

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；学校有权保留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： 

2007年6月8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：



2007年6月8日

摘 要

采用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法和热丝化学气相沉积 (HWCVD) 法在低温条件下 ($\approx 200^{\circ}\text{C}$) 制备的微晶硅薄膜太阳能电池是实现硅基薄膜太阳能电池稳定高效的先进技术, 但是目前国内外对微晶硅电池稳定性的研究还不够深入。本文系统地研究了不同晶化率微晶硅薄膜材料及不同类型微晶硅太阳能电池的稳定性, 具体的研究内容及创新点如下:

首先, 本文研究了采用射频等离子体增强化学气相沉积 (RF-PECVD) 法制备、具有不同晶化率的本征微晶硅薄膜材料的光衰退现象, 监测了材料光、暗电导率随光照时间的变化规律, 对比了光照前后材料光吸收谱的差异。结果表明微晶硅薄膜材料的光衰退现象与材料微结构特性密切相关: 材料的晶化率越高, 非晶硅组分越少, 光电性能越稳定, 光衰退率越小; 反之材料中的非晶硅组分越多, 光衰退率越大。结合有效介质假设理论和对光吸收率的模拟计算, 本文得出是非晶硅组分引起硅薄膜材料产生光衰退的结论, 进而指出过渡区非晶硅稳定性好于普通非晶硅材料, 适于制备稳定非晶硅电池; 过渡区微晶硅材料的光电特性更适于制备高效微晶硅电池, 但与高晶化率微晶硅材料相比并不是完全不衰退的。

其次, 本文在国际上首次系统地研究了单结 (PIN 结构) 微晶硅薄膜电池稳定性相关问题。进行光衰退试验的样品包括多个不同系列电池, 每个系列都涵盖了从低晶化率至高晶化率微晶硅的全部晶化率范围。所得主要试验结果及新发现如下所述。

- 本文中的微晶硅电池不存在自然衰退现象。大部分样品自制备后已保存在大气中 2 年以上, 重新测试的结果表明微晶硅薄膜电池非常稳定。
- 材料的结构特性, 尤其是晶化率大小决定着电池光衰退的多少。光照后, 各系列电池都显现出光衰退率随晶化率升高而减少的普遍规律, 这与材料光衰退试验结果相一致。
- 实验发现, 微晶硅电池的光衰退规律与非晶硅电池不同。非晶硅电池的光衰退呈现指数规律, 开始衰退很快, 几个小时后变缓, 几百小时后逐渐趋于饱和; 而微晶硅电池在光照后的 100 小时内几乎不衰退, 100 小

时后逐渐衰退, 且 2000 小时衰退率不饱和。

- lplP (低气压低功率)系列电池的光衰退率大于 hphP (高压高功率)系列电池。 Raman 深度剖析法测试结果表明 lplP 系列电池纵向结构均匀, 而 hphP 电池纵向结构存在差异, 越靠近表面晶化率越高。这一结果否定了样品纵向结构越均匀电池光衰退越少的一般认识。
- P/I 界面特性对电池的稳定性有很大影响。各系列电池光衰退率的差异是由于界面稳定性不同造成的, hphP 比 lplP 系列电池稳定的原因在于其界面特性变化少, 采用 HWCVD 缓冲层工艺可以改善 P/I 界面特性, 不仅提高了电池的初始效率, 还有利于提高电池的稳定性。
- 电池的电极氧化、损伤也是造成电池效率衰退的重要原因。

最后, 本文以 a-Si:H/a-Si:H 叠层太阳电池为例, 初步研究了硅薄膜叠层电池稳定性相关问题。通过对叠层电池中的顶电池稳定性、底电池稳定性及电流匹配特性的研究, 最终提出了如何制备具有高稳定效率 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池的可行方案。采用 Weibull 分布函数对 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池长期稳定性进行了模拟计算, 结果表明采用上述方案制备的最优 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池 20 年后效率衰退率仅仅为 12%, 电池具有 20 年以上等效寿命。

关键词: 微晶硅薄膜、太阳电池、稳定性、SW 效应

Abstract

Microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$), prepared by Plasma Enhanced (PE) or Hot Wire (HW) Chemical Vapour Deposition (CVD) at low temperature ($\approx 200^\circ\text{C}$), is presently the key material to improve the efficiency and stability of silicon based thin film solar cells. Since it was reported that $\mu\text{-Si:H}$ solar cells is more stable under light illumination comparing to amorphous silicon (a-Si:H) solar cells, considerable progress has been made concerning the deposition process of the $\mu\text{-Si:H}$ materials and solar cells. But in the studies existing so far, the stability problem of microcrystalline silicon solar cells has not been deeply understood. In this thesis, the stability of $\mu\text{-Si:H}$ materials and solar cells is well researched. The detailed content of this work and major findings are as followings.

Firstly, the light induced degradation of intrinsic $\mu\text{-Si:H}$ single layer material with different crystal volume fraction deposited by RF-PECVD technique were studied. The dependence of photo-sensitivity as well as sub gap absorption on light soaking time was monitored. The results clearly showed that the magnitude of relative light induced degradation is closely related to material structure. The more amorphous fraction located in material, the more degradation was been found. Together with the results of numerical simulation based on EMA theory, we point out that it is the amorphous silicon fraction SW effect lead to such degradation of $\mu\text{-Si:H}$. The so called "stable amorphous silicon" which is prepared near the transition growth is more stable than fully amorphous material. Also the $\mu\text{-Si:H}$ material with medium I_C^{RS} which is just beyond the range of amorphous silicon to microcrystalline silicon phase transition is more suitable to prepare high efficiency solar cell, however, which is not as stable as high I_C^{RS} sample.

Secondly, this thesis is the first systematic research work on stability of superstrate (PIN) structure $\mu\text{-Si:H}$ solar cells. The primary results were listed as following.

- There is no aging effect on $\mu\text{-Si:H}$ solar cells used in this thesis. Most of the

samples were stable after having been kept in atmosphere ambient for more than 2 years.

- Similar to material studies, amorphous fraction is the key determining factor to light induced degradation. The results showed clearly that the magnitude of relative efficiency degradation is increase with amorphous fraction.
- It was found that the light-induced degradation behavior of $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells is different to that of a-Si:H solar cells. The light-induced degradation of a-Si:H solar cells shows a expanding exponential characteristic, which means the solar cells degrade fast at the first few hours light soaking, then degrade slowly, and almost saturate after several hundred hours of light soaking; As to the $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells, the solar cells almost do not degrade at the first 100 hours, then degrade after 100 hours, but do not saturate even after 2000 hours light soaking.
- lpIP (low pressure and low power) series samples degrade more than hphP (high pressure and high power) series cells under light soaking. Results of Raman depth profiling measurements indicated that the structure of lpIP cells are quite homogenous while significant structure evolution can be found in hphP cells. This founding denied the common knowledge of homogenous cell is more stable than inhomogeneous cell.
- P/I interface deteriorate is another important issue contributed to light induced degradation of $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells. Improved P/I interface stability is the reason why hphP is more stable than lpIP series cells. By inserting a HWCVD buffer layer at P/I interface for lpIP solar cell, not only the initial I-V performance was enhanced but also the stability were improved.
- Oxidation and damage of back contact could also lead to efficiency degradation.

Finally, the light induced degradation of a-Si:H/a-Si:H tandem solar cell were studied. The influence of sub-cell stability and current matching on tandem cell stability were studied. Based on these results, we proposed that a high stable efficiency a-Si:H/a-Si:H solar cell could be prepared by using ZnO back contact and top cell limited current matching mode. The long term stability of a solar cell was

Abstract

simulated by using Weibull function to fit efficiency degradation curve. The light induced degradation of the best a-Si:H/a-Si:H solar cell is only 12%. This cell can be regarded as having an equivalent life of more than 20 years.

Key Words: Microcrystalline Silicon Thin Film, Solar Cell, Stability, SW Effect

目录

第 1 章 绪论	1
第 1 节 研究背景	1
1.1.1 光伏发电的意义	1
1.1.2 光伏技术发展综述	1
第 2 节 硅薄膜电池稳定性研究综述	3
1.2.1 非晶硅稳定性	3
1.2.2 微晶硅稳定性	7
第 3 节 本论文的目标	9
第 4 节 本文的组织结构	10
第 2 章 硅薄膜材料及电池基础	12
第 1 节 硅薄膜材料半导体物理基础	12
2.1.1 单晶硅 (c-Si)	12
2.1.2 非晶硅 (a-Si)	12
2.1.3 微晶硅 (μ c-Si)	14
第 2 节 太阳能电池器件物理基础	16
第 3 章 样品制备及测试方法	18
第 1 节 硅薄膜材料及电池的制备	18
3.1.1 沉积方法	18
3.1.2 微晶硅材料生长动力学概述	20
第 2 节 测试方法	22
3.2.1 厚度测量	22
3.2.2 激光 Raman 光谱	23
3.2.3 电导率测试	26
3.2.4 光吸收	27
3.2.5 暗态 I-V 特性	27
3.2.6 光照态 I-V 特性	29
3.2.7 量子效率	31
第 3 节 光衰退试验	32

第4节 本章小结	33
第4章 微晶硅材料光衰退	34
第1节 样品制备及材料初始性能	34
4.1.1 样品制备	34
4.1.2 结构特性	34
4.1.3 光电特性	35
第2节 材料光照稳定性	36
第3节 退火试验	38
第4节 讨论	39
4.4.1 有效介质假设 (EMA:Effective Medium Assumption)	39
4.4.2 稳定非晶硅结构特性	41
4.4.3 器件质量级微晶硅材料结构特性	42
第5节 本章小结	43
第5章 单结微晶硅电池光衰退	45
第1节 样品制备	45
第2节 初始性能	48
5.2.1 相同点	48
5.2.2 不同点	50
第3节 电池的自然衰退	52
第4节 电池的光衰退	53
5.4.1 试验步骤描述	53
5.4.2 白光照射	53
5.4.3 红光照射	57
5.4.4 暗态 I-V 特性	59
5.4.5 饱和特性	62
5.4.6 退火试验	63
第5节 试验结果讨论	65
5.5.1 电池光衰退同材料结构的关系	65
5.5.2 电池光衰退同界面特性的关系	74
5.5.3 电极材料造成的衰退	78
第6节 本章小结	79

第 6 章 硅薄膜叠层电池稳定性研究初步	81
第 1 节 样品制备	81
第 2 节 子电池稳定性	82
6.2.1 P/I 界面处理	82
6.2.2 过渡区非晶硅顶电池	83
第 3 节 电流匹配	84
6.3.1 基本原理	84
6.3.2 电流匹配的调节	86
第 4 节 光衰退试验结果	90
第 5 节 寿命预测	91
6.5.1 寿命计算数学模型简介	91
6.5.2 Weibull 函数简介	92
6.5.3 拟合计算结果	93
第 6 节 小结	94
第 7 章 结论与工作展望	95
第 1 节 结论	95
第 2 节 工作展望	96
参考文献	97
致谢	105
附录 A: 光电导谱法测试硅薄膜材料光吸收谱	106
附录 B: 样品清单	111
附录 C: AM1.5 标准太阳光谱辐照度分布	113
个人简历及在学期间发表文章	116

符号说明

a-Si:H	氢化非晶硅
$\mu\text{c-Si:H}$	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
lpP	低工作气压低辉光功率
ESR	电子自旋共振
CPM	恒定光电导谱
QE	量子效率
I-V	电流-电压关系
TCO	透明导电氧化物
TMB	三甲基硼
η	转换效率
FF	填充因子
I_C^{RS}	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
N_d	缺陷态密度
SC	硅烷浓度
σ_{dark}	暗电导率
σ_{photo}	光电导率
T_f	热丝温度
V_{OC}	开路电压

第1章 绪论

第1节 研究背景

1.1.1 光伏发电的意义

能源是人类社会发展的动力，是国民经济发展和人民生活水平提高的重要物质基础。目前广泛使用的常规能源（主要是煤、石油、天然气等化石能源）资源有限，且多年过度的开发利用已造成严重的环境问题，制约着经济和社会的发展。因此，开发可再生能源是关系到国家可持续发展战略的关键问题之一。

可再生能源具有储量丰富、分布广泛、环境影响小、可持续利用等诸多优点。在各种可再生能源中，太阳能覆盖面积广，是一种取之不尽、用之不竭的清洁能源，具有广泛的应用前景。太阳能光伏发电技术是近些年来太阳能利用领域中发展最快，最前沿的研究领域。在欧美等发达国家，利用光伏技术发电早已从遥远的高科技梦想变为现实。

我国是一个能源消费大国，但人均常规能源储量远远低于世界平均水平，预计到2010年全国电力缺口将达37GW，占全年发电量的6.4%[1]。如此巨大的缺口仅靠煤、水、核是不够的，必须要由可再生能源发电来填补。

我国有着丰富的太阳能资源，绝大多数地区平均日辐射量在 4KWh/m^2 以上，与同纬度的美国相似，优于日本及欧洲地区。尤其是在西部广大的边远地区，更是太阳能资源较为丰富的地区，有着大规模光伏发电的天然条件[2]。为了实现大规模光伏并网发电，首先必须降低光伏发电系统的成本，尤其是光伏电池的造价。开发新型高效、低成本太阳电池成为相关科研工作的重中之重，备受瞩目。

1.1.2 光伏技术发展综述

光伏技术经历了几次主要的技术变革，目前较为公认的分类是由 M.A Green 根据太阳电池所采用的主要技术提出的[3]。

1.2.2.1 第一代太阳能电池技术

第一代太阳能电池主要指采用晶体硅（包括单晶硅和多晶硅）技术的器件。同很多其它半导体器件一样，现代光伏太阳能电池技术也诞生于贝尔实验室。1954年 Chapin 等人在单晶硅上制作出第一个真正可用的硅 PN 结光伏太阳能电池，转换效率 6%[4]。1958 年美国首次在“先锋一号”卫星上使用单晶硅太阳能电池供电。此后，硅太阳能电池主要被使用在各种空间飞行器上。经过多年发展，晶体硅太阳能电池转换效率不断提高，采用“PERL”结构的单晶硅电池转换效率高达 24.7%[5,6]。虽然一直以来绝大部分的商用光伏组件是由晶体硅制作，但其制造成本一直居高不下，极大的限制了更大规模的开发应用。

1.2.2.2 第二代太阳能电池技术

第二代太阳能电池指采用薄膜技术的器件，以非晶硅为代表，包括铜铟硒（CIS），碲化镉（CdTe）等。与铜铟硒和碲化镉材料相比，硅材料无毒、不会面临原材料短缺所带来的困扰，且硅是所有材料中被研究得最为透彻的材料，是大规模应用的最佳选择。

1969 年 Chittick 采用射频辉光放电法分解硅烷气体，成功的制备了非晶硅薄膜[7]。1976 年 Spear 成功的实现了掺杂[8, 9]，同年美国的 Carlson 和 Wronski 首次成功制备非晶硅薄膜太阳能电池[10]，虽然效率仅为 2.4%，但这一重要成果从根本上指明了降低太阳能电池成本的研究方向和可行性。1977 年 Anderson 和 Mott 因在非晶半导体方面的研究工作获得诺贝尔物理奖。

虽然非晶硅薄膜太阳能电池具有诸多优点，但光致衰退现象（SW 效应[11]）和在红外波段的零吸收成为其难以克服的弊端。1994 年，Meier 首次报道采用微晶硅作为吸收层的太阳能电池无光衰退现象[12]，且微晶硅红外光吸收系数大于非晶硅，可与非晶硅组成叠层结构扩展光谱响应。第一个非晶硅/微晶硅叠层电池转换效率为 9.1%[13]，这使得微晶硅成为当前最受瞩目的光伏材料。目前，单结非晶硅电池转换效率可大于 13%，单结微晶硅电池的转换效率可达 10.3%，非晶硅/微晶硅叠层电池可达 14.7%[14-16]。

硅薄膜（非晶硅、微晶硅）材料及电池是本文的主要研究对象。

第2节 硅薄膜电池稳定性研究综述

在长达 20 年的使用寿命中, 太阳电池无论春夏秋冬、刮风下雨, 永远都要工作在严酷的外界环境中, 经受高/低温、高湿、强辐射等极端条件的考验。稳定性研究始终都是光伏研究工作的重要一环。

1.2.1 非晶硅稳定性

针对非晶硅薄膜稳定性, 尤其是对光衰退现象 (SW 效应) 的研究已有近 30 年历史, 虽然获得了大量试验结果及相应的物理解释, 但到目前为止仍是学术界悬而未决的问题之一。

1.3.1.1 光致衰退

1977 年 D.L. Staebler 和 C.R. Wronski 首先发现, 采用辉光放电法制备的非晶硅薄膜, 其光电导率随光照 (光强为 $200\text{W}/\text{cm}^2$, 波长为 $0.6\sim 0.9\mu\text{m}$) 时间增加而下降, 光照后暗电导率减小 4 个数量级。在 150°C 下退火可以使非晶硅暗电导率从光照态恢复至初始态[11]。这一现象也被人们称为“Staebler—Wronski (SW) 效应”。进一步的研究表明, 电导率的衰退是由于材料激活能增大导致的, 可能的起因是光照引起带隙内缺陷态的增加。此后不久, D.L. Staebler 报道了 NIP 结构非晶硅电池的转换效率随光照时间下降, 量子效率 (QE) 测试结果表明衰退主要发生在短波段 ($400\text{nm}\sim 600\text{nm}$) [17]。Hirabayashi 和 Dersch 分别测试了非晶硅材料光照前后的 ESR 谱, 发现光照后材料的中性悬挂键 (Dangling Bond) 数量增多, 从而验证了 Staebler 和 Wronski 关于 SW 效应来源的假设[18, 19]。Stutzmann 还发现退火恢复过程同退火温度有关: 130°C 下退火若干小时才能完全恢复, 而 200°C 下仅需几分钟就可以[20]。

中科院半导体所孔光临等人进行了一系列针对非晶硅 SW 效应的试验发现: 光照后材料的光学吸收谱的带尾态密度上升, 表明材料中的弱 Si-Si 键数量上升[21]; 采用差分红外谱技术发现材料的 Si-H 键数量增多[22]; 材料的介电常数减小说明光照后整个非晶硅网络结构有一定程度的变化[23]。基于以上试验结果, 他们设计了一种“差分电容膨胀计”法检测非晶硅薄膜厚度变化, 并首次发现非晶硅具有“光膨胀效应”[24]。这表明, 非晶硅网络结构在光照下

变得疏松不稳定, 而 SW 效应可能是这种光致结构不稳定的后续效应[25, 26]。

1.3.1.2 电致衰退

除光衰退外, 电荷注入同样会引起非晶硅电池性能衰退。Asaoka 等人对各种非晶硅电池(单结、叠层、小面积组件)分别进行光衰退试验和电荷注入试验发现[27], 在这两种老化试验条件下, 电池的衰退规律十分相似, 都是在初始的 50 小时内急剧下降, 而后趋于饱和, 且最终的衰退率也非常接近。因此可以采用电荷注入的方式使非晶硅电池达到稳定状态。Dasgupta 进一步提出可以使用电荷注入试验来代替光衰退试验[28]。Caputo 基于以上试验结果, 模拟计算了电荷注入对 PIN 结构非晶硅电池的影响, 发现缺陷的增加主要发生在 P/I 界面附近[29]。

1.3.1.3 其它衰退现象

使用真空紫外光照射或高能电子(20keV)辐射同样可以使非晶硅产生亚稳悬挂键缺陷[30, 31], 与光致不同的是产生的悬挂键密度服从公式: Gt , 而不是光致的 $G^{2/3}t^{1/3}$ 。其中 G 是电子空穴对产生率, t 是照射时间。

Smith 等人报道了另外一种悬挂键的产生方式: 将非晶硅材料加热至 300℃, 然后快速冷却[32]。由这种方式产生的悬挂键被称为“热平衡缺陷”, Street 和 Winer 提出“氢—玻璃”模型来解释这种缺陷的产生[33]。

1.3.1.4 理论模型

对非晶硅 SW 效应的物理解释到目前为止尚无定论, 但总的看法是认为 SW 效应起因于光照导致在带隙中产生了新的悬挂键缺陷态, 这种缺陷态会改变材料的费米能级(E_f)位置, 使得电子的分布情况发生改变, 进而一方面引起光电导率的下降, 另一方面也对电子的复合过程产生影响, 使得载流子的俘获界面增大, 寿命降低。然而, 对悬挂键的产生方式还存有很多争议。对此, 人们提出了众多的物理模型来解释 SW 效应。

● 弱 Si-Si 键断裂模型 (Breaking of Weak Si-Si Bond)

M. Stutzmann 等人提出了弱键断裂模型[20, 34]。该模型认为在非晶硅中存在着 $10^{18} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 的弱 Si-Si 键, 光照后产生的“电子—空穴对”的无辐射复合过程所释放的能量可以将一个弱 Si-Si 键打断, 形成两个非常不稳定的悬挂

键。为了达到亚稳态，这两个悬挂键又要彼此分开。在氢含量约为 10% 的非晶硅中，约有 1/5 的弱 Si-Si 键与氢相邻，原有临近的 Si-H 键同新生的悬挂键通过交换位置而使得两个悬挂键分离，达到相对稳定。这个模型在较长的时间内被认为是最合理的解释，直到氢碰撞模型的提出。

- 负相关能模型 (Negative-U Model, 也称作电荷转移模型)

D. Adler 提出了光照引起悬挂键电荷变化的模型[35]。该模型的前提是非晶硅薄膜中可能存在着大量的荷电悬键，当用大于禁带能量的光照射时，光激发的电子和空穴会分别被荷正电和荷负电的悬挂键所捕获，从而导致了中性悬挂键的增加。

- 氢碰撞模型 (Hydrogen Collision Model)

1997 年 Howard M. Branz 提出了氢碰撞模型[36-38]，这是第一个连接氢扩散过程与 SW 效应之间关系的定量微观模型，它可以把大多数主要的实验结果统一起来，因此获得了广泛的认可。该模型预测了可动氢密度的早期增长 (Nm: the density of mobile hydrogen)，亚稳态悬挂键产生的延迟时间 (latency time)，以及入射光消失后可动氢陷获而导致的悬挂键密度衰变等。

该模型的主要思想是光生载流子非辐射复合过程所释放的能量（以发射声子方式进行），可以打断 Si-H 弱键，产生可动氢和硅悬键。随后，一种可动氢的湮灭方式是可动氢在运动过程中不断打断 Si-Si 键，当它遇见不动的悬挂键时陷获而生成稳定的 Si-H 键。在这个过程中，在氢被激发的位置上留下一个不动的悬挂键，而在陷获的位置上湮灭一个悬挂键，所以并不会增加悬挂键的数量，从而对 SW 效应没有贡献。另一种方式是两个可动氢发生碰撞而湮灭了两个可动的悬挂键，同时这两个可动氢被陷获，从而形成了一个不可动的亚稳态的有两个 Si-H 键的络合物： $M(\text{Si-H})_2$ 。在 $M(\text{Si-H})_2$ 中并没有悬挂键，但是亚稳态的悬挂键数量增加了两个，这是因为在该过程中两个不可动的悬挂键被留在可动氢所被激发的位置上。最终的结果是产生了一个亚稳复合体 $M(\text{Si-H})_2$ 和在氢开始激发的位置留下的一个悬挂键。

