里我们沉积了三个系列具有不同厚度系列的电池, 电池的 i 层材料使用 hphP 20W、hphP 100sccm 与 hphP 400sccm 系列的最优电池的沉积条件进行生长, i 层的厚度为 0.5-4 μ m。在这里, 所有的电池都使用优化的 p 层与高反射率的 ZnO/Ag 背反射电极, 并且在 i 层的沉积过程中去除金属罩。图 4.28 显示了这个三个系列电池的 J - V 参数, 和以前的结果相似, 三个系列电池的 V_{oc} 与 FF 都随着厚度的增加而线性下降 [Vetterl 2001, Klein 2002], 这意味着随着厚度的增加电池对载流子的收集能力下降, 其原因可能是在厚度大的电池中, i 层中的电场较弱, 而且

载流子必须在 i 层中经过更长的距离才能被收集。增大电池的厚度增加了对入射光线的吸收，从而增大了电池的 J_{sc} ，在每一个系列里，当厚度小于 $2.5\mu\text{m}$ 时， J_{sc} 随着厚度的增大而急速上升，并随后逐渐达到饱和。由于 FF, V_{oc} 与 J_{sc} 三个参数的共同作用，每个系列在 $1-2.5\mu\text{m}$ 之间都获得高效率。我们可以看到，电池的 J_{sc} 基本上决定于 i 层的厚度，与 i 层沉积条件与沉积速率没有很大的关系。与 hphP 100sccm 相比，由较低功率沉积的 hphP 20W 系列与由较高气体总流量沉积的 hphP 400sccm 系列在相同的厚度下具有更高的 V_{oc} 与 FF，从而具有更高的效率。这与以前的结果并不十分一致，因为我们发现，在我们的研究范围内，最优太阳能电池的性能与沉积条件无关，导致这个差异的原因还不是很清楚，但是这些样品并不是在同一时间段内沉积的，沉积系统性能的波动可能是一个原因。

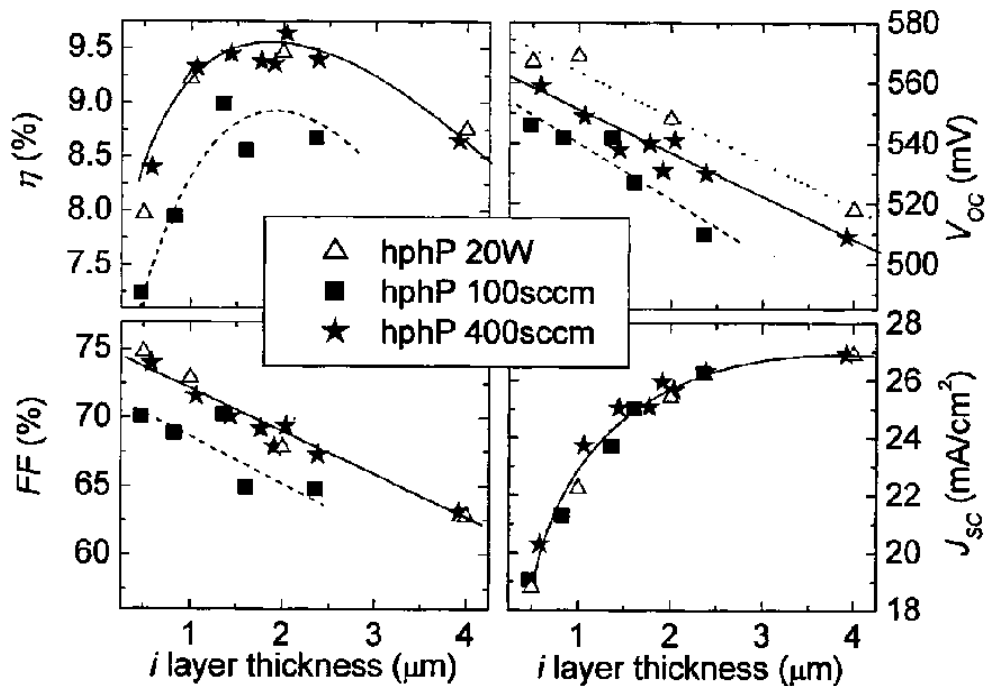


图 4.28, 具有不同 i 层厚度的电池的 J - V 参数, i 层由三种在不同条件下沉积的最优材料构成。

我们测试了三个 hphP 400sccm 系列中的电池的 QE 曲线, 这三个电池的厚度分别为 1.1 、 1.9 与 $3.9\mu\text{m}$, 在 QE 的测试过程中我们使用了两种不同的偏置电压, 一是在短路状态下, 偏置电压为零; 二是在偏置电压为 -0.5V 。这三个电池的 QE 曲线显示在图 4.29 中, 三个电池在不同偏压下测得的 QE 曲线几乎完全一

致, 这说明对于我们的电池, 在一定程度上增加 i 层的电场强度对载流子的收集作用不大。优化 p 层带来非常好的短波 QE, 这三个电池在 400nm 处的 QE 超过 70%。随着厚度从 1.1 μm 增加到 3.9 μm , 在 400-520nm 之间的 QE 稍稍下降了一点, 而电池的长波 QE 则大大增加了, 这从而提高了电池的 J_{SC} 。在 J_{SC} 增加的同时, 电池的 V_{OC} 与 FF 逐步下降, 这说明增加的 J_{SC} 部分地被逐渐降低的载流子收集效率所抵消, 因此依靠增加电池的厚度来增加 J_{SC} 的方法存在一个上限 [Vetterl 2001a], 由于这个原因, 对硅基薄膜电池的陷光结构研究就非常重要。

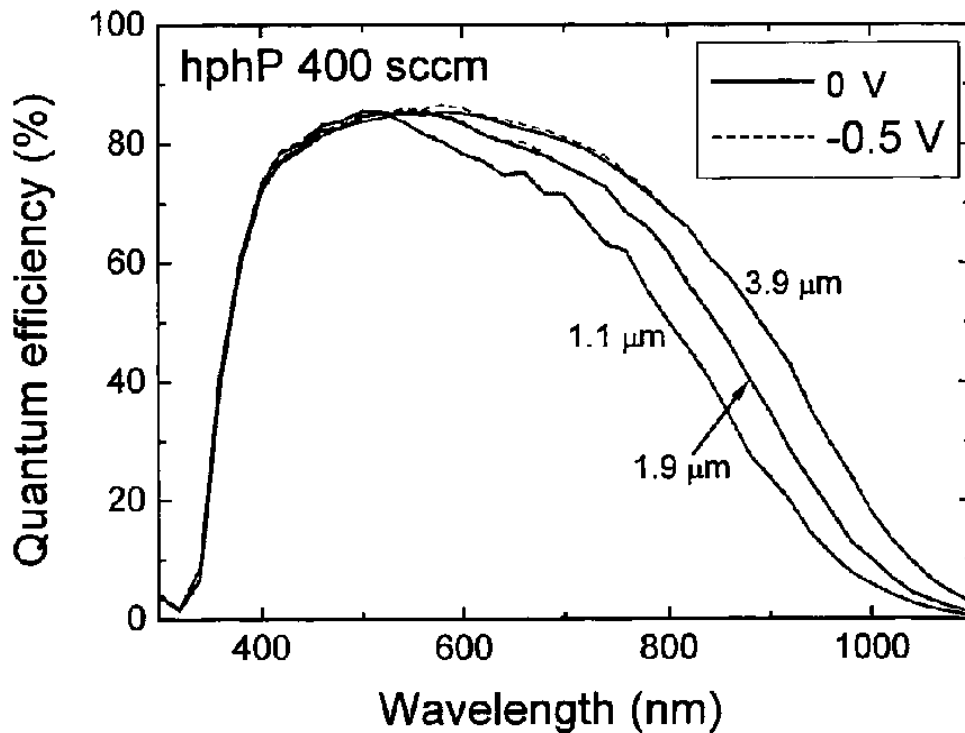


图 4.29, 不同 i 层厚度的 hphP 400sccm 最优电池的 QE 曲线, 在 0V 与 -0.5V 的偏置电压下测得的 QE 曲线用实线与虚线分别表示。

§4.3.3.2 暗态 J - V 特性

与以前的发现类似 [Vetterl 2001a, Klein 2002], 随着电池厚度的增加, 电池的暗态曲线向高电流密度方向移动, 而且曲线的斜率逐渐减小。为了做一个量化的研究, 我们在图 4.30 (a) 与 (b) 中分别比较了图 4.28 中三个厚度系列电池的二极管品质因子 n 与暗态饱和电流密度 j_0 。当 hphP 100sccm 系列的厚度从

0.5 μm 上升到 2.4 μm , 而另两个系列的厚度上升到 4 μm 时, j_0 大约上升了两个数量级, 这些结果量化地说明了为什么厚度较大的电池的 V_{OC} 较低的原因。hphP 20W 与 hphP 400sccm 系列电池在相同厚度下具有相似的 j_0 , 与 hphP 100sccm 系列电池较低的 V_{OC} 一致, 它们的 j_0 相对较大。与 j_0 类似, 各个系列的 n 值也随着厚度的增加而上升, 在相同的厚度上, hphP 100sccm 系列的 n 值比其他两个系列要大, 而 hphP 20W 系列与 hphP 400sccm 相比也具有较高的 n 值。

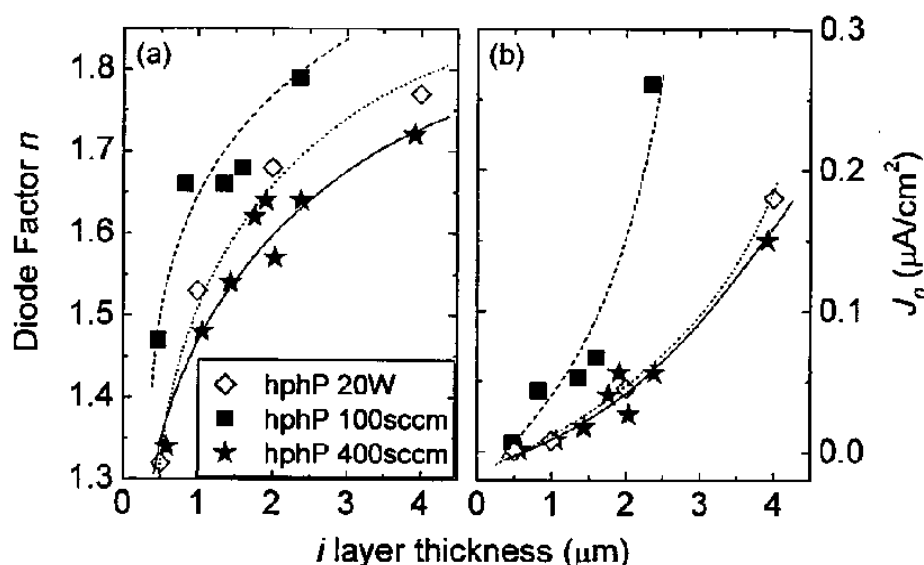


图 4.30, 不同厚度的电池的二极管品质因子 n (a) 与暗态饱和电流密度 j_0 (b)。电池同图 4.28。

根据二极管理论 [Sah 1957, Sze 1982, Green 1992, Brammer and Stiebig 2003, Brammer and Stiebig 2005], 微晶硅太阳能电池的 j_0 在很大程度上决定于 i 层的厚度与缺陷态密度。在相同的厚度下, hphP 100sccm 系列具有较高的 j_0 , 说明了这个系列中电池 i 层具有较高的缺陷态密度, 这也与它们具有较低的转换效率一致。另外, 由于越高的二极管因子 n 说明了一个 $p-i-n$ 结中发生在 i 层中载流子复合在总体的复合中占有越高的地位, 而 i 层体复合的强度受到 i 层材料的质量影响很大, 特别是载流子的迁移率与寿命的乘积 ($\mu\tau$)。除此之外, i 层中的电场强度等因素也有很大的影响, 而在不同偏压下的 QE 测试证实我们的电池中电场强度不是影响载流子收集的主要原因, 在厚度大的 i 层中, 光生载流子要经过更长的路程才能被收集, 这提高了载流子的复合几率, 因此在三个系列中 n 值随着

厚度的增加而上升。在相同的厚度下, hphP 100sccm 系列电池的 n 值较大, 说明它们的体复合在总复合中的比率比其他两个系列要高, 这与它们具有更高的缺陷态密度一致。hphP 20W 系列与 hphP 400sccm 系列电池具有几乎一样的 j_0 , 说明它们 i 层的缺陷态密度相似, 但是为什么 hphP 20W 系列电池具有较高的 n 值的原因还不是很清楚, 很有可能是较低的 i 层辉光功率对 p/i 界面的离子轰击比 hphP 400sccm 系列电池要小, 因而具有更好的 p/i 界面特性与更低的载流子界面复合 [Mai 2006]。

§4.3.4 高效率的电池与组件

对图 4.28 中电池进行额外的 1.5 小时的退火可以进一步提高电池的电极质量, 从而获得更高的效率, 图 4.31 显示了 hphP 100sccm 与 hphP 400sccm 最优电池的 $J-V$ 曲线, 这两个电池取自图 4.28, hphP 100sccm 电池的厚度为 $1.4\mu\text{m}$, 它的沉积速率为 $12\text{\AA/s}$, 效率为 9.2%, 而高质量的 i 层材料使 hphP 400sccm 电池在厚度为 $1.9\mu\text{m}$ 时仍然保持良好的性能, 这给它带来更高的 J_{SC} (25.7mA/cm^2), 因而更高的转换效率 (9.8%), 它的沉积速率为 $11\text{\AA/s}$ 。

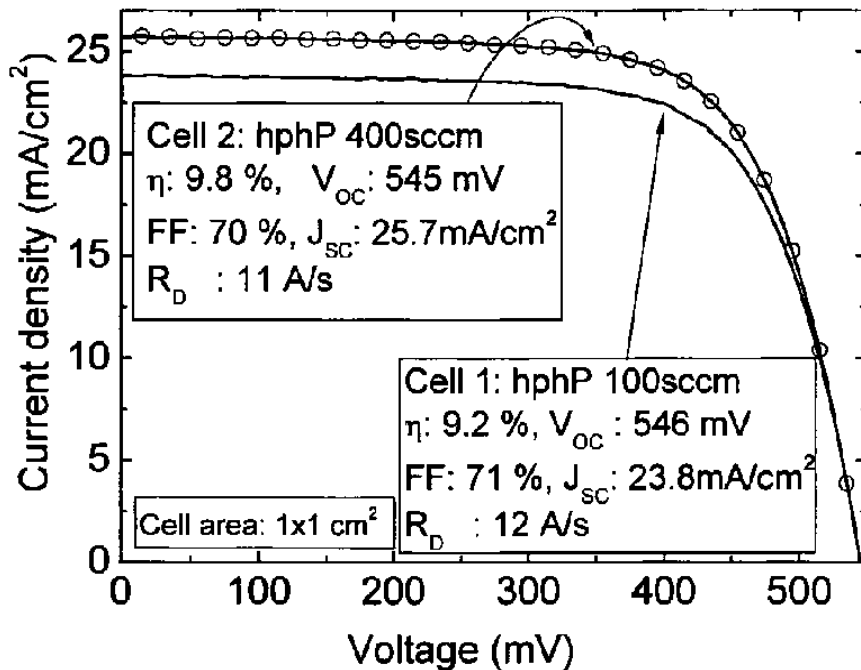


图 4.31, hphP 100sccm 与 hphP 400sccm 系列的最优电池的 $J-V$ 曲线, 电池的 $J-V$ 参数如图所示。电池的面积为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 。

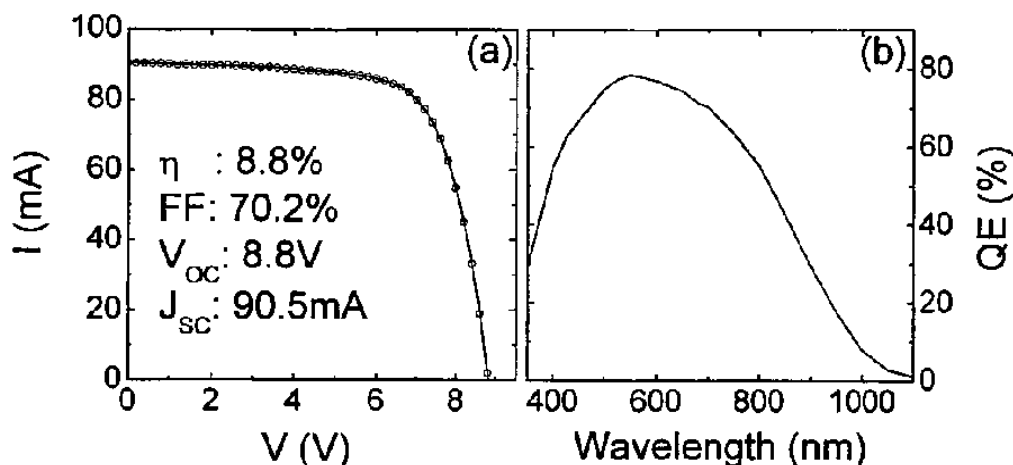


图 4.32, i 层由 hphP 20W 沉积的单结组件的 J - V 曲线 (a) 与 QE 曲线 (b)。

我们也使用高速生长的方法来沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 单结太阳能组件, 组件孔径面积为 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 。采用 hphP 400sccm 系列最优材料作为 i 层的组件由于在衬底面积上的结构不均匀性, 我们只获得了 7.8% 的转换效率。为了获得均匀的生长, 我们使用了 hphP 20W 系列的最优材料, 这个组件的 J - V 曲线与 QE 曲线如图 4.32(a)、(b) 所示, 组件 i 层的厚度为 $1.6 \mu\text{m}$, 沉积速率为 6 Å/s , 我们获得了 8.8% 的高转换效率。需要指出的是, 组件的 p 层并不在最佳状态, 因而它的短波响应比图 4.29 中的电池要低。

§4.3.5 稳定性

在空气中存放较长时间后, $I_C^{RS}_{488} > 60\%$ 的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜材料的氧含量可以达到几个百分点 (见 §4.2.3), 这说明在高速生长的薄膜材料中后氧化的现象相当明显。而且人们发现, 某些 $\mu\text{c-Si:H}$ 太阳电池在空气中存放或者在水中浸泡都会出现衰退现象 [Yan 2002, Matsui 2004, Sendova-Vassileva 2004]。由此可见, 检测我们的高速生长的电池在环境中的稳定性很有必要。为此, 我们将 lpIP 与 hphP 电池在没有光照的情况下在空气中存放 6-9 个月后重新测量它们光态与暗态 J - V 特性, 我们发现除了 hphP 60W 一个 $I_C^{RS}_{488} = 75\%$ 之外, 所有 lpIP 与 hphP 电池都非常稳定, 可能是由于非晶 n 层与银电极对 i 层的保护而防止了空气的内渗。那个存在衰退的样品并不是十分均匀, 衬底上 18 个面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的分立电池的 V_{OC}

分布在 380-460mV 之间, 除了三个具有最高 V_{OC} 的电池外, 所有的电池在 6 个月的存放后都存在着衰退 (主要在 FF 与 J_{SC} 上), 而且衰退的大小与 V_{OC} 有关, V_{OC} 越小, 衰退越大。对于一个初始 V_{OC} 为 388mV 的电池, 6 个月后转换效率衰退了 75%, 在空气中与在 160°C 下退火 30 分钟可以稍稍提高电池的性能, 但是这可能是由于退火改善了电池背电极引起的。

我们对图 4.31 中的 hphP 400sccm 的最优电池进行了光致衰退实验, 这个电池的 $I_C^{RS}_{488}$ 为 58%, 初始效率为 9.8%。图 4.33 显示了这个电池在经过不同时间的光照后的 $J-V$ 参数, 这些 $J-V$ 参数都归一到初始的数值。 $J-V$ 参数在起始的 20 小时内几乎没有大的变化, 然后 FF 与 V_{OC} 开始衰退, 经过 1136 小时后, 它们分别是原来的 96% 与 98%。与 FF 与 V_{OC} 相比, J_{SC} 相对稳定而最终下降了大约 1%。由上述三个参数的共同作用, 最终的转换效率成为初始值的 93.1%。这里需要指出的是, 电池的性能在经过 1136 小时的光照后并没有最终稳定, 衰退实验对电池背电极的损害可能是电池性能不能达到稳定的原因 [Stiebig 2005]。经过 1 小时 160°C 的退火后, 电池的性能在一定程度上得到恢复, 但是并没有恢复到初始数值。

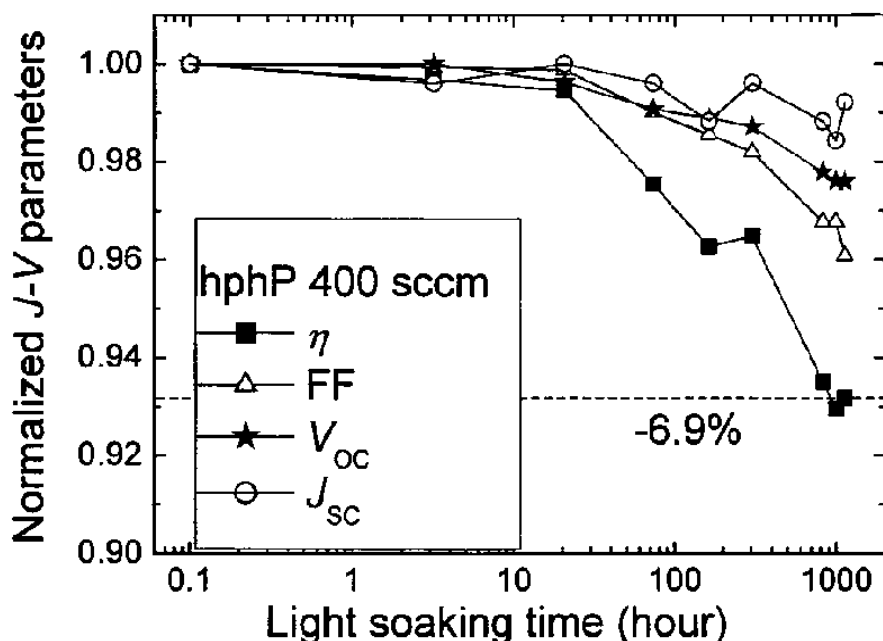


图 4.33, hphP 400sccm 系列的最优电池在经过不同光照时间后的 $J-V$ 参数, 所有数值都归一到其初始值。

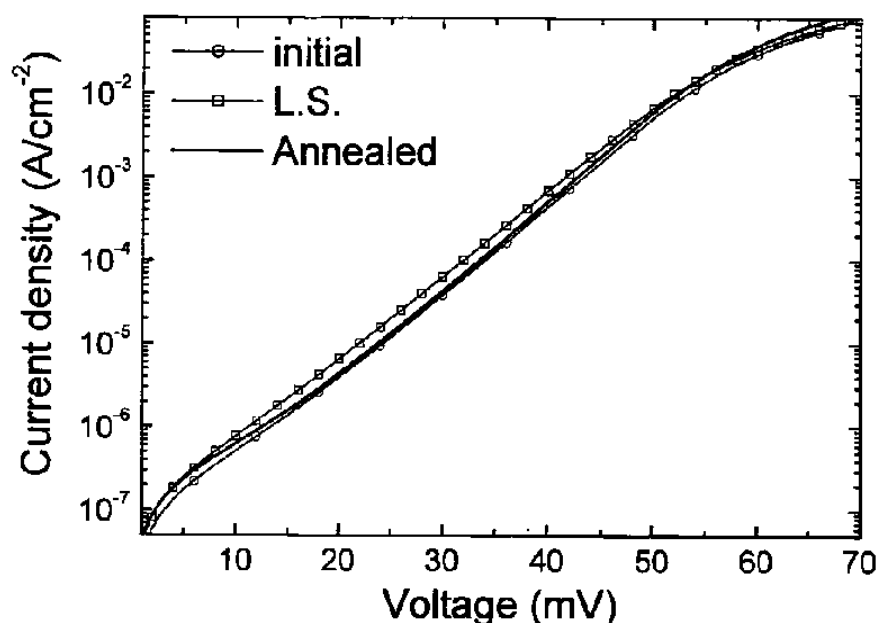


图 4.34, hphP 400sccm 系列的最优电池的初始暗态 $J-V$ 曲线及其在经过 1136 小时的光照后和经过 1 小时 160°C 退火后的变化。

电池相对稳定的 J_{SC} 说明电池在光照后的衰退可能不能完全归结于电池背反射电极的损坏, 而且退火在一定程度上恢复了电池的效率, 这反过来说明光照过程中电池发生了类似于非晶硅电池的 S-W 效应。为了证实这一点, 我们测量了电池在初始状态下, 光照后与退火后的暗态 $J-V$ 曲线 (如图 4.34 所示)。我们可以看到, 光衰退后暗态 $J-V$ 曲线向高电流密度方向移动, 而且指数变化区域的斜率减小, 说明了光照后电池的载流子在 i 层内部的复合增加, 这与电池在 V_{OC} 与 FF 上的衰退一致。1 小时的退火几乎完全恢复了电池暗态 $J-V$ 特性, 这说明上述的暗态 $J-V$ 特性的变化类似于非晶硅的 S-W 效应, 而退火并没有完全恢复电池的光态 $J-V$ 特性, 这些残存的衰退可能是由电极的损坏导致的。

除此之外, 我们还对不同晶化率的电池进行了光致衰退实验, 这里我们只做简单介绍。和 Klein 等人的结果类似 [Klein 2004a], 我们发现 $\mu\text{c-Si:H}$ 的光衰退和电池的晶化率密切相关, “通常”, 非晶成分越高的电池衰退越大, 这意味着 $\mu\text{c-Si:H}$ 的光衰退可能是由其中的非晶成分的不稳定性导致的。

§4.4 讨论

§4.4.1 高速生长的微晶硅薄膜

与传统的 lplP 沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜相比, 高速生长的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜也同样具有良好的性能, 靠近微晶/非晶过渡区的 hphP 薄膜有着相当高的光敏性与较低的次带吸收系数, 这说明 hphP 微晶硅材料非常适合应用于薄膜太阳电池, 而实际应用非常好地证实了这一点。

虽然 hphP 与 lplP 薄膜材料在很多方面都非常相象, 但是它们之间也有着很大的差别, 首先, hphP 薄膜在生长方向上有着明显的结构演变—晶化率随着厚度的增加而上升, 拉曼散射谱 (图 4.4) 与 PDS (4.10) 的测量证实了这一点。对于波长为 488nm 的激光束, 90% 的拉曼信号来自硅基薄膜厚度为 20nm 的表面层 (见表 3.1), 所以, 如果样品存在着很厚的非晶孵化层, $I_C^{RS}_{488}$ 可能会大大的高估了样品的平均晶化率, 在这种情况下使用 $I_C^{RS}_{488}$ 作为标准来比较不同薄膜的特性, 特别是那些由整个样品厚度决定的特性, 如氢含量与微结构因子等, 可能会导致一定误差。例如, 硅基薄膜的微结构因子 R 被认为可以作为材料疏松程度的表征 [Wagner and Beyer 1983, Cardona 1983, Richter 1983], 但是它在解释 lplP 与 hphP 样品在后氧化过程的不同时却遇到了问题: 所有 $I_C^{RS}_{488} > 60\%$ 或者 $R > 0.3$ 的 hphP 样品都具有较高的氧含量, 而在同样范围的 lplP 样品大部分都非常致密 (图 4.9)。hphP 样品中存在的厚孵化层与 $I_C^{RS}_{488}$ 对平均晶化率的高估可以解释这个矛盾, hphP 样品的顶层具有较高的晶化率, 这一层决定了电池的 $I_C^{RS}_{488}$, 由于材料的沉积速率较高, 这一层相当疏松, 因而也具有较高的微结构因子 R , 空气分子与水蒸气等能比较容易地渗入, 经过长时间的空气存放后, 样品的氧含量就会达到一个较高的水平。但是由于样品具有很厚的孵化层, 孵化层里的非晶成分比较大, 所以这一层具有较高的氢含量与较小的微观结构因子 R , 这使得薄膜整体的微观结构因子 R 小于顶层的 R , 特别是薄膜具有很厚孵化层的时候, R 与薄膜后氧化的强度不再关联。同样, hphP 样品的结构演变使得其他薄膜特性的精细比较变得不容易, 所以在一定程度上抑制孵化层的生长对材料的研究非常重要。

另外, 由于在 $\mu\text{c-Si:H}$ $p-i-n$ 电池中, i 层生长在高晶化率的 p 层上, 它的成

核过程与在其他异质衬底上,如玻璃等,有着非常大的差异,虽然在某些 hphP 样品中,我们也发现了在生长方向上的结构演变,但是它们的均匀性要比玻璃衬底上的薄膜材料要好的多,这里产生了一个问题, hphP 在玻璃衬底上的薄膜材料与电池中的 i 层由于成核过程的不同而缺乏良好的对应关系,在薄膜上的研究结构不能很好地应用到电池中去。在沉积薄膜之前在衬底上生长一层非常薄的 (10nm 左右) 的高晶化率籽晶层来模拟太阳电池中 p 层是解决这个问题一个可行的方法。

§4.4.2 最优相混合物微晶硅材料的结构调整

在§4.3.1 中,我们研究了功率、硅烷浓度与总流量等多个沉积参数在 hphP 下对电池的性能与沉积速率的影响,我们在超过 $10\text{\AA}/\text{s}$ 的沉积速率下获得很高的电池转换效率。与以前使用不同的沉积方法与沉积条件得出的微晶硅电池类似 [Vetterl 2000, Klein 2002, Roschek 2002], 使用 VHF+hphP 法沉积的最优电池也是在从 $\mu\text{c-Si:H}$ 到 a-Si:H 的过渡区附近获得的,而且我们发现在不同条件下沉积的最优电池都具有相似的拉曼晶化率,我们称这样的构成最优电池的微晶硅材料为最优相混合物 (optimum phase mixture, OPM) 微晶硅材料。在下面我们讨论 hphP 下沉积参数对微晶硅生长的影响,我们认为一定的原子氢 H 与硅烷基团 SiH_x 之间的比例对维持 OPM 材料的生长非常必要,为此我们使用一个示意图来解释这个问题。