- 小结

以上是众多模型中最具代表性的模型，很多新的模型是基于以上模型的改进，如氢介质模型 (Hydrogen Mediated Model) [39]、双氢键模型 (Dihydride Model) [40]、间隙氢模型 (Interstitial hydrogen Model) [41]、氢翻转模型 (Hydrogen Flip Model) [42]、杂质相关模型 (Impurity related Model) [43] 等，这里不再一

一叙述。值得注意的是,无论那种模型,缺陷(悬挂键)均是由氢(H原子和Si-H键)与弱Si-Si键之间的相互作用而产生的,氧、氮、碳等杂质并不会导致光照后缺陷增加。C.M. Fortmann证实薄膜的氢含量直接影响非晶硅电池的衰退率,氢含量越高,弱Si-Si键密度越大,电池衰退越多[44]。虽然用氢补偿非晶硅材料内的悬挂键才使得利用非晶硅成为可能,然而氢又是引起SW效应的主要原因。

1.3.1.5 稳定非晶硅

尽管诸多方法被用来提高非晶硅的稳定性,克服SW效应的影响,但迄今为止尚没有任何一种方法可以完全消除SW效应。这里简要列举几种较为有效的方案。

● 用氘替代氢

Ganguly 等人报道了使用氘替代氢可以减小非晶硅材料光致光电导率衰退率[45],相应a-Si:D电池衰退率也小于a-Si:H电池[46]。他们认为这样的改善并不是由氢和氘直接造成的,而是相应材料整体网格结构不同。Wei等人根据对a-Si:H和a-Si:D材料红外谱的研究结果提出另一个解释,他们认为材料中定域化的Si-D键摇摆模($\sim 510\text{cm}^{-1}$)和扩展态的Si-Si晶格振动模($\sim 495\text{cm}^{-1}$)间的结合要强于Si-H键与Si-Si晶格的结合,这使得能量可以较快的被释放掉,因此可以避免能量在弱Si-Si键处累积,减少弱Si-Si断裂[47]。

● 采用HWCVD法制备非晶硅

Masaya等人报道采用HWCVD方法制备的非晶硅材料光照后缺陷态密度低于采用PECVD方法制备的非晶硅[48]。可能的原因在于其氢含量(3%~6%)大大低于采用PECVD方法制备的非晶硅(>8%)。

● 引入微晶硅成分

Kamei等人发现在非晶硅中引入纳米尺度(20nm)的硅微晶粒可有效减少光致缺陷的生成[49]。假定硅晶粒带隙小于非晶硅,则光生载流子被陷落在晶粒处,继而发生非辐射复合,而不是发生在非晶网格内。这样可以减少因为释放复合过程产生的能量而引起的弱Si-Si键断裂,提高稳定性。

1.2.2 微晶硅稳定性

近年来,微晶硅逐渐取代非晶硅成为主流光伏材料。虽然采用非晶硅/微晶硅叠层电池技术可以获得高稳定效率,但这实际上是叠层电池整体的稳定掩盖了相应单结电池依然存在的性能衰退现象,稳定性问题依然存在。这一问题成为近些年国际上微晶硅电池研究的焦点。

从本质上讲,微晶硅是由非晶组分、微晶粒组分构成的混合相材料,并伴有空洞、晶界等结构缺陷。不难想象,在这样的材料中会存在光衰退现象和后氧化等现象。

1.3.2.1 光致衰退

众多的实验结果表明最高效率的微晶硅电池是在相变区附近靠近微晶一侧沉积的(VHF-PECVD 电池晶化率为 60%左右[50]、HWCVD 电池为 30%左右[51])。而这些材料中都含有相当一部分的非晶成分,这就不得不考虑可能存在的光衰退,Steven Klein 的试验结果证实了以上猜测[52]。HWCVD 技术制备的最稳定的微晶硅电池晶化率较高(63%),效率基本无变化。效率最高的电池晶化率为 29%,光衰退较严重,进行 1000 小时光衰退试验后效率下降了 8%,但是电池的短路电流密度 J_{sc} 并没有下降,而且略有上升。本征层晶化率为 38% 的电池效率下降了 10%,与 29% 电池不同的是效率下降主要是由 J_{sc} 下降引起的。由此可见,本征层材料是影响电池光衰退的主要原因之一,不同结构材料具有不同的光衰退率。Smirnov 针对相应微晶硅材料光衰退的研究指出,在微晶硅材料带隙内大量光致亚稳缺陷态的增加是造成光电导率衰退的主要原因,这与非晶硅材料的光衰退十分类似[53]。

Unisolar 的 Baojie Yan 等人将纳米晶硅薄膜电池分别在标准光照条件(AM1.5 光谱, $100\text{mW}/\text{cm}^2$)、红光条件($\lambda > 665\text{nm}$)及蓝光条件($\lambda < 650\text{nm}$)下进行光衰退试验发现,晶化率在 40%~80%的微晶硅电池在白光下衰退率为 3%~15%,而相应电池在红光照射下效率无衰退,在蓝光照射下效率衰退率与在白光照射下相似,甚至稍高[54]。由于红光对应的光子能量小于非晶硅的带隙,因此可以认为红光主要被微晶硅内的晶体部分吸收,非晶硅成分没有吸收任何光子。因为晶体硅成分是稳定的,所以可以推测白光照射下的光衰退是由材料内非晶成分造成的。Halverson 等人采用瞬态光电容法(TPC: Transient Photo

Capacitance) 及瞬态光电流法 (TPI: Transient Photo Current) 对相应微晶硅材料的进一步测试结果表明, 微晶硅材料的光衰退现象虽然是由材料中的非晶成分造成的, 但与非晶硅衰退不同的是这并不是由于弱 Si-Si 键断裂形成悬挂键, 而是由其它的变化造成的[55]。可能原因是其它体材料光衰退现象或晶界处缺陷增多, 而这种变化并不是传统光学测试可以揭示的[56]。

1.3.2.2 自然衰退 (Ageing)

有关微晶硅材料的研究工作始于上世纪 60 年代, 但直至 90 年代才引起广泛关注, 除了微晶硅材料生长速度非常缓慢以外, 另一个重要原因是微晶硅材料存在非常严重的氧化现象[57]。通常不掺杂的微晶硅材料即为 n 型, 氧污染是主要原因, 采用微量硼补偿的方法可以把费米能级拉回到禁带中央[58]。氧可能来自反应源气体或本底真空中的水蒸气等含氧气体残留, 使用气体纯化器及高本底真空可以有效的降低氧污染[59]。微晶硅材料暴露在大气中会吸附空气中的水蒸气、氧气等, 由于微晶硅材料不像非晶硅一样致密, 所以氧可以自由扩散进入材料内部, 造成后氧化。

F. Finger 将微晶硅材料分为 Type I 和 Type II 两类, 用以分类的标准是材料的 Raman 晶化率、FTIR、TEM 等性能指标[60]。其中 Type I 电池性能较差, Type II 电池性能较好。随后他研究了两类微晶硅材料自然衰退和在不同环境中 (包括大气、真空、氧气、Ar 等) 退火后材料性能改变的情况。结论是 Type I 材料存在严重的后氧化现象和吸附现象, 这是由于高晶化率材料具有较多的晶界和微空洞等结构缺陷, 环境中的氧很容易进入到材料中, 使得本征材料性能变差。而 Type II 材料由于具有一定的非晶成分, 相对致密, 外界的气体分子不容易进入, 因此受后氧化影响较小[61]。V. Smirnov 也研究了不同晶化率微晶硅材料自然衰退 (Ageing) 问题[62], 他测试了不同晶化率材料光、暗电导率和隙态密度 (采用瞬态光电导谱 (TPC) 测试) 的变化规律及退火后结果, 指出造成这些现象的可能原因是材料隙态密度变化或者是费米能级的改变。随后 Sendova 研究了这些不同晶化率微晶硅电池经去离子水处理后的衰退现象[63], 发现 Type I 电池衰退严重, 真空或大气中退火只能部分的恢复电池性能, 而 Type II 电池只有很小的衰退。

综上所述, 微晶硅材料及电池光电特性存在自然衰退, 主要是由氧化及后氧化引起, 这一现象是由材料自身结构决定的。

1.3.2.3 电致衰退

除了光衰退及氧化现象, 微晶硅电池与非晶硅电池类似, 同样存在电致衰退, 但现象有所不同。Guozhen Yue 等人发现, 在无光照条件下, 正向载流子注入不会导致衰退; 光照条件下, 反向注入会加剧微晶硅电池的光衰退, 衰退率的增加与外加反向偏压大小有关[64]。他们提出了一个“背对背”二极管模型来解释微晶硅电池的电致衰退, 并认为这一现象是由材料的异质结构(Hetero-geneity)决定的[65]。

1.3.2.4 其它现象

Jeffery Yang 和 Isomura 等人发现另一些微晶硅电池的光致变化现象: 微晶硅电池随光照 Voc 明显增加(增加 50mV 以上), 150℃退火两个小时可以使 Voc 恢复到初始值[66, 67]。他们认为 Voc 的增加与 I 材料的厚度、沉积温度、初始 Voc 值和光照强度有关, 在线 PL 谱检测表明光照使微晶硅材料晶相比比例和晶粒大小变化是 Voc 增加的原因。但矛盾的是, 光衰退前后材料的 Raman 和 XRD 测试结果表明材料的晶化情况并无可观测到的改变。

第3节 本论文的目标

综上所述, 关于非晶硅、微晶硅材料及电池稳定性的研究主要围绕着材料结构特性与光衰退现象的关系、缺陷态产生机理、提高稳定性的途径等因素进行。可以说, 人们对非晶硅光衰退现象的理解已经非常充分, 基本上已确认无论如何改进制备方法、补充及完善所提理论模型, 非晶硅电池由于 SW 效应导致的效率衰退是无法消除的。提高稳定性的唯一途径是采用微晶硅材料, 而目前关于微晶硅稳定性的研究成果还相当有限, 虽然取得了一定进展, 但还存在大量问题需要解决。

首先, 尽管人们发现微晶硅材料的结构特性对其稳定性有很大影响, 但对微晶硅材料的稳定性研究主要集中在解释材料氧吸附和后氧化现象上, 尚无系统比较不同结构特性, 尤其是不同晶化率材料光衰退现象的试验结果, 对过渡区非晶硅光电性能稳定和过渡区微晶硅适合制备电池的试验发现没有详细的理论解释。

其次,文献报道的微晶硅电池光衰退试验所用样品大部分为具有非常高晶化率的电池,其效率较低,并非最优条件的微晶硅电池。基于几个不典型样品的试验结果进行推论才导致长久以来人们误认为微晶硅电池无光衰退。只有 S. Klein 报道的试验结果比较了具有不同晶化率电池的光衰退率,但这三个样品均采用 HWCVD 方法制备,不能用来推测其它沉积方法制备样品的光衰退现象,试验不具有普遍意义。除了本征层材料,电池内其它可能对稳定性产生影响的重要因素,如电极、界面等相关文献报道非常少,结果有限。

本文的工作致力于阐明上述影响微晶硅薄膜材料及电池稳定性的原因,解释内在的物理机理,探索提高电池稳定性的有效途径。

第4节 本文的组织结构

本论文共七章内容。

第一章是本文的绪论,概述本文的课题来源、研究背景、研究目标及文章的组织结构。

第二章简要介绍了非晶硅、微晶硅薄膜材料的结构特征、光吸收特性、载流子传输特性、掺杂特性等半导体物理基础知识,以及硅薄膜太阳电池的器件物理。

第三章介绍了本文的试验方法,包括微晶硅薄膜材料及电池的制备,材料及器件微结构、光电特性的表征手段。

第四章定性的研究了微晶硅薄膜材料光衰退特性。首先使用 RF-PECVD 方法,通过改变反应气体的硅烷浓度制备了一系列不同晶化率微晶硅薄膜材料并进行表征。继而对该系列硅薄膜进行光衰退试验,同时测试材料的光电特性变化规律。最后在试验结果的基础上,探讨了光衰退现象同材料微结构的关系。

第五章详细研究了单结硅薄膜太阳电池的光衰退特性。通过对采用不同制备方法(PECVD、HWCVD)、具有不同沉积速率(高速、低速)、不同界面处理(HWCVD Buffer)微晶硅太阳电池进行光衰退试验,详细的探讨了电池 I-V 特性在光照条件下的变化规律。最后对试验结果进行了讨论。

第六章初步研究了 a-Si:H/ μ c-Si:H 叠层电池的稳定性。考虑到 a-Si:H/ μ c-Si:H 叠层电池的整体光衰退率很小,子电池变化不明显,不能体现出

电流匹配变化对电池稳定性的影响。因此本文以非晶硅/非晶硅叠层电池为例，探讨了子电池稳定性和电流匹配对叠层电池稳定性的影响。

第七章给出本文的结论及对今后工作的展望。

第2章 硅薄膜材料及电池基础

本章主要论述硅薄膜材料的半导体物理及太阳电池的半导体器件物理基础理论，详细的原理论述见参考文献[68, 69]。

第1节 硅薄膜材料半导体物理基础

2.1.1 单晶硅 (c-Si)

在单晶硅中，每一个硅原子同临近的其它四个硅原子组成金刚石晶格结构，Si-Si 键键长 $2.35\text{\AA}$ ，如图 2.1 所示。其周期性能带结构可以根据薛定谔方程推倒计算，如图 2.2 所示[70]。单晶硅材料属间接带隙半导体材料（室温条件下带隙 1.12eV ），其价带和导带之间的载流子跃迁需借助声子进行，因此光吸收系数较低。

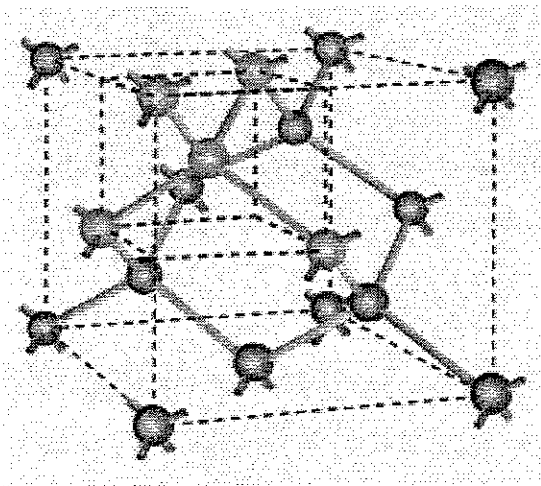


图 2.1 单晶硅材料结构示意图

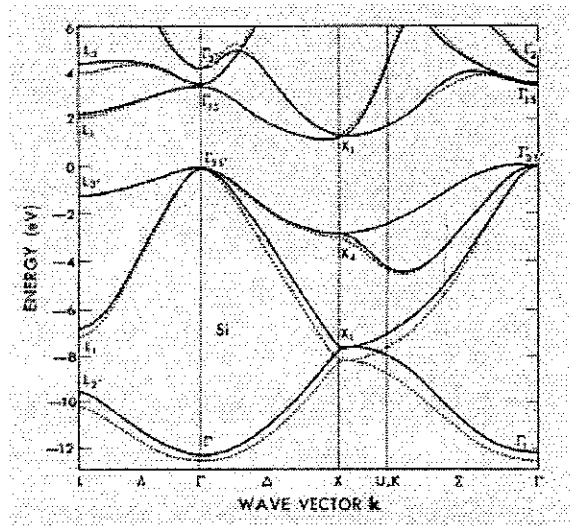


图 2.2 单晶硅材料能带图

2.1.2 非晶硅 (a-Si)

非晶硅与单晶硅类似，其每一个硅原子同样具有四个临近硅原子，只是其

Si-Si 键键长和键角发生变形, 如图 2.3 所示。因此, 非晶硅材料宏观上丧失了单晶硅的周期性晶格结构, 但在微观仍能保持一定程度的有序结构, 通常将非晶硅的结构特性视为一个“连续的无规网络”。对于高质量非晶硅材料, Si-Si 键键长和键角的差异约为 10% 和 2%[68]。

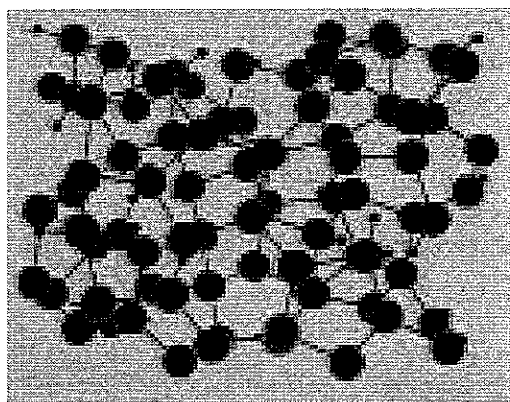


图 2.3 非晶硅材料结构示意图

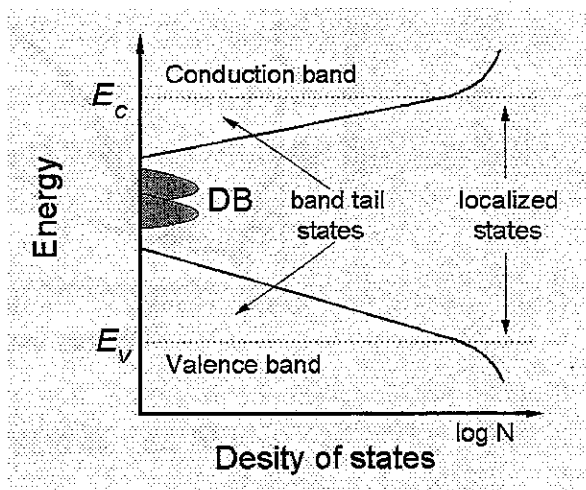


图 2.4 非晶硅材料能带图

非晶硅的长程无序特性导致载流子跃迁不再遵从动量守恒定理, 波矢 $\vec{k}$ 不再具有任何实际意义, 因此其光吸收特性类似于直接带隙半导体材料。各种硅材料的吸收谱如图 2.5 所示, 相比单晶硅材料, 非晶硅的光吸收系数在大于 1.8eV 的范围内高出许多。吸收同样的太阳光, 非晶硅电池仅仅需要 1 μm 左右的材料就能实现, 而单晶硅一般需要 200 μm 。这极大的降低了原材料的消耗, 有利于降低太阳电池制造成本。

同样由于非晶硅的长程无序特性, 其不规则的 Si-Si 键导致导带和价带向禁带内呈指数型扩展, 形成“带尾态”, 如图 2.4 所示, 这使得晶体硅严格的光学带隙概念无法应用在非晶硅中。通常采用“迁移率带隙”替代材料的光学带隙。低温下, 载流子迁移率在从定域态跃迁到带尾态跃迁的过渡中变化显著, 由此得到的非晶硅迁移率带隙约为 1.6~1.8eV, 远远大于单晶硅的 1.12eV。

除了畸变的 Si-Si 键, 非晶硅中还存在大量未与临近硅原子成键的“悬挂键”(Dangling Bond), 如图 2.3 所示。这些悬挂键在禁带中形成缺陷态能级, 起到载流子复合中心的作用, 从而降低了材料的光电特性。氢在非晶硅中可以起到钝化作用, 与未成键的硅原子形成 Si-H 键, 从而减少了悬挂键缺陷的数量。高质量的非晶硅材料缺陷态密度约为 10^{16}cm^{-3} [71]。

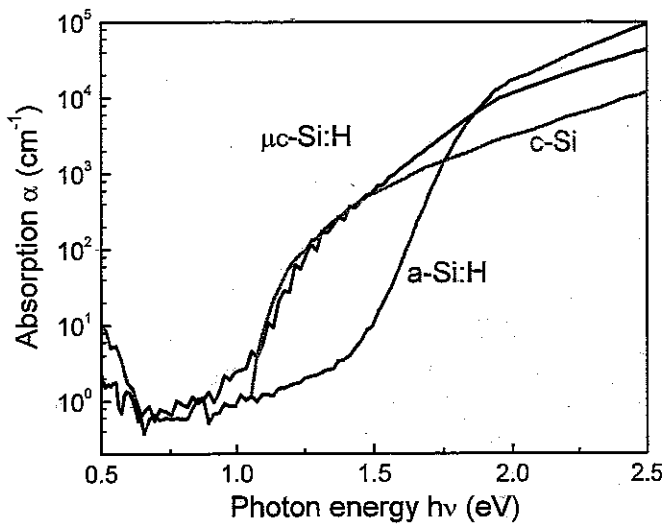


图 2.5 硅材料吸收谱比较

2.1.3 微晶硅 (μc-Si)

各种称谓的硅材料特性如图 2.6 所示[72]。其中单晶硅材料位于图中最右侧，非晶硅位于图中最左侧。其它介于晶体硅和非晶硅之间的众多硅材料都可以被视为是非晶硅和晶体硅组分的混合物。

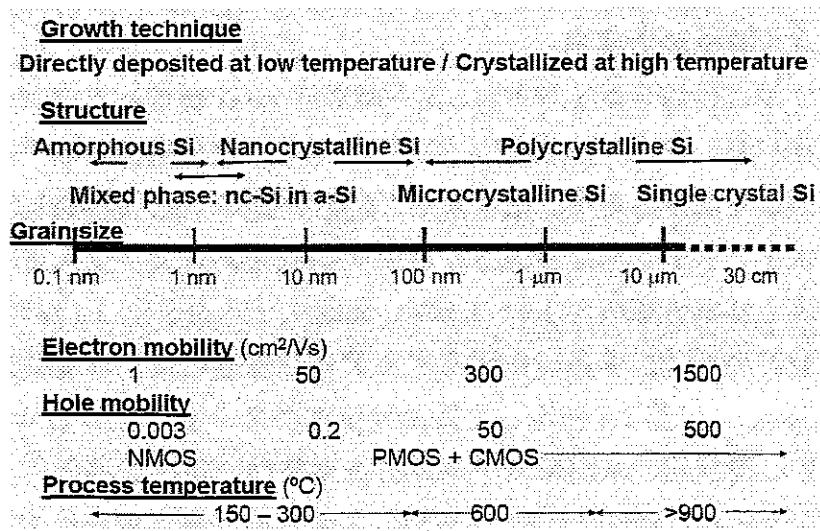


图 2.6 非晶硅材料能带示意图

多晶硅 (Multi- or Polycrystalline Silicon) 是指晶粒尺寸在 $\mu\text{m} \sim \text{cm}$ 尺度的硅材料, 包含多种择优取向, 存在大量的晶界缺陷态[73]。晶粒小于 10nm 的材料被称为纳米硅 (nano crystalline silicon), 而 “proto-crystalline silicon”、“edge material” 和 “polymorphous silicon” 等名称都是指晶粒尺寸小于 1nm 的硅材料[74-76]。以上这些纳米尺度的硅材料通常采用非常高的氢稀释率制备, 呈现特殊的光电特性[77]。微晶硅特指晶粒尺寸在几十 nm 至 $1\mu\text{m}$ 的硅薄膜材料[78]。

改变沉积工艺参数, 如反应气体的硅烷浓度、电源功率、电源频率和衬底温度等, 制备的硅薄膜材料结构示意图如图 2.7 所示。在该图左侧为具有高晶化率的硅薄膜材料, 图的右侧为非晶硅材料, 中间为具有不同晶粒尺寸、择优取向和晶化率的硅薄膜材料。总的来说, 该图表明微晶硅材料的结构特点是晶粒呈柱状生长, 在生长初期存在厚度在 $30 \sim 50\text{nm}$ 的孵化层, 晶粒与晶粒间存在晶界缺陷, 部分位置存在微空洞。

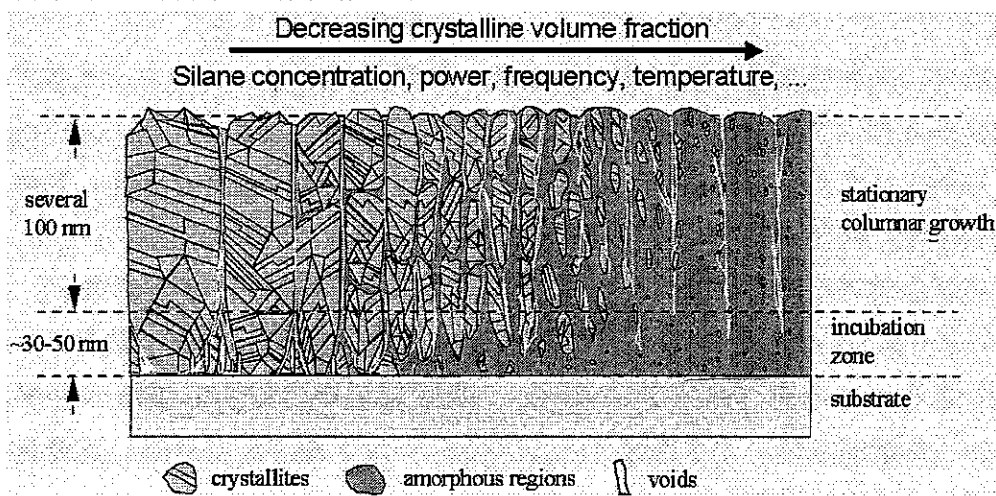


图 2.7 不同晶化率硅薄膜材料结构示意图

与单晶硅相比, 微晶硅材料的很多光电特性都很接近, 二者光吸收谱非常相似, 如图 2.5 所示。对能量大于 1.6eV 的光子, 微晶硅的吸收系数明显高于单晶硅, 原因一方面在于材料中的非晶硅组分具有较高的吸收系数, 另一方面是因为晶粒间介的光散射效应[79]。微晶硅对低能量光子 ($\alpha < 1.2\text{eV}$) 的吸收系数大于单晶硅, 原因在于材料存在与非晶硅一致的缺陷态吸收[80]。

与非晶硅材料相比, 微晶硅材料对近红外区 ($800\text{nm} < \lambda < 1100\text{nm}$, 即 $1.12\text{eV} < h\nu < 1.55\text{eV}$) 的光子有更大的吸收系数。因此微晶硅材料作为吸收层材料可以提高太阳电池的光谱响应范围, 如图 2.8 所示。

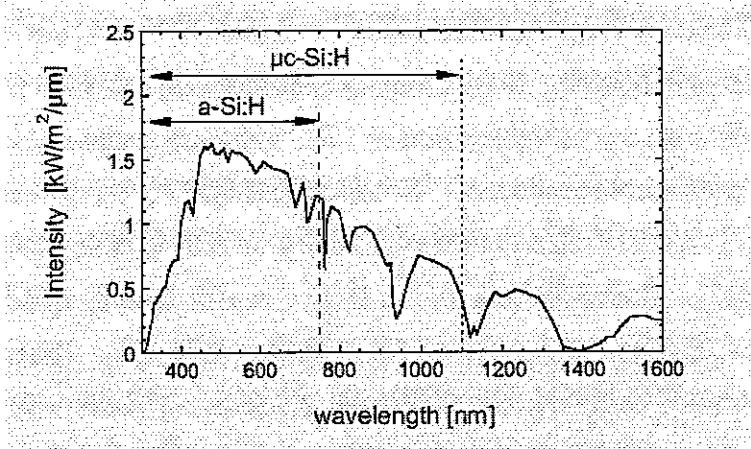


图 2.8 微晶硅、非晶硅对太阳光的吸收范围对比

第2节 太阳能电池器件物理基础

晶体硅太阳能电池通常使用 PN 结结构：在 P 型（N 型）的硅片上通过扩散工艺制备 N 型（P 型）掺杂层，电池结构如图 2.9 所示，能带图如图 2.10 所示。在 P 型硅片内生成的光生载流子扩散至 PN 结电场，然后被电极引出，在外电路形成电流。这样的电池被称为“扩散型器件”。

与晶体硅相比，非晶硅材料存在大量缺陷态，迁移率低，扩散长度短。如同样采用 PN 结结构，光生载流子在扩散至 PN 结之前绝大部分已被复合。因此必须使用 PIN 结构，如图 2.11 所示：在吸收层两端沉积的 P 型和 N 型掺杂层在 I 层内形成电场，光生载流子在该电场的作用下漂移至电极层。这样的电池被称为“漂移型器件”。

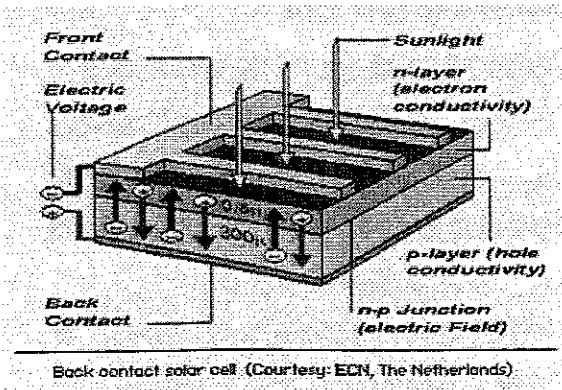


图 2.9 晶体硅太阳能电池结构示意图

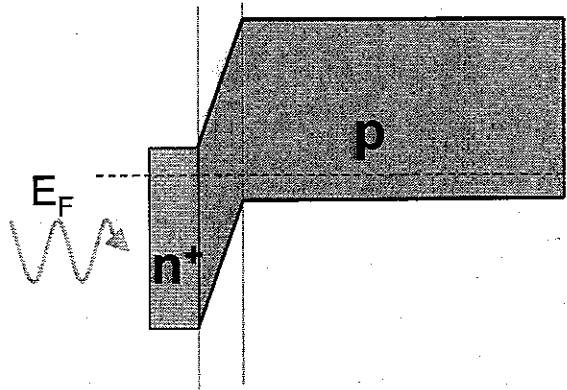


图 2.10 晶体硅太阳能电池能带示意图

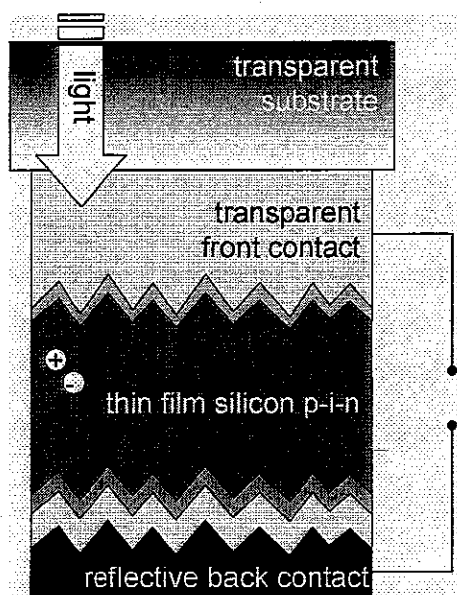


图 2.11 硅薄膜太阳能电池结构示意图

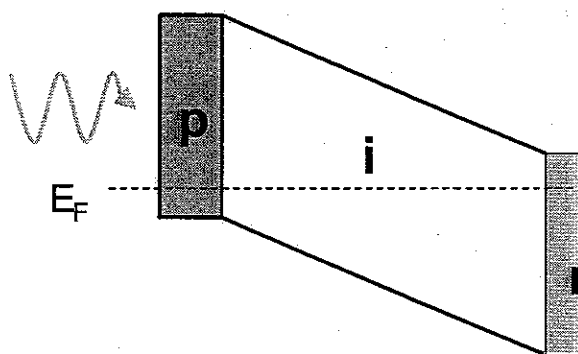


图 2.12 硅薄膜太阳能电池能带示意图

硅薄膜太阳能电池的沉积顺序即可以是 PIN，也可以是 NIP。如图 2.6 所示，非晶硅材料的电子迁移率远远大于空穴迁移率，光生电流取决于空穴的收集效率。因此光线通常由 P 型掺杂层入射，产生的空穴大部分不需要经过整个 I 层材料，减少了空穴的复合几率。P 型掺杂层也被称为“窗口层”，要求其具有宽带隙、高电导率等特点，通常为硼掺杂微晶硅、非晶碳化硅等半导体材料。一般来说，若使用玻璃作为衬底则通常采用 PIN 结构；而使用不锈钢等不透明衬底材料时采用 NIP 结构，依然能够保证光线从 P 层入射。

微晶硅电池的空穴迁移率较大，因此使用玻璃衬底，采用 NIP 结构同样可以制备高效太阳能电池[81]。本文所有样品依然采用 PIN 结构，光线从 P 型窗口层入射。

为了最大限度的利用入射光子，除增加吸收层厚度，使用“陷光结构”是最好的办法。如图 2.11 所示，硅薄膜太阳能电池前、后电极均为绒面结构，光线在这些界面处被多次反射，从而增加了光子被吸收的几率，提高效率。关于绒面电极的制备及性能详见文献[82]。

第3章 样品制备及测试方法

本章主要叙述样品的沉积及测试方法。首先介绍了采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)及热丝化学气相沉积法(HWCVD: Hot Wire Chemical Vapor Deposition)制备硅薄膜材料及电池的原理,简要描述了硅薄膜材料的生长动力学问题。然后详细讲解了材料及电池结构特性、光电特性的测试方法。最后描述了进行光衰退试验所使用的设备及试验方法。

第1节 硅薄膜材料及电池的制备

3.1.1 沉积方法

本节仅介绍本文使用的 PECVD 技术和 HWCVD 技术原理,具体的样品制备过程见各章相关内容。其它制备方法沉积硅薄膜材料及电池的原理请参阅文献[83, 84]。

3.1.1.1 PECVD 技术

PECVD 技术是借助于辉光放电等离子体使含有薄膜组分的气态物质分解,继而发生化学反应,实现薄膜材料生长的一种制备技术。系统的示意图如图 3.1a 所示。该系统使用两个金属平板作为电极外加高频交变电场,电子在该电场的作用下被加速,从而具有较高的能量。当混合后的反应源气体(SiH_4 、 H_2 、掺杂气体: $\text{TMB/B}_2\text{H}_6$ 、 PH_3 、 CH_4)进入到电场,通过高能电子和气体分子的非弹性碰撞,就会使气体分子电离或者分解,形成等离子体,这个过程被称为“一级反应”。等离子体包含大量的电子,正、负离子、中性基团以及气体分子,正负电荷的总和大致相等。等离子体中的各种组分间还存在多种复杂的“二级反应”,它们决定了最终薄膜材料的结构特性和电、光特性,但至今其中的很多过程还不为人们所了解。由于所有反应所需能量主要是由外加电场提供的,这使得本来需要在高温下进行的化学反应由于反应气体的电激活而能够在较低的

温度下进行,从而可以使用玻璃、塑料等廉价材料作为衬底制材料及电池,大幅降低了电池的制作成本。

PECVD 技术根据功率源所采用的频率可分为 RF (13.56MHz) 和 VHF (一般大于 30MHz) 技术,具体的原理参见文献[85]。本文制备样品的 VHF 工艺频率为 95MHz。

3.1.1.2 HWCVD 技术

HWCVD 技术是另一种常用的制备方法,系统的示意图如图 3.1b 所示。与 PECVD 不同的是, HWCVD 中反应源气体的分解是发生在高温金属丝表面的,因此不存在 PECVD 中无法避免的高能粒子对材料表面的轰击现象。

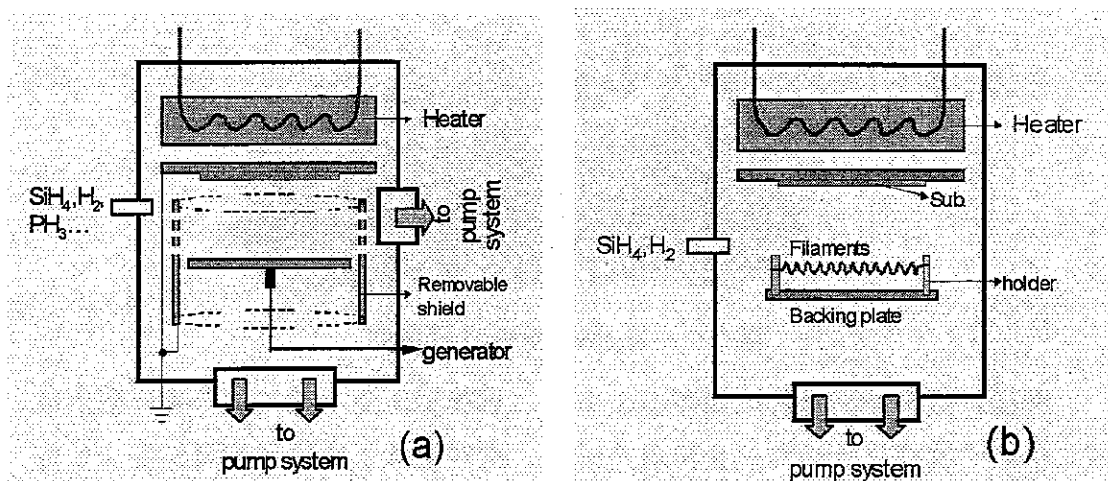


Fig3.1 制备方法示意图: PECVD (a)、HWCVD (b)

在制备硅薄膜材料时,金属丝通常使用钨(W)、钽(Ta)等材料,并被制成螺旋状以增大电阻及表面积。硅烷及氢气混合气体在热丝表面的分解反应依赖于热丝的温度。试验证实,当热丝温度(T_f)低于 1400°C 时,会在热丝表面形成硅化物,降低热丝的使用寿命;当 $1400^{\circ}\text{C} < T_f < 1800^{\circ}\text{C}$ 时,硅烷分解产生的硅原子数量随热丝温度升高而增加;当 $T_f > 1800^{\circ}\text{C}$ 时,产生的硅原子数量饱和,一般认为这是由于硅烷在热丝表面被完全分解。而氢原子的饱和需要在 $T_f \approx 2200^{\circ}\text{C}$ 才会发生。

适当的热丝温度是制备器件质量级硅薄膜材料的关键,但高温热丝对衬底的热辐射效应会引起衬底温度分布不均。数值计算及试验工作表明,采用适当数量的热丝及合适的热丝至衬底距离可以获得较为均匀的材料[86]。本文使用 3

根钨丝，热丝至衬底距离为 5cm，材料的不均匀性小于 5%[87]。

3.1.2 微晶硅材料生长动力学概述

无论采用 PECVD 还是 HWCVD，微晶硅薄膜材料的生长过程都是相同的：气相反应的部分生成物漂移或扩散至衬底表面，经过吸附、扩散、成键、放氢、网络松弛、晶粒生长等步骤，最终实现材料生长。基于众多的试验结果，人们提出不同的生长模型用于描述这种复杂的过程，主要包括表面扩散模型[88]、选择性刻蚀模型[89]、化学退火模型等[90]。

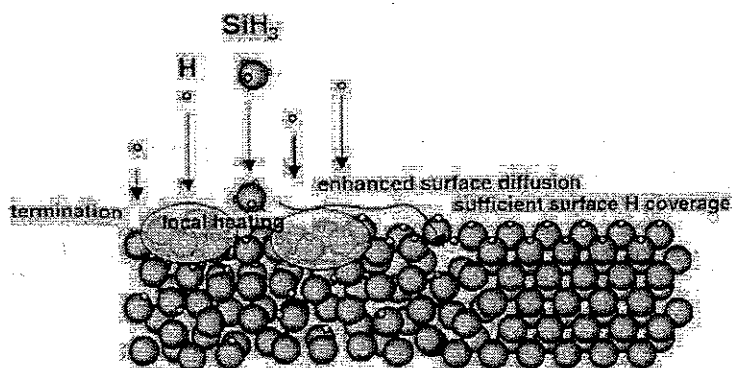


图 3.2 微晶硅表面扩散模型

表面扩散模型的示意图如图 3.2 所示。该模型认为，源气体分解反应生成的大量原子氢将生长表面完全覆盖并成键，同时氢原子在薄膜表面的复合反应会造成局部加热效应。这两个反应提高了薄膜生长前驱物 (SiH_3) 的迁移能力，有利于 SiH_3 找到最低能量位置并形成晶胞，随后开始类似晶体的外延生长。

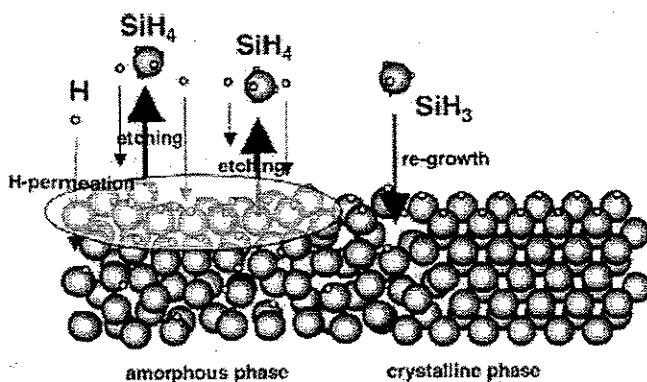


图 3.3 微晶硅选择性刻蚀模型

选择性刻蚀模型的提出是基于薄膜生长速率随氢稀释率提高而减小的试验结果,其示意图如图 3.3 所示。该模型认为,原子氢可以打断薄膜表面非晶硅网络中的 Si-Si 弱键,然后在同一位置由 SiH_3 替代,形成一个更加刚性和强的 Si-Si 键,有利于提高硅网络的有序度。也就是说原子氢选择性刻蚀非晶相而留下晶相部分。

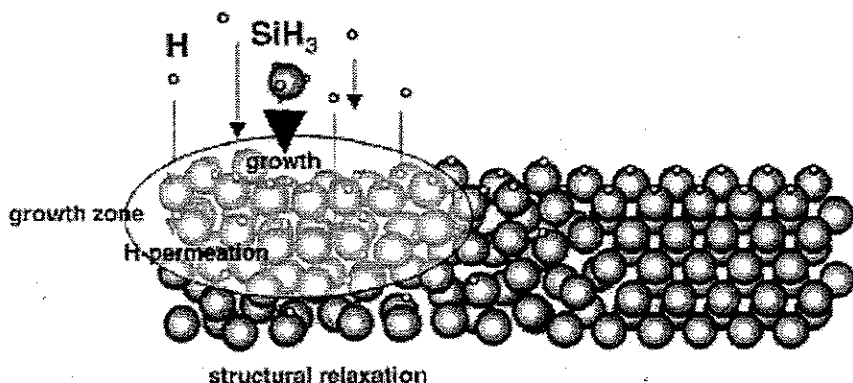


图 3.4 微晶硅化学退火模型

化学退火模型的提出是用来解释以下试验现象:采用“Layer-by-Layer”技术,先沉积一层非晶硅,随后进行氢处理,然后再重复沉积非晶硅、氢处理的过程并循环几十次,直至获得足够厚度的材料,试验最终发现薄膜厚度并没有因为氢处理而明显减少。这一结果用前面两个模型是无法解释的,据此提出的化学退火模型示意图如图 3.4 所示。该模型认为,在氢等离子体处理过程中,大量的氢原子渗透进入材料亚表面区域,使非晶网络形成具有足够数量原子氢的柔性网络,通过结构弛豫最终晶化,而在此过程期间并不发生氢原子对 Si-Si 键的刻蚀过程。

尽管以上三种模型及其它研究结果对微晶硅材料的生长存在不同解释,但总的来说都认为大量的氢原子是生成微晶硅的关键因素[91]。

第2节 测试方法

3.2.1 厚度测量

3.2.1.1 透射、反射法

通过测试薄膜材料的透射及反射谱可以计算得到薄膜的厚度[92]。

设光垂直入射到厚度为 d 的薄膜，表面第一次反射率为 R' ，考虑到干涉效应 $2nd \approx \lambda_0$ ，总反射率 R 和总透射率 T 可以表示为：

$$R = \frac{R'(1 + e^{-2\alpha d} - 2e^{-\alpha d} \cos(2\delta))}{1 + R'^2 e^{-2\alpha d} - 2R' e^{-\alpha d} \cos(2\delta)} \quad (3.1)$$

$$T = \frac{(1 - R')^2 e^{-\alpha d}}{1 + R'^2 e^{-2\alpha d} - 2R' e^{-\alpha d} \cos(2\delta)} \quad (3.2)$$

其中 $\delta = 2\pi nd / \lambda_0$ 位相因子。因此当 $2nd = m\lambda_0$ ($m=1, 2, 3, \dots$) 时透射光谱出现一些列极大值，反射光谱出现一系列极小值；反之，当 $2nd = (2m+1)\lambda_0$ ($m=1, 2, 3, \dots$) 时透射光谱出现一些列极小值，反射光谱出现一系列极大值。

因此无论根据透射谱还是反射谱都可以估算薄膜的厚度。例如透过谱中两个相邻极大值出现的条件为： $\frac{2nd}{\lambda_1} = m$ ， $\frac{2nd}{\lambda_2} = m+1$ 。因此： $2nd = \frac{1}{\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1}}$ ，根据材料的折射率就可以计算得到厚度 d 。（硅材料的折射率为 3.4[69]，ZnO 材料折射率为 2.0[82]）

3.2.1.2 台阶仪

透射反射法不适用于测试多层膜结构的器件，本文使用台阶仪来测量电池的厚度。台阶仪的型号为：Sloan Dektak 3030。在完成全部电池的沉积工艺后，用激光在电池上切割出台阶，然后使用台阶仪进行测试，测试结果减去掺杂层的厚度（P、N 层各 20nm）最终得到 I 层的厚度。

3.2.2 激光 Raman 光谱

激光拉曼光谱法的基本原理是物质的拉曼散射效应。当激发光的光子与作为散射中心的晶格相互作用时，大部分光子只是发生改变方向的散射，即瑞利散射，光子的频率并不发生变化；而极少量（ $<10^{-6}\%$ ）的光子不仅改变了传播方向，也改变了频率，即发生非弹性散射，称为拉曼散射。对拉曼散射来说，光子通过吸收或释放声子使晶格由基态被激发至振动激发态，因此与之对应的光子频率变化反应了物质声子态密度的信息[93]。

不同晶化形态的硅材料 Raman 谱如图 3.5 所示。其中，单晶硅的 Raman 散射峰位于 520cm^{-1} 处（TO 模），半宽 3.5cm^{-1} ；而非晶硅则是以 480cm^{-1} 处的一个宽峰为特征。微晶硅拉曼光谱相对复杂，材料晶化率不同谱线存在差异，但都会同时存在与晶体硅（ 520cm^{-1} ）及非晶硅（ 480cm^{-1} ）对应的特征峰。除此以外，还存在一个位于 505cm^{-1} 左右的尖峰，强度较弱，可能的来源是晶界或层错等缺陷[94, 95]。