如在第一章里提到的,人们对微晶硅的生长提出了多种模型,而这些模型都有一个共同点,就是等离子体中存在着大量的原子 H 对微晶硅的生长非常必要。为了达到高速生长的目的,我们需要适当的功率与大量硅烷分子来获得足够的生长前驱物。为了达到微晶硅薄膜的高速生长并且避免沉积过程中离子轰击对薄膜生长表面的损害, Kondo 等人提出了高压耗尽 (high pressure depletion, HPD) 的沉积方法 [Kondo 2000, Guo 1998], 在 HPD 的过程中,人们必须使用高的辉光功率在初期的反应中分解绝大部分的硅烷分子



来抑制硅烷分子消耗原子 H 的反应



因为硅烷分子的耗尽，等离子体中能够保持高的原子 H 浓度。作为硅烷耗尽的结果，我们可以预计，继续增加功率不能明显的提高沉积速率。

在我们的实验中也观察到了所谓的“硅烷耗尽”：沉积速率随着 SC 的上升而线性上升，而在恒定的 SC 下，增加功率不能获得更高的沉积速率（见§4.3.1）。然而，我们必须指出的是，“耗尽”这个词的意义在一定程度上比较含糊，因为硅烷利用率的上限与很多沉积参数有关，例如电极距离和工作气压等等。我们发现在已经达到硅烷耗尽的情形下，提高工作气压与增加电极之间的距离可以继续提高沉积速率（图 4.13），但是这与“耗尽”的前提并不矛盾，因为在高工作气压下，单位体积内的硅烷分子数增加，而增大电极距离可以扩大电极之间反应区的体积，在这两种情形下都可以增加反应区内的硅烷分子数目，从而克服了先前达到的硅烷耗尽而增加了沉积速率。

从 OPM 沉积所需的 SC 随着其他沉积参数的改变而变化的现象，我们提出当改变沉积条件时，必须维持一定原子 H 与硅烷基团 SiH_x ($x=0, 1, 2$ 或者 3) 的比率来维持 OPM 材料的生长。人们对不同的硅烷基团 SiH_x ($x=0, 1, 2$ 或者 3) 对沉积速率的贡献已经做过很多研究工作，在这里我们不准备做精确的区分。让我们先看辉光功率 P_{VHF} 对沉积过程的影响，为了形象化，我们做了一个简图 [图 4.35 (a)]。在低 P_{VHF} 的情况下，我们选择了合适的 SC 来生长 OPM 材料，这个时候等离子体中建立起一定的 H/SiH_x 的比值。当功率继续提高时，由于硅烷分子已经达到耗尽状态，等离子体中不能生成更多的 SiH_x 基团，但是高 P_{VHF} 会产生更多的 H 原子，从而提高了等离子体中 H/SiH_x 比值，这种情形下，提高 P_{VHF} 不能提高沉积速率，但是高 H/SiH_x 比值提高了 i 层的晶化率（见图 4.13 与 4.21）。为了抵消 H 原子数目的增加来维持适当的 H/SiH_x 比值，我们必须在等离子体中加入更多的硅烷分子来重新建立 OPM 材料的生长条件，这样一来，我们得到了更高的 OPM 材料的沉积速率。

改变总气体流量 (Fl_{total}) 的情形 [见图 4.35 (b)] 也很符合以上的假设，当我们提高一个已经建立起来的 OPM 沉积条件的 Fl_{total} ，因为硅烷流量的增大，等离子体内产生了更多的 SiH_x ($x=0, 1, 2$ 或者 3) 基团，我们将获得更高的沉积速率（见图 4.16），但是由于 SiH_x 的增加与 SiH_4 对原子 H 的消耗，等离子体内的 H/SiH_x 比值下降，这导致了材料晶化率的下降，拉曼散射谱的测试证实了这一点

(图 4.21)。为了维持满足 OPM 材料生长的合适的 H/SiH_x 比值,我们在高 Fl_{total} 下必须使用较低的 SC (图 4.17)。很多沉积条件的改变都会导致 H/SiH_x 比值的改变,而改变 SC 是其中最容易而且最直接的一种方式,因此我们认为在材料与器件的优化中,对 SC 的调整是必须的。在这里我们需要指出的是,图 4.35 仅仅是一个示意图,图中阴影方块的面积不代表真实的基团浓度。

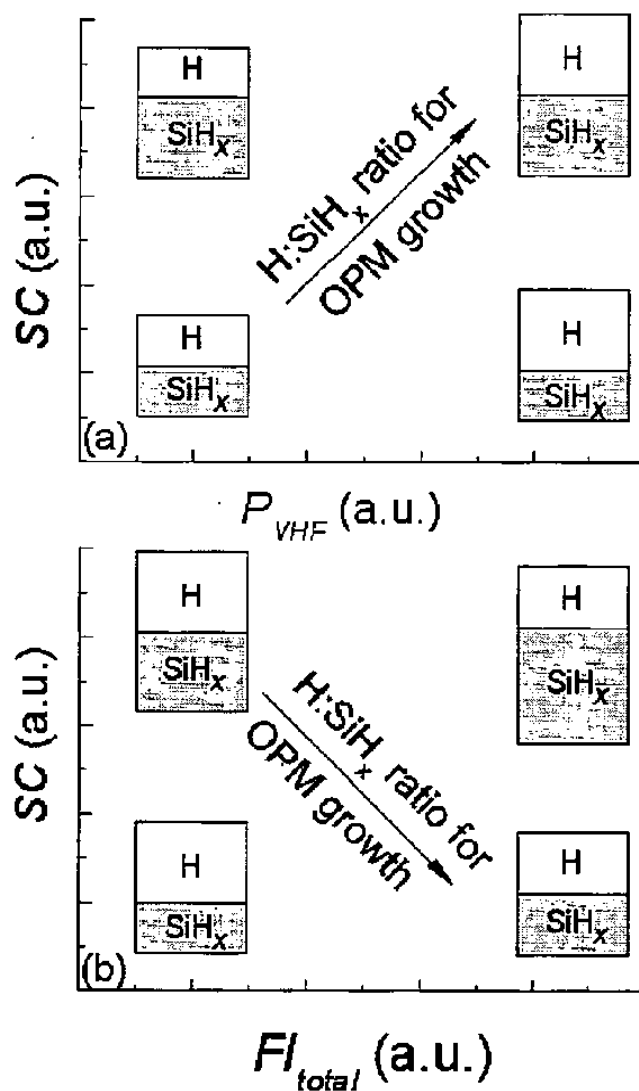


图 4.35, 在 hphP 条件下, (a) SC- P_{VHF} 参数空间与 (b) SC- Fl_{total} 参数空间中的 H/SiH_x 比值。为了在不同 P_{VHF} 与 Fl_{total} 下获得满足 OPM 材料生长的 H/SiH_x 比值, SC 必须不同条件下做一定的调整。图中矩形面积不代表真实原子与基团浓度。

一些别人的工作在一定程度上支持了上述的推论: 为了满足 OPM 材料的生长, 我们必须维持一个合适的 H/SiH_x 比值。人们发现, 在某些特定的情形中, 等离子体的光发射谱 (optical emission spectroscopy) 中的 Si^* 或者 SiH^* 的发射强

度正比于 a-Si:H 或者 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的沉积速率 [Matsuda 1983a, Howling 1992, Keppner 1999, Guo 1998, Rath 2004], 而且光谱中的 H_α 的强度可以看作等离子体中原子 H 浓度的表征 [Heintze 1993a]。工作气压与辉光功率改变时, 材料的晶化率随着 H_α/Si^* 或者 H_α/SiH^* 的比值的下降而逐步下降 [Guo 1998, Keppner 1999], 而且当 H_α/Si^* 的比值高于某个特定门槛数值时, 薄膜的生长发生了从 a-Si:H 向 $\mu\text{c-Si:H}$ 的转变, 而且这个比值与离子能量和沉积速率无关 [Rath 2004]。

§4.4.3 电池的性能与 i 层材料的特性

我们通过研究电池的暗态 $J-V$ 特性, 并且结合电池的 QE 与拉曼结构深度探测法来研究不同条件下生长的 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池输运特性。从以往的广泛的研究工作以及最近在 hphP 条件下的研究结果可知 [Rech 2003, Kondo 2003, Niikura 2004, Rath 2003], 高速生长对材料的性能不利, 这可能是由于高辉光功率导致的离子轰击引起的。另外, 电池的 i 层材料在生长方向上的不均匀性在高速生长的过程中变得更加严重, 我们的实验结果清楚地显示了这一点 (图 4.22 与 4.23)。不过, 这些结构上的不均匀性并没在电池的转换效率上显示出来, 它对电池的整体性能没有明显的影响 (图 4.19)。而且 hphP 电池的暗态特性与具有相同厚度与晶化率的 lplP 电池很相似 (图 4.27), 如果 $p-n$ 结的理论对 $\mu\text{c-Si:H}$ $p-i-n$ 电池适用, 我们可以推断出这些电池的 i 层具有相似的缺陷态密度, 而且它们在界面复合上没有很大的差异, 或者这个差异没有足够大而被暗态 $J-V$ 特性反映出来。另外, hphP 100sccm 与 lplP 电池具有相似的长波响应, I_{QE_red} (图 4.25), 这也说明这两个系列的 i 层具有相似的性能。

hphP 与 lplP 电池的另外一个相似点是, 它们的最优电池都是在靠近从 $\mu\text{c-Si:H}$ 到 a-Si:H 的转变区附近获得的, 高晶化率的电池的 V_{OC} 、FF 与 J_{SC} 都较低, 这是因为高晶化率的 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料的缺陷态密度通常都比较高缘故 [Finger 2002, Baia Neto 2002], 这些电池在长波响应上的损失 (图 4.25) 说明它们 i 层中的缺陷态密度已经明显的影响到了在 i 层内部产生的光生载流子的收集。具有 OPM i 层的电池具有更高的 J_{SC} 、 V_{OC} 与 FF, 它们良好的长波响应说明 i 层材料的优异性能。

§4.5 总结

§4.5.1 微晶硅薄膜材料

- 通过结合 VHF 与 hphP, 我们实现了优质的微晶硅材料的高速沉积, 沉积速率超过 $10\text{\AA}/\text{s}$ 。
- 由 hphP 与 lplP 沉积的微晶硅薄膜材料在电导率、光吸收系数等方面非常相似。
- 与具有相似 $I_C^{RS}_{488}$ 的 lplP 材料相比, 大部分的 hphP 薄膜在生长方向上有着更明显的结构不均匀性。
- 与具有相似的微结构因子 R 与 $I_C^{RS}_{488}$ 的 lplP 材料相比, 大部分 $I_C^{RS}_{488} > 60\%$ 的 hphP 样品都表现出严重的空气内渗现象。

§4.5.2 高速生长的微晶硅电池

- 我们确认了工作于高压高功率的 VHF-PECVD 是一个有效的实现高速沉积高效率微晶硅太阳能电池的方法。
- 在所有的沉积条件下, 构成最优电池的 OPM 材料总是在从 $\mu\text{c-Si:H}$ 到 a-Si:H 的转变区附近得到的。
- OPM 材料的生长需要一个适当的 H/SiH_x ($x=0, 1, 2$ 或者 3) 比例, 而改变 SC 是在不同沉积条件下调整这个比例的最简单的方法, 我们认为 SC 浓度系列是材料与器件优化所必须的。
- 在我们所研究的范围内, 太阳能电池的性能在沉积速率 $15\text{\AA}/\text{s}$ 之内和沉积条件与速率无关。
- 在优化的沉积条件下, 我们以 $11\text{\AA}/\text{s}$ 的速率获得了效率为 9.8% 的单结 $p-i-n$ 太阳能电池, 以及以 $6\text{\AA}/\text{s}$ 的速率获得了效率为 8.8% 的单结 $p-i-n$ 组件。
- 高速生长的 hphP 太阳能电池在生长方向上存在着结构演变, 材料的晶化率随着 i 层厚度的增加而增加, 但是除了在一定程度上损害电池的短波长光响应外, 它对电池的整体性能没有明显影响。

- 在微晶/非晶转变区附近获得的最优电池在光照底下相当稳定, 经过超过 1000 小时的 AM1.5 的光照, 电池的转换效率仅下降了大约 7%。另外在空气中存放超过 6 个月, 这些最优电池没有显示有空气内渗的现象。

第五章、PECVD 法与 HWCVD 法沉积的微晶硅薄膜与电池的比较

PECVD 法在很长时间以来一直是沉积 a-Si:H 与 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料与电池的最常用的方法, 在最近的 10 多年里, 人们一直在努力提高 PECVD 法沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 电池的沉积速率与转换效率, 并且取得了巨大的成功, 迄今为止, 已经有多个组实现了效率超过 9% 的单结微晶硅电池 [Feitknecht 2003, Matsui 2004, Gordijn 2005, Kilper 2005]。与此同时, 人们使用了如 VHF 与 hphP 等多种沉积手段来提高电池的沉积速率 (见第一章), 在第四章里, 我们采用 VHF+hphP 的方法在沉积速率 $11\text{\AA/s}$ 下获得了 9.8% 的高效率。HWCVD 法是另外一种比较常用的沉积 a-Si:H 与 $\mu\text{c-Si:H}$ 的方法, HWCVD 在硅基薄膜沉积的广泛应用得益于 Matsumura 在 1980 年代对这个沉积方法的深入研究 [Matsumura 1986, Matsumura 1989, Matsumura 1989a], 他发现 HWCVD 可以沉积出高质量的 a-Si:H 基薄膜材料。HWCVD 的一个重要优势是, 它可以轻易的达到硅基薄膜材料的高速生长, Mahan 等人使用 HWCVD 法成功地在 $16.5\text{\AA/s}$ 下实现高效非晶硅电池的沉积 [Mahan 1998], 而且 HWCVD 能够实现 a-Si:H 材料的超高速率 (超过 $100\text{\AA/s}$) 的沉积 [Mahan 2002]。在过去的 10 年里, 使用 HWCVD 沉积微晶硅材料与电池成为一个研究的热点, 这个方法沉积的微晶硅薄膜材料具有大晶粒尺寸与低缺陷态密度等优点 [Matsumura 1991, Schropp 1997, Rath 1997, Alpuim 1999]。但是高效率的 HWCVD 电池一直没有获得突破, 直到 Klein 等人提出低衬底温度 (T_s) 的沉积过程 [Klein 2001, Klein 2004], 在低 T_s 下沉积的微晶硅材料拥有足够的氢含量来钝化晶界表面, 从而具有更低的缺陷态密度与更高的致密性, 但是低衬底温度需要使用较低的热丝温度 (T_f) 来减少热丝对衬底的辐射加热, 这产生了一个不好的后果, 就是材料的沉积速率大大降低了。

虽然由 PECVD 与 HWCVD 沉积的材料与电池在很多方面都非常相似, 但是它们之间也具有明显的差异。这些差异首先被发现在非晶硅材料上, PECVD 法沉积的 a-Si:H 材料在 $C_H=10\%$ 时具有最低缺陷态密度与最小 Urbach 边宽度, 当 C_H 大于或者小于 10% 时, 缺陷态密度与 Urbach 边宽度都快速上升 [Stutzmann 1989, Mahan 1991]。而由 HWCVD 沉积的 a-Si:H 可以在非常低的氢含量 ($\sim 1\%$)

时仍保持着相似的良好性能 [Mahan 1991]。人们在两种方法沉积的微晶硅电池上也发现了很多相似之处以及不少明显的差异, 这些异同已经在第一章中做了详细介绍, 这里只简单概述一下。两种太阳电池都实现了超过 9% 的转换效率, 最优电池都是出现在 $\mu\text{c-Si:H/a-Si:H}$ 的过渡区附近, 然而 HWCVD 的最优电池的 V_{OC} 要比 PECVD 最优电池的高大约 50mV, 而且 HWCVD 电池能够在 $V_{OC}=600\text{mV}$ 下保持良好的性能, 这个数值也要比 PECVD 电池高 50mV 左右, 另外在相同晶化率下, HWCVD 电池具有更高的 V_{OC} 。研究这些差异背后的物理原因, 并且结合这两种沉积方法的优点从而实现高效率电池的沉积是本章的主要任务, 为此, 我们将首先仔细研究与比较由 PECVD 和 HWCVD 沉积的微晶硅薄膜材料与电池的结构特性、光电特性。

§5.1 PECVD 与 HWCVD 法沉积的微晶硅薄膜材料

这一节里我们将比较由 PECVD 与 HWCVD 法沉积的微晶硅薄膜材料之间的结构、光电特性的差异。PECVD 法沉积的薄膜来自于第四章的在低压低功率 (lplP) 与在高压高功率 (hphP) 下沉积的样品。HWCVD 样品来自于 Klein 的博士毕业论文 [Klein 2004], 这些样品使用低热丝温度 ($T_f=1650^\circ\text{C}$) 来沉积以减少热丝对衬底有害的热辐射。我们沉积了两个使用不同的工作气压 (p_{depo}) — 3Pa 与 5Pa, 对于每一个 p_{depo} , 不同晶化率 (从高晶化率到非晶) 的样品由改变沉积气体中 SC 来获得, 通过调整加热器的温度, 我们把衬底温度控制在 220°C 左右, 这些材料被证实可以构成高效率的太阳电池 [Klein 2002]。

§5.1.1 拉曼散射谱

为了做一个精确的比较, 我们使用与计算 PECVD 样品同样的三峰拟合法来重新计算了 HWCVD 样品的拉曼晶化率, 这些拉曼晶化率的数值比 Klein 在其毕业论文中计算得到的数值要普遍地小 5% 左右 (相对值) [Klein 2004], 这可能是因为在计算中采用不同的基线消去方法所致。

除了可以简单地计算样品晶化率外, 拉曼谱结晶相 TO 模的半高宽与峰位可以用来表征半导体的晶格特性 [Perkowitz 1993]。通常, TO 峰的半高宽越小、峰位的频率越高意味着材料的有序性更好或者晶粒更大 [Iqbal 1981, Richter 1981,

[Campbell and Fauchet 1986, Fauchet and Campbell 1990, Smit 2003]。在这里，我们首先将拉曼散射谱的非晶峰减去之后再计算结晶相 TO 峰的半高宽 (FWHM) 与峰位 [Carius 2005, Smit 2003]，关于非晶峰的消去过程，见附录 B。PECVD 与 HWCVD 薄膜的拉曼结晶相 TO 峰的 FWHM 与峰位分别见图 5.1 (a)、(b)。虽然图中数据点非常分散，但是我们从中还是能找到一定的规律，在图 (a) 中，一条水平的虚线位于 $\text{FWHM}=11\text{cm}^{-1}$ 处，几乎所有 PECVD 样品的 FWHM 都在虚线以上，而所有的 HWCVD 样品都位于此虚线以下。与以前的结果类似 [Iqbal 1981]，晶化率高的样品通常也具有较高的结晶相 TO 峰位，但是这里 PECVD 与 HWCVD 样品之间没有明显的区别。

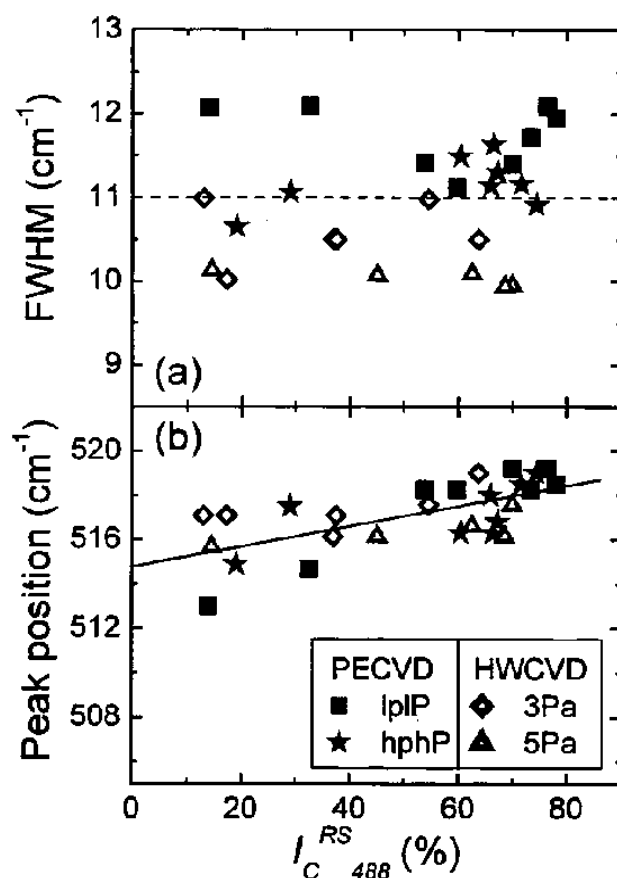


图 5.1, 在不同 $I_{C\ 488}^{RS}$ 下, PECVD 与 HWCVD 样品的拉曼谱结晶相 TO 峰的 FWHM (a) 与峰位 (b)。

§5.1.2 红外吸收谱

硅基薄膜中的键合原子氢可以钝化薄膜中的悬挂键缺陷态并且减小无序网

络中的本征应力，因此它们对薄膜的光电特性有着重大的影响。这里我们使用红外吸收谱来研究 PECVD 与 HWCVD 薄膜的氢含量与硅氢原子之间的键合方式。图 5.2 显示了这些样品在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 C_H 与微结构因子 R 。PECVD 与 HWCVD 薄膜的 C_H 都随着晶化率的下降而上升，而 R 则都随之下降，这与以前的结果类似 [Klein 2001, Lossen 2004]。PECVD hphP 样品的沉积速率是 lpIP 样品的 5 倍，但是它的 C_H 仅仅比在相同 $I_C^{RS}_{488}$ 下 lpIP 系列的样品略高，这点在上一章已经讨论过。两个 HWCVD 系列的样品具有相似的 C_H 。在这里，一个最重要的发现是在相同 $I_C^{RS}_{488}$ 下两个 PECVD 系列的 C_H 要比两个 HWCVD 系列样品高得多，当 $I_C^{RS}_{488}$ 从 70% 下降到 20%，两个 HWCVD 系列的 C_H 从大约 4% 上升到 6%，而在两个 PECVD 系列中， C_H 从大约 5% 上升到 11%。与此同时，这四个系列样品在整个 $I_C^{RS}_{488}$ 范围内都具有相似的 R 。

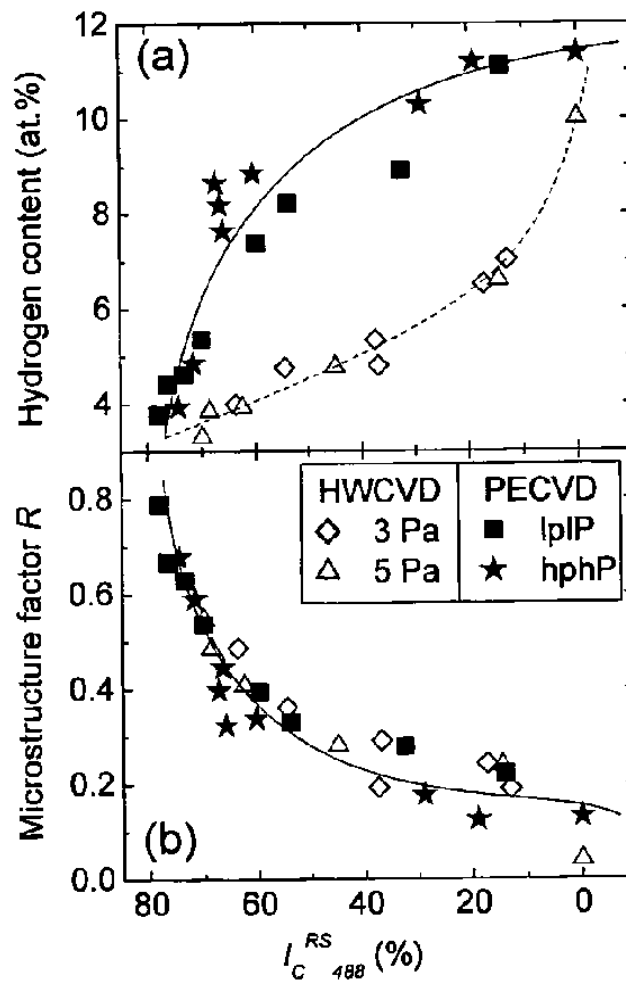


图 5.2，在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下 PECVD 与 HWCVD 薄膜样品的氢含量 C_H (a) 与微结构因子 R (b)。

§5.1.3 电导率

图 5.3 (a) 与 (b) 分别显示了上述 PECVD 与 HWCVD 样品在不同 I_C^{RS} 下的光暗电导与光敏性, 当样品的结构组成从高晶化率 ($I_C^{RS} \approx 80\%$) 下降到完全非晶时, σ_{dark} 下降了几个数量级, σ_{photo} 有着相似的趋势, 但是下降的幅度要小得多, 这导致了材料的光敏性随着 I_C^{RS} 的下降而上升 [图 (b)]。虽然沉积过程千差万别, PECVD 与 HWCVD 的光暗电导与光敏性在很宽的 I_C^{RS} 范围内表现出很大的相似性。在 $I_C^{RS} > 65\%$, PECVD hphP 系列中的 σ_{photo} 随着 I_C^{RS} 的上升而急速增加, 对于两个 HWCVD 系列的样品也有同样的规律, 这可能是由后氧化过程引起的, 因为 HWCVD 样品在测试之前通常都在空气中存放几天, 而 PECVD 样品则一般小于 1 个小时。

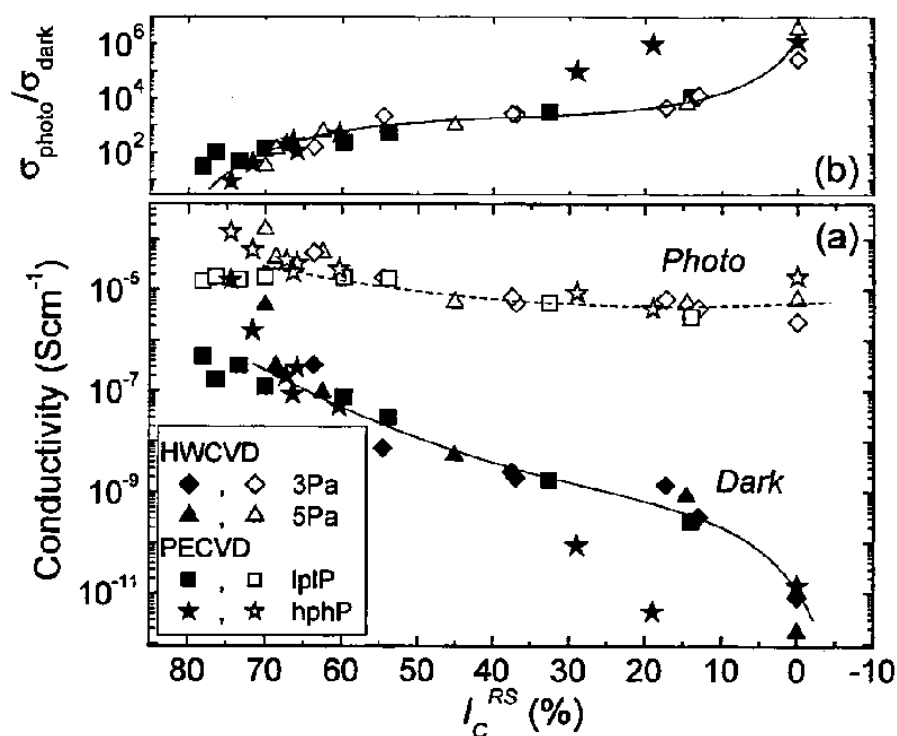


图 5.3, (a), PECVD 与 HWCVD 样品在不同 I_C^{RS} 下的光暗电导, (b), 这四个系列样品的光敏性。

我们把 PECVD 与 HWCVD 系列样品的光电导作为暗电导的函数显示在图 5.4 中, 虽然数据点存在一定程度的离散, 特别是在低暗电导的情况下, 但是这两个系列样品表现出相似的光、暗电导的相互关系, 当 $\sigma_{dark} > 10^{-10} \text{Scm}^{-1}$, σ_{photo}

随着 σ_{dark} 的上升而上升, 这样的关系以前首先在 a-Si:H 薄膜材料中被确认 [Beyer and Hoheisel 1983], 后来发现在微晶硅中也存在着相似的情形 [Finger 2002], 可能的原因是随着晶化率的上升, 材料的费米能级逐渐向导带靠近, 使材料的深缺陷处于填充状态, 这不但增加了材料的自由载流子浓度, 而且延长了载流子的寿命, 从而使材料的光暗电导都随之上升 [Beyer and Hoheisel 1983, Finger 2002, Brüggemann and Main 1998]。

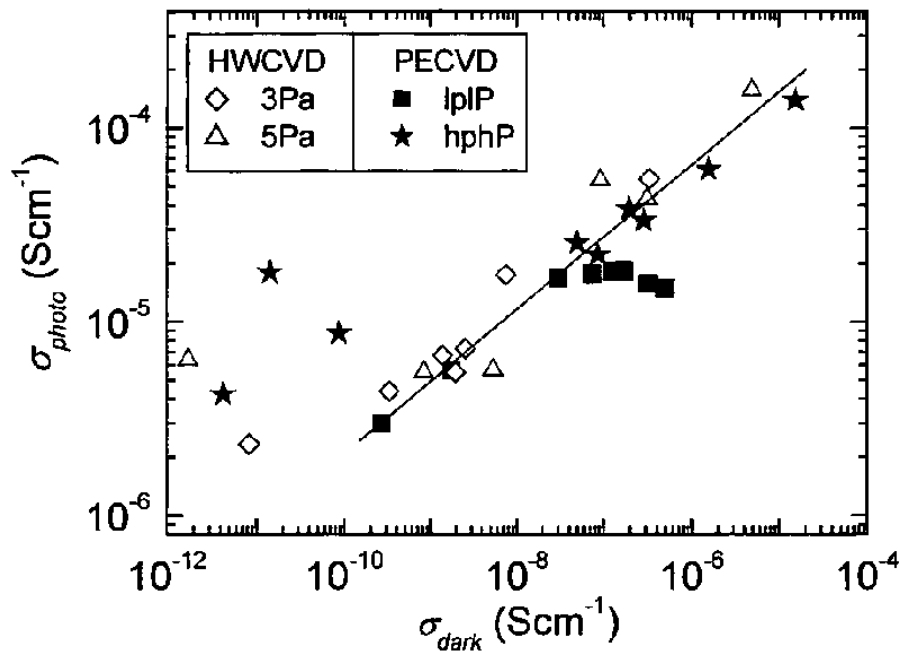


图 5.4, PECVD 与 HWCVD 样品的光暗电导。当 $\sigma_{dark} > 10^{-10} \text{Scm}^{-1}$, σ_{photo} 随着 σ_{dark} 的上升而上升。