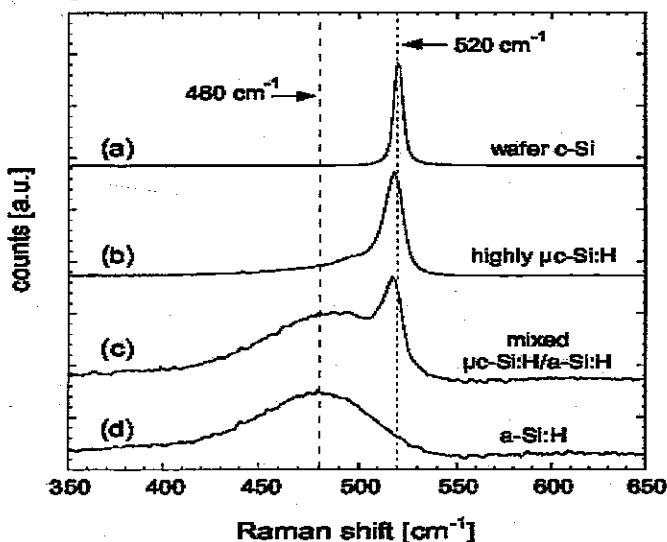


图 3.5 不同晶化率硅薄膜材料的 Raman 谱

对以上三个特征峰进行高斯拟合，如图 3.6 所示，并根据式 3.3 可以计算得到微晶硅材料的晶化率。其中 $I_a(480\text{cm}^{-1})$ 为非晶峰强度， $I_c(520\text{cm}^{-1}, 505\text{cm}^{-1})$ 为晶体峰强度。尽管拉曼晶化率仅是材料实际晶化率的半定量指标，且其数值依赖于拟合方法等人因素，但 I_c^{RS} 仍可以用来作为微晶硅材料晶化率的重要量化指标，被广泛应用于研究工作中[96]。

$$I_C^{RS} = \frac{I_c}{I_a + I_c} = \frac{I_{520} + I_{505}}{I_{480} + I_{505} + I_{520}} \quad (3.3)$$

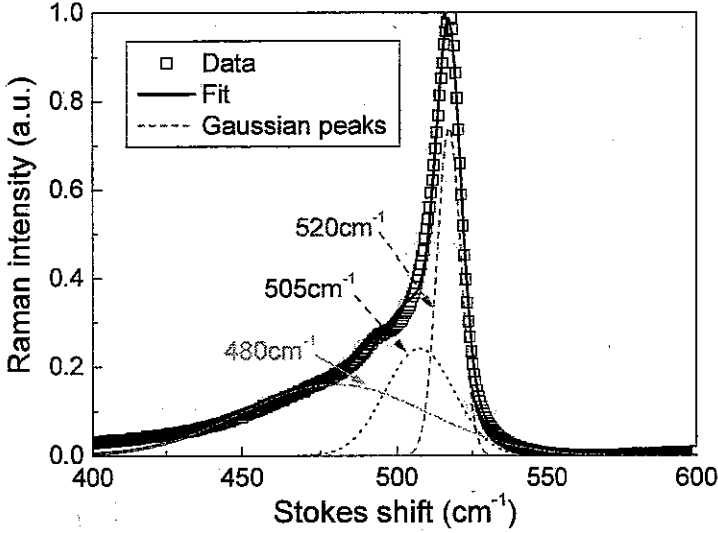


图 3.6 微晶硅 Raman 光谱的三峰拟合

为了研究微晶硅薄膜材料在生长方向上的结构演变，本文采用以下三种方法进行 Raman 测试。

● 不同激发光波长

硅薄膜材料对不同波长的光子吸收系数不同，因此可以通过改变激发光波长的方法来测试材料在不同深度的结晶情况[96, 97]。

对于波长为 λ 、强度为 I_0 的入射光，穿过厚度为 d 的薄膜，强度变为 $I_0 \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d]$ ；在此处发生拉曼散射后波长为 $(\lambda + \Delta\lambda)$ 的光子需重新穿越厚度为 d 的薄膜。因此探测的信号强度正比于 $\exp[-\alpha(\lambda) \cdot d] \cdot \exp[-\alpha(\lambda + \Delta\lambda) \cdot d]$ ，即 $\exp[-2\alpha(\lambda) \cdot d]$ 。不同波长激发光对应的探测信号强度随薄膜厚度变化如图 3.7 所示。本文使用波长为 488nm、647nm 波长的激光，其测试信号中 90% 以上的信息分别来自于材料起始的 200nm 及 1.5 μm [71]。

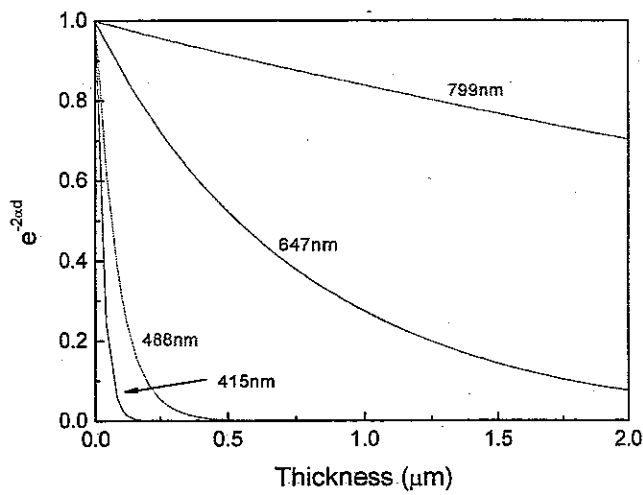


Fig3.7 不同波长激光探测深度

● 深度剖析 (Depth Profile)

无论采用那种波长的激光，测试信号中不可避免有大部分信息来自于薄膜顶部，无法准确获得薄膜底部的信息。麦耀华等人首创“拉曼深度剖析法” (Raman Depth Profiling) 进行测试[71]：使用 KOH 溶液腐蚀材料，通过控制腐蚀时间可以腐蚀掉不同厚度的材料，得到适合测试的小坑，再采用单一波长激光 ($\lambda=488\text{nm}$) 进行测试。这样可以保证信号准确反应了材料在待测深度的晶化情况。

● 双面测试

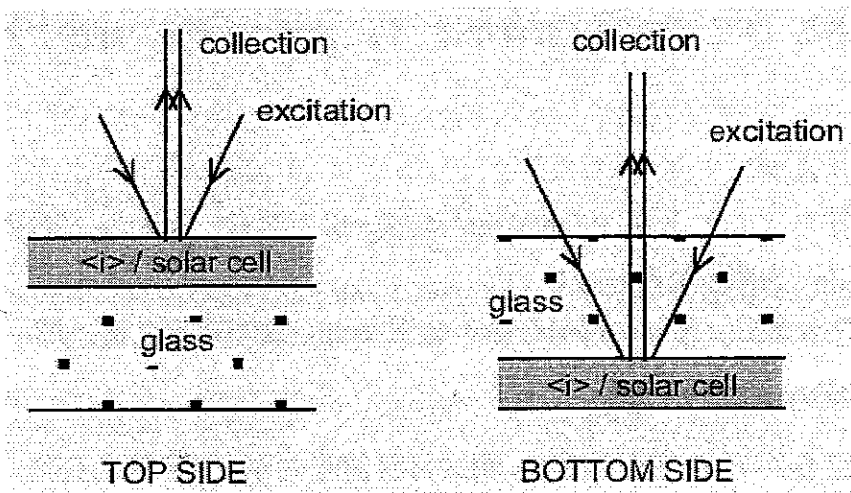


图 3.8 双面 Raman 测试技术的示意图

使用 KOH 进行腐蚀，很难将小坑内材料厚度控制在 100nm 以下，因此无法得到材料孵化层的信息。Droz 等人通过调整 Raman 测试中物镜的焦距，采用单一波长，从薄膜面和玻璃面分别进行测试，得到有关孵化层的信息[97]。测试示意图如图 3.8 所示。但该方法测试受掺杂层的影响，精确度低。

3.2.3 电导率测试

硅薄膜材料的电特性主要由光、暗电导率 (σ_{ph} 、 σ_d)、光敏性 (σ_{ph}/σ_d) 及激活能 (E_a) 表征。

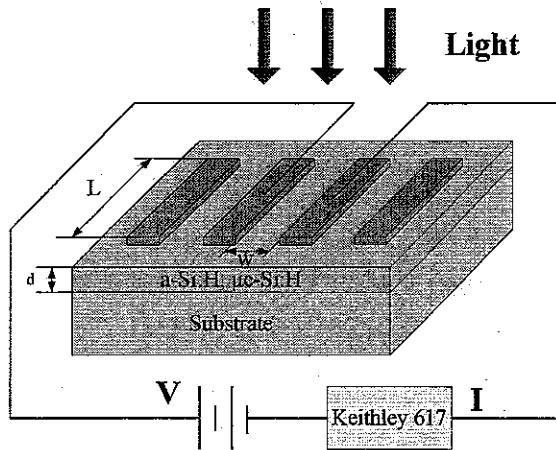


图 3.9 光、暗电导率测试示意图

在样品表面蒸发共面型铝电极，两个电极之间的材料即为被测样品，相当于一个尺寸为电极间距 (W) × 电极宽度 (L) × 薄膜厚度 (d) 的电阻，两端电极外加偏压 (V)，测试通过回路电流 (I)，如图 3.9 所示。根据下式计算电导率：

$$\sigma = \frac{I \cdot w}{L \cdot d \cdot V} \tag{3.8}$$

光电导率 (σ_{ph}) 是在 100mW/cm² 光照[=射下测试，光源为 100W 的溴钨灯。无光照时为暗电导率 (σ_d)。

材料的光敏性 (Photo Sensitivity) 定义为光、暗电导率之比，即：

$$PhotoSensitivity = \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_d} \tag{3.9}$$

在真空条件下，改变样品温度，测试材料的暗电导率随温度的变化： $\sigma_d(T)$ ，再根据公式 3.10 拟合得到材料的电导激活能 E_a 。式中 σ_0 为材料的最小金属电

导率, k_B 为玻尔兹曼常数。

$$\sigma_a(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

3.2.4 光吸收

大量的研究表明, 非晶硅材料的光电性质在很大程度上取决于材料的缺陷态密度及其分布, 而材料对低能量光子的光吸收系数可以直接用来表征缺陷态密度的大小[98, 99]。

通常采用光学透过/反射法 (T/R)、ESR (电子自旋共振)、PDS (光热偏转谱)、CPM (恒定光电导) 等手段测试材料缺陷信息, 但各种方法都有其局限性。光学透过/反射法不适于低吸收系数的测试, 因为在弱吸收区薄膜的干涉效应会引起很大的误差; ESR 需专用仪器和特制的粉末状样品; PDS 由本身技术特点决定测试的是材料表面信息。CPM 测试材料在不同波长光照下产生的光电导推算吸收系数, 它的优点是对材料整体态密度敏感, 利用锁相放大技术可以实现微弱信号的测试。本文所有样品均采用该方法测试。测试的原理、系统搭建及数据处理见附录 A。

由 CPM 测试得到的吸收谱, 根据 Tauc 公式 (式 3.11) 作图, 可得材料的光学带隙 E_g [100]。

$$\partial(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_g^{opt})^{1/n} \quad (3.11)$$

对间接带隙半导体材料, 如单晶硅, $n=2$; 对直接带隙半导体材料, 如非晶硅, $n=0.5$ 。

3.2.5 暗态 I-V 特性

测试太阳能电池的暗态 I-V 特性对理解材料及器件性能十分重要[101, 102]。

在无光照条件下, 太阳能电池的暗态电流为器件中的复合电流, 主要有界面复合和体材料复合两种机制。根据双二极管模型 (two diode model), 暗态电流由下式确定:

$$j_{dark} = j_1 \cdot \left(\exp \frac{eV}{kT} - 1 \right) + j_2 \cdot \left(\exp \frac{eV}{2kT} - 1 \right) \quad (3.12)$$

式中的第一项为小注入 (Low Level Injection) 条件下的复合, 此时 Δn 和 Δp 远远小于多子数量。在 PIN 结构的太阳电池中, 这种情况只会发生在掺杂层, 因此该项为界面复合电流。

在高注入 (High Level Injection) 条件下, $\Delta n = \Delta p \gg n_0$ (p_0), 此时复合主要发生在 I 层内。根据 PN 结理论[103], 通过材料缺陷态能级的复合电流可以表示为式中第二部分。

在 PIN 电池中, 这两种同时存在的不同复合模式可以通过引入二极管品质因子 n 结合起来, 如式 3.13。 n 的取值范围在 1 到 2 之间, n 值越靠近 1 说明器件中界面复合电流占主导, 越靠近 2 说明体材料内的复合所占比重越大。

$$j_{dark} = j_0 \cdot \left(\exp \frac{eV}{nkT} - 1 \right) \quad (3.13)$$

对于一个实际的 PIN 电池, 其等效电路如图 3.10 所示。考虑到其中的串联电阻 (R_s) 及并联电阻 (R_{sh}), 式 3.13 最终改写为:

$$j_{dark} = j_0 \cdot \left[\exp \frac{e(V - j(V) \cdot R_s)}{nkT} - 1 \right] + \frac{V - j(V) \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (3.14)$$

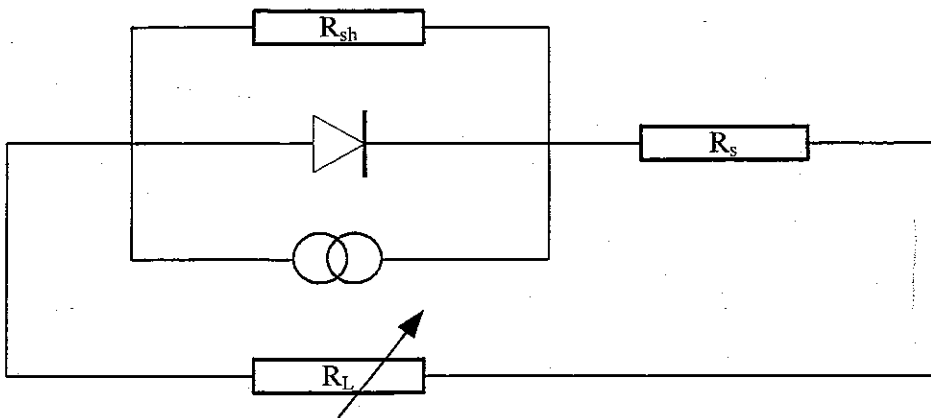


图 3.10 PIN 太阳电池的等效电路模型

微晶硅电池典型的暗态 I-V 曲线如图 3.11 所示, 可以将整个曲线分为三部分: 在图中 A 区, 暗态电流较小, 主要受 R_{sh} 影响; 在 C 区暗态电流受 R_s 影响, 呈饱和状, 小于理论值。在 B 区, 可以忽略 R_{sh} 和 R_s 的影响, 电流随电压近似指数增长, 根据式 3.14 进行拟合, 可以得到器件的二极管品质因子 n 及暗态饱和电流密度 j_0 。

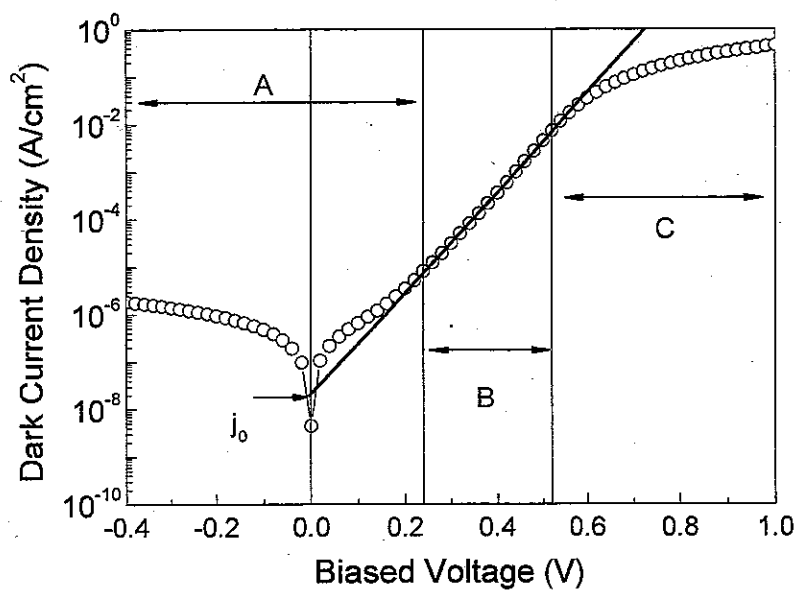


图 3.11 PIN 结构硅薄膜电池的典型暗态 I-V 曲线

3.2.6 光照态 I-V 特性

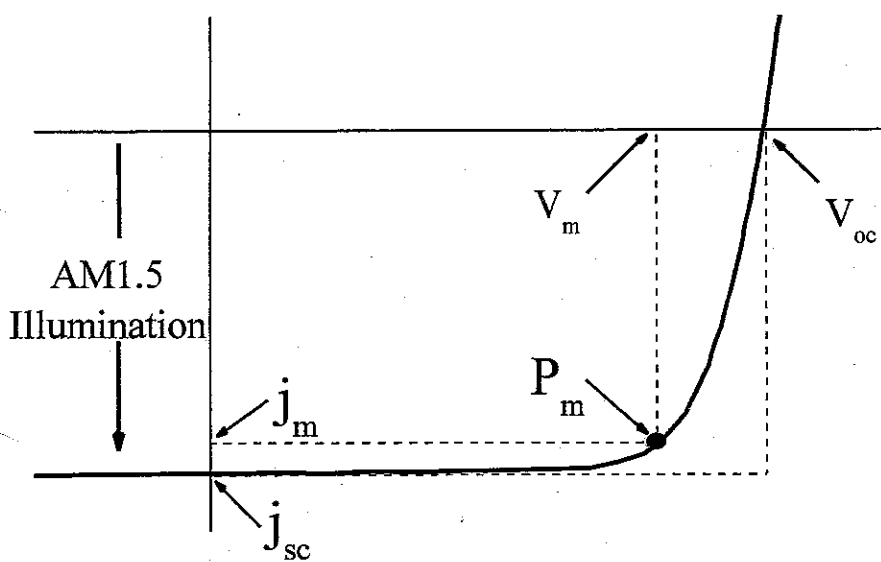


图 3.12 PIN 结构硅薄膜电池的光照态 I-V 特性曲线

太阳电池在光照条件下的转换效率 (η) 是器件最重要的光电特性, 典型的光照态 I-V 曲线如图 3.12 所示。在曲线中存在一个最大功率点 (P_M), 与该点相对应的电压和电流称为最大功率点电压 (V_M) 和最大功率点电流 (j_M)。I-V 曲线与纵轴 (电流密度) 的交点为短路电流 (J_{sc}), 与横轴 (偏压) 的交点为开路电压 (V_{oc})。

光照条件下, 电池的输出电流等于光生电流和暗电流之和, 如式 3.15。

$$j(V) = j_{dark}(V) - j_{photo}(V) \quad (3.15)$$

将式 3.13 代入 3.15, 则有:

$$j(V) = j_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - j_{photo}(V) \quad (3.16)$$

当输出电压为零时, 即式 3.16 中 $V=0$, 此时有:

$$j(V=0) = j_{sc} = -j_{photo}(V=0) \quad (3.17)$$

当输出电流为零时, 即式 3.16 中 $J=0$, 此时有:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln(j_{sc}/j_0 + 1) \quad (3.18)$$

电池的填充因子 FF 由下式决定:

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{j_m \times V_m}{j_{sc} \times V_{oc}} \quad (3.19)$$

太阳电池的转换效率定义为最大输出功率 (P_M) 与入射到电池上的总光功率 (P_{IN}) 的比值, 可表示为:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{j_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (3.20)$$

本文中电池 J-V 曲线均使用标准太阳模拟器 (WACOM-WXS-140S-Super) 在 AM1.5、100mW/cm², 25°C 条件下测试得到。

本文使用两块不同颜色的滤光片放置于光源和被测样品之间来模拟蓝光和红光条件, 滤光片的透过率如图 3.13 所示。蓝光滤光片 (BG7) 为中心波长在 480nm 的窄带通滤光片, 红光滤光片 (OG590) 为截至波长在 580nm 的长波通滤光片。测试蓝光和红光照射条件下电池的 I-V 特性可用来研究电池 P/I 界面特性和体材料特性[104]。

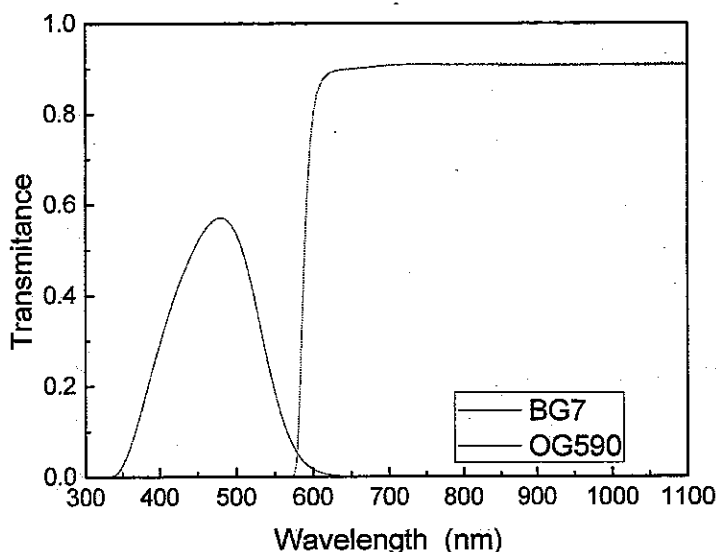


图 3.13 光照态 I-V 特性曲线

3.2.7 量子效率

电池的量子效率 (QE: Quantum Efficiency) 定义为电池内部产生的对短路电流有贡献的电子数与入射到电池表面光子数的比值, 它可以用来表征电池的光谱响应特性, 测试的仪器连接图同光电导谱测试, 见附录 A。试验时测试电池在不同波长光照射下的短路电流, 根 QE 据下式计算得到。

$$QE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_{ph}(\lambda)} = \frac{\frac{J_{a-Si}(\lambda) \cdot S}{q}}{\frac{\frac{J_{c-Si}(\lambda) \cdot S}{F(\lambda)}}{\frac{1.6E-19}{h\nu}}} = \frac{J_{a-Si}(\lambda)}{J_{c-Si}(\lambda)} \cdot F(\lambda) \cdot h\nu \quad (3.21)$$

式中 $J_{a-Si}(\lambda)$ 为测试得到的样品短路电流, $J_{c-Si}(\lambda)$ 为测试得到的标准电池短路电流, S 为电池面积, $h\nu$ 为光子能量, $F(\lambda)$ 是标准电池标定的响应度, 单位 A/W。

根据标准 AM1.5 光子流辐照度数据 ($\Phi(\lambda)$, 见附录 C) 对 QE 结果进行积分可以推算电池的短路电流密度 J_{sc} , 如式 3.22。

$$j_{sc} = e \cdot \int QE(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (3.22)$$

表 3.1 叠层电池偏光选择

电池类型	测试顶电池	测试底电池
a-Si:H/a-Si:H	红光 (上海海光 580nm 长通)	蓝光 (上海海光 498nm)
a-Si:H/ μ c-Si:H	红光 (上海海光 580nm 长通)	蓝绿光 (Thorolab 500nm)

叠层电池是由两结电池串连构成, 如果直接采用测试单结电池的方法则只能测试到两结电池都有响应的波长范围, 图形为一个带尖的凸起, 有人将此称为叠层电池的暗态特性[105]。测试叠层电池中每个子电池的 QE 应通过施加不同波长偏光来实现。偏光可以使不被测试的子电池产生光电流, 起到使该子电池短路的作用。偏光波长范围的选择十分重要, 原则上当测试顶电池 QE 时, 应施加顶电池响应范围外、底电池响应范围内的偏光; 反之当测试底电池 QE 时, 则应施加顶电池响应范围内、底电池响应范围外的偏光。且偏光中心波长的选择最好与电池响应峰值对应。我们使用 75W 溴钨灯配合不同类型滤光片来实现不同的偏光。具体到我们自己的电池, 偏光的选择如表 3.1 所示。

第3节 光衰退试验

进行光衰退试验的系统如图 3.14 所示。该系统使用氙灯和卤钨灯共同作为光源, 光源符合标准 AM1.5 光谱, 光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。样品呈开路状态被吸附在样品架上, 每个样品架背面安装一个风扇对样品进行风冷, 同时样品架内使用水冷装置, 二者共同作用对样品进行冷却。样品温度及光源光强通过计算机进行监控并实现自动调节, 可以使样品在试验过程中始终保持 50°C 及 AM1.5、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 光照射。

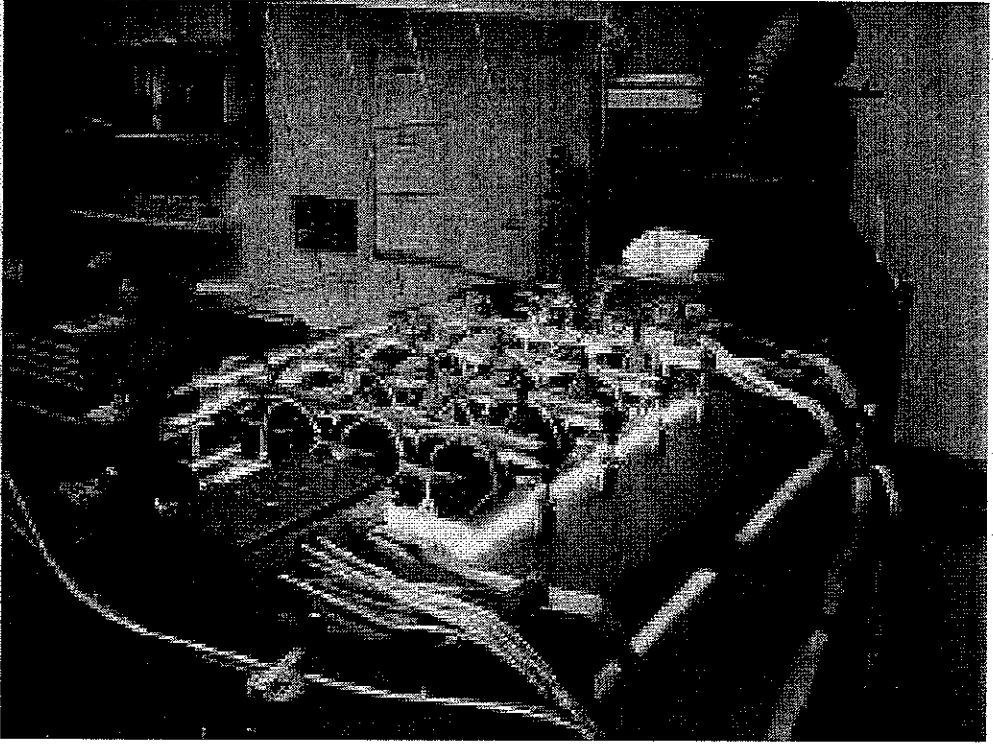


图 3.14 光衰退试验系统图

第4节 本章小结

本章首先介绍了本文中硅薄膜材料及电池的制备方法，包括 PECVD 和 HWCVD 的基本原理及硅薄膜材料生长动力学基础。然后详细解释了材料和电池光电特性的表征，在简单阐述测试原理的基础上，重点讨论了这些方法在应用于本文样品时的测试条件及其对测试结果的影响等。

第4章 微晶硅材料光衰退

光照条件下,本征层材料性能恶化是引起太阳能电池效率衰退的主要原因。虽然对非晶硅 SW 效应的研究已经比较充分,但对微晶硅材料光衰退的认识目前还非常有限。尽管使用不同方法沉积的微晶硅薄膜材料存在种种差异,如致密性、氢含量等,但材料光电特性主要是由材料的结构特性决定的,尤其是材料的晶化率。改变沉积过程的关键工艺参数,如硅烷浓度、反应气体压强等,可以获得具有不同微结构的硅薄膜材料。本章将对具有不同晶化率的硅薄膜材料进行光衰退试验,研究材料光电特性变化同材料结构的关系。

第1节 样品制备及材料初始性能

4.1.1 样品制备

实验中不同晶化率微晶硅薄膜材料是在七室线列式连续沉积系统中采用射频等离子体增强化学气相沉积法(RF-PECVD)制备的。固定其它工艺参数,通过调整反应气体的硅烷浓度($SC = \frac{SiH_4}{SiH_4 + H_2}$)来沉积未掺杂(本征)硅薄膜材料。其他工艺条件为:衬底温度为 150℃,沉积气压为 1Torr,辉光功率密度为 18mW/cm²。薄膜材料以 Corning 7059 玻璃为衬底,厚度约 500nm。

4.1.2 结构特性

硅烷浓度对薄硅膜材料微结构的影响可以用微区拉曼谱来表征,图 4.1 给出了不同硅烷浓度条件下沉积的硅薄膜样品微区拉曼散射谱,横坐标为拉曼位移,纵坐标为拉曼散射强度。

从图中可以看出:SC=8%的样品,谱线的类 TO 模拉曼峰位在代表非晶硅的 480cm⁻¹ 附近,说明样品中基本不存在晶体组分,该材料为非晶硅材料。随

SC 的逐渐减小, TO 模 Raman 峰蓝移, 在 SC=5% 时谱线出现明显的小“尖峰”, 但在相应的低波数方向有大的“肩膀”。分析知道“尖峰”位置基本上在晶体硅的峰位 520cm^{-1} 处。这说明在 5% 的条件下, 材料中微晶的成分已经比较多。随 SC 进一步减小到 4% 时, 则非晶“肩膀”变小, 相应尖峰强度变的更强, 即材料晶化程度提高。SC 到 2% 时相应的“肩膀”小的更多。可见, 随硅烷浓度的减小, 材料的微晶化程度逐步提高。

采用公式 3.3 对所有样品的拉曼谱进行拟合, 计算得到的材料晶化率及由透射、反射谱根据 Tauc 公式 (式 3.11) 计算得到的材料光学带隙 (E_g) 如图 4.2 所示。随着 SC 从 8% 变为 1%, 材料的晶化率由约 10% 逐渐增大至约 80%。同时, 材料的光学带隙由非晶硅典型值 1.7eV 左右降至微晶硅的 1.1eV 左右。

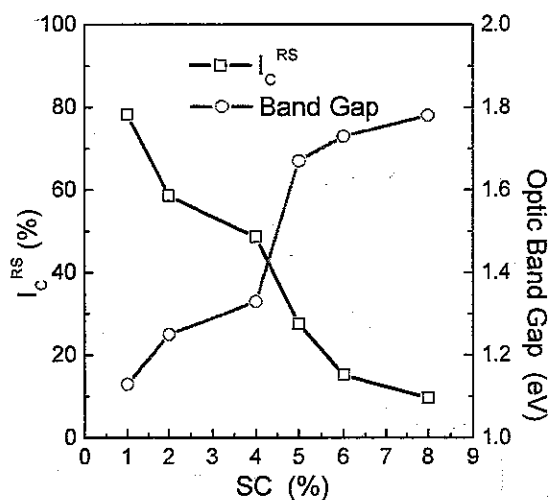
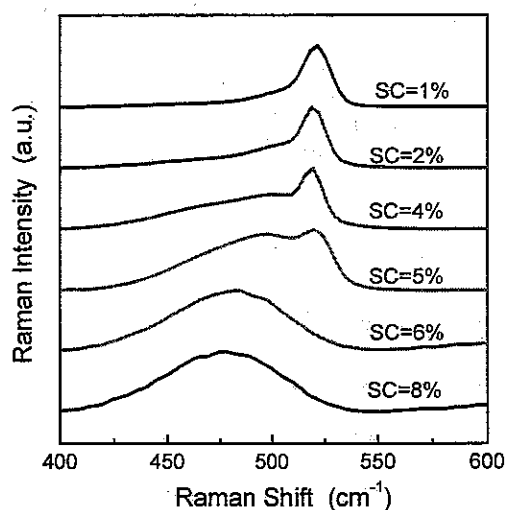


图 4.1 不同晶化率硅薄膜 Raman 谱

图 4.2 光学带隙、晶化率同硅烷浓度关系

4.1.3 光电特性

硅薄膜材料的光电特性主要由暗电导率、光电导率、光敏性及光吸收谱表征。

材料的光敏性 (光、暗电导率比) 随晶化率的变化如图 4.3 所示。随着 SC 降低, 材料的暗电导率上升, 光敏性下降。当 SC 在 8% 到 5% 之间时, 暗电导率有微小提高, 光敏性大约保持在 4 个数量级左右; 而当 SC 降到 4% 时, 光敏

性下降了 1 到 2 个数量级，暗电导率明显提高；SC=1%的高晶化率材料基本没有光敏性。

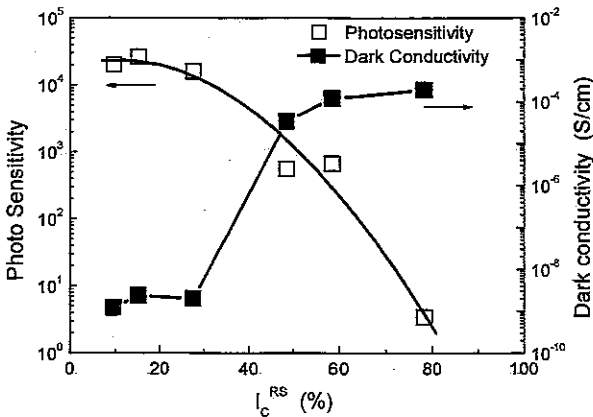


图 4.3 暗电导率、光敏性同晶化率关系

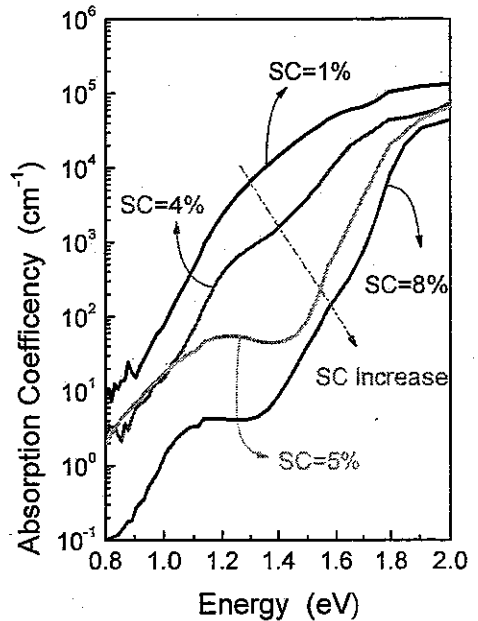


图 4.4 不同晶化率硅薄膜的吸收谱

吸收特性是硅薄膜材料最重要的光学特性，附录 A 详细的讨论了采用 CPM 法进行测试的原理、过程及数据处理。该系列材料的吸收谱如图 4.4 所示，对比图 2.5 可以发现，随着硅烷浓度升高，材料的吸收谱由典型的微晶硅形态 (SC=1%) 逐渐过渡至非晶硅特性 (SC=8%)。其中，SC=4% 的样品形状与高晶化率微晶硅吸收谱相似，而 SC=5% 的样品形状类似于非晶硅。这两个样品正是图 4.3 中暗电导率存在突变的地方：当 SC 由 4% 增大到 5% 时，暗电导率上升了两个数量级。因此，可以确认，SC=4% 样品应位于过渡区靠近微晶一侧，SC=5% 的样品则位于过渡区靠近非晶一侧。

第2节 材料光照稳定性

在 4.1 中，所有对该系列材料初始特性的表征都反映了随着工艺条件的改变 (SC 从 8% 减少至 1%)，材料从非晶态转变为微晶态的变化过程，样品基本上涵盖了图 2.7 中材料结构的大部分情况。选取其中的非晶硅 (SC=8%)、高晶

化微晶硅 (SC=1%) 及介于二者之间的过渡区非晶硅 (SC=5%) 及中等晶化率微晶硅材料 (SC=4%) 四个典型样品进行光衰退试验, 试验过程及结果如下。

硅薄膜材料的光衰退试验使用 6 个卤钨灯作为光源, 光强调节至 $100\text{mW}/\text{cm}^2$, 对样品使用风冷控制温度。试验时将样品至于样品台上, 光照一段时间后取出进行测试, 然后放回继续光照。

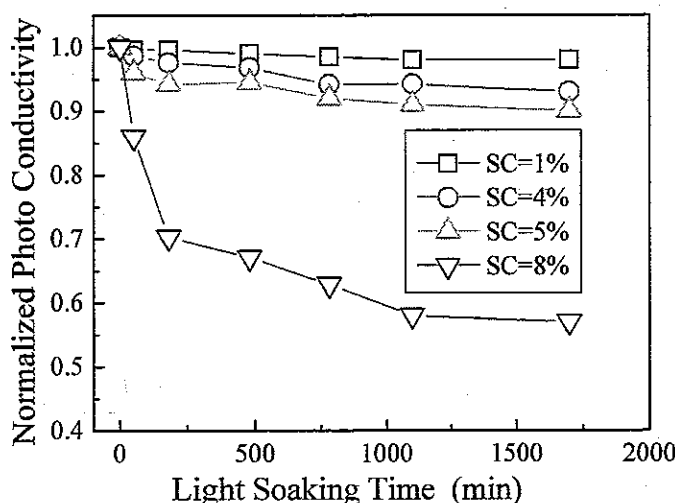


图 4.5 不同晶化率硅薄膜光电导率衰退

光照 1100 分钟后不同晶化率硅材料归一化光电导率随照射时间衰退曲线如图 4.5 所示。图中非晶硅样品 (SC=8%) 光电导率衰退很大, 高晶化率微晶硅材料 (SC=1%) 基本没有衰退, 两个过渡区材料都有一定衰退。其中过渡区非晶硅衰退率约为 10%, 相比普通非晶硅要少的多。

光照后材料的吸收谱及缺陷态吸收 ($\alpha(0.8)$) 变化如图 4.6、图 4.7 所示: 高晶化率材料吸收谱基本没有变化, 表明材料十分稳定; 非晶硅样品在带隙内吸收系数升高, $\alpha(0.8)$ 增大, 表明光照后带隙内缺陷态增多, 属典型的“SW 效应”现象; 两个过渡区样品的吸收谱同样存在变化。其中过渡区非晶硅光照后 $\alpha(0.8)$ 增大, 但增大幅度小于典型非晶硅, 因此可以推测在非晶硅无序网格中镶入硅微晶粒有利于提高材料的稳定性, 预期由这种材料制备的非晶硅电池较稳定。而中等晶化率微晶硅的缺陷态吸收同样有所上升, 预期相应微晶硅电池也会同样存在光衰退现象, 这与非晶硅光衰退行为是一致的, 可以被称作“类 SW 效应”(SW Like Effect)。

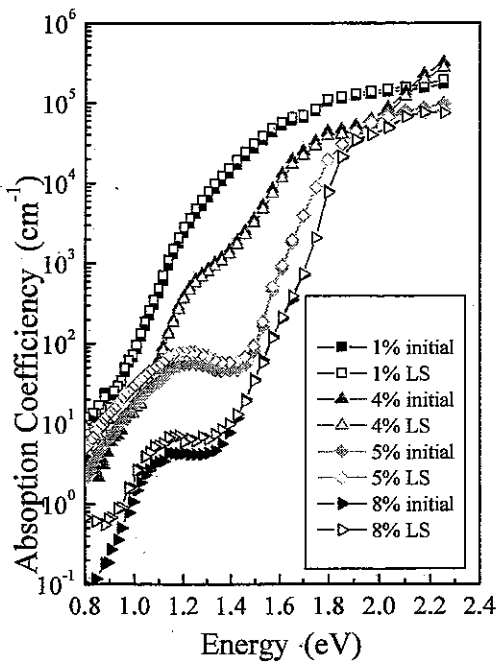


图 4.6 光照前后光吸收谱

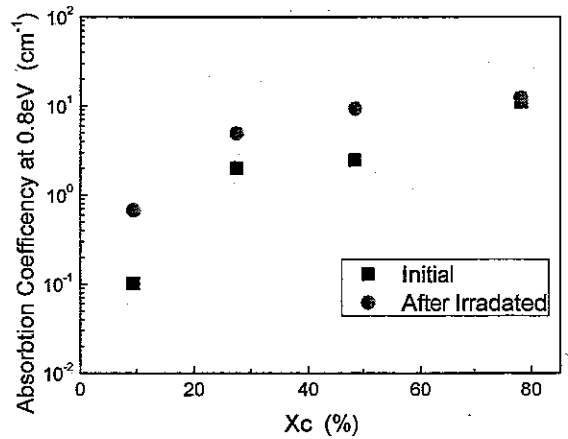


图 4.7 $\alpha(0.8)$ 光照前后变化

根据以上试验结果，本文假设：不同晶化程度硅薄膜材料（非晶硅、微晶硅）的光衰退现象都是由材料中非晶组分引起的。

第3节 退火试验

众所周知光照后的非晶硅材料退火后光电性能可以恢复至初始值，那么微晶硅材料的退火行为怎样呢？我们将光照后的材料在真空下 150℃ 退火 2 小时，电导率变化率 ($\frac{\sigma_{afterAN}}{\sigma_{beforeAN}}$) 如图 4.8 所示。不同晶化率材料退火后电导率均有所恢复，其中高晶化率材料变化很小，非晶硅样品恢复较多，过渡区材料也有一定程度恢复。这表明材料内非晶组分的多少决定了电导率退火恢复程度的大小。

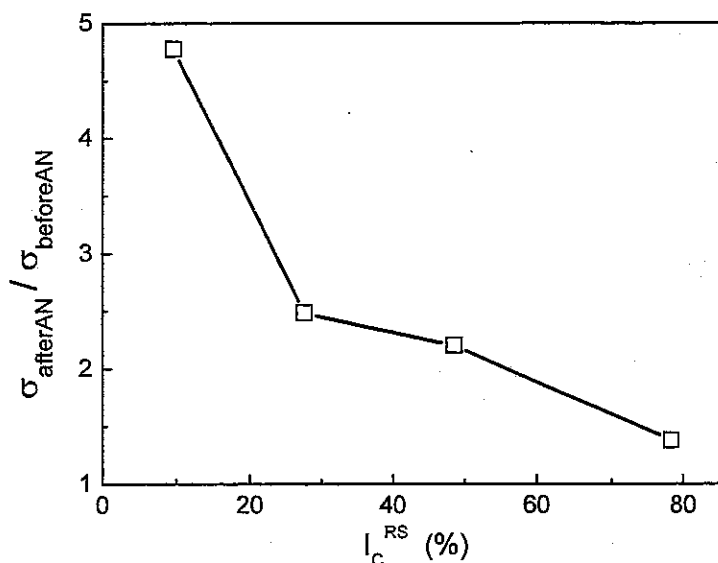


图 4.8 不同晶化率硅薄膜材料电导率退火前后变化率比较

第4节 讨论

4.3 的退火试验结果初步验证了 4.2 中对光衰退现象的解释及所提假设的合理性，因此可以定性的认为硅薄膜材料的光衰退特性是由于材料中非晶硅组分造成的，不同晶化率材料光衰退率不同。本节主要讨论材料的光衰退行为与材料结构特性的具体关系。

4.4.1 有效介质假设 (EMA: Effective Medium Assumption)

有效介质假设理论是解释两项材料电导率非常有效的方法。假设硅薄膜中的晶体组分和非晶组分是均匀分布的[106]，则材料的电导率 (σ) 可表示为式：

$$\frac{I_c^{RS}}{(2\sigma + \sigma_c)} + \frac{1 - I_c^{RS}}{2\sigma + \sigma_a} = \frac{1}{3\sigma} \quad (4.1)$$

同理，材料的光吸收也可以分为晶体组分的吸收和非晶组分的吸收，材料整体的光吸收系数同样依赖于晶化率。忽略多次反射、吸收及干涉现象，材料对入射光的吸收率 (I/I_0) 可以表示为：

$$\frac{I}{I_0} = 1 - e^{[I_C^{RS} \alpha_c + (1 - I_C^{RS}) \alpha_a] d} \quad (4.2)$$

表 4.1 有效介质假设理论模拟计算所需参数

d	σ_a	σ_c	α_a	α_c
1um	3.0E-9	3.0E-2	5.0E+4	1.0E+3

式 4.1 及式 4.2 中 I_C^{RS} 为材料晶化率, σ 为材料整体电导率, σ_a 为非晶硅电导率, σ_c 为晶体硅电导率; α 为材料整体光吸收系数, α_a 为非晶硅光吸收系数, α_c 为晶体硅光吸收系数。参数的典型值见表 4.1。

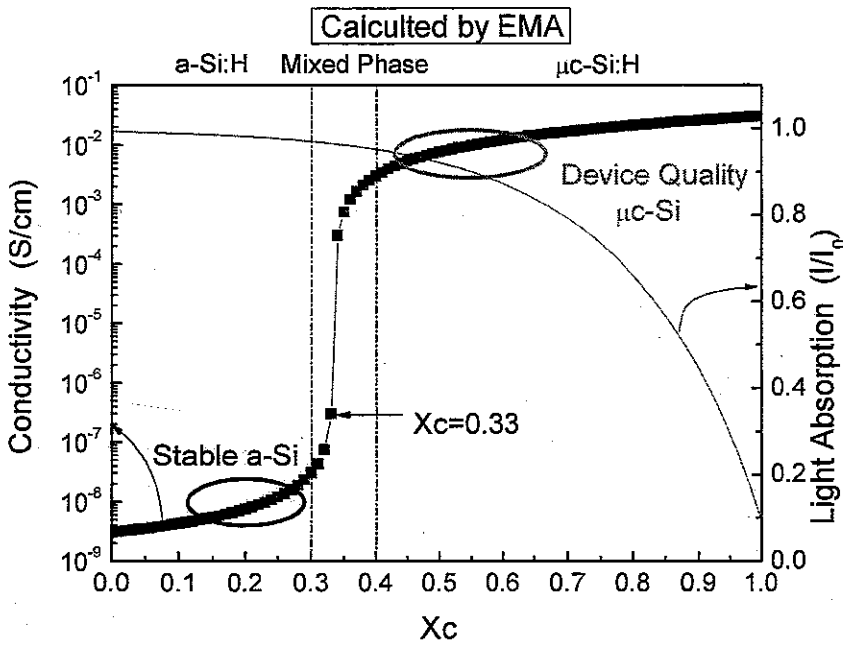


图 4.9 根据有效介质假设理论模拟计算结果

将表 4.1 中非晶硅和晶体硅的典型性能数据带入公式 4.1、4.2, 计算结果如图 4.9 所示, 材料的电导率随晶化率升高逐渐增大, 在相变区 ($40\% > I_C^{RS} > 30\%$) 突然变大。同时光吸收率随晶化率升高呈下降趋势, 越过过渡区后下降较快。本文的试验结果与理论计算基本吻合, 如图 4.3、4.4 所示。即使在模拟计算时考虑到微晶硅材料的各项异性并引入纵向结构因子, 材料的电导率同样存在突变, 不同点仅仅是过渡区位置不同[107]。在过渡区左侧, 材料显示为非晶硅特