§5.1.4 小结

在这一节里, 我们比较由 PECVD 与 HWCVD 沉积的微晶硅薄膜的结构与光电特性, 这两种材料在拉曼谱结晶相 TO 峰的 FWHM 与氢含量上有着明显区别, 但是它们的微结构因子 R 却很相象, 而最重要的是 PECVD 与 HWCVD 薄膜在光暗电导与光敏性上在很大的晶化率范围内都一致, 说明这两种样品在载流子的产生、传输与复合上可能很相似, 但是这两种薄膜材料的其他性质的差异是否会导致电池在性能上的不同仍需要进一步的研究。

§5.2 PECVD 与 HWCVD 法沉积的微晶硅太阳能电池

上一节我们比较了使用 PECVD 与 HWCVD 法沉积的微晶硅薄膜材料的特性,它们之间有着明显的差异,但是它们在不少方面,特别电学性能上却非常接近,所以我们还没有找到薄膜材料特性与电池性能之间的明确的、直接的联系。而且由于微晶硅的生长受衬底与厚度的影响,微晶硅薄膜材料与电池 i 层的特性并不完全对应,这使得直接比较分别由 PECVD 与 HWCVD i 层构成的太阳能电池非常必要。

在我们以前的研究中,通过比较 PECVD 与 HWCVD 电池的光暗 J - V 特性与光谱响应,我们认为由 PECVD 与 HWCVD 沉积的 i 层对电池性能的影响没有很大的差异,而 HWCVD 电池良好的 p/i 界面是它们具有高 V_{oc} 与在高 V_{oc} 上具有良好性能的原因 [Mai 2006],但是为了找到它们在 p/i 界面上的差异,我们需要进行更多精确的、系统的研究工作。为此,我们沉积了两个系列的电池,它们具有相同的 ZnO 衬底、 p 、 n 掺杂层以及相似的 i 层厚度,它们之间的唯一差异是它们的 i 层是由 PECVD 或者 HWCVD 沉积的。PECVD i 层在 $lpIP$ 下沉积,速率大约为 2Å/s , HWCVD i 层由低衬底温度技术沉积,热丝的温度 T_f 为 1650°C ,工作气压 p_{depo} 为 3Pa ,衬底温度为 $\sim 185^\circ\text{C}$,沉积速率大约为 1Å/s 。电池 i 层的厚度大约为 $1.1\mu\text{m}$,而厚度的标准差为 10% 左右。由于沉积速率计算上的误差,PECVD i 层要比 HWCVD i 层厚 5% 。为了排除 i 层晶化率对 V_{oc} 的影响,我们在每一个系列都改变沉积 SC 来获得从高晶化率到非晶的 i 层。

§5.2.1 PECVD 与 HWCVD 电池在不同 V_{oc} 下的 J - V 参数

图 5.5 显示 PECVD 与 HWCVD 电池在不同 V_{oc} 时的 η 、FF 与 J_{sc} 。两个系列的最高效率相似,都在 8% 左右,说明这两种沉积方法都能得到优质的吸收层材料,在这两个系列电池里,我们使用 Ag 背反射电极。与以前的结果类似 [Mai 2006],在 $V_{oc} < 550\text{mV}$, PECVD 与 HWCVD 两个系列的 J - V 参数接近;当 $V_{oc} > 550\text{mV}$ 时,PECVD 系列电池的 J_{sc} 、FF 与 η 随着 V_{oc} 的上升而迅速下降,而 HWCVD 系列的 FF 则继续上升,并且在 $V_{oc} = 598\text{mV}$ 时仍然大于 71% ,尽管此时 HWCVD 电池的 J_{sc} 也随着 V_{oc} 的上升而下降,但是下降的速度要比

PECVD 系列小。因此, 在 $V_{oc} > 550\text{mV}$ 时, HWCVD 系列电池要比 PECVD 电池有更高的效率, 并且在高 V_{oc} 下仍然保持较高效率, 例如一个 $V_{oc} = 589\text{mV}$ 的 HWCVD 电池, 其 $\eta = 8.02\%$, $FF = 72.9\%$, 而另一个 $V_{oc} = 598\text{mV}$ 的电池拥有 7.4% 的效率与超过 71.1% 的 FF , 上述结果表明 PECVD 与 HWCVD 两个系列的重大差异。

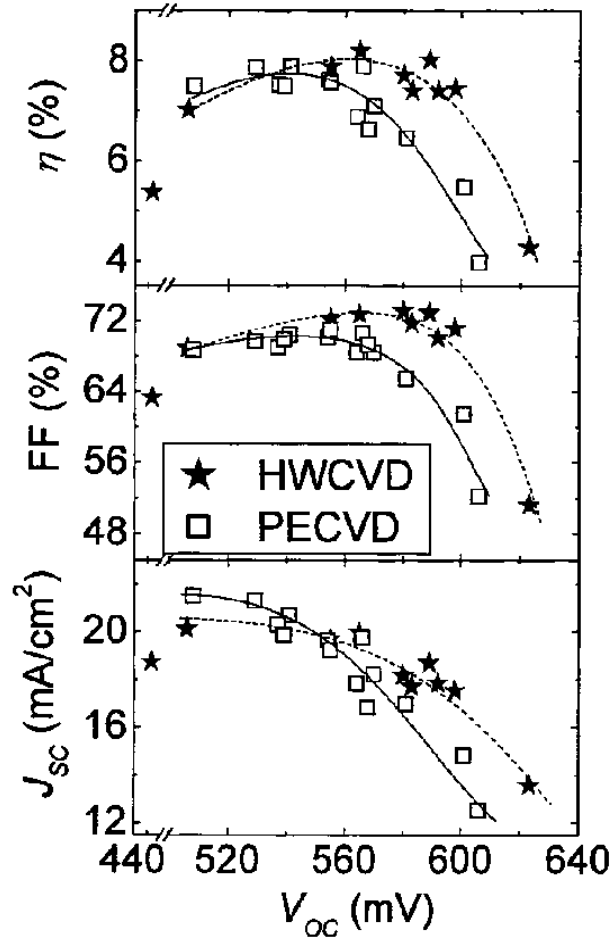


图 5.5, PECVD 与 HWCVD 电池在不同 V_{oc} 下的 η 、 FF 与 J_{sc} 。在 $V_{oc} > 550\text{mV}$ 时, 两个系列显示出明显的差异。

§5.2.2 PECVD 与 HWCVD 电池在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 $J-V$ 参数

由于电池的很多特性受晶化率的影响很大, 所以有必要在相同晶化率下比较电池的 $J-V$ 特性。为了获得 PECVD 与 HWCVD 电池的晶化率, 我们先使用 KOH 将非晶硅 n 层腐蚀掉, 然后再在电池上直接进行拉曼散射实验。图 5.6 是这两个系列电池的拉曼散射谱, 除了一个 PECVD 样品之外, 所有的谱线都归一到结晶

相 TO 峰的最大值。我们可以看到，非晶相位于 480cm^{-1} 的 TO 峰的强度随着沉积 SC 的上升而上升，说明晶化率正在逐步下降，虽然从微晶向非晶生长的过渡通常都很陡，但是只要对 SC 的微调足够细致，我们都能获得所有想要的晶化率。

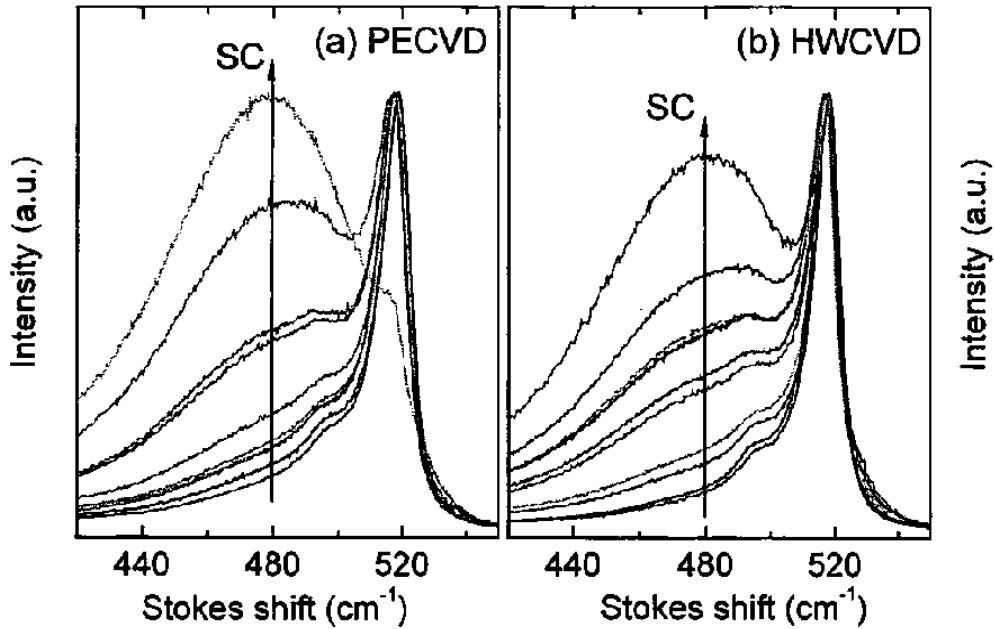


图 5.6, PECVD 与 HWCVD 电池的拉曼散射谱，位于 480cm^{-1} 的非晶相 TO 峰的强度随着 SC 的上升而增大。

这两个系列在不同 $I_C^{RS_{488}}$ 下的 $J-V$ 参数 (η 、 V_{OC} 、FF 与 J_{SC}) 如图 5.7 所示。我们可以看到， V_{OC} 受到晶化率的影响很大，通常 $I_C^{RS_{488}}$ 越小， V_{OC} 越大。太高或者太低的晶化率都会损害电池的性能，这点可以从两个系列电池较低的 FF 或者 J_{SC} 看出来。在整个 $I_C^{RS_{488}}$ 的范围里，两个系列的 J_{SC} 都非常相似，需要指出的是，PECVD 电池的平均厚度要比 HWCVD 电池高 5% 左右。当 $I_C^{RS_{488}} < 60\%$ 时， J_{SC} 随着 $I_C^{RS_{488}}$ 的下降而下降，这很可能是由于不断增加的非晶成分在长波区的低吸收导致的。在高晶化率下，某些电池也具有较低 J_{SC} ，这是由于这些电池的 i 层的缺陷态密度较高以致影响到载流子的收集而导致的，这个问题在上一章已经讨论过。在这个图里最重要的发现是，在 $10\% < I_C^{RS_{488}} < 60\%$ 的区间内，HWCVD 电池的 V_{OC} 要比 PECVD 电池高大约 25mV，而 FF 要高大约 3% (绝对值)。但是高 FF 并不必然意味着电池具有更好的载流子收集效率，因为在相同的收集效率下，高 V_{OC} 也可以从算术上导致高 FF [Stiebig 2005, Green 1992]。

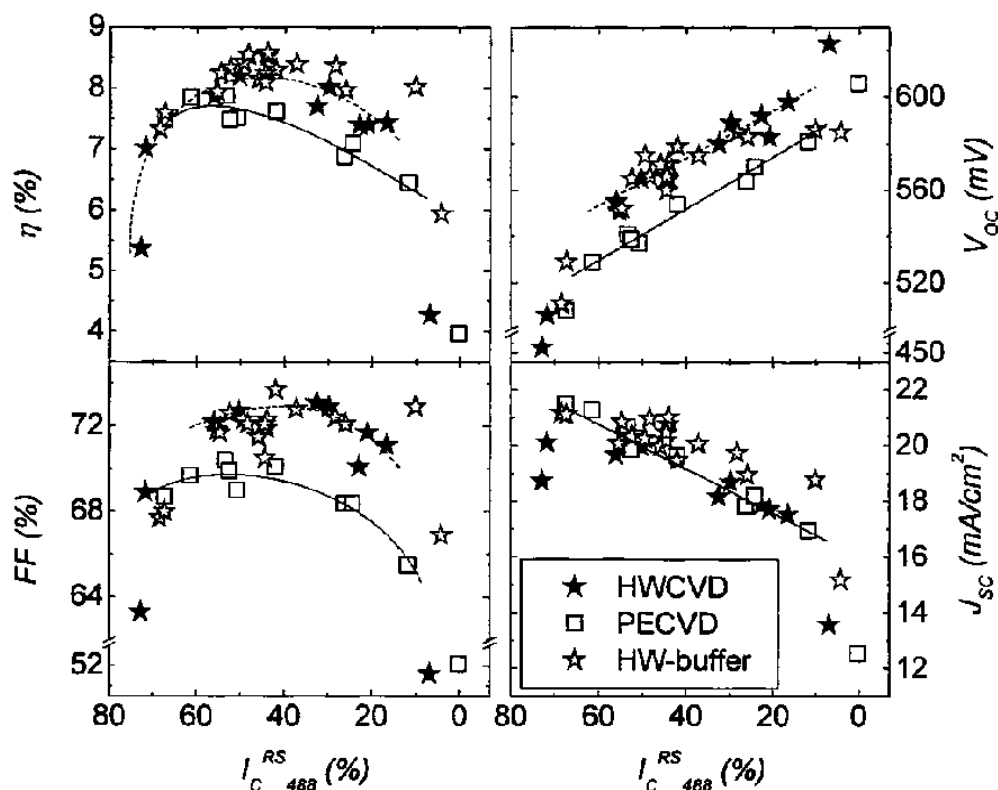


图 5.7, HWCVD、PECVD 与 HW-buffer 系列电池在不同 $I_{C\ 488}^{RS}$ 下的 J - V 参数, 在 PECVD 电池中加入一个本征的微晶硅 HWCVD buffer 层几乎完全消除 PECVD 与 HWCVD 电池之间的差异。

§5.2.3 具有 HWCVD p/i buffer 层的 PECVD 电池

我们以前的研究表明, PECVD 与 HWCVD 电池上的差异来自于它们之间的界面 (特别是 p/i 界面) 特性的差异 [Mai 2006], 在 PECVD 电池中加入一个本征 HWCVD 微晶硅 p/i buffer 层可能会消除这些差异, 并且提高 PECVD 电池的性能。下面我们将研究这些 buffer 层对 PECVD 电池性能的影响。HWCVD buffer (HW-buffer) 层的沉积参数与 HWCVD i 层的沉积参数一致, 硅烷浓度在 3-5% 之间变化以保证 buffer 层有足够的晶化率, 因为我们不希望 buffer 层的使用带来 i 层在成核过程上的变化。HW-buffer 层的厚度在 10-100nm 之间, 当我们使用不同的 buffer 层厚度的时候, 我们也改变 i 层的沉积时间来维持本征吸收层的总厚度为 1.1 μ m。HW-buffer 电池总的厚度与 PECVD 电池相似, 而比 HWCVD 电池厚 5% 左右。同样, 我们以改变 HW-buffer 电池 i 层的沉积 SC 来获得不同的 i 层

晶化率以消除它对 V_{OC} 的影响。

作为比较, HW-buffer 电池的 J - V 参数也显示在图 5.7 中, 我们可以看到, 在 PECVD 电池中加入一层本征的 HWCVD 微晶硅 buffer 层几乎完全消除了 PECVD 与 HWCVD 电池之间的差异, HW-buffer 电池在 V_{OC} 与 FF 上与 HWCVD 电池非常接近, 虽然这些电池的超过 90% 的 i 层厚度由 PECVD 法沉积。另外, HW-buffer 电池在相同的 $I_C^{RS}_{488}$ 上比 PECVD 与 HWCVD 电池具有更高的 J_{SC} , 因此 $1.1\mu\text{m}$ 厚的电池的效率达到了 8.5%, 对于这样厚度的一个只有银背反射电极的单结电池来说, 这是一个相当高的结果。HW-buffer 层带来的另外一个优点是, HW-buffer 电池可以在 V_{OC} 超过 550mV 时仍保持良好的性能, 例如一个 $I_C^{RS}_{488}=28\%$ 的电池的 V_{OC} 为 585mV, 它的效率与 FF 分别为 8.0% 与 72.4%, 同时拥有如此高 V_{OC} 与高效率的电池以往只再 i 层完全由 HWCVD 沉积的电池中存在。此外, 我们发现, 在一定程度上改变 buffer 层的厚度与 SC 对电池的性能没有明显的影响, 这个问题我们将在以后详细阐述。

为了证实 HW-buffer 的确改善了 PECVD 电池的 p/i 界面特性, 我们分别在短波光与长波光下进行 J - V 特性的测试, 短波与长波光光源分别由一个在 AM1.5 光源下的 bg7 滤光片与一个 og590 滤光片来产生 (见 §3.12)。图 5.8 (a) 与 (b) 分别显示了 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池在短波与长波光照射下的 FF 与 J_{SC} 。我们可以看到, 短波光与长波光 FF (分别为 FF_{bg7} 与 FF_{og590}) 随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的变化趋势与在 AM1.5 照射下相似, 当 $I_C^{RS}_{488}<60\%$ 时, PECVD 电池的 FF_{bg7} 与 FF_{og590} 随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降而下降, 而 HWCVD 电池的 FF_{bg7} 与 FF_{og590} 则继续上升, 并且在 $I_C^{RS}_{488}=17\%$ 仍保持很高的水平。在 PECVD 与 HWCVD 系列里, 蓝光 J_{SC} (J_{SCbg7}) 都随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降而下降, 这表明, 尽管很多非晶硅电池同样也拥有很好的蓝光响应, 在我们的电池里增加 p/i 界面的非晶成分不利于载流子的抽取。与 PECVD 电池相比, HWCVD 电池在 $10\%<I_C^{RS}_{488}<60\%$ 区间里, 亦即在 HWCVD 拥有更高 AM1.5 V_{OC} 与 FF 的同时, 具有更高的 FF_{bg7} 与 J_{SCbg7} , 我们以前的研究也得到了类似的结果, HWCVD 电池能够在很高的 V_{OC} (600mV 左右) 下维持很好的蓝光响应 [Klein 2002, Mai 2006]。由于 PECVD 电池的平均厚度要比 HWCVD 电池大, 它们因此具有更高的红光 J_{SC} ($J_{SCog590}$)。HW-buffer 的应用使得 PECVD 电池拥有与 HWCVD 电池类似的 FF_{bg7} 、 FF_{og590} 与 J_{SCbg7} 。由于

HW-buffer 系列电池与 PECVD 电池有着相似的厚度, 它们具有相似的 J_{SCbg7} , HW-buffer 电池的 AM1.5 J_{SC} 比另外两个系列要高是因为它们同时具有较高的 J_{SCbg7} 与 $J_{SCog590}$ 。HW-buffer 同时也提高了 PECVD 电池的 FF_{og590} , 但是如前所述, 我们不能直接推导出 HW-buffer 提高了在 i 层内部产生的载流子的收集效率 [Stiebig 2005, Green 1992], 而且, PECVD 与 HW-buffer 电池的 $J_{SCog590}$ 非常相似, 这从另外一个角度说明 HW-buffer 可能并没有提高电池的 i 层载流子收集能力。

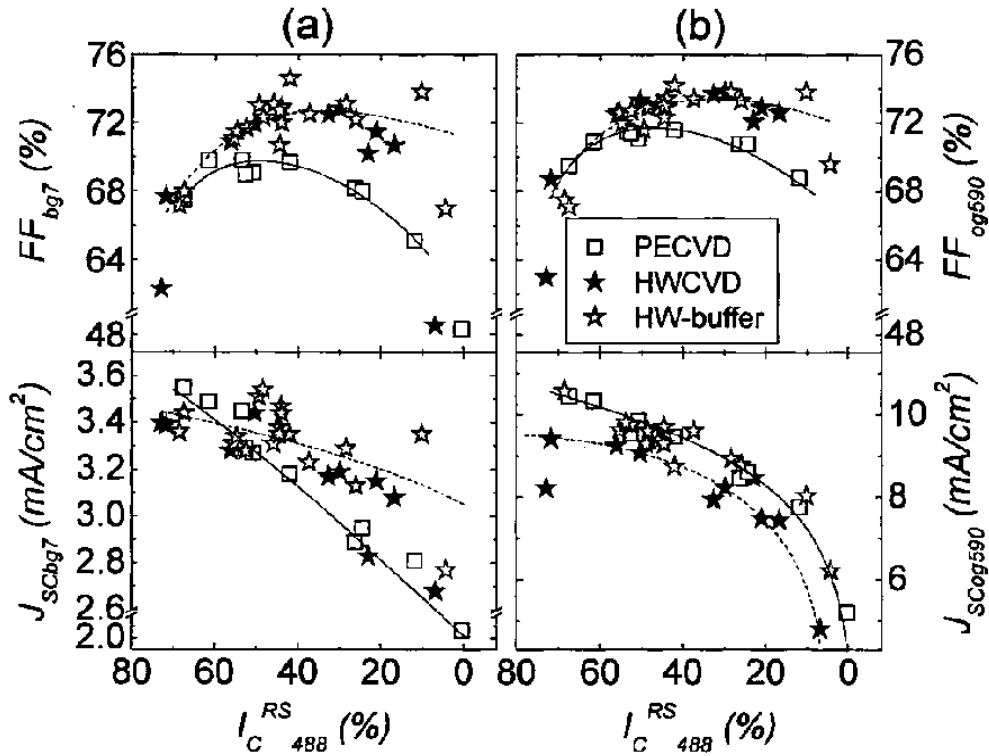


图 5.8, (a), PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池在不同 $I_{C\ 488}^{RS}$ 下的短波光 FF 与 J_{SC} (FF_{bg7} 与 J_{SCbg7})。 (b), 这些电池的长波 FF 与 J_{SC} (FF_{og590} 与 $J_{SCog590}$)。

§5.2.4 HW-buffer 沉积参数的影响

前面的研究表明: 在上述的研究范围内改变 HW-buffer 的沉积参数对电池的性能没有影响, 在这里我们将详细考察 HW-buffer 沉积参数对电池结构与性能的影响。图 5.9 显示了 PECVD 电池与 HW-buffer 电池在不同 i 层沉积 SC 下的 $I_{C\ 488}^{RS}$, 其中, HW-buffer 的 SC 在 3-5% 之间, 而厚度在 10-100nm 之间。从图中可以清楚的看到, 在相同的 SC 下, HW-buffer 电池与 PECVD 电池具有非常相似的

I_C^{RS} , 这说明 HW-buffer 电池的 i 层晶化率主要决定于 i 层的 SC, 与 buffer 层的 SC 与厚度无关。当 HW-buffer 电池的 i 层的 SC 保持在 7% 时, 电池的 I_C^{RS} 与 V_{OC} 在 buffer 层的 SC 从 3% 提高到 5%, 或者厚度从 10nm 提高到 100nm 时基本上不变 [见图 4.10 (a) 与 (b)]。

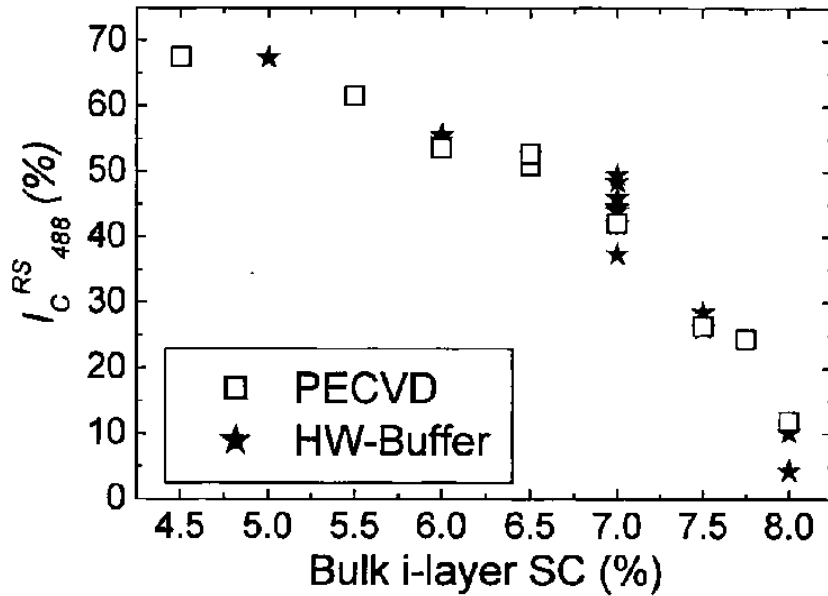


图 5.9, 在不同 i 层沉积 SC 下的 PECVD 与 HW-buffer 电池的 i 层 I_C^{RS} 。

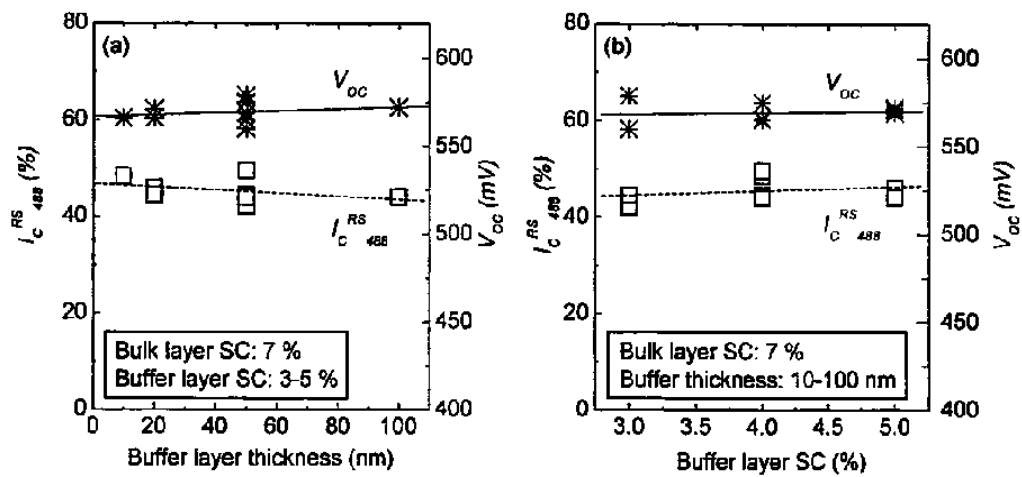


图 5.10, 当 i 层的 SC 保持在 7% 时, HW-buffer 电池的 I_C^{RS} 与 V_{OC} 与 buffer 层的厚度 (a) 和 buffer 层 SC (b) 无关。

§5.3 HW-buffer 层的功能

上面比较了 PECVD 与 HWCVD 电池, 在相同 $I_C^{RS}_{488}$ 下, HWCVD 电池具有更高的 V_{oc} 与 FF, 我们把这些差异的原因归结于 HWCVD 电池具有更好的 p/i 界面质量, 在 PECVD 电池中加入一个本征的 HWCVD 微晶硅 p/i buffer 层可以提高电池的 p/i 界面质量, 并且消除 PECVD 与 HWCVD 电池之间的差异。虽然 p/i buffer 层能够改善 p/i 界面质量已经被电池的短波光 $J-V$ 特性所证实, 但是 p/i buffer 层为什么能提高在 p/i 界面附近的光生载流子的收集效率还不清楚, 在这一节里, 我们将试图解决这个问题。

§5.3.1 促进成核与均匀生长?