性,在过渡区右侧,材料呈微晶硅特性。过渡区及过渡区附近材料的特性即不同于非晶硅也有别于高晶化率微晶硅,具有特殊的光电特性。

在硅薄膜电池研究工作中,制备非晶硅太阳电池和制备微晶硅太阳电池是两个不同的研究方向。作为叠层电池中顶电池的非晶硅太阳电池特点是高 V_{oc} , 大约在 $0.85V \sim 0.95V$ 之间;而作为底电池的微晶硅太阳电池特点是高 J_{sc} , 通常为 $22mA/cm^2$ 以上。因此两种电池对有源层材料的要求不同。

根据 4.2 的光衰退试验结果, $SC=5\%$ 的过渡区非晶硅样品在保持非晶硅光电特性的基础上,光电导率衰退小于普通非晶硅,预期有利于降低电池因材料 SW 效应引起的效率衰退,提高电池的光稳定性。因此,为了制备光衰退小的非晶硅电池,材料应制备在过渡区靠近非晶一侧,如图 4.9 中左侧圆圈所示的范围,这种特殊的过渡区非晶硅材料也被称作“稳定非晶硅”[108]。

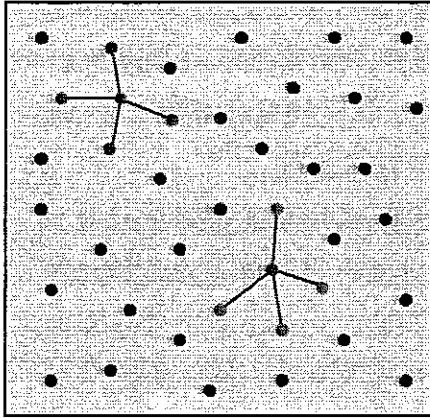
$SC=4\%$ 的样品位于图 4.9 中过渡区右侧圆圈所示的范围内。这样的材料光电性能已呈明显微晶硅特性,而其光敏性仍能大于 10^2 ,符合电池对本征材料性能的要求。但与高晶化率 ($I_c^{RS} > 70\%$) 硅薄膜材料相比,这种中等晶化率的微晶硅材料仍存在一定程度的光衰退现象,因此预期制备的太阳电池仍存在一定程度的光衰退现象,效率衰退率应小于非晶硅电池。

4.4.2 稳定非晶硅结构特性

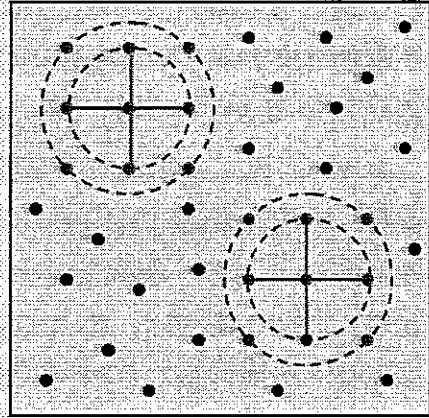
关于稳定非晶硅的众多研究结果表明,其相对稳定的特性源自于材料中程有序 (Medium Range Order: MRO) 的改善[109]。

图 4.10 左侧为非晶硅的结构示意图,与晶体硅相比,每一个硅原子同样都有四个最近邻原子与其组成四面体结构。不同的是,形成的 Si-Si 键存在键长与键角的歧变。因此非晶硅材料的特性可以概括为“长程无序、短程有序”。根据 4.1 试验结果,稳定非晶硅材料的结构特性相当于在非晶硅网络中掺入了纳米尺度的微晶粒。因此材料中部分位置 Si-Si 键与晶体硅相同,键长与键角无任何歧变,如图 4.10 右图所示。通常这些微晶粒的大小在纳米量级,与普通非晶硅相比,可以认为稳定非晶硅的中程有序度 ($10 \sim 100nm$) 得到了改善。Vink 等人还指出,不仅仅在微晶粒内部,非晶硅网络整体结构同样由于局部晶化效应得到了改善[110]。

Atomic scale (illustration)



amorphous



Some medium-range ordering -
'protocrystalline'?

图 4.10 非晶硅材料中程有序示意图

在 Raman 谱中位于 150cm^{-1} 附近的类横声学模式（类 TA 模）是薄膜中程有序度的一个表征量，通常用类 TA 模散射强度和类 TO 模（ 480cm^{-1} ）散射强度的比值来表征薄膜的中程有序度[111]。张世斌指出，在稳定非晶硅材料中，根据材料 Raman 谱 TO 模的半高宽计算得到的薄膜平均键角畸变为 7° 左右，比一般非晶硅的 10° 有很大改善[109]。

4.4.3 器件质量级微晶硅材料结构特性

张晓丹系统的研究了微晶硅材料结构特性和光电特性随工艺参数变化的规律，在综合了 IPV[78]和 IMT[112]研究成果的基础上，提出了“器件质量级微晶硅材料”的标准，如表 4.2 所示[113]。与 EMA 模拟计算结果相同，这样的材料同样位于图 4.9 中过渡区右侧的圆圈范围内。

表 4.2 器件质量级微晶硅材料性能指标

	器件质量级微晶硅材料
暗电导率	$10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ s/cm}$
光敏性	$10^2 \sim 10^3$

激活能	$\geq 0.5\text{eV}$
晶向	(220) 择优取向
晶化率	40%~70%
次带吸收系数	$< 3\text{cm}^{-1}$
缺陷态密度	$< 10^{16}\text{cm}^{-3}$
氧含量	$2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

众所周知,微晶硅材料呈柱状生长。根据图 2.7,在高晶化率微晶硅材料中存在贯穿整个材料的柱状结构(约 200nm),这些“晶柱”是由众多微晶粒(约 10nm)组成的。由于晶化率高,非晶硅组分非常少,晶界无法得到很好的钝化,因此晶粒与晶粒间存在大量的层错、孪晶等缺陷,晶柱与晶柱间存在裂缝状缺陷。而中等晶化率的微晶硅材料晶柱硅并不是连续的,部分晶粒与晶粒间及晶柱与晶柱间的缝隙由非晶组分填充,材料的缺陷态大为降低(图 4.7),因而这种材料具有较低的暗电导率和一定的光敏性(图 4.3),适合制备太阳电池。光照后,材料中的非晶组分由于 SW 效应产生悬挂键缺陷,衰弱了其钝化功能,材料的缺陷态密度增大,产生光衰退(图 4.5)。

孵化层是微晶硅材料另一个重要的结构特性,如图 2.7 所示。微晶硅材料生长起始于孵化层,材料晶化率不同,孵化层厚度不同。孵化层材料中具有较多的非晶硅组分和微空洞等缺陷,不利于太阳电池的光电转换,尤其是当微晶硅材料生长在窗口层上时对器件的界面特性非常有害。尽管采用高晶化材料作为籽晶层(Seed Layer)可以减少孵化层厚度,但完全消除其影响是不可能的[114]。光照后,孵化层材料缺陷增多,载流子在器件的界面复合增大,也会导致电池性能衰退。

第5节 本章小结

本章主要研究了由 RF-PECVD 方法制备的一系列不同晶化率未掺杂硅薄膜材料的初始性能、光衰退特性及退火特性,最后对试验结果进行了讨论,得到以下结论。

- 硅烷浓度对硅薄膜材料性能的影响为:材料的晶化程度随硅烷浓度的降低而逐渐的增大,随硅烷浓度的降低暗电导率升高,光敏性下降。

- 微晶硅存在光衰退现象，与非晶硅 SW 效应类似。材料中的非晶硅组分是导致光衰退的主要原因：晶化率越高，材料越稳定；反之，晶化率越低，材料衰退越多。
- 过渡区附近非晶硅稳定性好于普通非晶硅材料，适于制备稳定非晶硅电池。
- 过渡区附近微晶硅材料的光电特性更适于制备微晶硅电池，但与高晶化率微晶硅材料相比并不是完全不衰退的。

第5章 单结微晶硅电池光衰退

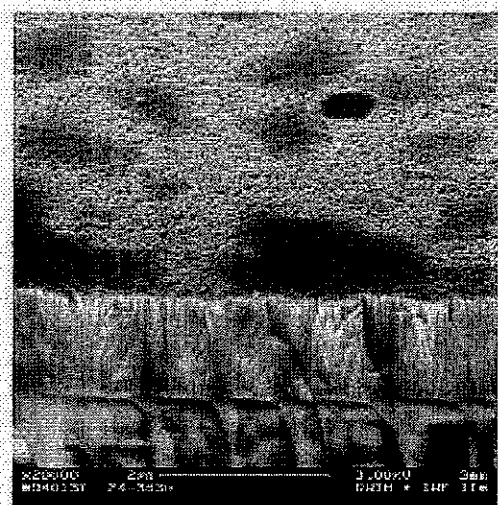
在第四章中,通过对采用 RF-PECVD 技术制备的具有不同晶化率未掺杂硅薄膜材料光衰退特性的研究,指出非晶硅组分是造成材料光电特性衰退的主要原因之一。然而这并不能完全解释微晶硅薄膜太阳能电池的光衰退行为,归因于:

- 材料微结构不同:与单层材料不同的是,太阳能电池内作为吸收层的微晶硅薄膜材料不是直接沉积在玻璃衬底上,而是沉积在掺杂层上(通常为高晶化的微晶硅 p 层),起始孵化层很薄甚至不存在。并且 I 层的生长条件与沉积速率也会影响孵化层厚度。因此,吸收层材料与相同工艺条件制备的单层材料并不完全一致。
- 各项异性:在 PIN 结构的太阳能电池中,载流子为纵向传输,而针对材料特性的研究通常使用共面型电极,载流子为横向传输。
- 多层结构:各层材料之间的界面特性恶化同样会造成电池整体性能衰退,尤其是窗口层与吸收层(P/I)界面。
- 第四章材料稳定性研究的样品采用 RF-PECVD 方法制备,所得结论的前提是假设材料特性与制备方法无关,只由其本身结构特性决定。而采用不同方法制备的太阳能电池特性存在差异,如采用 HWCVD 方法制备的太阳能电池 V_{oc} 要比具有相同晶化率、采用 PECVD 方法制备的太阳能电池高 30mV。
- 第四章光衰退试验采用普通溴钨灯作为光源,而电池的光衰退试验采用“氙灯+溴钨灯”复合光源。前者只能定性的研究材料光衰退特性,而无法定量研究,更不能用来推测相应电池的衰退率。

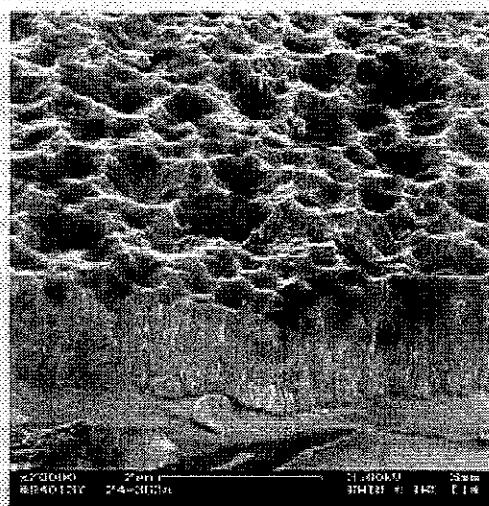
本章将对由不同沉积方法制备、具有不同晶化率、界面特性及电极材料的微晶硅电池进行光衰退试验,研究电池性能衰退的规律及各种可能起因。

第1节 样品制备

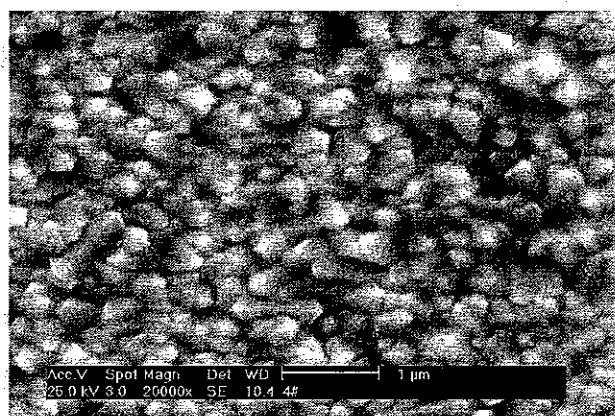
本章所有太阳能电池样品的硅薄膜材料均采用 PECVD 或 HWCVD 方法制备,关于制备方法的基本理论见本文 3.1。



a 平面 ZnO



b 腐蚀后的绒面 ZnO.



c SnO₂ 透明导电膜, Haze=13%

图 5.1 不同种类衬底材料的表面形貌

SnO_2 透明导电膜 (TCO) 不适合于制备微晶硅太阳电池, 这是因为在沉积过程中, SnO_2 中的氧原子会与等离子体中的氢原子反应, 氧被从材料中夺走, 会在 TCO 表面留下黑色金属 Sn 颗粒, 导致 TCO 变黑[115, 116]。进而一方面影响进入电池的光子数, 降低了光电流; 另一方面还使电池中的 SnO_2/P 层界面接触特性变差, 使电池的 FF 和 V_{oc} 减小。相比 SnO_2 , ZnO 材料有着非常优异的耐轰击特性[117]。本文制备电池使用射频磁控溅射法制备的铝掺杂氧化锌 ($\text{ZnO}:\text{Al}$) 材料作为前电极, 通过湿法腐蚀 (HCl 溶液, 浓度=0.5%) 制备绒面, 如图 5.1 所示。对比腐蚀前后材料的表面形貌可以发现: 腐蚀前材料表面非常光滑, 无任何绒面特性; 而腐蚀后的样品表面存在很多“倒金字塔型”的

小坑。具体的衬底材料制备及表征见参考文献：[82]。在开始沉积之前，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。

微晶硅薄膜材料的结构及光电特性强烈依赖于制备参数，其中硅烷浓度 SC

(Silane Concentration, 定义为 $SC = \frac{SiH_4}{SiH_4 + H_2}$) 是最为有效的调节工具。改

变 SC 的大小，可以在固定反应气体压强、功率及衬底温度等参数的条件下，制备具有不同晶化率的材料和电池。与本文第四章相同，本章大部分用于光衰退试验的样品均为 SC 系列电池，极少数为改变气体压力系列的样品 (RF-PECVD)。

本文所有电池均使用相同的掺杂层工艺，各层 (P、I、N) 材料在不同的反应腔内制备。P 层材料约 20nm，为具有高晶化率的微晶硅材料，采用 VHF-PECVD 工艺，使用三甲基硼 (TMB) 作为掺杂气体，并采用双 p 层工艺制备。N 层为非晶硅材料，厚度同样为 20nm，使用磷烷 (PH₃) 作为掺杂气体，采用 RF-PECVD 工艺制备。具体的各层材料参数及制备过程见文献：[71, 118]。

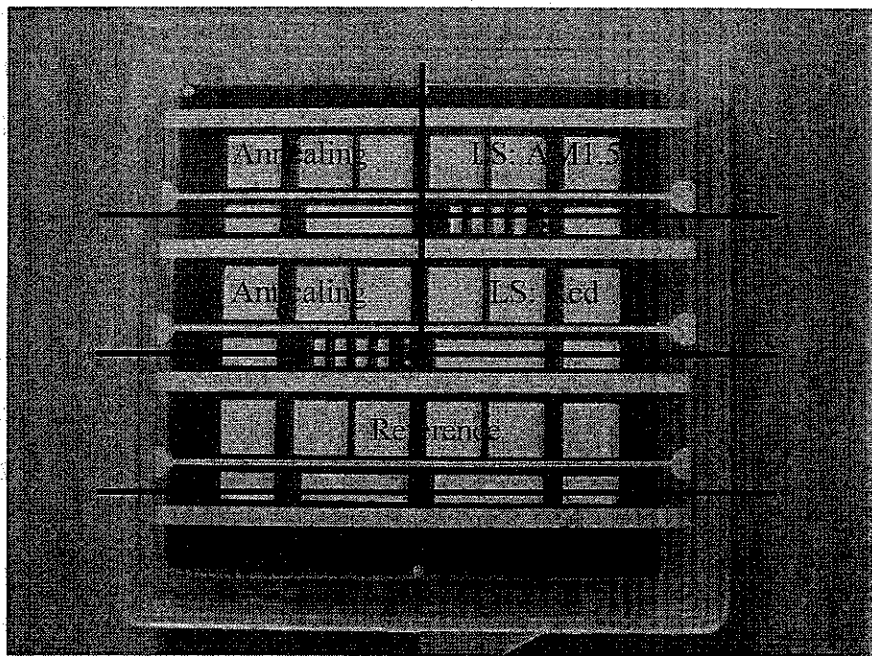


图 5.2 本文制备的太阳能电池样品实物图

本文采用热蒸发金属银材料制备电池的接触电极，银电极层厚度 700nm。银电极相比铝电极有更好的导电特性。衬底上所有电池的电极采用不同掩模板

(mask)分两次进行制备:第一次先沉积电池的栅电极,用来连接电池的TCO层;第二次沉积电池的背电极。根据银背电极定义的电池面积大小不等,如图5.2所示。本文只选取其中面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的电池进行试验。因为电池的n层为非晶硅材料,因此电池的电流收集效应可以忽略不计[119]。单纯的银电极为平面结构,本文部分样品采用ZnO/Ag复合电极实现陷光效应。具体的ZnO/Ag复合电极制备及特性见文献[82]。

第2节 初始性能

在掺杂层、衬底材料及本征层厚度不变的情况下,电池的初始性能主要由本征层材料晶化率决定。各系列电池初始I-V特性随电池晶化率(I_C^{RS})变化如图5.3所示。其中lpIP指采用VHF-PECVD法在“低压低功率”(low pressure low power)条件下制备的电池;hphP指采用VHF-PECVD法在“高压高功率”(high pressure high power)条件下制备的电池;HWCVD指采用HWCVD方法制备的电池;HWB是“HWCVD Buffer”的简称,特指含采用HWCVD方法制备的P/I界面缓冲层的PECVD电池,本文所有HWB电池为“lpIP+HWB”工艺,并无“hphP+HWB”工艺样品;RF指采用RF-PECVD技术在“高压高功率”(high pressure high power)条件下制备的电池。本文所有用于光衰退试验的样品沉积制备工艺及主要结构特性数据见附录B。

5.2.1 相同点

如图5.3所示,各系列电池I-V特性随晶化率变化规律基本一致:随着晶化率上升,电池的 V_{oc} 降低、 J_{sc} 上升、FF先上升后下降,使得电池的效率随晶化率升高逐渐增大,在某处达到最高值后迅速下降。这一变化规律与其它众多研究结果相一致。

根据公式3.18,电池的 V_{oc} 大小主要取决于电池的暗态饱和电流密度 j_0 。根据经验公式5.1,暗态饱和电流密度由材料的带隙 E_g 决定[120]。由本文图4.2所示,随着晶化率的增大,材料光学带隙逐渐降低,因此 j_0 逐渐增大, V_{oc} 逐渐减小。

$$j_0 \geq 1.5 \times 10^5 \exp(-E_g/kT) \quad (5.1)$$

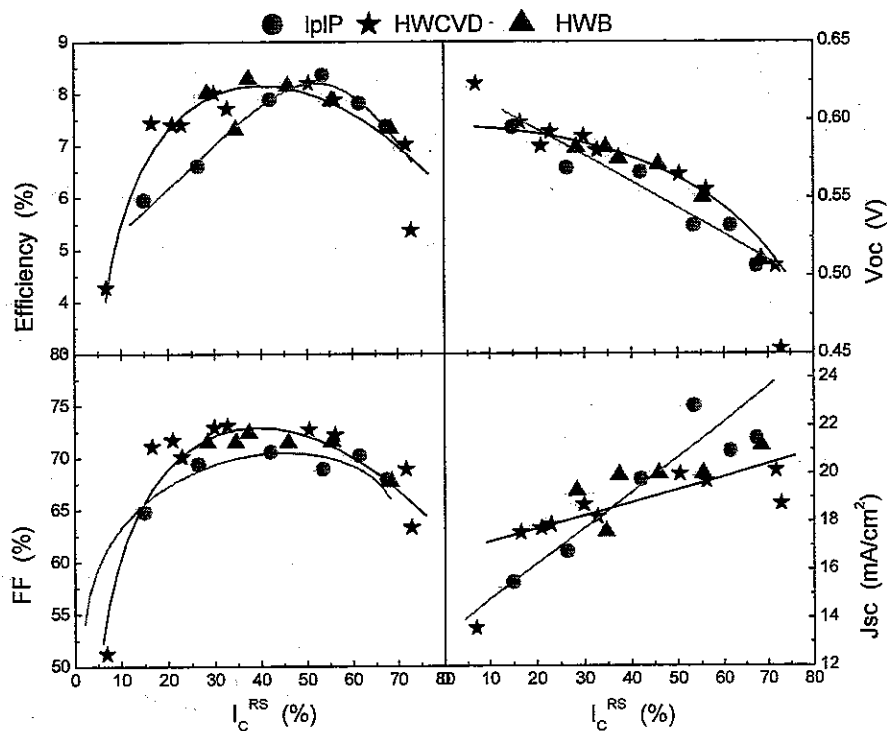


图 5.3 IpIP、HWCVD 和 HWB 系列电池初始效率同本征层晶化率的关系

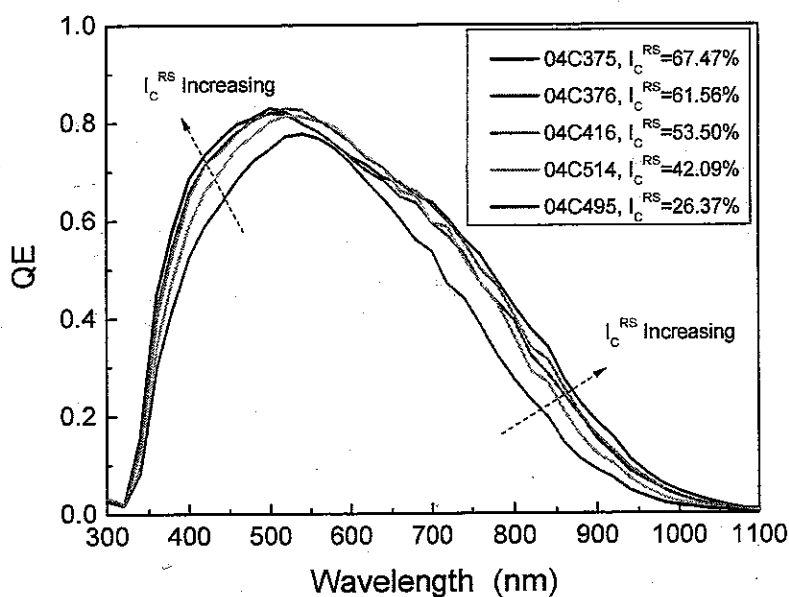


图 5.4 IpIP 系列不同晶化率电池初始态 QE 曲线

电池的 FF 表现了电池 I-V 曲线的方块特性,主要受电池串连电阻和并联电阻的影响。高晶化率的 p 型掺杂层和微晶硅本征层之间的 P/I 界面存在晶格失配等缺陷, 电池并联电阻减小, 这对极高晶化率的电池尤其明显。因此电池漏电严重是造成 FF 在越过最高点后迅速下降的主要原因[121]。

电池的 J_{sc} 随晶化率升高主要是因为晶化率增大后, 本征层材料对长波光子的吸收系数增大(图 4.4), 可以使更多的光子被吸收后转换成电子。部分 lpIP 系列相同本征层厚度、不同晶化率电池的 QE 曲线如图 5.4 所示, 可以看到随着晶化率的升高, 电池在长波段的响应上升, 电池的 j_{sc} 升高。