人们已经采用多种技术发现在微晶硅的生长初期经常存在着一个明显的成核过程, 在成核之前以及成核的过程中, 材料的晶化率往往比较小, 人们把这一层叫做“孵化层” [Houben 1998, Ross 2000, Fujiwara 2000, Luysberg 2001, Collins 2003]。如果电池中存在非晶含量过高的 p/i 界面层或者在 i 层中存在结构演变将会损害电池的蓝光响应, 这在 PECVD 电池中已经多次被发现 [Stiebig 2000, Vetterl 2001a 和本文第四章]。与此相反的是, Klein 发现在低衬底温度下生长的 HWCVD 电池中的结晶相生长直接从 p 层开始, 而且非常均匀地贯串整个 i 层厚度 [Klein 2004]。考虑到这些差异, 我们认为促进 i 层的成核过程与抑制 i 层在生长方向上的结构演变可能是 HW-buffer 改善电池 p/i 界面的原因。

§5.3.1.1 拉曼结构深度探测

我们使用拉曼结构深度探测法来研究 PECVD 与 HWCVD 电池在 i 层生长方向上的结构演变, 这些电池在不同 i 层厚度上的 $I_C^{RS}_{488}$ 如图 5.11 所示, 图中的百分数是电池 i 层的 SC, 随着 SC 的增加, i 层的整体晶化率不断下降。一个 20nm 厚 (如在实际电池中) 的微晶硅 p 层的拉曼晶化率 (大约为 45%) 显示在 $x=0$ 处, 需要指出的是, 这个 p 层是采用与实际电池中 p 层相同的条件沉积在由铬覆盖的玻璃衬底上, 铬薄膜用来消去玻璃衬底对拉曼信号的贡献, 不过铬衬底上的 p 层的晶化率与实际电池中 p 层可能还是有差别的。

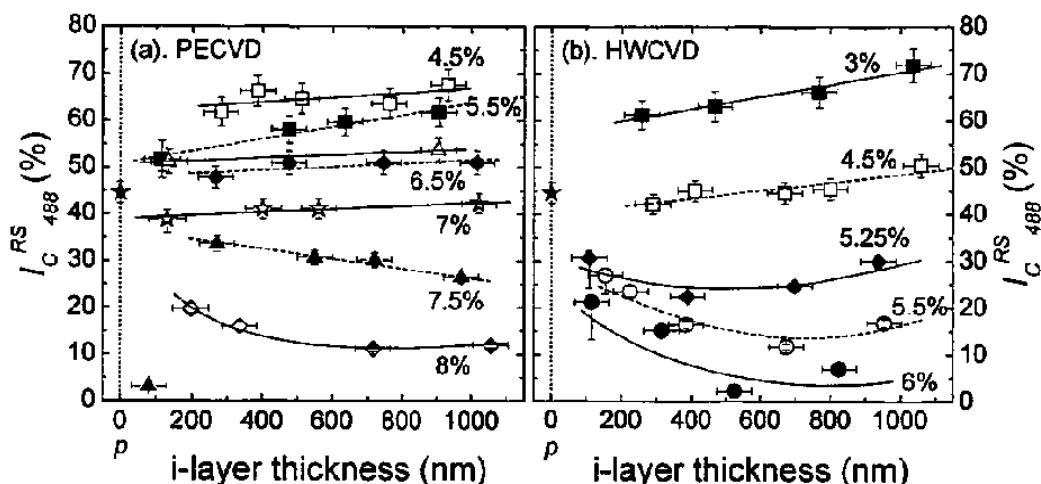


图 5.11, 由拉曼结构深度探测法观察到的 (a) PECVD 与 (b) HWCVD 电池在不同 i 层深度的 $I_{C\ 488}^{RS}$, 图中的百分数为电池 i 层的 SC, 电池 p 层的拉曼晶化率显示在 $x=0$ 处。

从图中, 我们发现, 这些电池的 i 层在厚度方向都非常均匀, 顶层与底层 $I_{C\ 488}^{RS}$ 的差异通常小于 10%, 而事实上, PECVD 电池在一定程度上比 HWCVD 电池的结构更加均匀。在文献 [Vetterl 2001a] 中观察到明显的结构演变可能是因为当时电池的 p 层晶化率比现在经过优化的 p 层要低 [Lambertz 2005]。

这里一个非常有趣的现象是, 当电池的 $I_{C\ 488}^{RS}$ 大于或者接近 p 层的 $I_{C\ 488}^{RS}$ 时, 电池的 $I_{C\ 488}^{RS}$ 随着厚度的增加而上升, 而在具有较低 $I_{C\ 488}^{RS}$ 的电池中, 靠近 p 层的位置具有更高的晶化率。通过计算我们发现, 当 i 层厚度大于 200nm 时, 尽管在腐蚀的过程中存在大约 50nm 的厚度误差, 晶化率为 45% 左右的电池 p 层对拉曼信号基本没有影响, 在那些很靠近 p 层的数据点上, 我们使用了更大误差条来标明 p 层对 $I_{C\ 488}^{RS}$ 的影响范围。上述现象出现可能是由 i 层在微晶硅 p 层的晶核上进行局部外延 (local epitaxy) 生长导致的 [Houben 2002], 在低 SC 的情况下, i 层的晶化率随着厚度的增加而上升, 而在高 SC 下, 由于沉积条件不支持高晶化率的生长, 所以 $I_{C\ 488}^{RS}$ 逐步下降, 在高 SC 下晶粒生长的中断在以前也观察到过 [Houben 1998]。有些电池在一定厚度上具有 $I_{C\ 488}^{RS}$ 最小值的原因还不是很清楚。

我们在 HW-buffer 样品上也进行了同样拉曼结构深度探测实验, 并且发现 HW-buffer 电池与 PECVD 电池一样在生长方向上的结构非常均匀。

§5.3.1.2 TEM 与 SAED

为了验证上述拉曼结构深度探测的结果, 我们使用透射电子显微镜 (TEM) 与局部电子衍射谱 (selective area electron diffraction, SAED) 对三个电池进行了测量, 这三个电池分别来自 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 系列, 它们都具有相似的 $I_C^{RS}_{488}$ (~30%), 这些电池的沉积参数、结构特性与 $J-V$ 参数如表 5.1 所示。与 PECVD 电池具有相似的 i 层 $I_C^{RS}_{488}$, HWCVD 与 HW-buffer 电池的 V_{OC} 要比 PECVD 电池高 20mV 以上, 而 FF 要高 4% 以上 (绝对值)。因为厚度略大, PECVD 电池与 HWCVD 电池相比具有更高长波响应, 但是由于其短波响应较差, 它与 HWCVD 电池具有相似的 AM1.5 J_{SC} , HW-buffer 电池具有一个 100nm 厚的、沉积 SC 为 5% 的 p/i buffer。HW-buffer 电池与 PECVD 电池具有相同的 i 层沉积 SC (7.5%)。由于同时具有较大的 i 层厚度与优化的 p/i 界面特性, HW-buffer 电池同时具有更高的长波与短波响应, 因而它的 J_{SC} 在三个样品里最高。

表 5.1, PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池的沉积参数、拉曼晶化率与 $J-V$ 参数。HW-buffer 电池的 buffer 层的沉积 SC 为 5%。

样品	i 层	SC (%)	$I_C^{RS}_{488}$ (%)	η (%)	V_{OC} (mV)	FF (%)	J_{SC} (mA/cm ²)
PECVD	PECVD	7.5	26.4	6.9	564	68.4	17.8
HWCVD	HWCVD	5.25	29.9	8.0	589	72.9	18.9
HW-buffer	PECVD	7.5	28.4	8.4	585	72.4	19.7

图 5.12 显示了这三个电池的截面 TEM 图样, 图 5.12 左边为三个亮场图样, 在右边是对应的暗场图样, PECVD 电池的亮场与暗场图样分别显示在图 (a) 与 (b) 中, 图 (c) 与 (d) 属于 HWCVD 电池, 而图 (e) 与 (f) 来自 HW-buffer 电池。从亮场与暗场图样, 我们都能够非常清楚地看到电池 ZnO 衬底, 在亮场图样里, 三个电池的 i 层看起来都非常相似, 这些图片里, 我们看不到大的柱状结构, 只有一些纤维状的晶粒直接从 ZnO 沉积开始成长 (在 TEM 图像里我们不能把微晶 p 层与 i 层区分开来), 并且一直延伸到整个电池的厚度。与使用高 SC 沉积的微晶硅薄膜材料不同 [Houben 1998], 我们电池的 i 层的生长非常均匀。

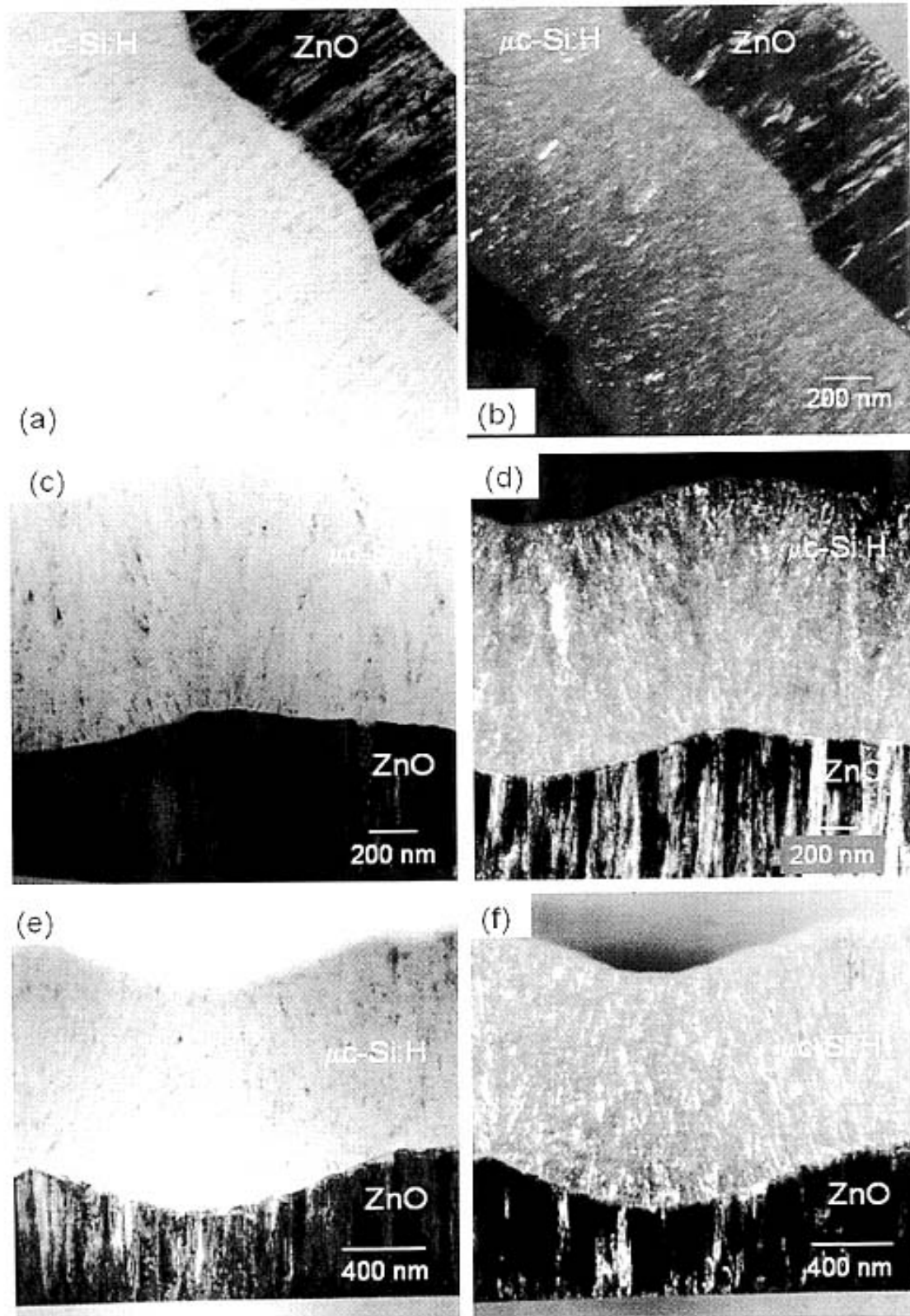


图 5.12, PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池的横截面 TEM 图像, 左边三个图片为亮场图样, 右边三个为对应的暗场图样, (a) 与 (b) 属于 PECVD 电池, (c) 与 (d) 属于 HWCVD 电池, 而 (e) 与 (f) 属于 HW-buffer 电池。

在 TEM 图样中我们看不到任何孵化层的存在, 原因是由于 i 层直接从高晶化率的 p 层开始生长, 因此不再需要成核的过程, 不过在微晶网格中的非晶成分在 TEM 图像中对比度不高, 所以, 孵化层必须具有极低的晶化率才能在 TEM 图像中被清楚地辨认出来。在暗场图像里, 白色的区域代表着结晶相区域, 但是在暗场图像里, 我们并不能看到纤维状的晶粒, 虽然这些晶粒在 i 层的分布也非常均匀。

为了量化地研究电池在生长方向的结构均匀性, 我们使用 SAED 法获得电池在不同厚度处的电子衍射图样, 我们发现, 在不同位置的 SAED 图样都非常相似, 这与电池 i 层的均匀生长的结果一致。作为例子, 图 5.13 显示了 HWCVD 样品在各个不同区域的电子衍射图样, 图样 (a) 来自靠近 p 层的直径为 200nm 的圆形区域, 图样 (b) 来自 i 层中央, (c) 来自 i 层的顶部, 而 (d) 来自 i 层中央一个直径为 400nm 的圆形区域, 所有的衍射图样都有对应于 $\{111\}$ 、 $\{220\}$ 与 $\{311\}$ 晶面的、有小点构成的圆环, 以及和非晶相引起的弥散的晕状图样。其他两个电池的 SAED 图样与 HWCVD 电池的相似。

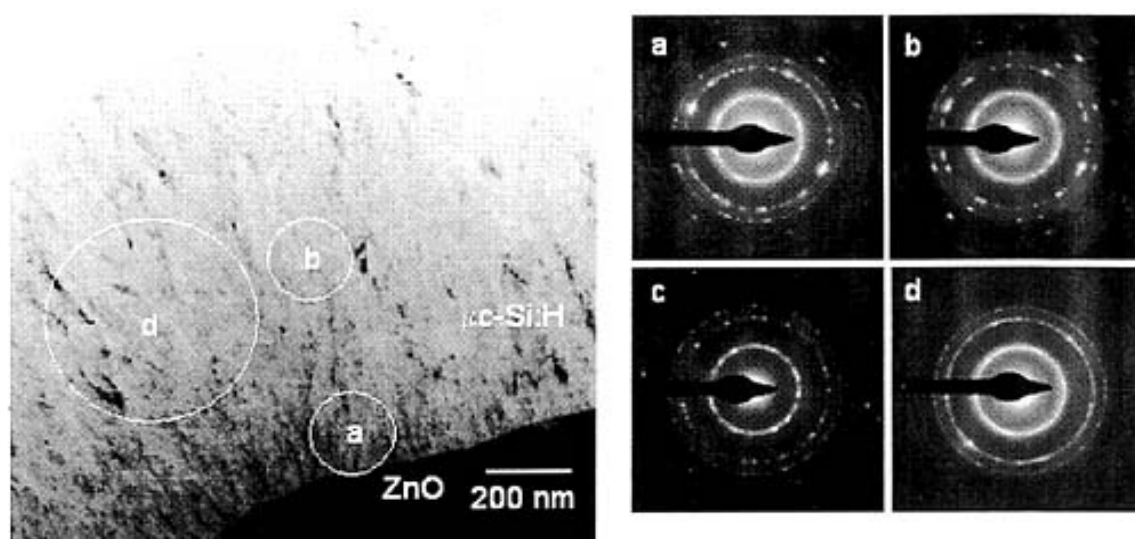


图 5.13, HWCVD 电池中在 i 层不同位置上的电子衍射图样。

通过对电子衍射图样进行分析, 并且计算电子在结晶相与非晶相区域的衍射强度, 我们可以获得样品的晶化率, 具体过程可参看文献 [Luysberg and Houben 2005]。图 5.14 显示 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池在靠近 p/i 界面的底部, 中部与顶部各处的晶化率 X_c 。与拉曼结构深度探测法得到的结构一致, 三个电

池在 i 层的生长方向上都非常均匀, 顶部与底部晶化率之差都在 10% 以内, 而且 PECVD 电池的结构比 HWCVD 电池更加均匀。HW-buffer 电池中 100nm 的 HWCVD buffer 层与 HWCVD 电池的 i 层相比具有更高的晶化率, 这也与它们沉积 SC 一致 (buffer: 5%, i 层: 5.25%), 尽管如此, HW-buffer 层并不影响 PECVD 体 i 层的生长, 它的晶化率与 PECVD 电池非常接近。需要指出的是, X_c 与 $I_C^{RS_{488}}$ 在数值上并不对应, 而是有 10% (绝对值) 的差异。由于这两种方法得出来的晶化率都是半定量化的结果, 比较它们之间的绝对值没有太大的意义。

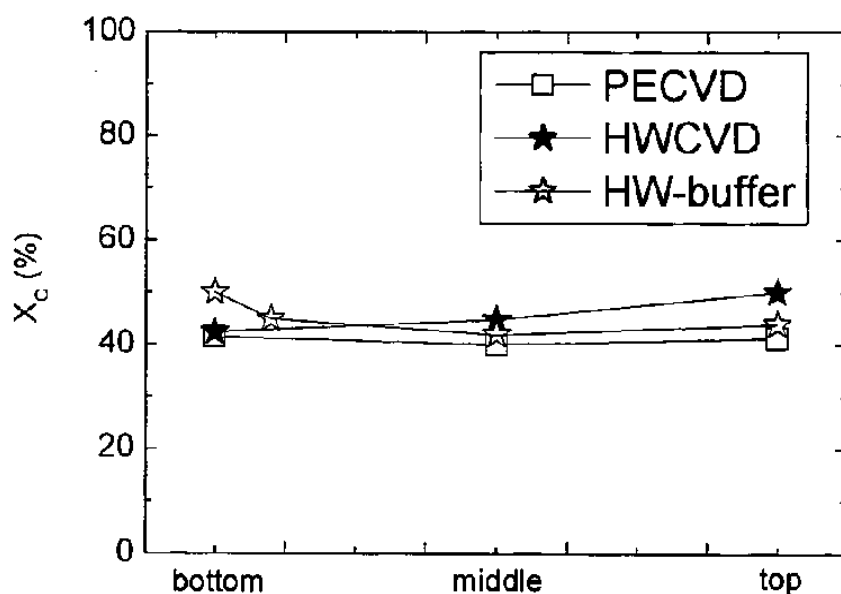


图 5.14, PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 层在电池底部、中部与顶部处的晶化率 X_c , X_c 为一个直径为 200nm 的圆形区域的平均晶化率。

尽管 SAED 是一个非常有效的、获得材料晶化率的方法, 但是 X_c 仅仅是一个直径为 200nm 的圆形区域的平均晶化率, 这使得这种方法与拉曼结构深度探测法一样对 p/i 界面结构的灵敏度不高, 也就是说, 如果电池中存在一个比较薄的、晶化率较低的 p/i 界面层, 使用上述两种方法都很难进行识别。

§5.3.1.3 非晶 HW-buffer 层

拉曼结构深度探测法、TEM 与 SAED 法的结果表明, PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池在生长方向上的结构都非常均匀, 这说明在生长方向上结构的不

均匀性不是导致 PECVD 与 HWCVD 电池之间差异的原因。但是一个几十纳米厚的非晶 p/i 界面层可能会对电池的性能产生严重的影响，然而，上述三种方法对非常靠近 p/i 界面层的区域无能为力。为了检验这个非常薄的、具有较低晶化率的 p/i 界面层存在的可能性，我们特意在 PECVD 电池中加入非晶的 HW-buffer 层，并研究它们对电池性能与结构特性的影响。

在这组实验里，电池具有通常 p 、 n 掺杂层，本征 PECVD i 层在 1pIP 下使用 7% 的 SC 进行沉积，HW-buffer 层的厚度维持在 10nm ，我们已经证实了 10nm 的微晶 HW-buffer 层已经足以提高电池的 V_{OC} 与 FF，我们使用不同 SC，从 4% 到 10%，来沉积 HW-buffer 层，在 4% 的 SC 下，HWCVD 材料具有高晶化率，是标准的 HW-buffer 层沉积浓度。根据我们的经验，在 $SC=7\%$ 下沉积的 $1\mu\text{m}$ 厚的电池已经是完全非晶化了，但是由于我们不能肯定在 p 层晶核上通过局部外延生长的很薄的材料是否是完全非晶化的，我们使用了更高的 SC，8.5% 与 10%，来进行 buffer 层沉积。

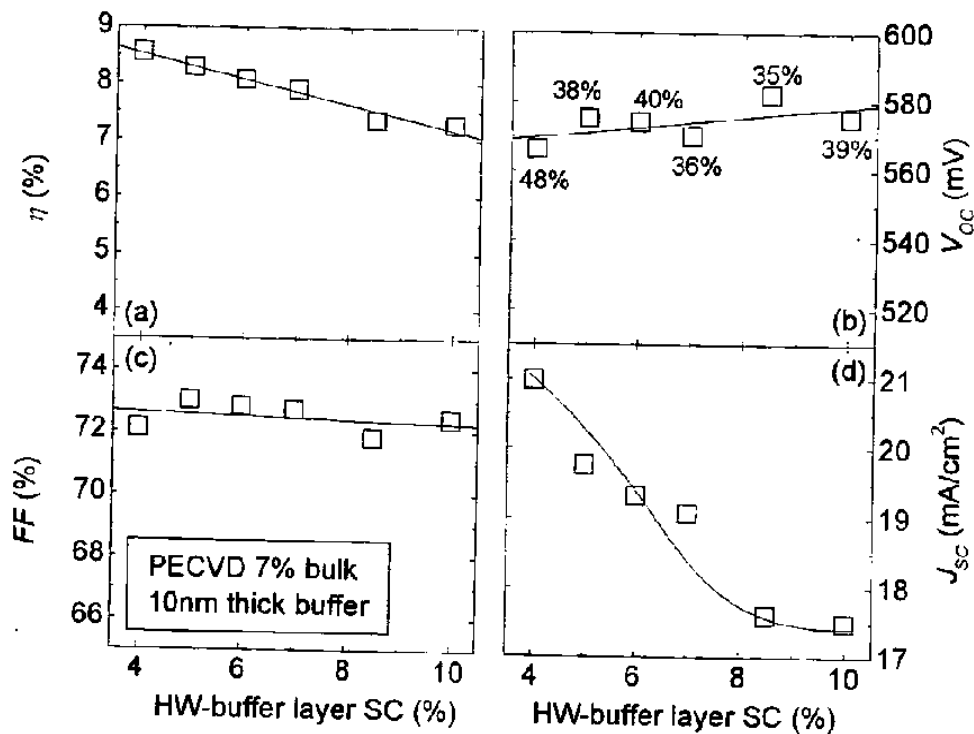


图 5.15，具有 HW-buffer 层的 PECVD 电池的 J - V 参数随着 buffer 层沉积 SC 的变化，图 (b) 中的百分数为对应电池的 $I_c^{AS}/I_{c,48\%}$ 。

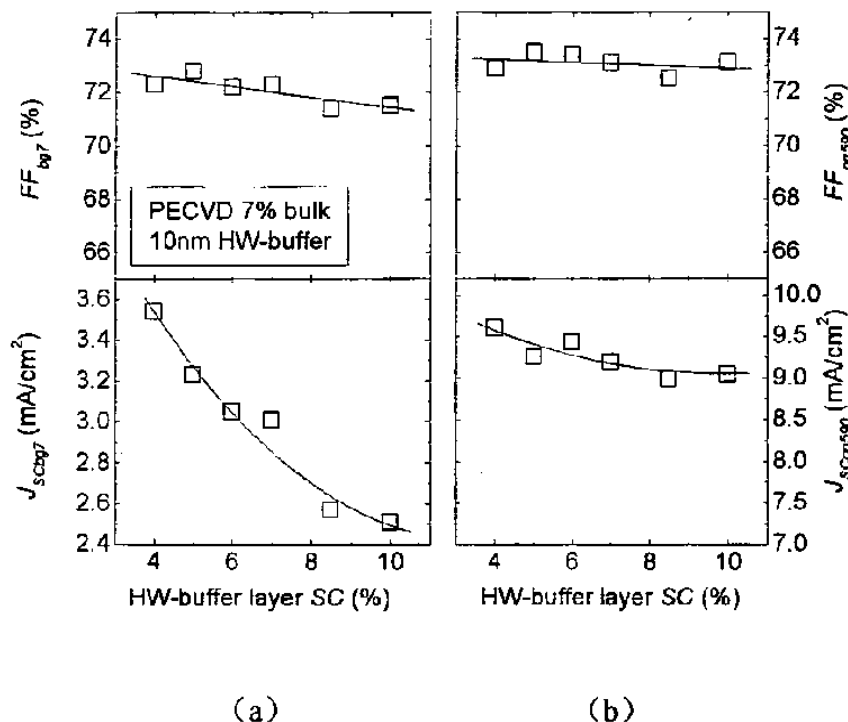


图 5.16, (a)、当 HW-buffer 层由不同的 SC 沉积时, HW-buffer 电池的短波 FF 与 J_{sc} (分别为 FF_{bg7} 与 J_{scog7}), (b)、这些电池在长波光照射下的 FF 与 J_{sc} (分别为 FF_{og590} 与 $J_{scog590}$)。

图 5.15 是这些具有 HW-buffer 层的 PECVD 电池的 $J-V$ 参数随着 buffer 层沉积 SC 的变化, 当 buffer 层的 SC 从 4% 增加到 10% 时, 电池的 V_{oc} 与 FF 几乎没有受到影响, 而 J_{sc} 从 21 mA/cm² 迅速下降到 17.5 mA/cm², 直接导致了电池的效率从 8.5% 下降到 7.3%。

图 5.15 (b) 中的百分数为对应电池的 $I_C^{RS}_{488}$, 在进行拉曼散射实验之前, 我们先用 KOH 将电池的非晶 n 层腐蚀掉, 当 buffer 层从高晶化率向非晶转变时, 电池的 $I_C^{RS}_{488}$ 略为下降。但是, 这个 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降并不能解释 J_{sc} 的急速下降, 为此我们测量了这些电池的短波与长波响应。和以前一样, bg7 与 og590 滤光片被用来产生短波与长波光光源, 图 5.16 显示了这些电池的在短波与长波光照射下的 FF 与 J_{sc} , FF 与 J_{sc} 的下标 bg7 与 og590 分别表示短波响应与长波响应, 当 HW-buffer SC 从 4% 上升到 10% 时, J_{scbg7} 从 3.54 mA/cm² 下降到 2.51 mA/cm², 而 FF_{bg7} 略为下降了一点, 从 72.8% 减小到 71.4%, buffer 层的晶化率对长波光的影响不大, $J_{scog590}$ 下降了 0.6 mA/cm², 而 FF_{og590} 基本保持不变。以我们的经验, 电池在 J_{scbg7} 上损失 1 mA/cm² 会导致 AM1.5 下的 J_{sc} 减少 3.2 mA/cm², 而 $J_{scog590}$

与 AM1.5 J_{SC} 有着 1 对 1 的关系。由于在整个 SC 范围里, $J_{SC_{87}}$ 下降了 1.03 mA/cm^2 , 而 $J_{SC_{590}}$ 下降了 0.6 mA/cm^2 , 说明 J_{SC} 的下降主要是由于电池在短波范围的损失导致的。

在包含非晶 buffer 层的电池里, 我们预计在 i 层的生长方向上可能会存在着结构演变。为了证实这一点, 我们在 buffer 层 SC 为 4%、8.5% 与 10% 的三个电池里进行了拉曼结构深度探测实验, 其结果显示在图 5.17 中。在 $x=0$ 处我们显示了电池 p 层的拉曼晶化率。HW-buffer 层 SC=4% 的电池的生长非常均匀, 它所有的厚度上的 $I_C^{RS}_{488}$ 都在 45% 左右; HW-buffer 层 SC=10% 的电池具有较差的短波响应 (见上图), 与此同时, 非晶的 HW-buffer 层在 i 层中导致了严重的结构演变, $I_C^{RS}_{488}$ 从 p/i 界面处的 11% 上升到 39%, 不过 $I_C^{RS}_{488}=11\%$ 的点离 p 层很近, 这个点的晶化率可能存在着很大的误差。HW-buffer 层 SC=8.5% 的电池也具有较差的短波光谱响应, 但是由于缺乏靠近 p/i 界面的数据点, 我们很难判断它的结构是否均匀。

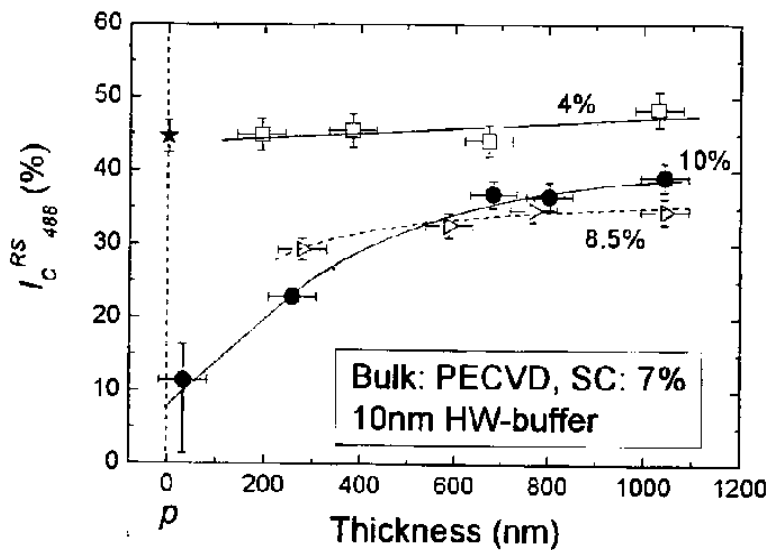


图 5.17, 在不同 SC 下沉积的 HW-buffer 层的电池在不同 i 层厚度处的 $I_C^{RS}_{488}$ 。图中的百分数为 buffer 层的沉积 SC。

上述结果说明在 PECVD 电池 p/i 界面处引入非晶 buffer 层导致了 i 层中明显的结构演变, 损害了电池的短波响应, 但是这并不妨碍我们获得高 V_{OC} 与 FF, 也就是说, 就算 PECVD 电池中的 p/i 界面比较非晶化, 但是这也不是它具有较低的 V_{OC} 与 FF 的原因, 这也与第四章的结果一致, 虽然 hphP 电池在具有明显

的结构演变, 而它们仍然具有与 IpIP 电池相似的 V_{oc} 与 FF。

§5.3.1.4 小结

在本节结束之前, 我们做一个小结。我们使用拉曼结构深度探测法、TEM 与 SAED 来研究 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池的结构特性, 我们发现它们具有非常相似的、均匀的生长, 晶粒都非常均匀地分布在整个 i 层内。在 PECVD 电池中引入非晶 buffer 的确导致了结构的不均匀性, 并且损害了电池的短波响应, 但是结构上的不均匀性不是 PECVD 电池具有较低 V_{oc} 与 FF 的原因。上述结果说明, PECVD 电池在生长方向上已经非常均匀, HW-buffer 层显然并不能进一步促进成核过程与抑制结构演变, 就算 HW-buffer 具有上述效果, 它们对电池的 V_{oc} 与 FF 也不会有很大的促进作用。

§5.3.2 离子轰击

在生长过程中没有离子轰击一直被认为是 HWCVD 的一个突出优点 [Matsumura 1989a, Stannowski 2003, Schropp 2004], 而在 PECVD 的沉积过程中离子对生长表面的轰击是不可避免的, 而且高能量的离子会形成缺陷并且抑制晶化生长 [Matsuda 1983, Vepřek 1989], 所以在 PECVD 电池的 p 层与 p/i 界面因为离子轰击而具有较高缺陷态密度可能是导致 PECVD 与 HWCVD 电池差异的原因。但是要直接检验在 $1\mu\text{m}$ 厚的 i 层下面的 p/i 界面薄层的质量非常困难, 为此我们设计了一个实验, 特地在 PECVD 电池中引入一个在高热丝温度 (T_f) 与高工作气压 (p_{depo}) 下沉积的 HW-buffer 层, 这些热丝材料已经被证明具有较高的缺陷态密度与疏松程度, 而且使用这些材料作为 i 层的电池的性能较差 [Klein 2005], 但是使用这些材料作为 buffer 层并不会带来离子轰击, 因此我们可以检验离子轰击在沉积过程中的重要性。

§5.3.2.1 低质量 HW-buffer 材料

为了检验高 T_f 与高 p_{depo} 下获得的 buffer 材料的质量, 我们使用相同的沉积条件在玻璃与单晶硅片上沉积厚度为 500nm 的薄膜材料, 作为比较, 我们也制

备了在标准的低衬底温度下的 HWCVD 样品, 表 5.2 显示了这些样品的沉积参数与结构、光电特性, 样品 A 是标准的在低衬底温度下使用低 T_f (1650°C) 与低 p_{depo} (3.5Pa) 沉积的样品, 它被用来作为比较的参照物。与 A 相比, 样品 B 采用更高的 T_f (1800°C), 样品 E 与 F 则在更高的 p_{depo} 下沉积(分别为 10Pa 与 20Pa), 样品 C 与 D 同时采用高 T_f 与高 p_{depo} 来沉积。对于每一个样品我们使用了适当的 SC 来获得适当的晶化率以保证不会在 i 层中导致结构的演变, 我们发现, 在一定程度上改变 buffer 层的晶化率对电池的性能不会有明显的差异。

表 5.2, HWCVD 薄膜材料的沉积条件与结构、光电特性, 这些材料将会被作为 buffer 层用到 PECVD 电池中。

样品	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	P_{depo} (Pa)	$I_C^{RS}_{488}$ (%)	σ_{dark} (Scm^{-1})	σ_{photo} (Scm^{-1})	$\sigma_{\text{photo}}/\sigma_{\text{dark}}$
A	1650	3.5	47	$1.72\text{E-}7$	$1.05\text{E-}6$	6.1
B	1800	3.5	68	$2.9\text{E-}8$	$6.5\text{E-}6$	224.2
C	1800	10	6.9	$3.80\text{E-}8$	$4.71\text{E-}5$	1241.1
D	1800	10	58	$6.74\text{E-}7$	$2.06\text{E-}5$	30.6
E	1650	10	46	$5.93\text{E-}7$	$3.93\text{E-}5$	66.2
F	1650	20	49	$1.45\text{E-}6$	$1.80\text{E-}5$	12.4

在适当的晶化率下具有足够高的光敏性是优质微晶硅薄膜的重要特征 [Vetterl 2002, Lossen 2004], 但是由于不清楚的原因, 标准样品 A 的光敏性非常的差, 一个可能的解释是, 它是在 HWCVD 室经过长时间的 $p\text{-SiC}$ 沉积, 然后进行腔体清洁后的第一个样品, 它可能受到残留气体的影响, 但是二次离子质谱 (SIMS) 的测试表明样品中的 B、O 等杂质含量仍在正常范围内。样品 B 在高 T_f 低 p_{depo} 下沉积, 虽然它有着相当高的 $I_C^{RS}_{488}$, 但是它仍然保持了良好的光敏性。剩下的样品的光敏性对于它们的晶化率来说都比较小 (可与图 5.3 比较), 说明材料的质量不高。除了样品 A 与 B 之外, 其他所有样品都具有较高微结构因子 R , 经过两个月的空气存放后, 红外吸收谱中的 SiO 键的振动吸收都大大增加 (见图 5.18), 说明这些样品的结构非常疏松。我们也采用 PDS 测试了样品的光吸收系数, 但是这些样品在 0.7eV 处的次带吸收都比较低, 而且样品间没有明显差异

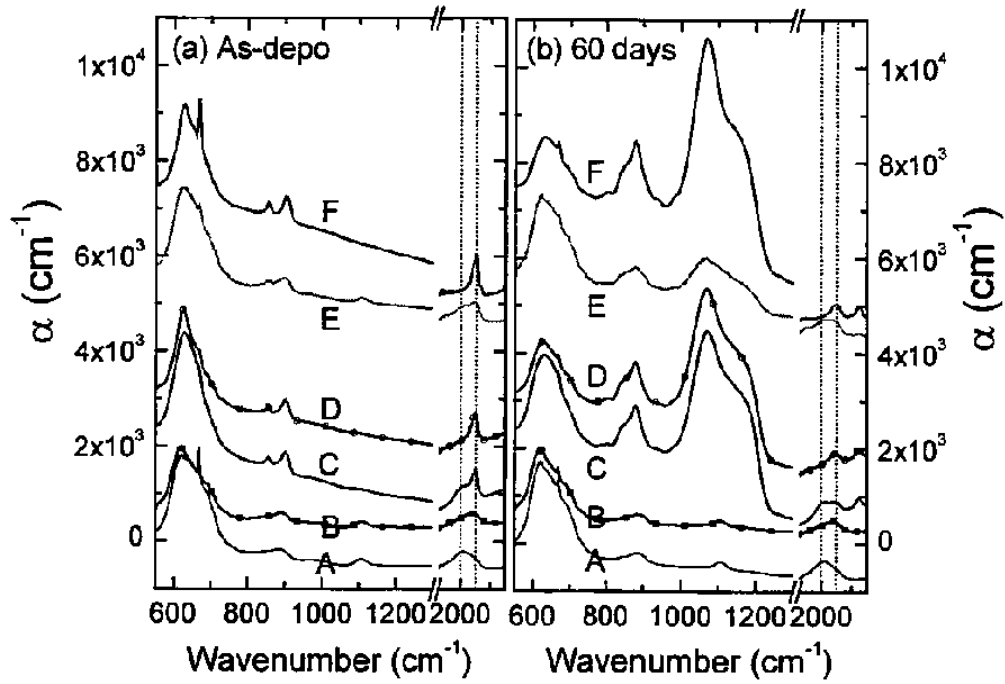


图 5.18, 在不同条件下沉积的 HWCVD 样品在经过不同时间的空气存放后的红外吸收谱, (a)、在空气存放时间 <0.5 小时, (b)、在空气中存放 2 个月后。样品的沉积参数见表 5.2。

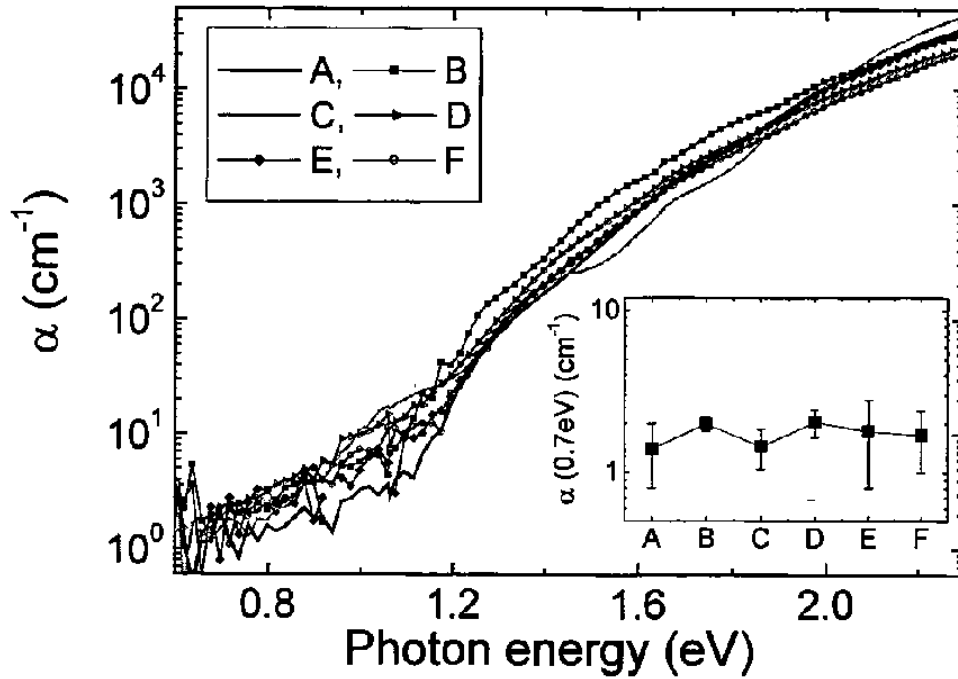


图 5.19, 在不同条件下沉积的 HWCVD 样品的光吸收系数, 小图显示的是样品在 0.7eV 处的次带吸收系数。样品的沉积参数见表 5.2。

(见图 5.19), 也就是说, 使用这种方法我们不能断定样品是否真的具有高缺陷态密度。

§5.3.2.2 具有“低”质量 HW-buffer 的 PECVD 电池

在这一小节中, 我们将把上述的“低”质量的 HWCVD 材料作为 p/i buffer 引入到 PECVD 电池中, 在这组实验中, 所有的电池都具有相同的掺杂层与 i 层, 电池的 i 层由 PECVD 在 hphP 20W 下沉积, 硅烷浓度为 5.5%。HW-buffer 层(沉积条件同表 5.2 中 A-F) 的厚度在 5—100nm 之间, 当我们使用不同的 buffer 厚度时, 我们也调整 i 层的沉积时间来维持相同的 i 层厚度 ($1\mu\text{m}$)。图 5.20 是这些电池的 $J-V$ 参数, 图的横座标为 buffer 层厚度, 作为比较, 一个没有 buffer 层的电池也显示在图中 $x=0$ 处, 它的 V_{OC} 与 FF 分别为 553mV 与 72%。图 (b) 中的字母显示的是 buffer 层的种类。我们可以看到, 所有的电池的转换效率都在 8% 左右, 而与 buffer 层的材料与厚度没关, 几乎所有具有 buffer 层的电池的 V_{OC} 与 FF 都比没有 buffer 层的参照电池高或者相当。在图 (b) 与 (c) 中可以看到, buffer 层越厚的电池 V_{OC} 与 FF 越低, 但这是否是由于 p/i 界面的缺陷态总量随着厚度的增加而增加, 或者是由于热丝的热辐射对 p/i 界面的损害导致的还需要进一步的研究, 因为这些电池的结构, 特别是晶化率可能是不一样的。

图 5.21 显示了图 5.20 中电池在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的 $J-V$ 参数, 在进行拉曼测试之前, 我们使用 KOH 将电池的非晶 n 层腐蚀掉。作为比较, 图中我们显示了一个具有相同掺杂层的电池系列, 电池的 i 层在 hphP 20W 下沉积, 我们通过调整 SC 来获得不同的晶化率, 对这个系列的沉积参数见表 4.1。图 5.20 中的电池的 $I_C^{RS}_{488}$ 分布在 38% 与 57% 之间, 具有 buffer 层的电池的 V_{OC} 随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降而线性上升, 在相同的 $I_C^{RS}_{488}$ 下, 具有 buffer 层的电池具有更高的 V_{OC} , 但是 V_{OC} 的增加幅度没有图 5.7 中明显, 另外, 具有 buffer 层与没有 buffer 的两个系列在 FF 上没有明显的差异, 但是无论如何, “低”质量 buffer 层并没有损害电池的性能, 而且电池的短波响应也没有受到影响, 这说明这些 buffer 层对 p/i 界面性能影响不大。

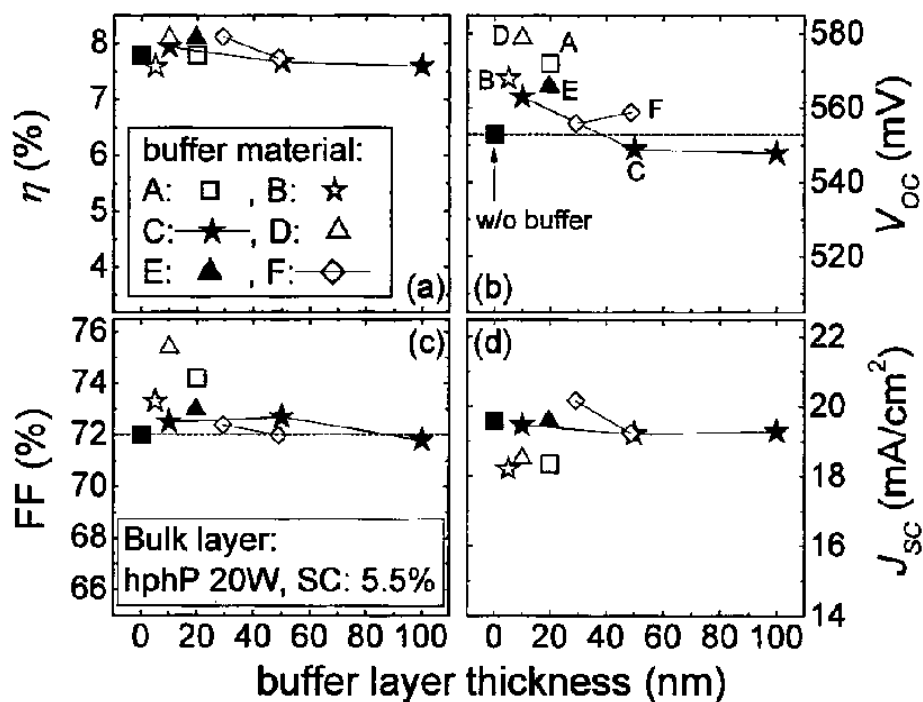


图 5.20, 具有不同 HW-buffer 材料的 PECVD 电池在不同 buffer 层厚度下的 J - V 参数, 没有 buffer 层的参考电池显示在 $x=0$ 处。

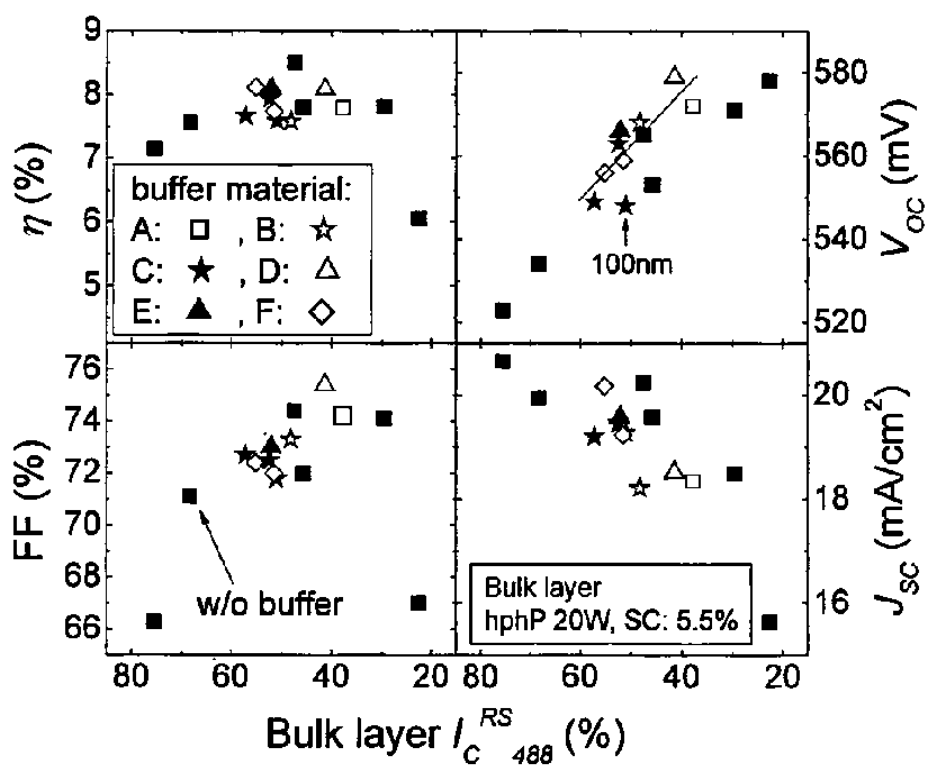


图 5.21, 具有不同 HW-buffer 材料的 PECVD 电池在不同 I_{C488}^{RS} 下的 J - V 参数, 黑正方形代表一个没有 buffer 层的电池系列。

§5.4 i 层厚度系列与高效率电池

从以上结果我们可以看到, 一个 HWCVD p/i buffer 层提高了 PECVD $lpIP$ 电池的性能, $lpIP$ 电池的沉积速率与 HWCVD 电池接近, 大约在 $2\text{\AA}/s$ 左右。由于众所周知的原因, 检验这个 HW-buffer 的技术能否在高速生长的 $hphP$ 电池中应用非常必要, 为此, 我们将 HW-buffer 层引入到 $hphP$ 20W 与 $hphP$ 400sccm 两个系列的最优电池中去, 关于这两个系列的沉积参数, 见表 4.1。在这些电池里 HW-buffer 层使用标准的低衬底温度技术在 $SC=4\%$ 下沉积, 厚度为 10nm 。这些电池的 $J-V$ 参数显示在图 5.22 中, 两个没有 buffer 层的系列也显示在此图中作为比较参照系。电池的 J_{SC} 基本上决定于电池的厚度, 而且 J_{SC} 在厚度超过 $2.5\mu\text{m}$ 后开始趋于饱和, 本图中的电池都采用了高反射率的 ZnO/Ag 背反射电极。 V_{OC} 与 FF 都随着厚度的增加而线性下降, 这与以前的结果类似 [Vetterl 2001, Klein 2002, 本文第四章]。HW-buffer 层对 FF 基本上没有影响, 但是它的使用提高了电池的 V_{OC} , 因而也提高了电池的效率。在厚度 $1\text{--}2.5\mu\text{m}$ 的区间内, 我们获得了接近甚至超过 10% 的高效率。

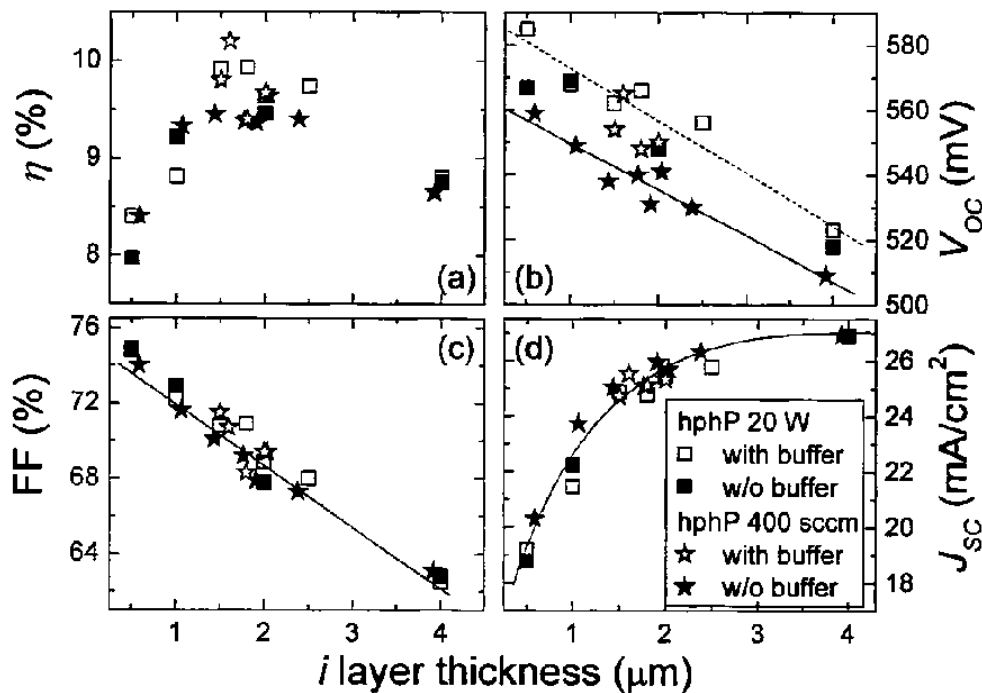


图 5.22, 不同 i 层厚度下的电池的 $J-V$ 参数。电池 i 层由两个系列的最优材料构成, 空心图标代表两个具有 HW-buffer 层的系列。

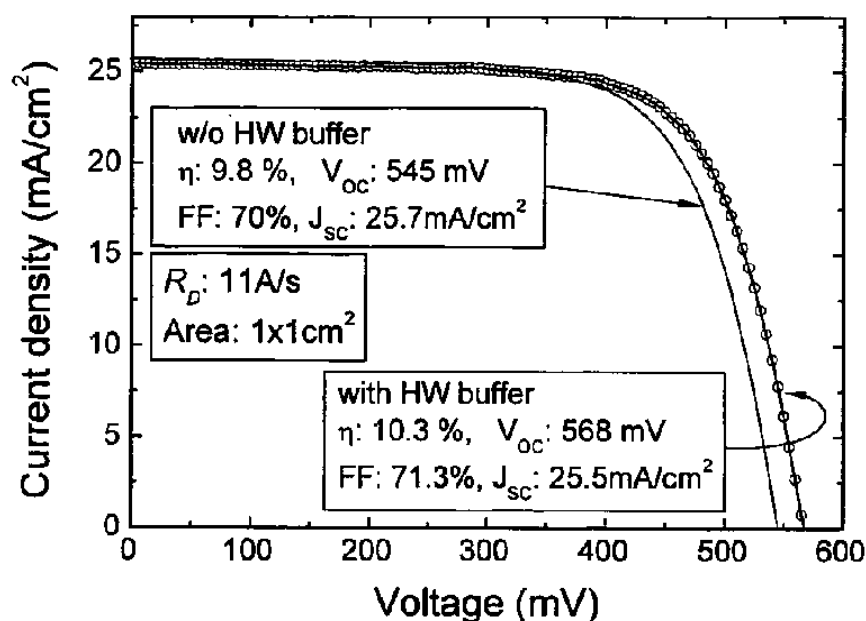


图 5.23, HW-buffer 层提高了 PECVD hphP 电池的 V_{oc} 与 FF, 从而获得了 10.3% 的高转换效率, 这是迄今为止报道过的单结微晶硅 $p-i-n$ 电池的最高效率。电池 i 层的沉积速率为 $11 \text{ Å}/\text{s}$ 。

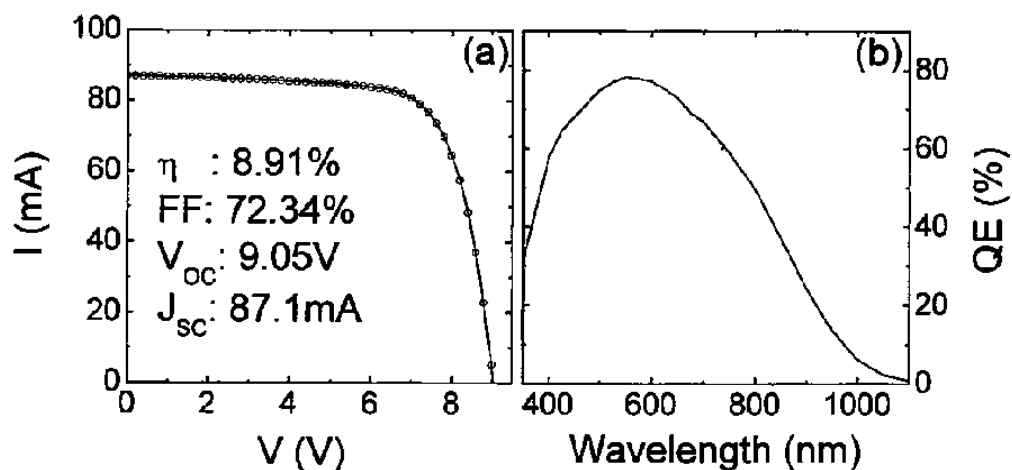


图 5.24, 一个带有 HW-buffer 层的微晶硅单结 $p-i-n$ 组件的 (a) $J-V$ 曲线与 (b) QE 曲线。

图 5.23 显示了图 5.22 中 hphP 400sccm 与 hphP 400sccm(with buffer)两个系列中的最优电池的 $J-V$ 曲线, 由于 HW-buffer 的作用, 电池获得了很高的 V_{oc} (568mV), 主要由于这个原因, 电池获得了 10.3% 的转换效率, 据我们所知,

这是迄今为止报道过的单结微晶硅 $p-i-n$ 电池的最高效率。电池 i 层的沉积速率为 $11\text{\AA/s}$ 。需要指出的是,与图 5.22 相比,图 5.23 中的 $J-V$ 参数略大,这是由于我们延长了这些电池的退火时间,从而改善了电池的电极性能。我们也将 HW-buffer 技术引入到电池组件中,图 5.24 (a) 与 (b) 分别显示了这样一个微晶硅单结 $p-i-n$ 组件的 $J-V$ 曲线与 QE 曲线,组件的孔径面积为 $8\times 8\text{cm}^2$ 。组件包含一个厚度为 10nm 的 HW-buffer 层与一个 $1.6\mu\text{m}$ 的 PECVD i 层,为了获得足够均匀性, i 层在 hphP 20W 下沉积,速率为 $6\text{\AA/s}$ 。这个组件显示了 8.91% 的转换效率,据我们所知,这也是报道过的单结微晶硅组件的最高效率。这里需要提到的是,这个组件并不是优化的组件,通过改善组件的 p 层与调整 i 层的晶化率与厚度,效率应该还有很大的提高空间。

我们对上述的某些最优电池进行了光致衰退实验,经过 1136 小时的 AM1.5 光照后, hphP 400sccm(with buffer)的最优电池(见图 5.23)衰退了 5.8% ,对电池光致衰退的具体讨论,见§4.3.5,这里不再赘述。我们对具有不同晶化率的电池也进行了光致衰退实验,实验结果与文献[Klein 2004a]中类似,亦则晶化率越低的样品光致衰退程度通常越高。

§5.5 讨论

§5.5.1 PECVD 与 HWCVD 法生长的微晶硅薄膜材料

在§5.1 中,我们比较了 PECVD 与 HWCVD 沉积的微晶硅薄膜材料,它们既表现出很大的相似性,也在很多方面具有明显的差异,下面我们将分析分析这些异同对电池性能的影响。

拉曼散射谱是一个测量材料结构的有效方法,除了可以用来计算材料的晶化率之外,人们认为拉曼谱结晶相 TO 峰的 FWHM 或者峰位可以用来表征材料的晶粒尺寸 [Iqbal 1981, Richter 1981, Smit 2003, Campbell and Fauchet 1986, Fauchet and Campbell 1990]。我们的实验却得到了矛盾的结果:材料拉曼谱的 FWHM 与晶化率无关,而 HWCVD 样品在整个晶化率范围内都具有更窄的 FWHM,说明 HWCVD 材料的有序性更高;而结晶相 TO 峰的峰位恰好相反,它随着 $I_C^{RS_{488}}$ 的下降而下降,而在 PECVD 与 HWCVD 材料之间没有明显的差异。

此外,当我们把 PECVD 与 HWCVD 电池的 FWHM 与峰位包括到图 5.1 中时(见附录 B),上述的规律都消失了,但是,电池在 FWHM 与峰位上与薄膜样品是否有可比性还不能确定,因为电池样品沉积在绒面衬底上,而且厚度一般都在 $1\mu\text{m}$ 左右,它们内部的应力可能与薄膜的应力有很大差异,材料的应力对拉曼谱的 FWHM 与峰位有很大的影响,因为这个原因, Ossadnik 等人提出,在没有别的方法辅助的情况下,通过 FWHM 与峰位很难得出材料晶粒尺寸的准确数值 [Ossadnik 1999]。因此,从上述结果判断两种不同方法沉积的薄膜在晶粒尺寸上是否有差异还为时尚早,而对 PECVD 与 HWCVD 电池 TEM 图像的分析表明由不同方法沉积的电池 i 层在微观结构上非常相近,而且晶粒在 i 层的分布非常均匀。

PECVD 与 HWCVD 薄膜样品的红外吸收谱表明,这两种不同的样品具有相似的微结构因子 R ,但是 PECVD 样品的氢含量要比 HWCVD 样品高得多,导致这个差异的原因可能是 HWCVD 样品的沉积衬底温度 T_s 要比 PECVD 样品略高(分别为 220°C 与 200°C)。H 原子在硅基薄膜中最重要的作用是钝化由悬挂键导致的缺陷态,因此它们对高质量的材料必不可少。尽管氢含量较低, HWCVD 薄膜材料还是维持了很低的缺陷态密度 (10^{16}cm^{-3} 左右),而且使用这些材料作为 i 层的电池显示了很高的效率(超过 9%) [Klein 2001]。但是这仍然不难理解,因为尽管 HWCVD 样品中氢原子较小 (10^{21}cm^{-3} 左右),它的密度还是要比没有 H 原子的纯 a-Si 的缺陷态密度高大约两个数量级 [Luft and Tsuo 1993],这些过量的 H 原子可以起到释放 Si-Si 网络中的应力的作用。由于微晶硅中的 H 原子主要分布在晶界与非晶组织中,而晶粒内部的氢含量非常小,所以, PECVD 与 HWCVD 材料在 C_H 上的差异意味着它们在晶界与非晶组织上可能不一样。早在 1991 年, Mahan 等人就发现了 HWCVD 沉积的非晶硅可以在很低的 C_H ($\sim 1\%$) 下保持良好的性能(低缺陷态密度与窄 Urbach 边) [Mahan 1991],而高质量的 PECVD a-Si:H 材料的 C_H 一般要维持在 10% 左右,与此同时,对 a-Si:H 的拉曼谱进行分析表明, HWCVD a-Si:H 中 Si-Si 网络的有序性更好 [Mahan 1991, Stutzmann 1989],而且 Wu 等人采用核磁共振(NMR)对 PECVD 与 HWCVD 沉积的 a-Si:H 进行研究,并且发现 HWCVD 样品中存在着没有氢原子的高有序性的区域 [Wu 1996]。在我们的 PECVD 与 HWCVD 微晶硅薄膜中, H 原子的键合

结构与键合位置可能类似（相似的微结构因子 R ），而两种样品相似的缺陷态密度与 HWCVD 样品较低的氢含量说明 HWCVD 样品在非晶硅组织上的有序性可能更好。但是，要在微晶硅拉曼散射谱中扣除结晶相的拉曼信号来单独比较非晶成分的拉曼谱很不容易，而 NMR 可能是一个有效的方法。

不过，虽然 PECVD 与 HWCVD 样品存在着各种差异，它们的光暗电导上在过渡区附近处却非常相似，原因可能是在晶化率较大的样品中，载流子的传输通道主要是在晶粒中，虽然两种材料的非晶成分可能并不一致，但是对材料与电池的性能影响不大。两种材料在光暗电导上的一致性说明它们在电学特性上，例如迁移率、载流子寿命与本征载流子浓度等方面“可能”相似，要确定这一点，我们需要更多的研究工作。

§5.5.2 电池的暗态 J - V 特性与 V_{OC}

在本章里，我们发现 HWCVD 电池在很大的 $I_C^{RS}_{488}$ 区间内比 PECVD 电池具有更高的 V_{OC} 与 FF，我们把这些差异的原因归结于 HWCVD 电池具有更高的 p/i 界面质量 [Mai 2006]，在 PECVD 电池中引入一层由 HWCVD 沉积的本征微晶硅 p/i buffer 可以消除上述差异。对电池的暗态 J - V 特性的研究可以揭示载流子在不同区域，例如界面与体 i 层等处的产生与复合，因而对理解 HWCVD 与 HW-buffer 电池具有优异特性的原因大有帮助。虽然很多人都认为电池的暗态 J - V 特性与薄膜硅太阳电池的 V_{OC} 之间有着很强的联系 [Sakai 1990, Rech 1997, Brammer and Stiebig 2005]，但是也有人认为，在非晶硅太阳电池中，我们并不能使用暗态 J - V 特性来解释电池在光照下的性能 [Hegedus 1988]，所以对这个问题讨论之前，我们有必要确认这些原本基于 c-Si p - n 结的理论在“我们”的微晶硅电池中的适用性，这里“我们”加了引号说明，因为在不同条件下沉积的微晶硅电池千差万别，进行理论普适性的讨论仍有困难。