综上所述, 电池 I-V 特性随晶化率的变化规律主要是由本征材料结构和光电特性变化引起的。随着晶化率的升高, 材料逐渐由非晶硅特性过渡至微晶硅特性, 材料对长波光子的吸收系数增大 (J_{sc} 增大), 光学带隙降低 (V_{oc} 降低), 缺陷态增多、晶粒尺寸增大 (FF 先增加后降低), 导致电池转换效率随晶化率升高先增加, 达到最高值后迅速降低。

5.2.2 不同点

除了以上共同点外, 不同系列电池的 I-V 特性随 I_c^{RS} 变化规律存在以下不同点。

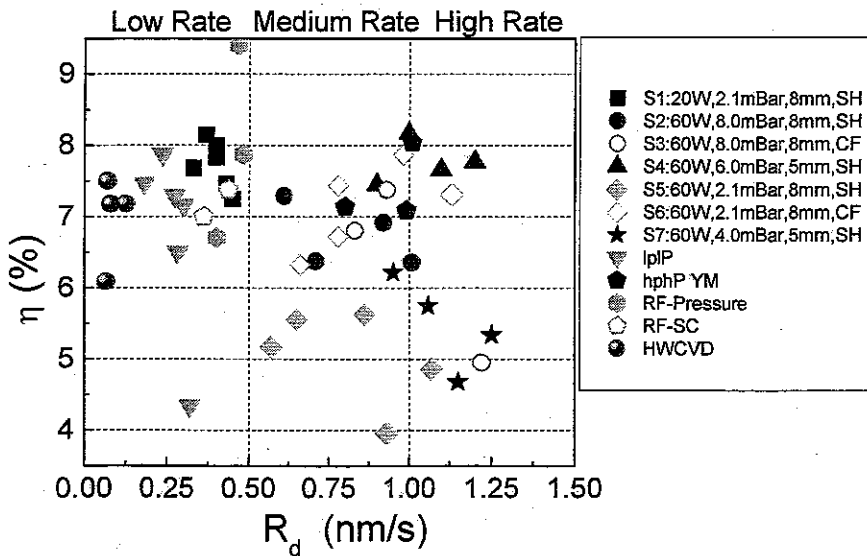


图 5.5 不同系列硅薄膜太阳电池初始效率同沉积速率的关系

5.2.2.1 RF-PECVD vs. VHF-PECVD

5.2.1 中 VHF、HWCVD 各系列样品均是在“束型沉积系统”(Cluster System)中制备的,而用来进行光衰退试验的 RF 样品是在“大面积沉积系统”(Large Area System)中制备的。由于 RF 仍是目前业界常规工艺,从适应大规模工业化生产的角度,在 RF 工艺的基础上进行研究是非常重要的。

在采用 RF-PECVD 方法制备硅薄膜电池的初始研究阶段,本征层的沉积速率非常低,通常在 $1\text{\AA}/\text{s}$ 以下。随后人们发展了 HPD (high pressure depletion) 技术来提高沉积速率[122]。本文采用“RF-PECVD+HPD”技术制备的微晶硅太阳电池,在保持较高效率的基础上,速率可以提高至 $3\sim 5\text{\AA}/\text{s}$,如图 5.5 所示。

5.2.2.2 lpIP vs. hphP

采用 VHF 技术,是另一种提高微晶硅薄膜材料沉积速率的办法。但在“低压低功率”条件(lpIP)下,沉积速率仍在 $3\text{\AA}/\text{s}$ 以下。麦耀华和 Antoine 结合了 VHF 和 HPD 技术,通过调整工艺条件,在“高压高功率”(hphP)条件下制备的太阳电池,沉积速率大于 $1\text{nm}/\text{s}$ 的情况下电池效率仍能保持在 8%左右,如图 5.5 所示[15]。

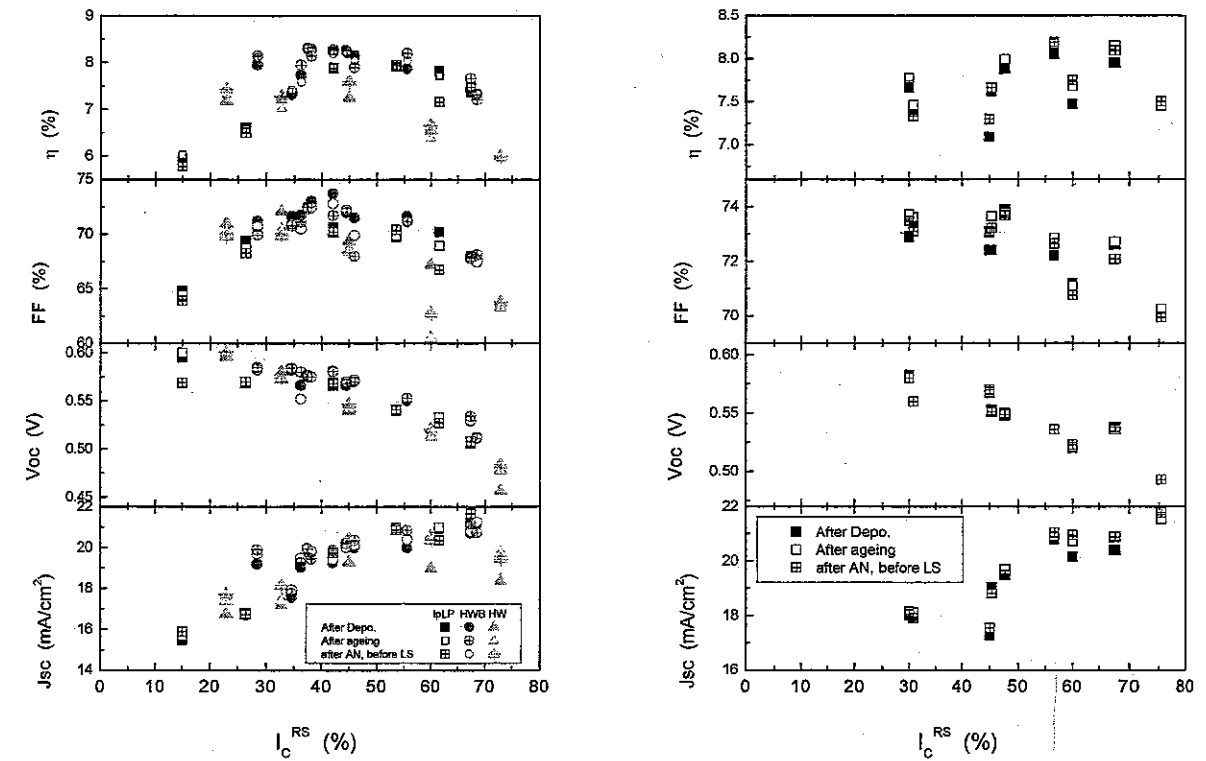
5.2.2.3 PECVD vs. HWCVD

如图 5.3 所示,HWCVD 系列中最高效率电池 I_c^{RS} 较低,约为 30%~40%,而相应 PECVD 电池约在 50%~60%之间。同时,对具有相似 I_c^{RS} 的电池,HWCVD 电池的 V_{oc} 比 PECVD 电池大 30mV~50mV。如图 5.5 所示,与 PECVD 电池相比,HWCVD 电池沉积速率非常低,只有约 $1\text{\AA}/\text{s}$ 。

在 PECVD 电池中加入 P/I 界面 HWCVD 缓冲层可以消除二者在开路电压方面的差异。Mai 和 Klein 指出造成这一差异的可能原因是 HWCVD 无 PECVD 中无法避免的离子轰击效应[123, 124],因此可以获得良好的 P/I 界面。Brammer 指出效率最高的 HWCVD 电池暗态饱和电流相对较低[125],但采用 Raman 深度剖析法测试并没有发现 HWB 电池和 PECVD 电池在生长方向上的结构差异,据此推测 HWCVD 缓冲层并没有促进本征层晶化率的作用[126]。

第3节 电池的自然衰退

以上所有微晶硅太阳电池样品在进行光衰退试验之前均已在大气环境下存储了一定时间：其中 $lpIP$ 、HWCVD、HWB、RF 和部分 $hphP$ 系列样品已保存 2 年以上，其余 $hphP$ 样品只有不到 2 个月的时间。各系列电池在沉积后和“自然老化 (Ageing)”后的 I-V 特性如图 5.6 所示，虽然个别电池有一定变化，但总体上所有电池都稳定，并无任何有规律的自然衰退现象。



a: $lpIP$ 、HWCVD、HWB 和 RF 系列比较

b: $hphP$ 系列样品

图 5.6 不同系列硅薄膜太阳电池初始态、自然衰退态和退火态的 I-V 特性

在本文 1.3.2.2 中系统的总结了针对微晶硅材料及电池自然衰退现象已有的研究结果。虽然微晶硅材料对水蒸气、氧分子等非常敏感，但本章的试验结果表明本文制备的微晶硅电池并无自然衰退现象。可以将这一现象合理的解释为 PIN 结构的最外层非晶硅材料非常致密，有效的起到了阻挡层的作用。

虽然微晶硅电池非常稳定，但在进行光衰退试验以前，为了定义一个初始态，所有电池在进行光衰退前均进行退火处理，退火的条件为：160℃，30mins。

退火后的电池 I-V 特性也标于图 5.6 中。同样, 退火步骤也没有明显的改变电池 I-V 特性。

第4节 电池的光衰退

5.4.1 试验步骤描述

在本文 3.3 中已经简要的描述了进行光衰退试验的装置, 进行试验的具体步骤如下。

- 首先重新测试保存若干时间之后的样品, 从整个衬底上切取其中效率最高的一行电池 (6 个电池) 作为光衰退试验样品, 如图 5.2 所示, 并对该行样品进行退火试验。其余电池不作任何处理。
- 其次将该行样品安装在光衰退装置上, 间隔一定时间取下, 待其温度稳定在室温后再进行测试。测试结束后重新安装回光衰退试验装置的同一位置。光照时间至少总计 1000 小时。每次测试 I-V 特性中, 需同时测试同一衬底上其它未进行光衰退试验的样品, 避免由于测试光源变化引起的误差。
- 最后将进行完光衰退试验的样品一分为二, 其中一半保留, 另一半进行退火试验。

5.4.2 白光照射

各系列电池中的典型样品 I-V 特性随光照时间的变化规律如图 5.7 所示, 其中 HWCVD 样品光衰退试验进行至 2000 小时, 其余均为 1000 小时。该图表明, 所有电池的 I-V 特性光致衰退规律一致: 在前 100 小时内比较稳定, 随后逐渐下降; 效率衰退主要是由于 FF 和 V_{oc} 恶化; 短路电流没有明显下降。部分样品光照 3 小时后的数据点明显偏离整体曲线, 可能是由于光源光谱或光强变化造成的误差。

光照 1000 小时后, 不同晶化率电池的 I-V 特性衰退率如图 5.8 所示, 图中不同系列电池使用不同形状标志和颜色进行区分。

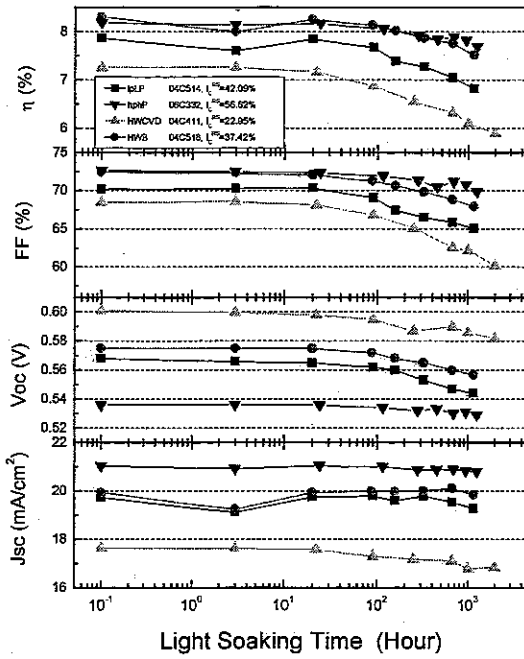


图 5.7 各系列电池中典型样品 I-V 特性随光照时间的变化规律

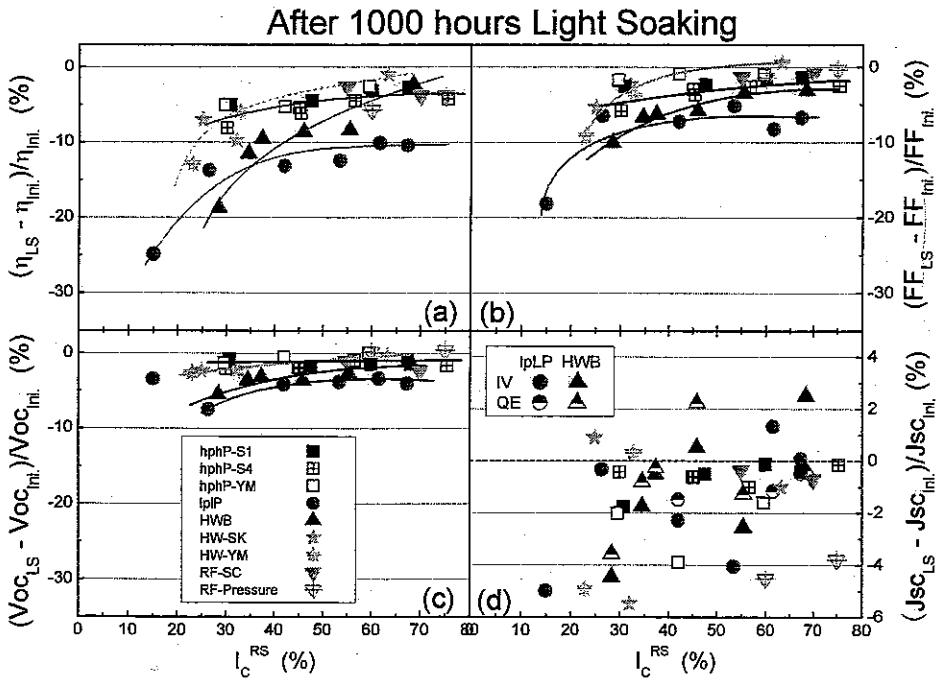


图 5.8 不同晶化率电池白光照射 1000 小时后的 I-V 衰退率

5.4.2.1 效率 (η) 衰退

图 5.8 (a) 为光照 1000 小时后的效率衰退率, 该图表明对所有系列电池, 效率衰退率随晶化率升高而降低。其中 hphP 系列电池衰退率在 3% 到 8% 之间, 低晶化率样品 ($I_C^{RS} \approx 30\%$) 仅有 8% 的衰退, 高晶化率样品 ($I_C^{RS} \approx 70\%$) 衰退率约为 3%。RF 样品与 hphP 系列样品在获得高效率电池的 I_C^{RS} 附近衰退率数值基本一致, 小于 5%。HWCVD 样品在高晶化率范围内效率衰退率小于相似晶化率的 hphP 电池, 但在低晶化率范围衰退较多。lpIP 电池在全部晶化率范围内的衰退率都要明显高于其它各系列电池, 在 $40\% < I_C^{RS} < 70\%$ 范围内效率衰退率大于 10%。具有 HWCVD 缓冲层工艺的 lpIP 系列电池 (HWB), 在 $I_C^{RS} > 40\%$ 的范围内稳定性明显好于相应 lpIP 电池。

5.4.2.2 填充因子 (FF) 衰退

根据图 5.7, 电池的效率衰退主要是由 FF 衰退和 V_{oc} 衰退造成的, 其中 FF 衰退率大于 V_{oc} 衰退率。

从图 5.8 (b) 可知, 电池 FF 的衰退规律同效率衰退规律相似, 晶化率越高衰退越少; hphP 系列和 RF 系列 FF 衰退率相似, 而 lpIP 系列明显大于其它任何系列电池。

5.4.2.3 开路电压 (V_{oc}) 衰退

由图 5.8 (c), 电池的 V_{oc} 衰退率较小, 虽然仍可以认为 V_{oc} 衰退率随晶化率升高而降低, 但高晶化率样品和低晶化率样品之间的差别非常小, hphP 系列样品甚至是相似的, 均在 1%~2% 左右。同样, 各系列之间的差别也不甚明显, 但总的来说 lpIP 系列仍然衰退较多。lpIP 系列中 $I_C^{RS} \approx 20\%$ 的样品明显偏离拟合曲线, 需要重新进行试验进行验证。

电池的晶化率 I_C^{RS} 采用本文 3.2.2 所述“深度剖析法”进行测试, 激发光波长为 488nm, KOH 腐蚀的小坑深度约 100nm。由于本征层材料在生长方向上结构存在差异, 如 hphP 系列电池, 因此使用该方法计算得到的晶化率可能与实际数值之间存在微量差异。在图 5.8 中所示的规律曲线仅仅是表明一种变化趋势, 与晶化率并无任何直接对应。

本文 5.2.1 已经指出, 电池的 V_{oc} 与本征层材料禁带宽度有关, 而 E_g 与 I_C^{RS}

相关。因此，可以使用 V_{oc} 作为晶化率的间接指标。同时 V_{oc} 由电池的内建电场强度决定，是电池的整体效应，与纵向均匀性无关。

图 5.9 表明电池效率衰退同 V_{oc} 的关系：电池开路电压越大，效率衰退越多。而 HWCVD 系列电池具有较高的 V_{oc} ，其曲线相比其它各系列向高 V_{oc} 方向偏离约 20~30mV。这与图 5.3 所示的规律是相一致的。

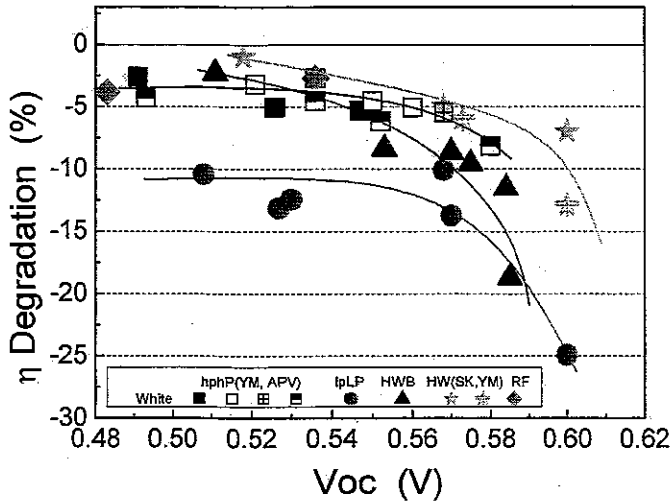


图 5.9 电池白光照射 1000 小时后的效率衰退率同电池 V_{oc} 的关系

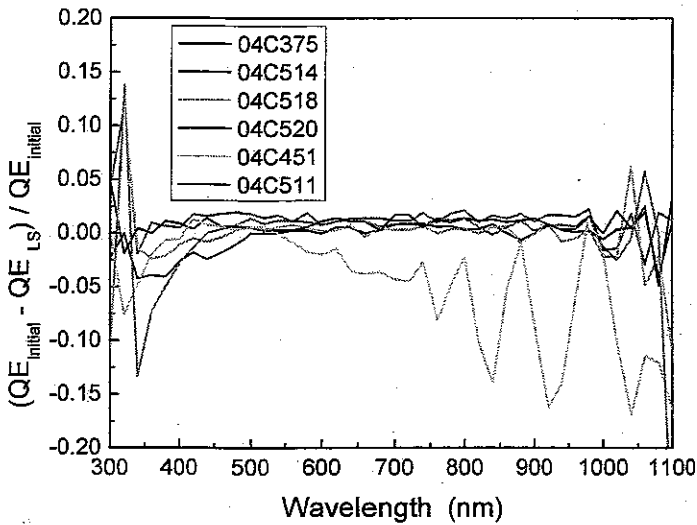


图 5.10 光照前后电池的 QE 曲线变化率

5.4.2.4 短路电流密度 (J_{sc}) 衰退

由图 5.7, 所有电池的 j_{sc} 衰退都非常有限, 部分样品不仅没有下降反而有所上升。光照前、后的 QE 曲线差异如图 5.10 所示, 其初始曲线见图 5.4。图 5.8 (d) 中也标出根据式 3.22 拟合图 5.10 得到的 j_{sc} 衰退率。

总的来讲, 仅仅在晶化率非常低的样品中测试到明显的变化 (04C451), 而其余样品 j_{sc} 衰退非常小, 且无规律可循。

5.4.3 红光照射

5.4.2 的结果表明, 微晶硅薄膜电池的光衰退与本征层材料结构密切相关, 这与第四章中对单层材料的研究结果相一致。因此同样可以认为本征层微晶硅薄膜材料的类 SW 效应是引起电池性能衰退的原因之一, 而材料中的非晶硅组分是导致这一现象的主要因素。

根据本文 4.4.1 中已详细讨论的有效介质假设理论 (EMA), 可以认为不同晶化率微晶硅薄膜材料的光吸收是由非晶组分的吸收和晶体组分的吸收组成的。晶体硅组分的带隙为 1.12eV, 而非晶硅组分的带隙为 1.8eV, 因此可以针对不同组分的吸收, 使用不同波长的光照条件进行老化试验。

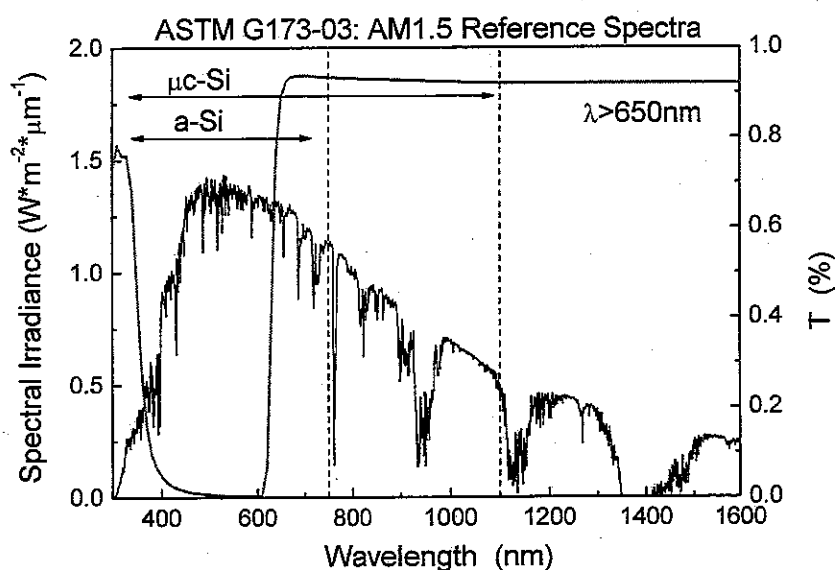


图 5.11 红光滤光片透过率谱

本文使用一长波通红光滤光片放置于光源和样品之间，模拟红光照射。该滤光片的透过率曲线如图 5.11 所示，波长大于 650nm 以后，滤光片的透过率可以保持在 90%以上。波长大于 650nm 的红光对应能量小于 1.9eV 的光子，这部分光子能量小于非晶硅的带隙，大于晶体硅的带隙。因此在不同晶化率微晶硅薄膜材料中，主要由晶体硅组分吸收，非晶硅组分的吸收非常小。