根据 p - i - n 结构的硅基薄膜太阳电池的输运理论，电池的 V_{OC} 可以由下式推导出来 (§3.12)，

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc} + 1}{J_0} \right) \quad (5.1)$$

图 5.25 显示了 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池的通过 5.1 式计算出来的 V_{OC}

的理论值与实际测量值的关系。我们可以看到，除了两个 V_{OC} 超过 600mV 的电池之外，所有电池的 V_{OC} 都非常好的落在一条直线之上，而且这些电池的 V_{OC} 理论值与实测值之间的差异大约都为 25mV，电池的并联电阻可能是导致这个差异的一个原因，因为 n 与 j_0 是在串联电阻与并联电阻影响较小的暗态 J - V 曲线段拟合而得，而过小的并联电阻会减小电池的 V_{OC} 。但是无论如何，我们可以看到，理论计算结果可以非常好地重复了实测结果，说明基于 c-Si p - n 结的理论对我们的微晶硅太阳电池来说具有较强的适用性。

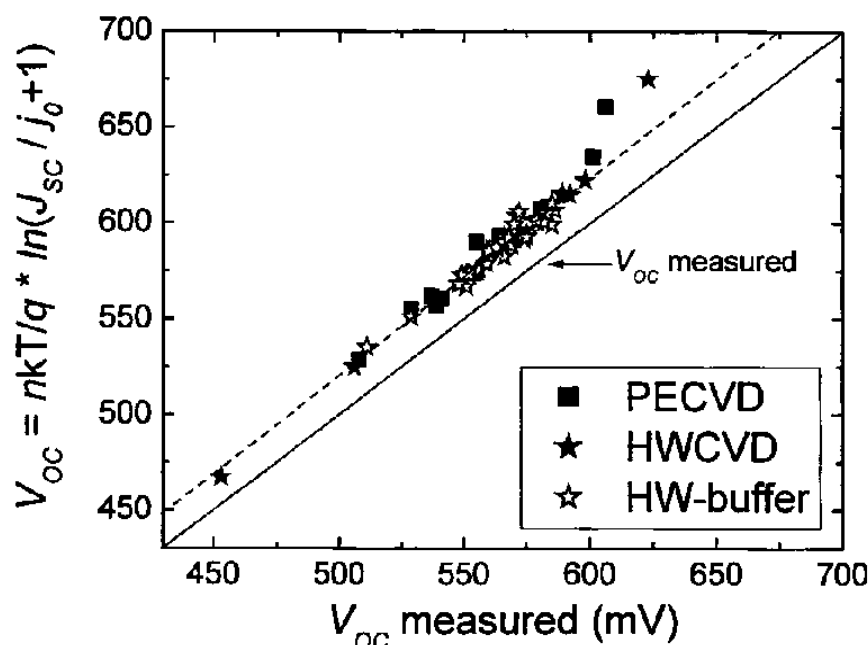


图 5.25, PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池的 V_{OC} 的理论计算值与实际测量值的关系。

图 5.26 显示了 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的饱和电流密度 j_0 与二极管品质因子 n ，在三个系列里， j_0 与 n 都随着 $I_C^{RS}_{488}$ 的下降而下降，晶化率较低的样品具有更低的本征载流子浓度与缺陷态密度是导致它们下降的原因。与我们以前的结果一致 [Mai 2006]。PECVD 与 HWCVD 电池具有几乎完全一致的 j_0 ，而在 $I_C^{RS}_{488} < 60\%$ 时（亦即 HWCVD 电池比 PECVD 电池具有更高 V_{OC} 与 FF 处），HWCVD 电池具有更高的 n 值，由于这两个系列电池具有几乎一样的 J_{SC} （图 5.7），所以 n 值是决定 V_{OC} 大小的最主要因素。如果按照我们以前的推导 [Mai 2006]，我们可以从暗态 J - V 特性得出 HWCVD 电池具有更好的

p/i 界面特性, 这也被 HWCVD 电池的良好短波响应所证实 (图 5.8)。但是与 PECVD 电池具有相同 i 层、与 HWCVD 电池具有相同 p/i 界面的 HW-buffer 电池的 j_0 与 n 并不符合上述的推导, 否则它们应该与 PECVD、HWCVD 电池有着同样的 j_0 , 而与 HWCVD 电池有着一样的 n , 但事实上, 在它们获得高 V_{OC} 与 FF 的 $I_C^{RS}_{488}$ 区间, 它们的 j_0 与 n 值非常离散。所以, 虽然暗态 $J-V$ 特性能够在一定程度上预测电池光态下的性能, 但是由于微晶硅电池复杂的结构特征与电学特性, 我们需要更多的工作才能将光态与暗态的 $J-V$ 特性以及载流子的输运特性对应起来。

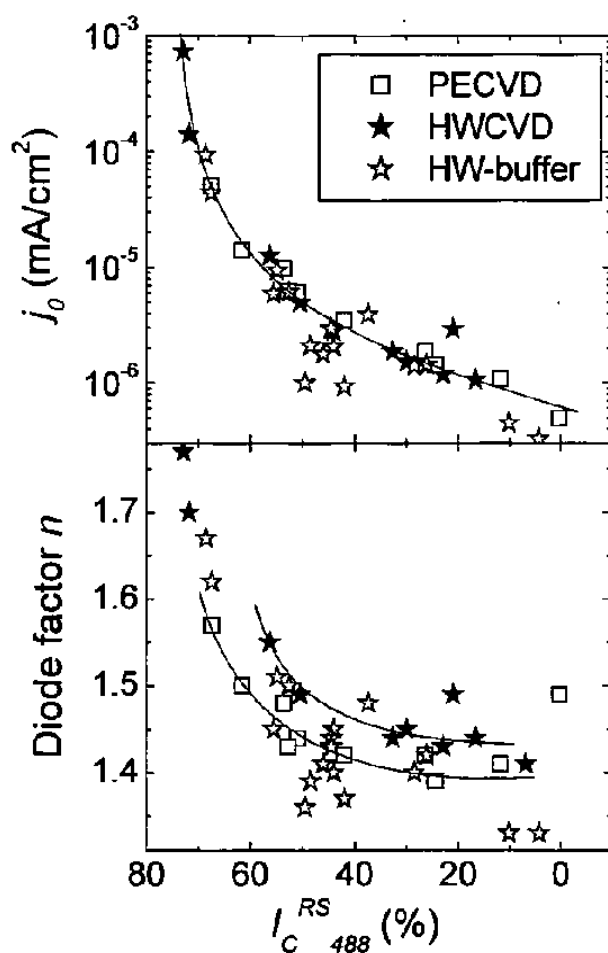


图 5.26. PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池在不同 $I_C^{RS}_{488}$ 下的饱和电流密度 j_0 与二极管品质因子 n 。

§5.5.3 HW-buffer 层的功能

p/i 界面对硅基薄膜太阳能电池来说非常重要, 因为电池的性能通常由空穴的输运特性决定 [Hack and Shur 1985], 当然这种情形在微晶硅电池中可能会不同 [Gross 2001]。在本章里, 我们发现良好的 p/i 界面特性可以提高电池的 V_{OC} 与 FF。此前, 很多人都曾经报道过, 使用 p/i buffer 层或者所谓的“界面处理”可以提高电池的 V_{OC} [Arya 1986, Hack 1986, Hegedus 1988, Sakai 1990, Xi 1994, Rech 1997, Wada 2002, Grunsky 2004], 在大部分的情况下, 人们都观察到或者通过计算机模型预测到 p/i buffer 层或者界面处理可以提高电池的 p/i 界面性能, 但是 p/i buffer 层如何提高界面的性能还不是很清楚, 这种情形在微晶硅太阳能电池中更加复杂, 因为微晶硅的生长对厚度与衬底依赖性很强, 在本章里, 我们做了很多工作来试图解答这个问题。

微晶生长的孵化层以及 i 层的结构演变被认为是载流子输运的障碍, 它们的存在会影响电池的短波响应 [Stiebig 2000, Brammer 2000]。另外, 由于 V_{OC} 受到 i 层的平均晶化率的影响很大, 为了获得高 V_{OC} , 我们通常要使用低晶化率的 i 层材料, 如果 i 层中存在着明显的结构演变, 优质电池获得的最高 V_{OC} 必然会受到限制, 因为 i 层的底层会比顶层先达到非晶化而损害电池的性能。我们使用了拉曼结构深度探测法、TEM 与 SAED 法对 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池进行测量发现所有电池在生长方向上都非常均匀, 因此, HW-buffer 对孵化层与结构演变的抑制作用没有观察到。在电池中使用非晶 HW-buffer 层在 i 层中导致明显的结构演变, 但是非晶 HW-buffer 仍然提高了电池的 V_{OC} 与 FF。以上实验结果说明虽然孵化层与生长方向上的结构演变会影响电池的短波响应, 但是它不是导致 PECVD 与 HWCVD 电池差异的主要原因。这也与第四章的结果一致, 虽然 hphP 电池具有明显的结构演变, 而它们仍然具有与 lpIP 电池相似的 V_{OC} 与 FF。

PECVD 过程中的离子轰击对 p 层或者 p/i 界面的损害也是一个导致 PECVD 电池具有较低 V_{OC} 与 FF 的可能原因。我们采用了一种间接的方法来验证离子轰击的影响, 在 PECVD 电池的 p/i 界面引入高缺陷态密度的 HW-buffer 可以在没有离子轰击的情况下引入缺陷态, 假设离子轰击的主要后果是在生长表面形成缺陷态, 如果电池的性能不受到高缺陷态密度 HW-buffer 的影响, 说明离子轰击不是导致 PECVD 电池具有较低的 V_{OC} 与 FF 的原因。当然, 如果电池的性能受到

影响, 离子轰击的影响还要做别的实验进行验证。我们可以看到, 在 PECVD 电池中引入厚度高达 100nm 的在高 T_f 与/或者高压下沉积的 HW-buffer 层仍然提高电池的 V_{OC} 。不过, 我们仍不能断定离子轰击对电池的性能没有影响, 因为尽管我们研究了在同样条件下沉积的厚度为 500nm 左右的薄膜的特性, 而且发现它们的致密性很差, 但是我们没有直接证据表明这些 HWCVD 薄膜材料的缺陷态密度要比标准的低 T_s 下沉积的样品要高, 因为这些样品由 PDS 测定的次带吸收都比较低, 而且不同样品之间没有很大的区别。另外, 我们实测的 500nm 厚的薄膜样品与在 HW-buffer 电池中薄层可能没有直接的对应关系, 这使得我们对结果进行讨论时需要非常的谨慎。我们在第六章中提出了三个可行的实验方案来检验离子轰击的影响。

§5.5.4 其他可能的原因

在上面的结果中, 我们将 PECVD 与 HWCVD 太阳电池之间的差异归于两种电池在 p/i 界面的差异上, 而在 PECVD 电池中引入 HW-buffer 基本上消除了它们之间的差异, 说明 PECVD 与 HWCVD i 层之间可能没有重大差异。但是这些结果毕竟不是建立在对 i 层材料的直接研究之上的, 因此我们还不能完全排除它们之间存在着差异的可能性。Carius 等人通过研究 PECVD 与 HWCVD 沉积的微晶硅薄膜材料与电池的光荧光谱 (photoluminescence spectroscopy) 发现这两种材料的带尾态存在着差异, PECVD 法微晶硅材料的带尾态的宽度更大 [Carius 2002, Carius 2003, Merdzhanova 2003], 在太阳电池中可能会限制准费米能级的分裂从而降低了 V_{OC} 。虽然他们发现 HWCVD 材料带尾态的宽度要比 PECVD 材料更窄, 但是我们仍需要更多的研究工作把上述结果与电池性能结合起来。

薄膜硅电池中的 p 与 n 型层的一个重要作用是在 i 层内部产生内建电势 (V_{bi}), 这个电势将光生载流子分离并在不同电极进行收集, 所以足够高的 V_{bi} 对良好的载流子收集非常重要。人们发现, 当 V_{bi} 小于某一域值时, 电池的 V_{OC} 随着 V_{bi} 的增长而上升, 这一域值的大小依赖与 i 层的质量, 对于非晶硅来说这个域值大约是 1eV, 当 V_{bi} 大于域值时, V_{OC} 与 V_{bi} 无关 [Hegedus 1987, Hack and Shur 1985]。这很容易理解, 当 V_{bi} 较小时, 暗态电流的密度较大 (见式 3.15), 而且由于对光生载流子收集能力的下降, 光生电流也将减小, 这两个因素都会使

V_{OC} 下降, 但是当 V_{bi} 大于阈值时, 载流子的收集将主要决定于材料的质量与厚度等参数。

如果忽略在 p/i 、 i/n 界面的能带的不连续性, 一个 $p-i-n$ 结构的硅基薄膜太阳能电池的内建电势 V_{bi} 可以写成:

$$V_{bi} = E_g(p) - \Delta E_p - \Delta E_n \quad (5.2)$$

其中 $E_g(p)$ 为 p 层的带隙, ΔE_p 与 ΔE_n 分别为 p 层与 n 层的激活能 [Hack and Shur 1986, Luft and Tsuo 1993], 激活能的大小与掺杂层中的掺杂水平密切相关。在本文中, 我们假设 PECVD 过程中的离子轰击的最主要后果是形成缺陷态, 但是我们并不能完全排除离子轰击也会打断 p 层中 Si-B 键, 从而降低 p 层的掺杂效率或者有效掺杂浓度, 这也是一个导致 V_{OC} 下降的可能性。

§5.6 结论

- 我们比较了使用 PECVD 与 HWCVD 沉积的微晶硅薄膜材料, 它们在很多方面具有相似性, 但是也有明显的差异, 特别是在氢含量上。
- HWCVD 电池能够在 V_{OC} 高达 600mV 的情况下仍保持良好的性能, 而当 PECVD 电池的 V_{OC} 大于 550mV 时, 它们的效率将迅速下降。
- 在 $10\% < I_C^{RS} < 60\%$ 的区间里, HWCVD 电池具有比 PECVD 电池更高的 V_{OC} 与 FF。
- 我们把上述差异的原因归结于 HWCVD 电池具有更好的 p/i 界面特性, 电池的短波响应的测量证实了这一点。
- 在 PECVD 电池中使用由 HWCVD 沉积的本征微晶硅 p/i 界面层几乎完全消除了两种电池的差异。
- 我们使用拉曼结构深度探测法、TEM 与 SAED 对 PECVD、HWCVD 与 HW-buffer 电池进行研究, 发现它们在生长方向上结构都非常均匀, 所以我们没有发现 HW-buffer 层抑制孵化层并且改善电池结构均匀性的作用。进一步的研究表明孵化层与结构不均匀性的存在不是导致上述差异的主要原因。
- 我们在 PECVD 电池中引入在高 T_f 与高 p_{depo} 下沉积的 HW-buffer 层来检验离子轰击对电池性能的影响, 这些材料非常的疏松, 而且可能具有较

高缺陷态密度，但是它们依然提高了电池的 V_{oc} 。但是我们没有直接证据表明这些 buffer 材料必定具有很高的缺陷态密度，所以我们需要更多的工作来判断离子轰击是否是损害 PECVD 电池 p/i 界面性能的原因。

- 在优化电池中使用 HW-buffer 层，我们获得了世界记录效率的单结微晶硅 $p-i-n$ 电池与组件，它们的效率分别为 10.3% 与 8.9%。

第六章、总结与展望

为了进一步降低微晶硅太阳能电池的生产成本与进一步提高电池的转换效率，本毕业论文主要研究了两方面的内容，（一）、使用 VHF-PECVD 在 hphP 下实现微晶硅薄膜与电池的高速生长，（二）、比较了由 PECVD 与 HWCVD 法沉积的微晶硅薄膜材料与电池。在第一部分工作里，我们研究了沉积条件对微晶硅薄膜与电池的沉积速率、结构特征、光电特性及电池性能等方面的影响，而且还研究了电池 i 层的结构、光电特性与电池性能之间的关系。在第二部分里，我们对由 PECVD 与 HWCVD 沉积的微晶硅薄膜与电池进行了比较，发现这两种方法沉积的电池存在着明显的差异，这个差异主要表现在 V_{oc} 上，经过研究，我们认为导致这个差异来自于 HWCVD 电池具有较好的 p/i 界面性能。在 PECVD 电池中引入一个由 HWCVD 沉积的本征微晶硅 p/i buffer 层可以改善电池的 p/i 界面特性，并且几乎完全消除了两种电池之间的差异，这反过来说明 p/i 界面特性是导致上述差异的主要原因。此外，我们还试图探讨 HW-buffer 通过何种方式改善电池 p/i 界面。把 HW-buffer 层应用到高速生长的 PECVD 电池中，我们在 $11\text{\AA/s}$ 的沉积速率下获得了单结微晶硅 $p-i-n$ 电池的效率世界纪录 (10.3%)，并且在 $6\text{\AA/s}$ 的沉积速率下获得了单结微晶硅组件的效率世界纪录 (8.9%)。作为比较，本论文获得的电池与文献中的提及的单结微晶硅电池的转换效率与其沉积速率 R_D 的关系显示在图 6.1 中，本图的数据主要基于一个最近的回顾性的文献 [Rath 2003]，但是我们对其中的一些错误作了修正，并且增添了新文献中的数据。需要指出的是，图中 10.7% 的效率来自 Kaneka 公司的一个单结 $n-i-p$ 电池 [Yamamoto 2000]。

上文是对本毕业论文工作的一个简单总结，下面将分析本文工作的一些不足之处，并对未来工作提出一些看法。

本文在 PECVD 中结合 VHF 与 hphP 实现了电池的高速生长，最高 R_D 可达 $15\text{\AA/s}$ ，进一步提高 R_D 需要更高 P_{VHF} 与更高 p_{depo} 来分解更多的硅烷分子以提供更多的生长前驱物。但是由于系统的限制，在高 P_{VHF} 下薄膜在 $10\times 10\text{cm}^2$ 的衬底上均匀性较差，导致这个问题的可能性有两个，一是电势在电极表面分布不均匀，但是对本文使用的小面积电极来说这个可能性应该比较小；二是由于电极外部的

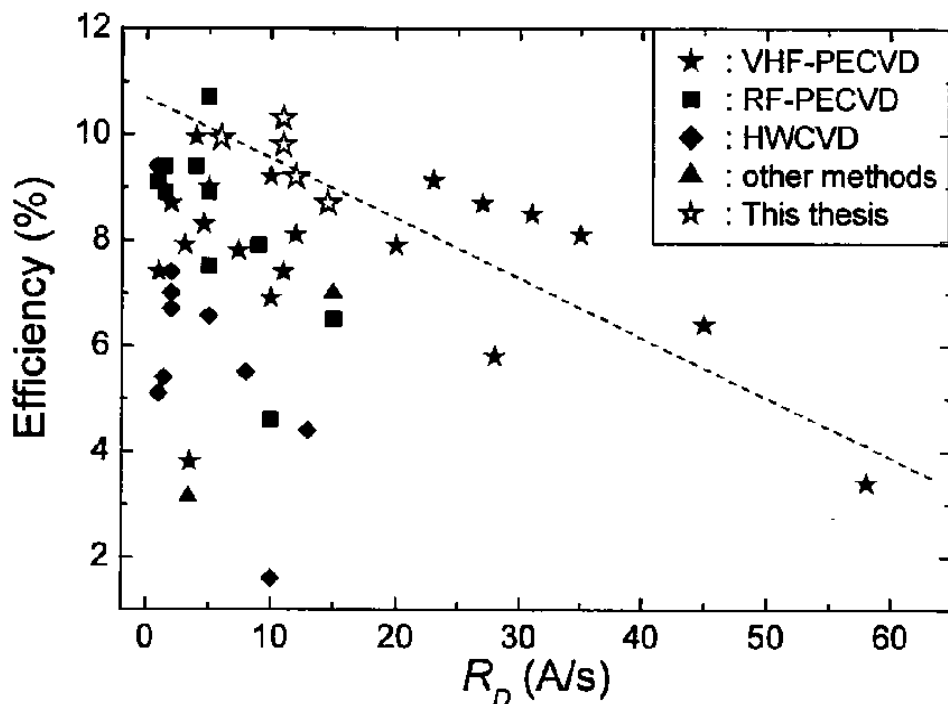


图 6.1, 本论文与文献中的电池效率与其对应的沉积速率 (R_D)。

硅烷分子的回流作用 [van den Donker 2005b], 在高 P_{VHF} 下, 电极中央部分相对于靠近边沿部分更容易处于耗尽状态, 因而晶化率要比边沿处更高, 而沉积速率更低 (见§4.3.1.4)。解决这个问题的一個方法是使用气体喷头电极来获得更加均匀的反应气体供给。

在 hphP 下的薄膜的沉积过程与生长机制相当复杂, 还有很多问题不是很清楚, 例如, 在不同生长条件下的最优电池是否都达到硅烷耗尽状态? 它们所处的耗尽状态是否相似? 在不同的沉积条件下, 达到 OPM 材料生长的 H/SiH_x ($x=0, 1, 2$ or 3) 比例是否一致? 如果不一致, 它受到哪些条件的影响? 理解这些问题背后的物理意义对进一步提高电池的效率和沉积速率很有帮助, 因而对沉积过程与生长机制的研究仍非常必要。

在 PECVD 电池中引入 HW-buffer 层消除了 PECVD 电池与 HWCVD 电池之间的差异, 而且本文结果表明, 在生长方向上的结构是否均匀不是导致这个差异的原因。但是 HW-buffer 层究竟是以何种方式来改善电池的 p/i 界面特性的还不清楚, 这需要更深入的研究。现在一个悬而未决的问题是, 由于没有直接证据表明在高 T_f 与高 p_{depo} 下具有高缺陷态密度, 我们还不能得到一个确切的结论

PECVD 中的离子轰击就是损害 PECVD 电池 p/i 界面特性的主要原因, 因此对结果的解释需要非常谨慎。为了最终解决这个问题, 我们认为有三个方法比较可行, 下面将对这三个方法进行详细地介绍。

首先介绍第一种方法, 在本论文中, 我们在 PECVD 电池中加入 HW-buffer 层来改善电池的 p/i 界面, 与此对应, 在 HWCVD 电池中引入 PECVD 沉积的 p/i buffer 层可以用来研究离子轰击对 p/i 界面性能的影响, 图 6.2 (a) 与 (b) 分别显示了上述两种电池的结构示意图。其实上, 我们在这方面已经做了一些实验, 而且的确在某些样品中观察到电池效率与短波响应下降的现象, 但是由于样品数太少, 而且工作还不够系统, 这些结果没有出现在本论文中。但是毫无疑问, 这是一项非常重要的工作而应该继续深入下去。

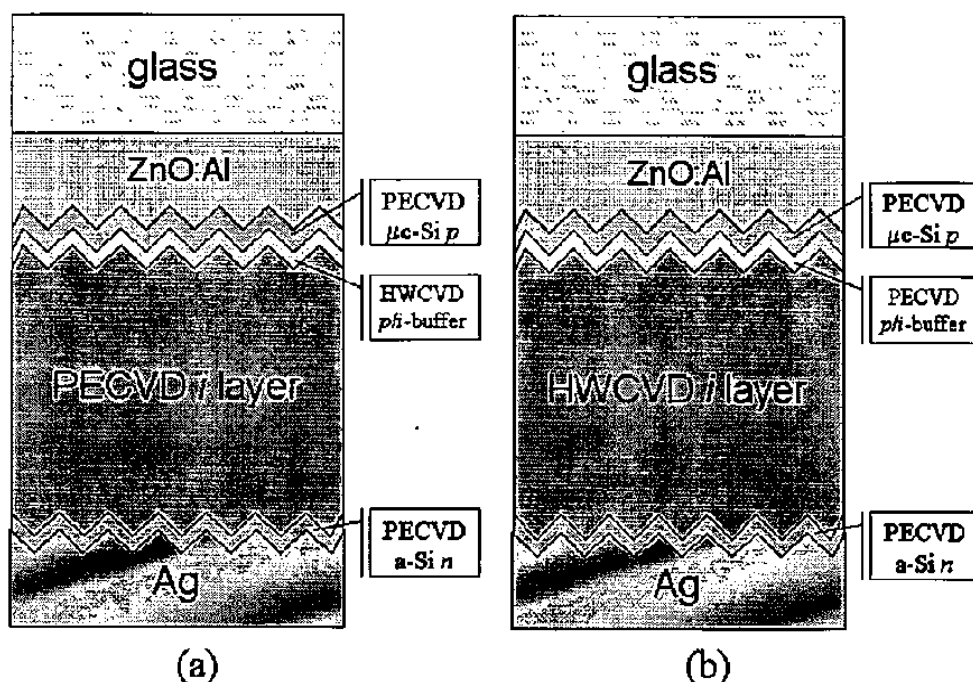


图 6.2, (a)、使用 HWCVD p/i buffer 层的 PECVD 电池, (b)、使用 PECVD p/i buffer 层的 HWCVD 电池。

下面介绍第三种方法。微晶硅薄膜太阳能电池中存在着一个厚达 $1\mu\text{m}$ 的 i 层, 它对电池有着非常大的影响, 而且微晶硅中载流子的产生、复合与输运过程相当复杂, 要排除 i 层对电池的影响而获得 p/i 界面特性的确切信息很不容易。所以, 减小电池 i 层的厚度或者完全去掉 i 层而直接研究硅基薄膜 $p-n$ 结或者 $p-i$ buffer- n 结可以更清楚地了解器件的界面特性。为了比较 PECVD 与 HWCVD 对界面特性

的影响,我们需要比较(PECVD $\mu\text{c-Si}$) p - (PECVD a-Si) n [见图 6.3(a)]与(PECVD $\mu\text{c-Si}$) p - (HWCVD a-Si) n [见图 6.3 (b)]两种 p - n 结的 J - V 特性, 或者(PECVD $\mu\text{c-Si}$) p - (PECVD $\mu\text{c-Si}$) i buffer - (PECVD a-Si) n [见图 6.3 (c)]与(PECVD $\mu\text{c-Si}$) p - (HWCVD $\mu\text{c-Si}$) i buffer - (PECVD a-Si) n [见图 6.3 (d)]两种 p - i buffer- n 结的 J - V 特性。比较 p - i buffer- n 结不需要沉积 n 型非晶硅薄膜的 HWCVD 室, 而不需要更改目前的沉积设备, 所以这种方式相对更加容易。我们曾经沉积过 i 层厚度仅为 100nm 的 PECVD 电池, 这些电池表现出良好的光生伏特效应, 对于比较太阳电池的特性来说, 它们比几乎没有光伏效应的薄膜硅 p - n 结结构更有优势。

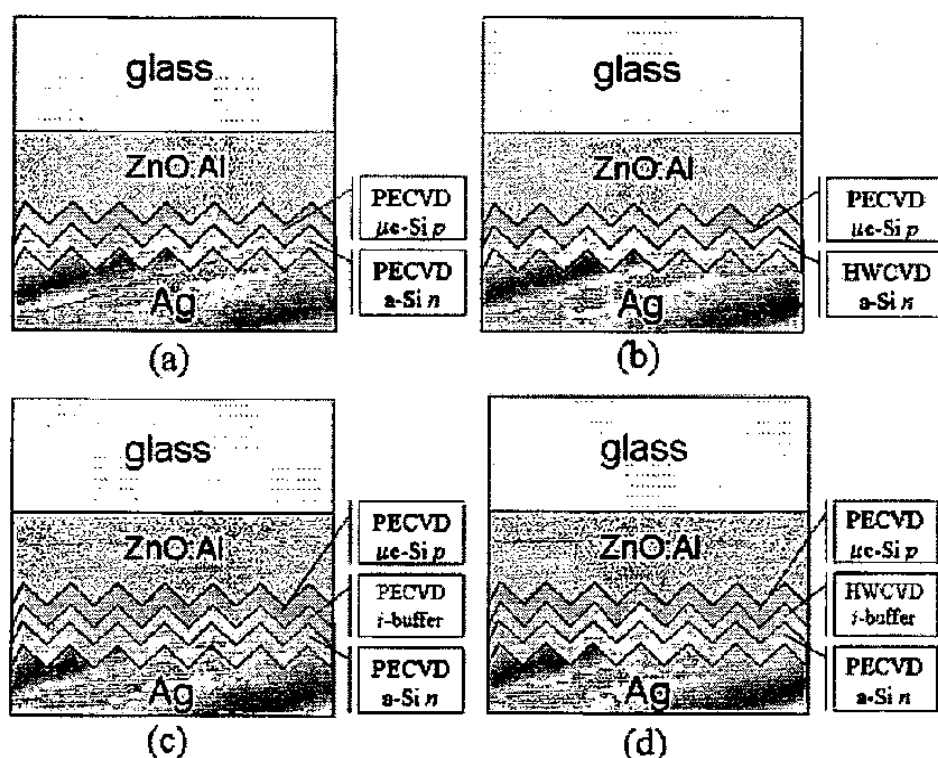


图 6.3, (a) 与 (b)、使用 PECVD 或者 HWCVD 沉积 a-Si n 层的薄膜硅 p - n 结结构。(c) 与 (d)、使用 PECVD 或者 HWCVD 沉积 i -buffer 的薄膜硅 p - i buffer- n 结结构。

上述两种方法直接比较了 PECVD 与 HWCVD 对太阳电池或者 p - n 结的影响,但是对于研究离子轰击对 p/i 界面特性的影响来说都是间接的方法。这里介绍的第三种方法可以直接研究离子轰击能量的影响。三极管结构的 PECVD 反应室可以简单的调节等离子体鞘层的电势差从而可以达到调整离子轰击能量的目的 [Matsuda 1983, Kondo 2000, Suzuki 2002], 在通常的 PECVD lpIP 电池中插入在不同离子能量下沉积的 PECVD p/i 界面层可以非常清楚的观察到离子轰击对

p/i 界面特性以及电池性能的影响。这种方法需要对沉积设备进行改造。

结合 PECVD 与 HWCVD 两种沉积方法我们可以在高生长速率下获得高效率的电池，这需要一个额外的 HWCVD 沉积室来完成这项工作，这在实际生产中肯定会增加生产成本。如果使用 PECVD 也能沉积出与 HW-buffer 一样的 buffer 层，这无疑有着很大优势，所以深入研究 HW-buffer 层的工作原理，了解 buffer 层的性能究竟决定于何种因素（沉积条件、沉积过程还是沉积方法）还非常重要。另外一种改变这种局面的方法是发展高速生长的 HWCVD 技术。要在 HWCVD 中得到高生长速率，人们往往需要提高热丝温度与缩小热丝—衬底之间的距离，但是在这种情况下，热丝的热辐射大大增加了衬底的温度而被证明对材料的质量有很大的危害。解决这个问题一个可行的方法是对衬底用水或者气体进行冷却，在这方面我们已经进行了一些初步工作。

附录 A 缩略词与符号表

A.1 缩略词

a-Si:H	氢化非晶硅
μ c-Si:H	氢化微晶硅
c-Si	单晶硅
PECVD	等离子体增强化学气相沉积法
HWCVD	热丝化学气相沉积法
VHF	甚高频
RF	射频
hphP	高工作气压高辉光功率
lpIP	低工作气压低辉光功率
ESR	电子自旋共振
PDS	光热折射谱, photothermal deflection spectroscopy
QE	量子效率
FWHM	半高宽, full width at half maximum
TEM	透射电子显微技术
SAED	局部电子衍射, Selective area electron diffraction
J - V	电流-电压关系
TCO	透明导电氧化物
SIMS	二次离子质谱
TMB	三甲基硼
OPM	最优相混合物, optimum phase mixture

A.2 符号

C_H	键合氢含量, bonded hydrogen content
C_O	键合氧含量, bonded oxygen content
η	转换效率
$F_{l_{total}}$	总气体流量
FF	填充因子

I_C^{RS}	拉曼晶化率
$I_C^{RS}_{415}$	激发波长为 415nm 下的拉曼晶化率
$I_C^{RS}_{488}$	激发波长为 488nm 下的拉曼晶化率
$I_C^{RS}_{647}$	激发波长为 647nm 下的拉曼晶化率
j_0	暗态饱和电流密度
J_{SC}	短路电流密度
n	二极管品质因子, diode ideality factor
N_d	缺陷态密度
n_i	本征载流子浓度
p_{depo}	工作气压
P_{VHF}	辉光功率
R	微结构因子, microstructure factor
R_D	沉积速率
SC	硅烷浓度
σ_{dark}	暗电导率
σ_{photo}	光电导率
$\sigma_{dark}/\sigma_{photo}$	光敏性
T_f	热丝温度
T_S	衬底温度
V_{OC}	开路电压
X_c	晶化率

附录 B 拉曼晶化率的计算与结晶相 TO 峰的 FWHM 与峰位的确定

正如§3.7 所述, 本论文使用三峰拟合法来计算微晶硅样品的拉曼晶化率, 而最近人们提出另外一种计算拉曼晶化率的方法 [Smit 2003, Carius 2005], 这种方法假设非晶硅的散射谱与微晶硅中非晶相散射谱相似, 它的线形状与微晶硅的晶化率无关, 所以将微晶硅的拉曼散射谱减去一个乘以一定比例的非晶硅的散射谱 (如图 B.1 所示), 可以得到一个与结晶相有关的谱线, 这个谱线包含晶粒、晶界、孪晶与层错等不同成分的拉曼散射信号。

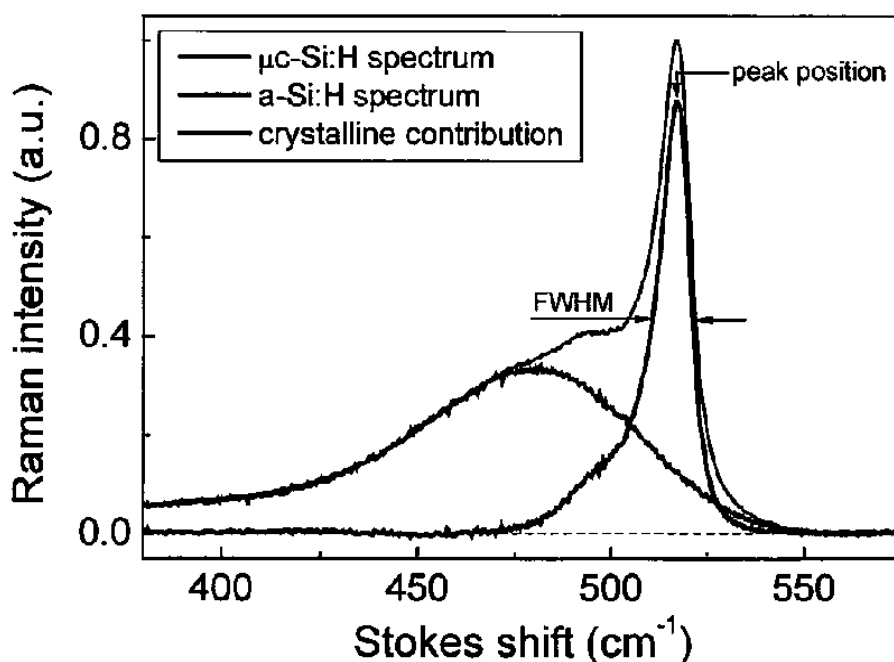


图 B.1, 一个微晶硅拉曼散射谱中的结晶相贡献由微晶硅拉曼谱减去一个乘以一定比例的非晶硅散射谱得到。

结晶相谱线的积分强度占微晶硅散射谱总积分强度的比例可以看作样品的拉曼晶化率, 亦即

$$I_C^{RS} = \frac{I_C}{I_{tot}} \quad (B.1)$$

图 B.2 显示了这种方法计算得出的本论文中所有硅烷浓度系列的薄膜与电池样品的 I_C^{RS} 值与其三峰拟合法得出的 I_C^{RS} 值之间的关系, 此图忽略了几个 $I_C^{RS} < 10\%$ 的样品, 我们可以看到, 由非晶峰消去法得到的 I_C^{RS} 值要比三峰拟合法得到 I_C^{RS} 值稍大, 但是它们之间的差异在整个 I_C^{RS} 范围内基本不变。

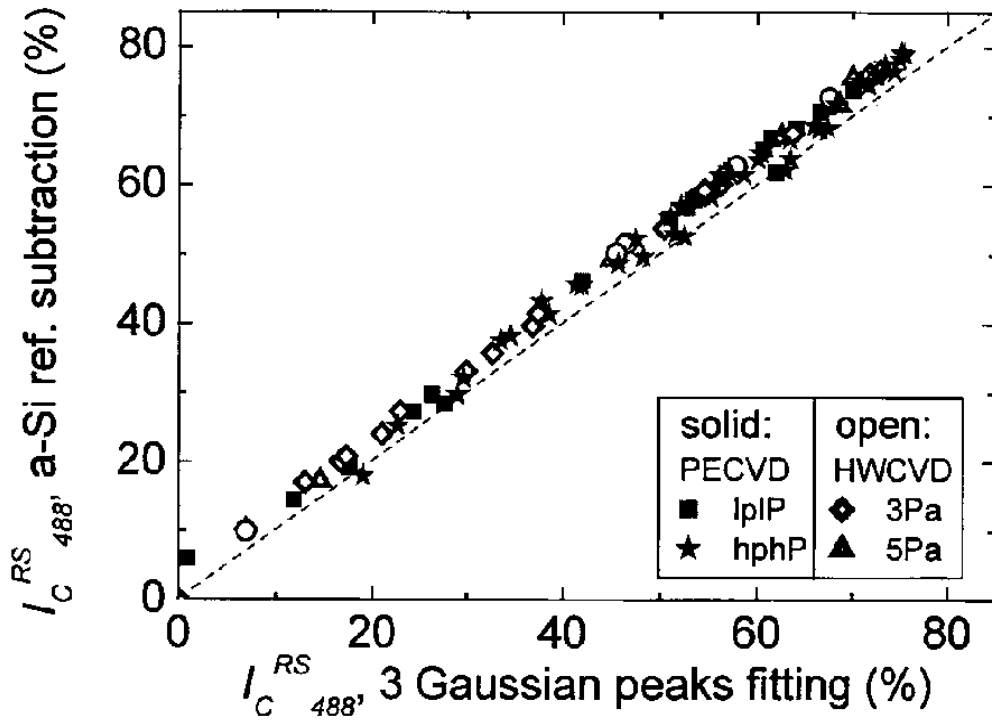


图 B.2, 本论文中所有硅烷浓度系列的薄膜与电池样品的非晶峰消去法计算得到的 I_C^{RS} 值与其三峰拟合法得出的 I_C^{RS} 值之间的关系, PECVD 样品由实心的符号表示, 而 HWCVD 样品由空心符号表示, 不同符号表示不同的 SC 系列。

从图 B.1 的结晶相谱线可以轻易地得到它的 TO 峰的 FWHM 与峰位, 图 B.3 (a) 与 (b) 显示了本论文中所有硅烷浓度系列的薄膜与电池样品在不同 I_C^{RS} 下的结晶相 TO 峰的 FWHM 与峰位。

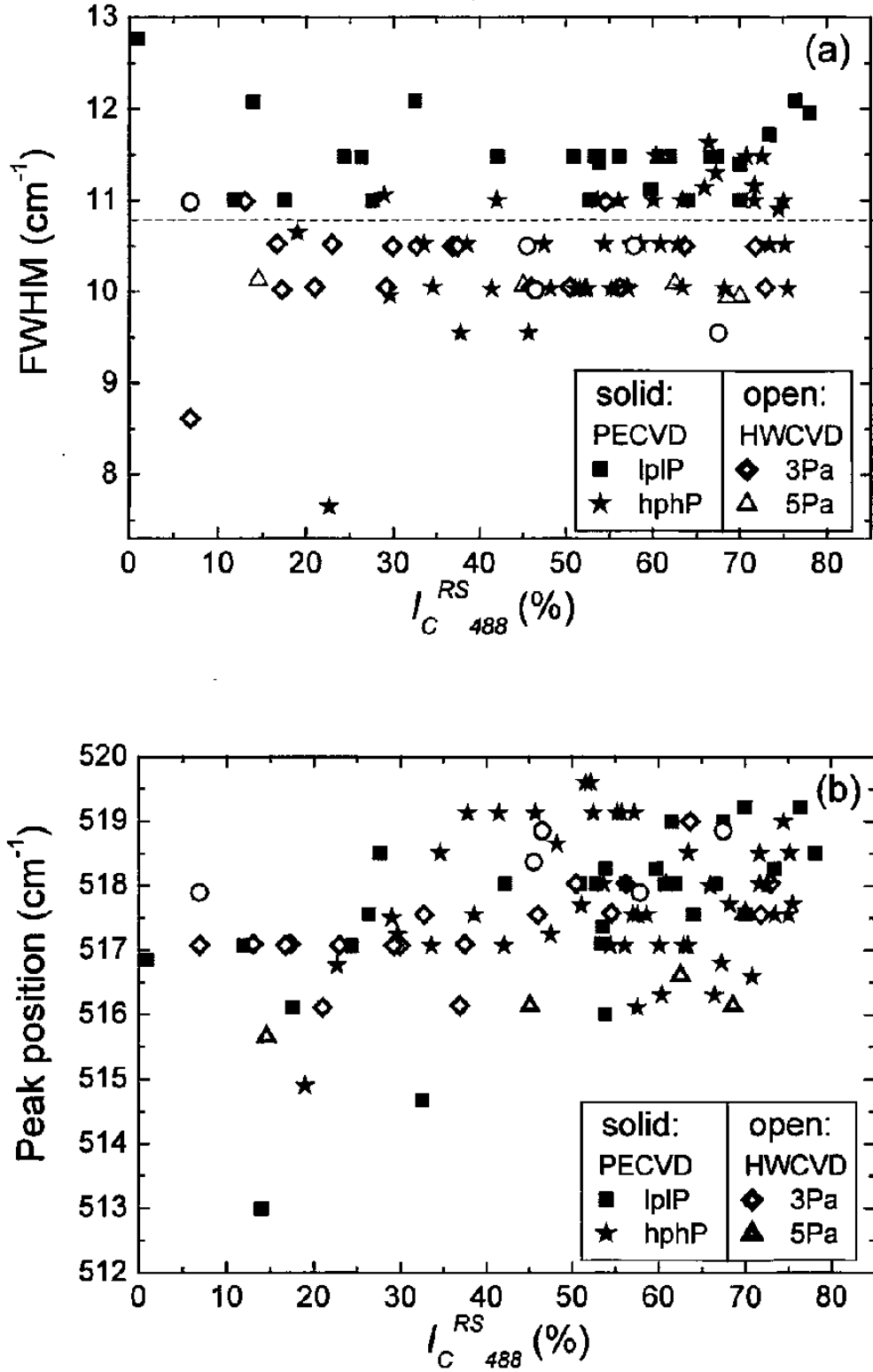


图 B. 3, 本论文中所有硅烷浓度系列的薄膜与电池样品的结晶相谱线在不同 $I_{C\ 488}^{RS}$ 下的 FWHM (a) 与峰位 (b), PECVD 样品由实心的符号表示, 而 HWCVD 样品由空心符号表示, 不同符号表示不同的 SC 系列。

参考文献

[Alpuim 1999] P. Alpuim, V. Chu, and J. P. Conde, *Amorphous and microcrystalline silicon films grown at low temperatures by radio-frequency and hot-wire chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **86**, 3812 (1999).

[Arya 1986] R. R. Arya, A. Catalano, and R. S. Oswald, *Amorphous silicon p-i-n solar cells with graded interface*, Appl. Phys. Lett. **49**, 1089 (1986).

[Ashok and Pande 1985] S. Ashok and K.P. Pande, *Photovoltaic measurement*, Solar cell **14**, 61 (1985).

[Baia Neto 2002] 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 (2002).

[Becquerel 1839] E. Becquerel, *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. Comptes Rendus de l'Academie de Science, **9**, 561 (1839).

[Beyer and B. Hoheisel 1983] W. Beyer, and B. Hoheisel, *Photoconductivity and dark conductivity of hydrogenated amorphous silicon*, Solid State Commun. **47**, 573 (1983).

[Beyer and Abo Ghazala 1998] W. Beyer and M. S. Abo Ghazala, *Absorption strengths of Si-H vibrational modes in hydrogenated silicon*, Mat. Res. Soc. Proc. **507**, 601 (1998).

[Bouchoule 1991] A. Bouchoule, A. Plain, L. Boufendi, J. P. Blondeau, and C. Laure, *Particle generation and behaviour in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation*, J. Appl. Phys. **70**, 1991 (1991).

[Brammer 2000] T. Brammer, H. Stiebig, A. Lambertz, W. Reetz, and H. Wagner, *Temperature dependent transport in microcrystalline PIN diodes*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609**, A32.3 (2000).

[Brammer and Stiebig 2003] T. Brammer, and H. Stiebig, *Defect density and recombination lifetime in microcrystalline silicon absorbers of highly efficient thin-film solar cells determined by numerical device simulations*, J. Appl. Phys. **94**, 1035 (2003).

[Brammer and Stiebig 2005] T. Brammer and H. Stiebig, *Applying analytical and*

numerical methods for the analysis of microcrystalline silicon solar cells, (2005) unpublished.

[Brodsky 1977] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Infrared and Raman spectra of the Silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*, Phys. Rev. B **16**, 3556 (1977).

[Bronner 2000] W. Bronner, R. Brüggemann, M. Mehring, *Standard and electrically detected magnetic resonance in nanocrystalline silicon*, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 534 (2000).

[Brüggemann and Main 1998] R. Brüggemann, C. Main, *Fermi-level effect on steady-state and transient photoconductivity in microcrystalline silicon*, Phys. Rev. B **57**, R10580 (1998).

[Bruno 1995] G. Bruno, P. Capezzuto and A. Madan. *Plasma deposition of amorphous silicon-based materials*. Academic Press, Boston (1995).

[Campbell and Fauchet 1986] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductor*, Solid State Commun. **58**, 739 (1986).

[Cardona 1983] M. Cardona, *Vibrational Spectra of Hydrogen in Silicon and Germanium*, Phys. Stat. Sol. (b) **118**, 463 (1983).

[Carius 1997] R. Carius, F. Finger, U. Backhausen, M. Luysberg, P. Hapke, L. Houben, M. Otte, and H. Overhof, *Electronic properties of microcrystalline silicon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **467**, 283 (1997).

[Carius 2002] R. Carius, T. Merdzhanova, F. Finger, S. Klein, and O. Vetterl, *A comparison of microcrystalline silicon prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition and hot-wire chemical vapor deposition: electronic and device properties*, J. Mater. Sci. - M. El. **14**, 625 (2003).

[Carius 2003] R. Carius, T. Merdzhanova, and F. Finger, *Electronic Properties of Microcrystalline Silicon investigated by Photoluminescence Spectroscopy on Films and Devices*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **762**, A4.2 (2003).

[Carius 2005] R. Carius, private communication.

[Carlson and Wronski 1976] D. E. Carlson and C. R. Wronski, *Amorphous silicon solar cell*, Appl. Phys. Lett. **28**, 671 (1976).

[Chapin 1954] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *A new silicon p-n*

junction photocell for converting solar radiation into electrical power, J. Appl. Phys. **25**, 676 (1954).

[Chapman 1980] B. Chapman, *Glow discharge processes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.

[Chittick 1969] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Stieling, *The preparation and properties of amorphous silicon*, J. Electrochem. Soc. **116**, 77 (1969).

[Collins 2003] R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R.J. Koval, Y. Lee, J.M. Pearce, and C. R. Wronski, *Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **78**, 143 (2003).

[Curtins 1987] H. Curtins, N. Wyrsh, and A.V. Shah, *High rate deposition of amorphous hydrogenated silicon: effect of plasma excitation frequency*, Electron. Lett. **23**, 228 (1987).

[Diehl 1998] F. Diehl, B. Schröder, and H. Oechsner, *Light scattering and enhanced optical absorption in hot wire microcrystalline silicon*, J. Appl. Phys. **84**, 3416 (1998).

[Dasgupta 2001] A. Dasgupta, A. Lambertz, O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, U. Zastrow, and H. Wagner. *P-layers of microcrystalline silicon thin film solar cells*, In Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 557 (2001).

[Droz 2003] C. Droz, *Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances*, PhD thesis, Université de Neuchâtel, 2003.

[Duan 2001] H. L. Duan, G. A. Zaharias, and S. F. Bent, *The effect of filament temperature on the gaseous radicals in the hot wire decomposition of silane*, Thin Solid Films **395**, 36 (2001).

[Fang 1980] C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, G. Müller, and S. Kalbitzer, *The hydrogen content of a-Ge:H and a-Si:H as determined by IR spectroscopy, gas evolution and nuclear reaction technology*, J. Non-Cryst. Solids, **35&36**, 255 (1980).

[Faraji 1992] M. Faraji, S. Gokhale, S. M. Choudari, M. G. Takwale, and S. V. Ghaisas, *High mobility hydrogenated and oxygenated silicon as a photo-sensitive material in photovoltaic application*, Appl. Phys. Lett. **60**, 3289 (1992).

[Fauchet and Campbell 1990] P. M. Fauchet and I. H. Campbell, *Critical review of Raman spectroscopy as a diagnostic tool for semiconductor microcrystals*, Mater. Res.

Soc. Symp. Proc. 164, 259 (1990).

[Feitknecht 2003] L. Feitknecht, C. Droz, J. Bailat, X. Niquille, J. Guillet, A. Shah, *Towards microcrystalline silicon n-i-p solar cells with 10% conversion efficiency*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 762, A13.5 (2003).

[Feng 2003] Y. Feng, *Stacked solar cells with amorphous silicon germanium red absorber layers*, PhD thesis, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2003.

[Finger 1992] F. Finger, U. Kroll, V. Viret, A. Shah, W. Beyer, X. -M. Tang, J. Weber, A. Howling, and Ch. Hollenstein, *Influences of a high excitation frequency (70 MHz) in the glow discharge technique on the process plasma and the properties of hydrogenated amorphous silicon*, J. Appl. Phys. 71, 5665 (1992).

[Finger 1994] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius, H. Wagner, and M. Scheib, *Improvement of grain size and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge*, Appl. Phys. Lett. 65, 2588 (1994).

[Finger 1998] F. Finger, J. Müller, C. Malten, and H. Wagner, *Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon*, Philos. Mag. B 77, 805 (1998).

[Finger 2000] F. Finger, J. Müller, C. Malten, R. Carius, and H. Wagner, *Electronic properties of microcrystalline silicon investigated by electron spin resonance and transport measurements*, J. Non-Cryst. Solids 266-269, 511 (2000).

[Finger 2002] F. Finger, S. Klein, T. Dylla, A. L. Baia Neto, O. Vetterl, and R. Carius, *Defects in microcrystalline silicon prepared with hot wire CVD*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 715, A16.3 (2002).

[Finger 2003] F. Finger, R. Carius, T. Dylla, S. Klein, S. Okur, and M. Günes, *Stability of microcrystalline silicon for thin film solar cell applications*, IEE Proc.-Circuits Devices Syst. 150, 300 (2003).

[Flückiger 1992] R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, U. Kroll, A. S. O. Greim, M. Morris, J. Pohl, P. Hapke, and R. Carius, *Microcrystalline silicon prepared with the very high frequency glow discharge technique for p-i-n solar cell applications*. In Proc. of the 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 617 (1992).

[Fujiiwara 2000] H. Fujiwara, Y. Toyoshima, M. Kondo, A. Matsuda, *Nucleation mechanism of microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 609, A2.1 (2000).

[Fukawa 2001] M. Fukawa, S. Suzuki, L. Guo, M. Kondo, A. Matsuda, *High rate growth of microcrystalline silicon using a high-pressure depletion method with VHF*

plasma, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **66**, 217 (2001).

[Goetzberger 2003] A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, *Photovoltaic materials, history, status and outlook*, Mat. Sci. Eng. R. **40**, 1 (2003).

[Gordijn 2005] A. Gordijn, J. Francken, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, *Influence of pressure and plasma potential on high growth rate microcrystalline silicon growth by VHF PECVD*, Mat. Res. Soc. Proc. **862**, A10.3 (2005).

[Gordijn 2005a] A. Gordijn, *Microcrystalline silicon for thin-film silicon solar cell*, PhD thesis, Utrecht University, 2005.

[Graf 2003] U. Graf, J. Meier, U. Kroll, J. Bailat, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, *High rate growth of microcrystalline silicon by VHF-GD at high pressure*, Thin Solid Films **427**, 37 (2003).

[Green 1992] M. A. Green, *Solar cells*, the University of New South Wales, 1992.

[Green 2002] M. A. Green, *Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond*, Physica E **14**, 65 (2002).

[Gross 2001] A. Gross, O. Vetterl, A. Lambertz, F. Finger, H. Wagner, and A. Dasgupta, *N-side illuminated microcrystalline silicon solar cells*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2841 (2001).

[Grunsky 2004] D. Grunsky, P. Kumar, M. Kupich and B. Schröder, *Optimization of hot wire deposited microcrystalline p-layers for thin film silicon solar cell structures*, Proc. of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (7-11 June 2004, Paris, France), p.1560.

[Guo 1998] L. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh, A. Matsuda, *High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Using Conventional Plasma Enhance Chemical Vapour Deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1116 (1998).

[Hack and Shur 1985] M. Hack and M. Shur, *Physics of amorphous silicon alloy p-i-n solar cells*, J. Appl. Phys. **58**, 997 (1985).

[Hack and Shur 1986] M. Hack and M. Shur, *Limitations to the open circuit voltage of amorphous silicon solar cells*, Appl. Phys. Lett. **49**, 1432 (1986).

[Hamakawa 2000] Y. Hamakawa, *40 years trajectory of amorphous semiconductor research*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **609**, A17.2 (2000).

[He 2000] L.-N. He, D.-M. Wang, S. Hasegawa, *A study of plasma-deposited*

amorphous SiO_x:H (0<x<2.0) films using infrared spectroscopy, J. Non-Cryst. Solids **261**, 67 (2000).

[Hegedus 1987] S. S. Hegedus, M. Schmidt, and N. Salzman, *Measurement of the built-in potential in amorphous silicon p-i-n solar cells*, Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, New York, 1987), p.210.

[Hegedus 1988] S. S. Hegedus, N. Salzman, and E. Fagen, *The relation of dark and illuminated diode parameters to the open-circuit voltage of amorphous silicon p-i-n solar cells*, J. Appl. Phys. **63**, 5126 (1988).

[Heintze 1993] M. Heintze, R. Zedlitz and G. H. Bauer, *Analysis of high-rate a-Si:H deposition in a VHF plasma*, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 1781 (1993).

[Heintze 1993a] M. Heintze, W. Westlake, and P. V. Santos, *Surface controlled plasma deposition and etching of silicon near the chemical equilibrium*, J. Non-Cryst. Solids **164-166**, 985 (1993).

[Heintze 1996] M. Heintze, R. Zedlitz, H. N. Wanka, and M. B. Schubert, *Amorphous and microcrystalline silicon by hot wire chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **79**, 2699 (1996).

[Houben 1998] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, and H. Wagner, *Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth*, Philos. Mag. A **77**, 1447 (1998).

[Houben 1998a] L. Houben, *Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium: Merkmale der Mikrostruktur und deren Deutung im Sinne von Wachstumsvorgängen*, Ph.D. thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1998a.

[Houben 2002] L. Houben, C. Scholten, M. Luysberg, O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, *Growth of microcrystalline nip Si solar cells: role of local epitaxy*, J. Non-Crystal. Solids **299-302**, 1189 (2002).

[Howling 1992] A. A. Howling, J. -L. Dorier, Ch. Hollenstein, U. Kroll, and F. Finger, *Frequency effect in silane plasma for plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1080, (1992).

[Howling 1993] A. A. Howling, L. Sansonnes, J. -L. Dorier, and Ch. Hollenstein, *Negative hydrogenated silicon ion clusters as partial precursors in RF silane plasma experiments*, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 1003 (1993).

[Iqbal 1981] Z. Iqbal, S. Vepřek, A. P. Webb, and P. Capezzuto, *Raman scattering from small particale size polycrystalline silicon*, Solid State Commun. **37**, 993 (1981).

- [Iqbal 1983] Z. Iqbal, F. -A. Sarrot, and S. Vepřek, *Optical absorption in hydrogenated microcrystalline silicon*, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 2005 (1983).
- [Jackson 1981] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, *Photothermal deflection spectroscopy and detection*, Appl. Optics **20**, 1333 (1981).
- [Jackson and Amer 1982] W. B. Jackson, N. M. Amer, *Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy*, Phys. Rev. B **25**, 5559 (1982).
- [Jun 2002] K. H. Jun, R. Carius, and H. Stiebig, *Optical characteristics of intrinsic microcrystalline silicon*, Phys. Rev. B **66**, 115301 (2002).
- [Kamei 1996] T. Kamei, N. Hata, A. Matsuda, T. Uchiyama, S. Amano, K. Tsukamoto, Y. Yoshioka, and T. Hirao, *Deposition and extensive light soaking of highly pure hydrogenated amorphous silicon*, Appl. Phys. Lett. **68**, 2380 (1996).
- [Keppner 1999] H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, A. Shah, *Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells*, Appl. phys. A: Mater. Sci. Process. **69**, 169 (1999).
- [Kilper 2005] T. Kilper, T. Repmann, B. Rech, G. Bräuer, S. Wieder, *Development of microcrystalline silicon solar cells using large area capacitively coupled planar electrodes*, Proc. of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, June 2005, Barcelona, p. 1554.
- [Klein 2001] S. Klein, F. Finger, R. Carius, O. Kluth, L. Baia Neto, H. Wagner, and M. Stutzmann, *Intrinsic microcrystalline silicon by hot-wire chemical vapour deposition for solar cell applications*, in Proceedings 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, edited by B. Mc Nellis, W. Palz, A. Ossenbrink and P. Helm (WIP, Munich, 2001), p. 2965.
- [Klein 2002] S. Klein, F. Finger, R. Carius, B. Rech, L. Houben, M. Luysberg, M. Stutzmann, *High efficiency thin film solar cells with intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot wire CVD*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **715**, A26.2 (2002).
- [Klein 2002a] S. Klein, J. Wolff, F. Finger, R. Carius, H. Wagner, and M. Stutzmann, *Microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapour deposition for thin film solar cell applications*, Jpn. J. Appl. Phys., Part II: Letters **41**, L10 (2002a).
- [Klein 2003] S. Klein, F. Finger, R. Carius, T. Dylla, B. Rech, M. Grimm, L. Houben and M. Stutzmann, *Intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapour deposition for thin film solar cells*, Thin Solid Films **430**, 202 (2003).

[Klein 2004] S. Klein, *Microcrystalline silicon prepared by hot wire CVD - Preparation and characterisation of material and solar cells*, Ph.D. thesis, Technische Universität München (2004).

[Klein 2004a] S. Klein, F. Finger, R. Carius, H. Stiebig, *Light-induced degradation of microcrystalline silicon thin film solar cells prepared by hot-wire CVD*, in Proceedings 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France 2004, edited by W. Hoffmann, J.-L. Bal, H. Ossenbrink, W. Palz, and P. Helm (WIP, Munich, 2004), p. 1579.

[Klein 2005] S. Klein, F. Finger, R. Carius, and M. Stutzmann, *Deposition of microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical-vapor deposition: The influence of the deposition parameters on the material properties and solar cell performance*, J. Appl. Phys. **98**, 024905 (2005).

[Kluth 1997] O. Kluth, A. Löffl, S. Wieder, C. Beneking, W. Appenzeller, L. Houben, B. Rech, H. Wagner, S. Hoffmann, R. Waser, J. A. Anna-Selvan, and H. Keppner, *Texture etched Al-doped ZnO: A new material for enhanced light trapping in thin film solar tells*, in: Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, 1997, p. 715.

[Kluth 1999] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock, *Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells*, Thin Solid Films **351**, 247 (1999).

[Kluth 2001] O. Kluth, *Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Ph.D. thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, (2001).

[Kobliska and Solin 1973] R. Kobliska, and S. Solin, *Raman spectrum of wurtzite silicon*, Phys. Rev. B **8**, 3799 (1973).

[Kočka 2003] J. Kočka, A. Fejfar, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, P. Fojtik, T. Mates, B. Rezek, K. Luterova, V. Svrcek, I. Pelant, *Basic features of transport in microcrystalline silicon*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **78**, 493 (2003) 493.

[Koh 1998] J. Koh, Y. Lee, H. Fujiwara, C. R. Wronski, and R. W. Collins, *Optimization of hydrogenated amorphous silicon p-i-n solar cells with two-step i layers guided by real-time spectroscopic ellipsometry*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1526 (1998).

[Kondo 1996] M. Kondo, Y. Toyoshima, A. Matsuda, and K. Ikuta, *Substrate dependence of initial growth of microcrystalline silicon in plasma-enhanced chemical*

vapor deposition, J. Appl. Phys. **80**, 6061 (1996).

[Kondo 2000] M. Kondo, M. Fukawa, L. Guo, A. Matsuda, *High rate growth of microcrystalline silicon at low temperature*, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 84 (2000).

[Kondo 2003] M. Kondo, S. Suzuki, Y. Nasuno, M. Tanda and A. Matsuda, *Recent developments in the high growth rate technique of device-grade microcrystalline silicon thin film*, Plasma Sources Sci. Technol. **12**, S111 (2003).

[Kroll 1996] U. Kroll J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov and J. Weber, *Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution*, J. Appl. Phys. **80**, 4971 (1996).

[Lambertz 2001] A. Lambertz, O. Vetterl and F. Finger, *High deposition rate for $\mu\text{c-Si:H}$ absorber layers using VHF PECVD at elevated discharge power and deposition pressure*, Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Edited by B. McNelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink and P. Helm (WIP-Renewable Energies, Munich), 2977 (2001).

[Lambertz 2005] A. Lambertz, private communication.

[Langford 1992] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Langford, and N. Maley, *Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. B **45**, 13367 (1992).

[Lossen 2003] J. Lossen, *Hot-Wire Schichten bei hohen Raten: Der Einfluss von Drahttemperatur, Depositionsabstand und Katalysatoroberfläche*, Diploma Thesis, Universität Köln, 2003.

[Lossen 2004] J. Lossen, S. Klein, and F. Finger, *Optimization of the filament arrangement at constant radiant heat in HWCVD for the preparation of compact $\mu\text{c-Si:H}$ at high deposition rates*, Thin Solid Films **451-452**, 531 (2004).

[Lucovsky 1983] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubytyj, *Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films*, Phys. Rev. B **28**, 3225 (1983).

[Luft and Tsuo 1993] W. Luft and Y. S. Tsuo, *Hydrogenated amorphous silicon alloy deposition process*, Marcel Dekker, Inc., 1993.

[Luysberg 1997] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, and F. Finger, *Structure and growth of microcrystalline silicon: Investigation by TEM and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies*, Philos. Mag. A **75**, 31 (1997).

- [Luysberg 2001] M. Luysberg, C. Scholten, L. Houben, R. Carius, F. Finger and O. Vetterl, *Structural properties of microcrystalline Si Solar cells*, Mat. Res. Soc. Symp. Vol. **664**, A15.2 (2001).
- [Luysberg and Houben 2005] M. Luysberg and L. Houben, *Structure of microcrystalline solar cell materials: What can we learn from electron microscopy?* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **862**, A24.1 (2005).
- [Mahan 1991] A. H. Mahan, B. P. Nelson, S. Salamon, and R. S. Crandall, *Deposition of device quality, low H content a-Si:H by the hot wire technique*, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 657 (1991).
- [Mahan 1998] A. H. Mahan, R. C. Reedy Jr., E. Iwaniczko, Q. Wang, B. P. Nelson, Y. Xu, A. C. Gallagher, H. M. Branz, R.S. Crandall, J. Yang, and S. Guha, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **507**, 119 (1998).
- [Mahan 2002] A. H. Mahan, Y. Xu, E. Iwaniczko, D. L. Williamson, B. P. Nelson, and Q. Wang, *Amorphous silicon films and solar cells deposited by HWCVD at ultra-high deposition rates*, J. Non-Cryst. Solids **299-302**, 2 (2002).
- [Mai 2006] Y. Mai, S. Klein, X. Geng, M. Hülsbeck, R. Carius, and F. Finger, *Differences in the structure composition of microcrystalline silicon solar cells deposited by HWCVD and PECVD: Influence on open circuit voltage*, Thin Solid Films **501**, 272 (2006).
- [Maley 1992] N. Maley, *Critical investigation of the infrared-transmission-data analysis of hydrogenated amorphous silicon alloys*, Phys. Rev. B **46**, 2078 (1992).
- [Matsuda 1983] A. Matsuda, *Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{-Si:H}$ from glow discharge plasma*, J. Non-Cryst. Solids **59&60**, 767 (1983).
- [Matsuda 1983a] A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, L. Malhotra, and K. Tanaka, *Glow-discharge deposition of a-Si:H from pure Si_2H_6 and pure SiH_4* , Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L115 (1983).
- [Matsuda 2003] A. Matsuda, M. Takai, T. Nishimoto, M. Kondo, *Control of plasma chemistry for preparing highly stabilized amorphous silicon at high growth rate*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **78**, 3 (2003).
- [Matsui 2004] T. Matsui, A. Matsuda and M. Kondo, *High-rate plasma process for microcrystalline silicon: over 9% efficiency single junction solar cells*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **808**, A8.11 (2004).
- [Matsumura 1986] H. Matsumura, *Catalytic chemical vapor deposition (CTL-CVD)*

method producing high quality hydrogenated amorphous silicon, Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L949 (1986).

[Matsumura 1989] H. Matsumura, *Study on catalytic chemical vapor deposition method to prepare hydrogenated amorphous silicon*, J. Appl. Phys. **65**, 4396 (1989).

[Matsumura 1989a] H. Matsumura, *Low Temperature Deposition of Silicon Nitride by the Catalytic Chemical Vapor Deposition Method*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2157 (1989).

[Matsumura 1991] H. Matsumura, *Formation of polysilicon films by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) method*, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1522 (1991).

[Matsumura 1998] H. Matsumura, *Formation of silicon-based thin films prepared by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) method*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3175 (1998).

[Matsuoka 1999] Y. Matsuoka, M. Shiratani, T. Fukuzawa, Y. Watanabe, and K. Kim, *Effects of Gas Flow on Particle Growth in Silane RF Discharges*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 4556 (1999).

[Meier 1994] 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**, 860 (1994).

[Meier 1994a] J. Meier, S. Dubail, R. Flückiger, D. Fischer, H. Keppner, and A. Shah, *Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$) - a promising new thin film solar cell material*, Proc. of 1st World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Hawaii, USA, 1994, p. 409.

[Meier 1996] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, H. Keppner, A. Shah, K. D. Ufert, P. Giannoules And J. Koehler. *On the way towards high efficiency thin film silicon solar cells by the "micromorph" concept*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., p. 3 (1996).

[Molenbroek 1997] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan, and Alan Gallagher, *Mechanisms influencing "hot-wire" deposition of hydrogenated amorphous silicon*, J. Appl. Phys. **82**, 1909 (1997).

[Metzdorf 1987] J. Metzdorf, *Calibration of solar cells: the differential spectral responsivity method and characterization: simplified DSR apparatus*, Appl. Optics **26**, 1701 (1987).

[Morris 1990] J. Morris, R. R. Arya, J. G. O'Dowd, S. Wiedemann, *Absorption*

enhancement in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) based solar cells. J. Appl. Phys. **67**, 1079 (1990).

[Mück 2000] A. Mück, U. Zastrow, O. Vetterl, and B. Rech, *SIMS depth profile analysis of oxygen contamination in hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon*, in: A. Benninghoven, P. Bertrand, H. -N. Migeon, and H. W. Werner (eds.), proceeding of the 12th International Conference in Secondary Ion Mass Spectroscopy, P. 689, Brussels, Belgium (2000).

[Müller 1998] J. Müller, *Electron spin resonance studies on microcrystalline semiconductors*, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3615, ISSN 0944-2952 (1998).

[Müller 2004] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vaněček, *TCO and light trapping in silicon thin film solar cells*, Solar Energy **77**, 917 (2004).

[Nakamura 1995] K. Nakamura, K. Yoshino, S. Takeoka, and I. Shimizu, *Roles of atomic hydrogen in chemical annealing*, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 442 (1995).

[Niikura 2004] C. Niikura, M. Kondo, and A. Matsuda, *Preparation of microcrystalline silicon films at ultra high-rate of 10 nm/s using high-density plasma*, J. Non-Cryst. Solids **338-340**, 42 (2004).

[Nozaki 2000] Y. Nozaki, K. Kongo, T. Miyazaki, M. Kitazoe, K. Horii, H. Umemoto, A. Masuda, H. Matsumura, *Identification of Si and SiH in catalytic chemical vapor deposition of SiH₄ by laser induced fluorescence spectroscopy*, J. Appl. Phys. **88**, 5437 (2000).

[Oda and Noda 1988] S. Oda, and J. Noda, *Preparation of a-Si:H films by VHF plasma CVD*, Mat. Res. Soc. Sym. Proc. **118**, 117 (1988).

[Ossadnik 1999] Ch. Ossadnik, S. Vepřek, and I. Gregora, *Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon*, Thin Solid Films **337**, 148 (1999).

[Paesler 1978] M. A. Paesler, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel, and W. Paul, *New development in the study of amorphous silicon hydrogen alloys: The story of O*, Phys. Rev. Lett. **41**, 1492 (1978).

[Perkowitz] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*, Academic Press, (1993).

[Perrin 1991] J. Perrin, *Plasma and surface reaction during a-Si:H film growth*, J. Non-Cryst. Solids **137&138**, 639 (1991).

- [Poruba 2000] A. Poruba, A. Fejfar, O. Salyk, M. Vaněček, and J. Kočka, *Surface and bulk light scattering in microcrystalline silicon for solar cells*, J. Non-Cryst. Solids **271**, 152 (2000).
- [Prasad 1990] K. Prasad, F. Finger, H. Curtins, A. Shah, and J. Bauman, *Preparation and characterization of highly conductive (100S/cm) phosphorus doped $\mu\text{-Si:H}$ films deposited using the VHF-GD technique*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164**, 27 (1990).
- [Rath 1997] J. K. Rath, H. Meiling, and R. E. I. Schropp, *Purely intrinsic poly-Silicon films for n-i-p solar cells*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5436 (1997).
- [Rath 2003] J. K. Rath, *Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applications*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **76**, 431 (2003).
- [Rath 2004] J. K. Rath, R. H. J. Franken, A. Gordijn, R. E. I. Schropp, and W. J. Goedheer, *Growth mechanism of microcrystalline silicon at high pressure conditions*, J. Non-Cryst. Solids **338-340**, 56 (2004).
- [Rech 1997] B. Rech, C. Beneking, S. Wieder, and H. Wagner, *Initial and stabilized open-circuit voltage of $\alpha\text{-Si:H}$ solar cells: a discussion on the basis of dark I-V curves*, In proceeding of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 30 June-4 July, 1997, p 574.
- [Rech 1997a] B. Rech, *Solarzellen aus amorphem Silizium mit hohem stabilem Wirkungsgrad*, PhD thesis, RWTH Aachen, 1997.
- [Rech 2002] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, R. Schmitz, and W. Appenzeller, *Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells*, Thin Solid Films **427**, 157 (2003).
- [Rech 2005] B. Rech, T. Repmann, J. Hüpkes, M. Berginski, H. Stiebig, W. Beyer, V. Sittinger, and F. Ruske, *Recent progress in amorphous and microcrystalline silicon based solar cell technology*, Proc. of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain, p.1481.
- [Reimer 1993] L. Reimer. *Transmission electron microscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1993).
- [Repmann 2004] T. Repmann, W. Appenzeller, B. Sehrbrock, H. Stiebig, B. Rech, *Advanced PECVD processes for thin-film silicon solar cells on glass*, in Proceedings of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France 2004, edited by

W. Hoffmann, J.-L. Bal, H. Ossenbrink, W. Palz, and P. Helm (WIP, Munich, 2004), p. 1334.

[Richter 1981] H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley, *The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*, Solid State Commun. **39**, 625 (1981).

[Richter 1983] H. Richter, J. Trodahl, and M. Cardona, *The stretching modes of the Si-H and Ge-H bonds in amorphous and crystalline Ge and Si*, J. Non-crystal. Solids, **59&60**, 181 (1983).

[Roschek 2002] T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, B. Rech, and H. Wagner, *Comprehensive study of microcrystalline silicon solar cells deposited at high rate using 13.56 MHz plasma-enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 492 (2002).

[Roschek 2003] T. Roschek, *Microcrystalline silicon solar cells prepared by 13.56 MHz PECVD - Prerequisites for high quality material at high growth rate*, Ph.D. Thesis, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (2003).

[Roschek 2004] 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, (2004).

[Ross 1984] R. C. Ross, *Plasma polymerization and deposition of amorphous hydrogenated silicon from rf and dc silan plasmas*, J. Appl. Phys. **55**, 3785 (1984).

[Ross 2000] C. Ross, J. Herion, R. Carius, and H. Wagner, *Nucleation and growth of low-temperature fine-crystalline silicon: a scanning probe microscopy and Raman spectroscopy study of the influence of hydrogen and different substrates*, Mat. Sci. Eng. B **72**, 1 (2000).

[Ross 2005] C. Ross, Y. Mai, R. Carius, and F. Finger, *'Seed Layers' for the preparation of hydrogenated microcrystalline silicon with defined structural properties on glass*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **862**, A10.4 (2005).

[Sah 1957] C. T. Sah, R. N. Noyce, and W. Shockley, *Carrier generation and recombination in p-n junction and p-n junction characteristics*, In Proc. of the IRE, Bd. **45**, S., 1228 (1957).

[Sakai 1990] H. Sakai, T. Yoshida, S. Fujikake, T. Hama, and Y. Ichikawa, *Effect of p/i interface layer on dark J-V characteristics and V_{OC} in p-i-n a-Si solar cells*, J. Appl. Phys. **67**, 3494 (1990).

[Sault and Goodman 1990] A. G. Sault and D. W. Goodman, *Reactions of silane with*

the W(110) surface, Surface Science **235**, 28 (1990).

[Schropp 1997] R. E. I. Schropp, K. F. Feenstra, E. C. Molenbroek, H. Meiling, J. K. Rath, *Device-quality polycrystalline and amorphous silicon films by hot-wire chemical vapour deposition*, Phil. Mag. B **76**, 309 (1997).

[Schropp and Zeman 1998] R. E. I. Schropp and M. Zeman, *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modelling, material and device technology*, Kluwer Academic Publishers, 1998.

[Schropp 2004] R. E. I. Schropp, *Present status of micro- and polycrystalline silicon solar cells made by hot-wire chemical vapor deposition*, Thin Solid Films **451-452**, 455 (2004).

[Sendova-Vassileva 2004] M. Sendova-Vassileva, S. Klein, A. Lambertz, and F. Finger, *Stability of microcrystalline solar cells under treatment in water, air and vacuum*, in Proc. of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France, p. 1423.

[Shimizu 2004] T. Shimizu, *Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon and related alloy films*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 3257 (2004).

[Shirai 1991] H. Shirai, J. Hanna, and I. Shimizu, *Role of atomic hydrogen during growth of hydrogenated amorphous silicon in the "Chemical Annealing"*, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L679 (1991).

[Smit 2003] C. 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. **94**, 3582 (2003).

[Spear and LeComber 1975] W. E. Spear and P. G. LeComber, *Substitutional doping of amorphous silicon*, Solid State Comm. **17**, 1193 (1975).

[Staebler and Wronski 1977] D. L. Staebler and C. R. Wronski, *Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si*, Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).

[Stannowski 2003] B. Stannowski, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, *Growth process and properties of silicon nitride deposited by hot-wire chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **93**, 2618 (2003).

[Stiebig 2000] H. Stiebig, T. Brammer, J. Zimmer, O. Vetterl, and H. Wagner, *Investigation of the optoelectronic properties of $\mu\text{c-Si:H}$ pin solar cells*, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 1104 (2000).

- [Stiebig 2005] H. Stiebig, Private communication.
- [Street 1991] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [Stutzmann 1989] M. Stutzmann, *The defect density in amorphous silicon*, Philos. Mag. B **60**, 531 (1989).
- [Suzuki 2002] S. Suzuki, M. Kondo, and A. Matsuda, *Growth of device grade μ c-Si film at over 50 Å/s using PECVD*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **74**, 489 (2002).
- [Sze 1981] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [Tange 2001] S. Tange, K. Inoue, K. Tonokura, M. Koshi, *Catalytic decomposition of SiH_4 on a hot filament*, Thin Solid Films **395**, 42 (2001).
- [Torres 1996] P. Torres, J. Meier, R. Flückiger, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, S. D. Littelwood, I. E. Kelly, and P. Giannoulès, *Device grade microcrystalline silicon owing to reduced oxygen contamination*, Appl. Phys. Lett. **69**, 1373 (1996).
- [Tsai 1989] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson, B. Wacker, *Control of silicon network structure in plasma deposition*, J. Non-Cryst. Solids **114**, 151 (1989).
- [Tzolov 1997] M. Tzolov, F. Finger, R. Carius, and P. Hapke, *Optical and transport studies on thin microcrystalline silicon films prepared by very high frequency glow discharge for solar cell applications*, J. Appl. Phys. **81**, 7376 (1997).
- [Usui and Kikuchi] S. Usui and M. Kikuchi, *Properties of heavily doped μ c-Si with low resistivity*, J. Non-Cryst. Solids **34**, 1 (1979).
- [Vallat-Sauvain 2000] E. Vallat-Sauvain, U. Kroll, J. Meier, N. Wyrsch, A. Shah, *Microstructure and surface roughness of microcrystalline silicon prepared by very high frequency-glow discharge using hydrogen dilution*, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 125 (2000).
- [van den Donker 2005] M. N. van den Donker, E. A. G. Hamers, and G. M. W. Kroesen, *Measurements and semi-empirical model describing the onset of powder formation as a function of process parameters in an RF silane-hydrogen discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 2382 (2005).
- [van den Donker 2005a] M.N. van den Donker, R. Schmitz, W. Appenzeller, B. Rech,

W.M.M Kessels, M.C.M. van de Sanden, *The role of plasma induced substrate heating during high rate deposition of microcrystalline silicon solar cells*, presented at the E-MRS spring meeting, Strasbourg, France (2005), to be published in Thin Solid Films.

[van den Donker 2005b] M. N. van den Donker, B. Rech, F. Finger, W.M.M. Kessels, and M.C.M. van de Sanden, *Highly efficient microcrystalline silicon solar cells deposited from a pure SiH₄ flow*, Appl. Phys. Lett. **87**, 263503 (2005).

[Vaněček 1998] M. Vaněček, A. Poruba, Z. Remeš, N. Beck, M. Nesládek, *Optical properties of microcrystalline materials*, J. Non-Cryst. Solids **227-230**, 967 (1998).

[Vaněček 2000] M. Vaněček, A. Poruba, Z. Remeš, J. Rosa, S. Kamba, V. Vorlíček, J. Meier, A. Shah, *Electron spin resonance and optical characterization of defects in microcrystalline silicon*, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 519 (2000).

[Vepřek and Mareček 1968] S. Vepřek and V. Mareček, *The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport*, Solid-State Electron. **11**, 683 (1968).

[Vepřek 1981] S. Vepřek, Z. Iqbal, H. R. Oswald and A. P. Webb, *Properties of polycrystalline silicon prepared by chemical transport in hydrogen plasma at temperatures between 80 and 400 °C*, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 295 (1981).

[Vepřek 1983] S. Vepřek, Z. Iqbal, R. O. Kühne, P. Capezzuto, F. A. Sarott, and J. K. Gimzewski, *Properties of microcrystalline silicon: IV. Electrical conductivity, electron spin resonance and the effect of gas adsorption*, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 6241 (1983).

[Vepřek 1989] S. Vepřek, F. -A. Sarrot, S. Rambert, and E. Taglauer, *Surface hydrogen content and passivation of silicon deposited by plasma induced chemical vapor deposition from silane and the implications for the reaction mechanism*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2614 (1989).

[Vepřek 1990] S. Vepřek, *Chemistry and solid state physics of microcrystalline silicon*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164**, 39 (1990).

[Vetterl 2000] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, and H. Wagner, *Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **62**, 97 (2000).

[Vetterl 2001] O. Vetterl, A. Lambertz, A. Dasgupta, F. Finger, B. Rech, O. Kluth, H. Wagner, *Thickness dependence of microcrystalline silicon solar cell properties*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **66**, 345 (2001).

[Vetterl 2001a] O. Vetterl, *On the physics of microcrystalline silicon thin film solar cells - From the material to devices with high conversion efficiencies*. Ph.D. thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2001a).

[Vetterl 2002] O. Vetterl, A. Gross, T. Jana, S. Ray, A. Lambertz, R. Carius, and 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 (2002).

[Vetterl 2003] O. Vetterl, M. Hülsbeck, J. Wolff, R. Carius, and F. Finger, *Preparation of microcrystalline silicon seed-layers with defined structural properties*, Thin Solid Films **427**, 46 (2003).

[Wada 2002] T. Wada, M. Kondo, and A. Matsuda, *Improvement of V_{OC} using carbon added microcrystalline Si p-layer in microcrystalline Si solar cells*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. **74**, 533 (2002).

[Wagner and Beyer 1983] H. Wagner, and W. Beyer, *Reinterpretation of the silicon-hydrogen stretch frequencies in amorphous silicon*, Solid State Comm. **48**, 585 (1983).

[Wang and Lucovsky 1990] C. Wang and G. Lucovsky, *Intrinsic microcrystalline silicon deposited by remote PECVD: a new thin-film photovoltaic material*, In Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p. 1614 (1990).

[Watanabe 1996] Y. Watanabe, M. Shiratani, T. Fukuzawa, H. Kawasaki, Y. Ueda, S. Singh, and H. Ohkura, *Contribution of short lifetime radicals to the growth of particles in SiH_4 high frequency discharges and the effects of particles on deposited films*, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 995 (1996).

[Wu 1996] Y. Wu, J. T. Stephen, D. X. Han, J. M. Rutland, R. S. Crandall, and A. H. Mahan, *New Hydrogen Distribution in α -Si:H: An NMR Study*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2049 (1996).

[Wyrsch 1991] N. Wyrsch, F. Finger, T. J. McMahon, and M. Vanecek, *How to reach more precise interpretation of subgap absorption spectra in terms of deep defect density in α -Si:H*, J. Non-Cryst. Solids, **137&138**, 347 (1991).

[Xi 1994] J. Xi, D. Shugar, and H. Volltrauer, *Large area module performance and identification and control of P-I interface-correlated device degradation and further improvement in stabilized efficiency of single-junction α -Si solar cell*, First WCPEC; DeC. 5-9, 1994 Hawaii, Proc. 24th IEEE PV Specialists Conference, p.401.

- [Yacobi 1981] B. G. Yacobi, R. W. Collins, G. Moddel, P. Viktorovitch, and W. Paul, *Effect of oxygen on the optoelectronics properties of amorphous hydrogenated silicon*, Phys. Rev. B **24**, 5907 (1981).
- [Yamamoto 2000] K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto, and A. Nakajima, *Thin film Si solar cell fabricated at low temperature*, J. Non-Cryst. Solids **266-269**, 1082 (2000).
- [Yamamoto 2003] K. Yamamoto, A. Nakajima, M. Yoshimi, T. Sawada, S. Fukuda, T. Suezaki, M. Ichikawa, Y. Koi, M. Goto, H. Takata, T. Sasaki, and Y. Tawada, *Novel hybrid thin film silicon solar cell and module*, Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 11-18 May 2003. p. S2B903.
- [Yan 2002] B. Yan, K. Lord, J. Yang, S. Guha, J. Smeets and J. Jacquet, *Hydrogenated microcrystalline silicon solar cells made with modified very-high-frequency glow discharge*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **715**, A26.4 (2002).
- [Yan 2004] B. Yan, G. Yue, J. M. Owens, J. Yang, and S. Guha, *Light-induced metastability in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1925 (2004).
- [Yan 2004a] B. Yan, G. Yue, J. Yang, S. Guha, D. L. Williamson, D. Han, and C.-S. Jiang, *Hydrogen dilution profiling for hydrogenated microcrystalline silicon solar cells*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1955 (2004).
- [Yang 1997] J. Yang, A. Banerjee, and S. Guha, *Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14.6% initial and 13.0% stable conversion efficiencies*, Appl. Phys. Lett. **70**, 2975 (1997).
- [Zhao 1998] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, *19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells*, Appl. Phys. Lett. **73**, 1991 (1998).

博士生工作期间发表的论文与专利

1. Y. Mai, S. Klein, X. Geng, and F. Finger, *Structure adjustment during high-deposition-rate growth of microcrystalline silicon solar cells*, **Appl. Phys. Lett.** 85, 2839 (2004). (影响因子: 4.308)
2. Y. Mai, S. Klein, R. Carius, H. Stiebig, X. Geng, and F. Finger, *Open circuit voltage improvement of high-deposition-rate microcrystalline silicon solar cells by hot wire interface layers*, **Appl. Phys. Lett.**, 87, 073503 (2005). (影响因子: 4.308)
3. Y. Mai, S. Klein, R. Carius, J. Wolff, A. Lambertz, F. Finger, and X. Geng, *Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates*, **J. Appl. Phys.** 97, 114913 (2005). (影响因子: 2.255)
4. Y. Mai, S. Klein, X. Geng, M. Hülsbeck, R. Carius, and F. Finger, *Differences in the structure composition of microcrystalline silicon solar cells deposited by HWCVD and PECVD: Influence on open circuit voltage*, **Thin Solid Films** 501, 272 (2006). (影响因子: 1.647)
5. Y. Mai, S. Klein, R. Carius, H. Stiebig, X. Geng, and F. Finger, *Improvement of open circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells using hot wire buffer layers*, **J. Non-Cryst. Solids**. (即将发表, 影响因子: 1.433)
6. Y. Mai, S. Klein, J. Wolff, A. Lambertz, X. Geng, F. Finger, *Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure*, **Proc. of 19th EUPVSEC**, Paris, 1399 (2004). (口头报告)
7. Y. Mai, S. Klein, R. Carius, X. Geng, and F. Finger, *High efficiency solar cells with intrinsic microcrystalline silicon absorbers deposited at high rates by VHF-PECVD*, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** 862, A23.2 (2005). (口头报告)
8. Y. Mai, S. Klein, R. Carius, T. Repmann, X. Geng, and F. Finger, *Influences of discharge power and total flow rate in the high rate deposition of microcrystalline silicon solar cells by PECVD*, **Technical digest of 15th PVSEC**, Shanghai 2005, p. 941. (口头报告)
9. C. Ross, Y. Mai, R. Carius, and F. Finger, *Use of seed layers for structure, optical, and electronic transport measurements on microcrystalline silicon on glass*, accepted by **Thin Solid Films**.
10. F. Finger, Y. Mai, S. Klein, R. Carius, and X. Geng, *Advanced deposition process*

technology for microcrystalline silicon solar cells, Invited paper in 15th PVSEC, Shanghai 2005. (邀请报告)

11. C. Ross, Y. Mai, R. Carius, and F. Finger, '*Seed Layers*' for the Preparation of Hydrogenated Microcrystalline Silicon with Defined Structural Properties on Glass, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.** 862, A10.4 (2005). (口头报告)
12. S. Klein, Y. Mai, F. Finger, M. v.d. Donker, R. Carius, and H. Stiebig, *Improved solar cell performance by the application of hot wire p/i-interface layers in μ c-S:H solar cells prepared by PECVD*, Technical digest of 15th PVSEC, Shanghai 2005, p. 736. (口头报告)
13. S. Klein, Y. Mai, F. Finger, R. Carius (德国专利, 已申报)
"Verfahren zur Erhöhung der Leerlaufspannung, Füllfaktor und Wirkungsgrad bei hohen Wachstumsraten durch den Einbau einer HW-Bufferschicht"
DE 10 2004 061 360.5 (21.12.2004)
(前两位发明人具有相同贡献)

致谢

在这里我首先要衷心感谢我的导师耿新华教授,是她把我带进了这个丰富多彩的光伏领域,也是她为我提供了在德国于利希研究中心完成博士论文工作的机会。作为我的硕士生与博士生导师,在这6年来,耿老师在生活上给了我无微不至的关怀,在工作上给了我悉心的指导,她的渊博的知识、敏锐的思想、求实的作风与敬业的精神给我留下了深刻的印象,永远是我学习的榜样。

我要感谢 F. Finger 博士,他丰富的经验、渊博的知识、严谨的作风与及热情的帮助是我得以顺利完成论文工作的保证,我还要感谢他在这三年里在生活上给予我的巨大帮助。

我感谢 S. Klein 博士在设备使用、结果讨论与文章修改上给予我的无私帮助,是他亲手为我解决了很多工作上的难题。R. Carius 博士以他的丰富知识为我解答无数疑惑,在这里我也向他表示感谢。

J. Wolff 与 A. Lambertz 对设备的维护保证了实验的顺利进行,我对他们的出色工作表示感谢。

与 H. Stiebig 博士、B. Rech 博士、T. Repmann 博士与 T. Brammer 博士在电池结果上的讨论给了我很多有益的启发,W. Beyer 博士为我讲解了微晶硅薄膜材料的红外吸收谱,在这里我一并表示感谢。

我感谢与赵颖教授的富有启发性的讨论以及在于利希和南开的良好合作。

我感谢 H. Siekmann, S. Michel, G. Schöpe, J. Hüpkens 博士与 O. Kluth 博士为我准备了良好的衬底与背电极。

我感谢 M. Hülsbeck 为我测试样品的拉曼散射谱,感谢 J. Klomfass 为我测试了样品的 PDS 谱,感谢 F. Birmanms、W. Reetz 与 Ch. Zahren 在电池 J-V 曲线、QE 与电池光致衰退的测量上的帮助。

我感谢 M. Luysberg 博士与 L. Houben 博士在 TEM 测试上的帮助。

我感谢 F. Finger 博士、S. Klein 博士、Ch. Ross 博士、A. Gordijn 博士与 M. van den Donker 修改了本论文的英文版本,感谢耿新华教授、薛俊明博士与侯国付博士修改了本论文的中文版本。

我感谢黄旭东老师在学分修习与各种纷纭复杂的手续上的热心帮助。

我感谢 A. Mühlheims 女士在日常工作安排上帮助。

我感谢南开大学光电子所与 IPV, FZJ Jülich 的全体同事对我的热心帮助, 我非常珍惜与他们之间的良好合作。

最后我衷心感谢我的父母对我一贯的理解与支持, 我的每一点成就都有他们的功劳。