用上述红光照射电池，1000 小时后电池衰退率如图 5.12 所示，进行红光照射试验的四个样品衰退率均在 5%以内，明显小于相同电池白光照射条件下的衰退率（约为 10%）。这是因为光吸收主要由晶体硅组分完成，光生载流子的复合也主要在晶粒内进行，所释放的能量不足以打断晶体硅的 Si-Si 键，不会造成衰退。同时非晶硅组分没有参与光电转化，因此也就没有 SW 效应产生。据此可以进一步验证本征层材料中的非晶硅组分是引起不同晶化率微晶硅薄膜电池光衰退的主要原因。

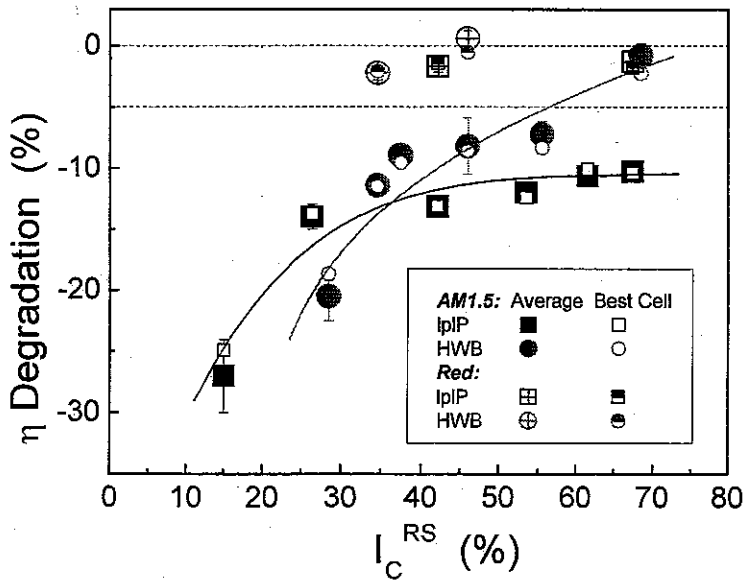


图 5.12 白光照射 vs. 红光照射 1000 小时后电池效率衰退率

如图 5.12 所示，虽然红光照射条件下电池的光衰退率很小，但并不是完全不衰退的，其效率衰退率在 2%~3%左右。造成这一现象的原因一是所用红光滤光片造成的，如图 5.11 所示：非晶硅材料的带隙小于 1.8eV，对 1.8eV~1.9eV（690nm~650nm）的光子会有吸收；同时该滤光片的短波截止特性较差，透

过率在波长小于 400nm 后突然增大,而电池在 300nm~400nm 之间的量子效率仍有 0.3,如图 5.4 所示,因此电池整体会存在少量由非晶硅组分 SW 效应引起的衰退。另一个原因可能是由于电池背电极氧化造成的。

在上述红光照射下,微晶硅电池的响应范围与在 a-Si:H/ μ c-Si:H 叠层电池中作为底电池时类似。因此可以推断,虽然单结微晶硅电池存在衰退,但作为叠层电池的底电池,其效率衰退很少。

5.4.4 暗态 I-V 特性

研究电池的暗态 I-V 特性可以更深入的了解光生载流子的复合过程,进而解释上述光衰退试验结果。

5.4.4.1 初始性能

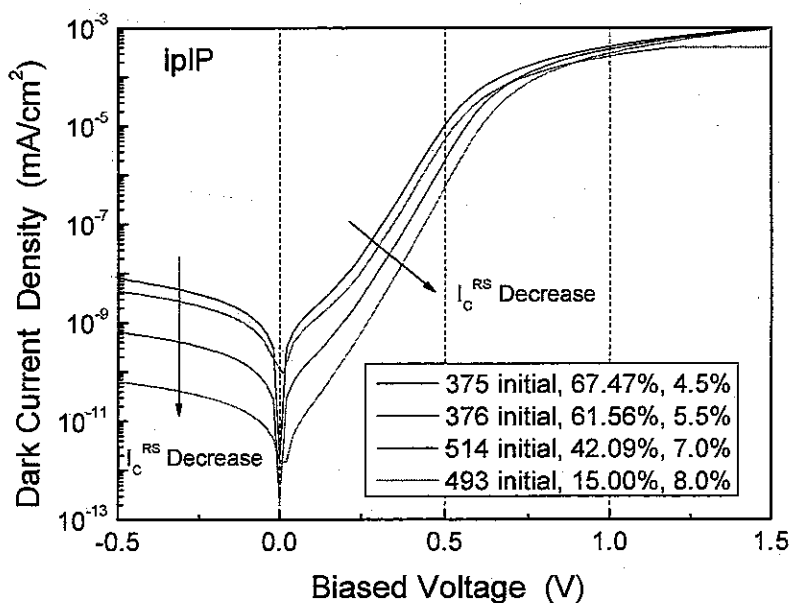


图 5.13 lpIP 系列电池暗态初始 I-V 特性比较

在本文 3.2.5 中已详细的解释了 PIN 电池暗态 I-V 特性的基本原理和拟合计算方法。本节以效率衰退率最大的 lpIP 系列样品为例进行讨论,其光照前的暗态 I-V 特性曲线如图 5.13 所示。可以看到,随着 I_C^{RS} 降低,曲线逐渐向低电流密度方向移动。这是由于本征材料的带隙随晶化率降低而升高,对电池施加相

同大小的偏压时，带隙小的电池暗电流大，带隙大的电池暗电流小。这一现象在本文所有系列的样品中都存在。

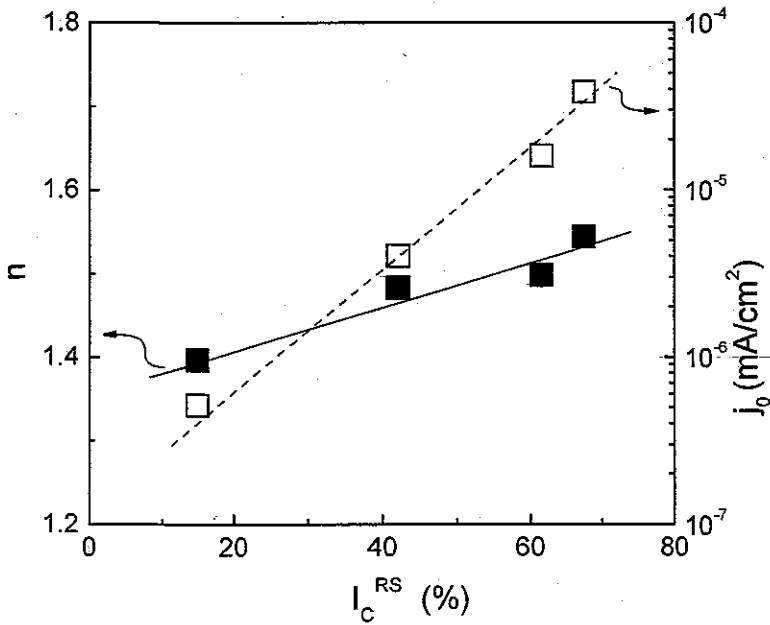


图 5.14 lpIP 系列电池的二极管品质因子 (n) 和暗态饱和电流密度 (j_0) 变化

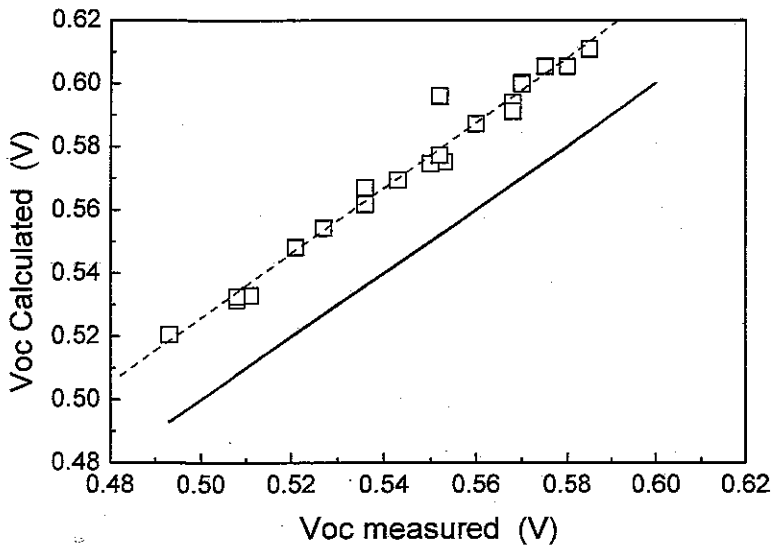


图 5.15 Voc 实际测量值与理论计算值的关系

除了暗电流的变化,暗态曲线在指数区(B区)的斜率也随晶化率下降而变化。根据本文图 3.12 和式 3.13 对图 5.13 中所有暗态曲线进行拟合,得到的二极管品质因子(n)和暗态饱和电流密度(j_0)随晶化率变化如图 5.14 所示。随着晶化率升高,电池的品质因子逐渐增大,但都集中在 1.4~1.6 的范围内;电池的暗态饱和电流同样逐渐增大,从低晶化率的 5×10^{-7} 增大至 $3 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ 。

电池的光照态 I-V 和暗态 I-V 之间关系密切。根据公式 3.18, 电池的 $-V_{oc}$ 由暗态饱和电流 j_0 确定。图 5.15 显示了根据该式对图 5.3 中所有电池计算得到的 V_{oc} 与实际测试值的对比。可以看出,除一个电池以外,其余所有电池的 V_{oc} 都位于一平行于对角线($V_{oc \text{ 计算}} = V_{oc \text{ 测试}}$)的周围,这两条线之间的距离约为 25mV。造成这一差异的原因在于计算 n 和 j_0 时忽略了电池的串联电阻和并联电阻的影响。

5.4.4.2 光照前后暗态 I-V 曲线变化

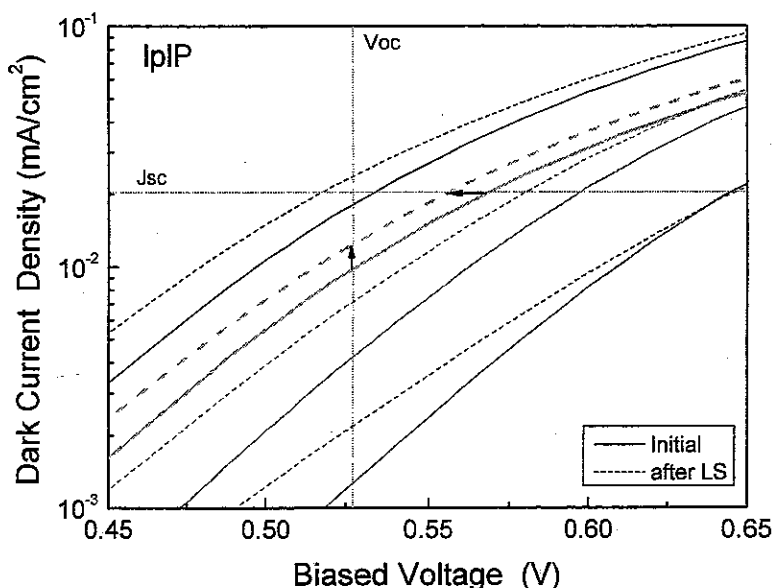


图 5.16 lplP 系列电池暗态 I-V 曲线光照前后对比

光照后电池的暗态 I-V 特性如图 5.16 所示,该图只给出部分用于拟合计算 n 和 j_0 的区间。图中的实线为初始态,虚线为光照后的测试结果。从该图可以看出,光照后电池的暗态 I-V 曲线向高暗态电流方向移动。以晶化率为 42.09%

的样品为例（图中的绿色曲线），当外加电压等于电池 V_{oc} 时，光照后曲线的暗态电流数值大于光照前状态，表明光照后电池的复合电流增大。当暗电流等于电池 J_{sc} 时，光照后曲线对应的偏压小于光照前状态，表明光照后电池的内建电场强度减弱[102]，导致电池的 V_{oc} 衰退。

光照前后电池的 n 和 j_0 如图 5.17 所示，图中同样标明性能的变化率 $(n_{LS}/n_{ini}、j_{0LS}/j_{0ini})$ 。可以看出，光照后电池的 n 和 j_0 均增大，晶化率越低变化越大。其中低 I_C^{RS} 的样品 n 值从 1.4 增大至 1.8，同时其 j_0 变化率大于一个数量级，表明光照后该电池的体材料复合大量增加，因此其效率衰退大于其它同系列样品。 I_C^{RS} 较高的样品虽有增加，但其变化率非常小，因此该样品的光衰退率也小。中等晶化率的样品变化介于二者之间，效率衰退率也介于二者之间。

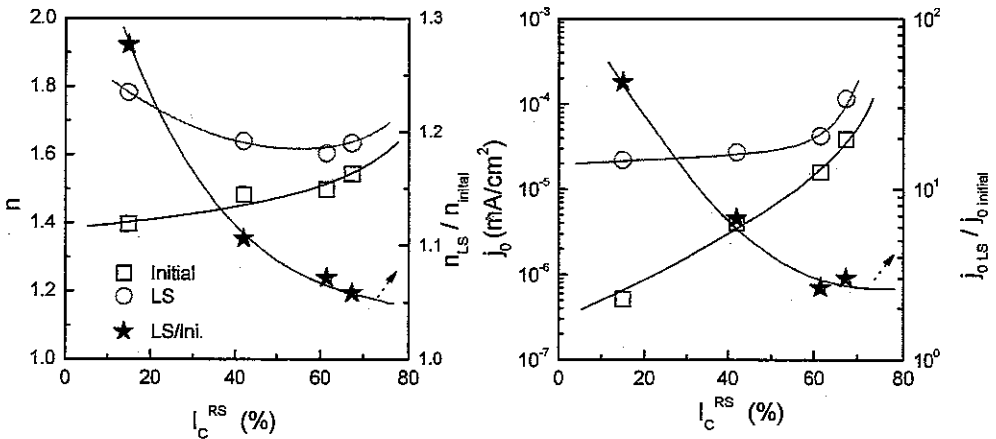


图 5.17 lpIP 系列电池品质因子和暗态饱和电流密度光照前后对比

5.4.5 饱和特性

本文 4.2 对未掺杂硅薄膜材料进行光衰退试验的结果表明，非晶硅样品光电导率在光照初始阶段快速下降，随后趋于饱和，而微晶硅材料虽然衰退率小，但一直呈微弱下降状态，如图 4.5 所示。

图 5.18 给出一个典型非晶硅电池和微晶硅电池效率衰退随时间变化的对比，其中的微晶硅样品为 lpIP 系列电池 ($I_C^{RS}=42.09\%$)，非晶硅样品为 RF 系列电池。采用指数函数对试验数据进行拟合可知，非晶硅电池光衰退主要发生

在前 10 小时, 随后不再变化, 即存在效率衰退的饱和现象。这是由于前 10 小时的光照已使非晶硅中的弱 Si-Si 键全部断裂, 继续光照不会再形成更多的悬挂键。而微晶硅电池的拟合曲线尚未发现该饱和现象: 在开始的 100 小时比较稳定, 随后效率一直降低, 延长光照时间至 2000 小时, 衰退率仍然增加, 但增加的速率减慢。

非晶硅电池效率在达到饱和状态后依然有微弱的持续减少, 这主要是由电极材料的不断氧化引起的, 具体分析见本文 5.4.3 对红光老化试验的分析。

造成微晶硅电池效率持续衰退的原因主要是微晶硅材料的类 SW 效应和非晶硅材料 SW 效应不完全一致, 缺陷态的增加并不是简单的弱 Si-Si 键断裂, 可能还存在晶界恶化等其它原因。当然, 与非晶硅电池相同, 电极损伤引起的衰退同样存在, 但影响有限。

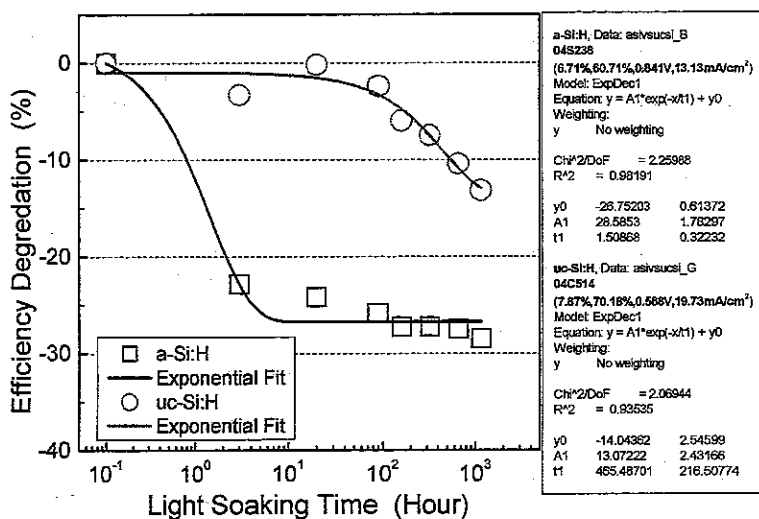


图 5.18 非晶硅、微晶硅电池光衰退饱和特性对比

5.4.6 退火试验

退火恢复现象是 SW 效应的主要特征之一。如本文 4.3 的结果, 已进行光衰退试验的不同晶化率未掺杂微晶硅薄膜材料退火后光电导率有所恢复, 但并没有完全恢复至初始值。本节对以上已进行光衰退试验的电池进行退火试验, 退火条件如下: 160℃、普通大气条件, 每次退火 30 分钟。

退火后电池的效率衰退率如图 5.19 所示, 图中虚线用来指示光照态和退火态的大体规律。从中可以看出, 经过一次退火后电池效率有所恢复, 但绝大部分样品并未完全恢复至初始值, 多次退火也没有改善。仅有一个样品两次退火后完全恢复至初始值。部分高晶化率样品在多次退火后损坏, 效率大幅度降低。

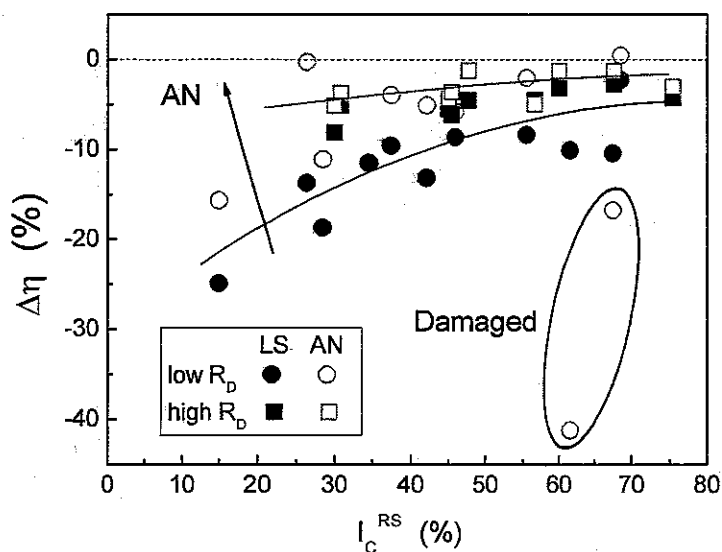


图 5.19 退火后与光照后比较: 效率衰退

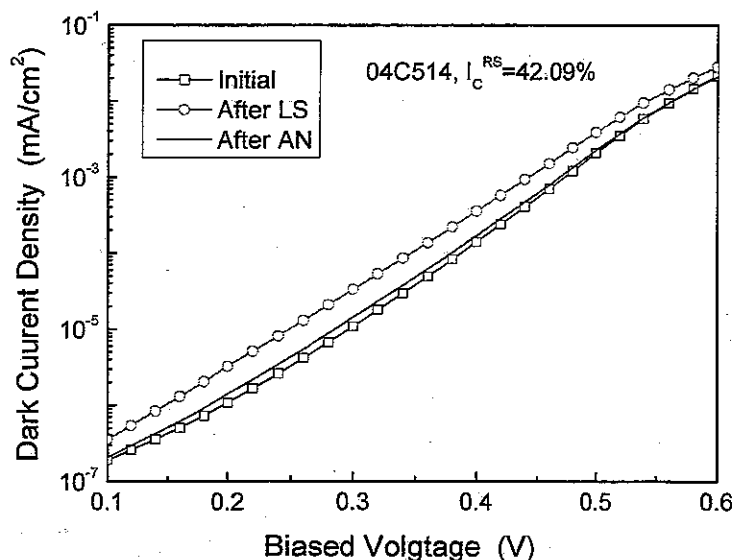


图 5.20 初始态、光照态和退火态暗态 I-V 曲线比较

光照使得电池的暗态 I-V 特性向高电流方向移动, 而退火后该曲线向相反方向返回。与效率恢复一样, 曲线并未完全返回至初始态, 如图 5.20 所示。

第5节 试验结果讨论

总结 5.4 中的所有试验结果可以发现, 微晶硅薄膜太阳能电池的光衰退现象主要与以下几个因素有关: 吸收层的 SW 效应、界面恶化和电极损坏。同时, 由不同沉积方法制备的电池之间也存在差异。

本节将对 5.4 的试验结果进行更深入的分析讨论, 揭示上述因素的影响。

5.5.1 电池光衰退同材料结构的关系

5.5.1.1 lpIP 系列电池

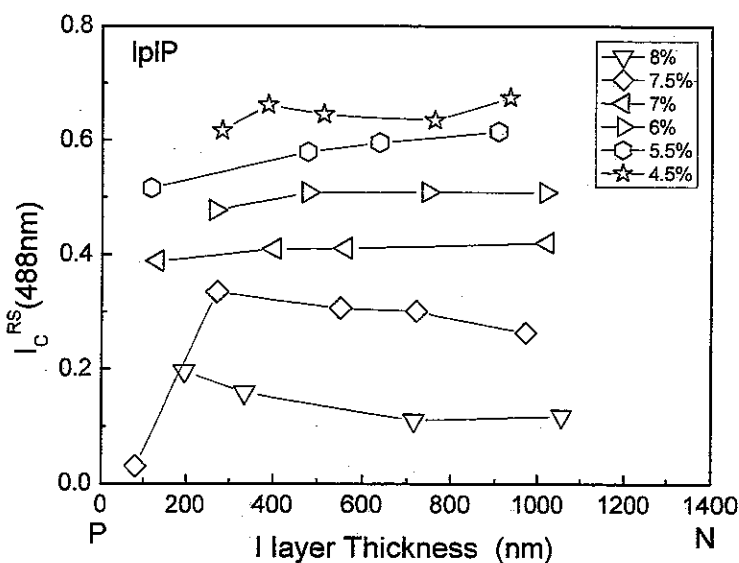


图 5.21 lpIP 系列电池纵向晶化率演变

图 5.8 (a) 表明对所有系列电池, 晶化率越高电池越稳定, 晶化率越低电池衰退越多, 电池的光衰退率与材料中非晶组分所占比例有关。既然非晶硅组分是造成电池性能衰退的主因之一, 那么研究非晶硅组分在电池中的分布将是十分重要的工作。本文采用 Raman 深度剖析法来研究电池的结构特性, 测试方

法如本文 3.2.2 所述。

lpIP 系列电池的测试结果如图 5.21 所示，其横坐标为 I 层厚度，最左边为 P/I 界面，最右边为 I/N 界面。对较低 SC 的样品 ($SC < 7\%$)，电池的晶化率随本征层厚度的增加而略有上升。SC 较高的样品规律相反，晶化率在靠近 P 层处较高，随后下降。麦耀华指出该现象可能是由电池的本征层在高晶化 P 层上外延生长导致的[71]。尽管存在上述结构演变，但总的变化幅度非常小，最高处和最低处的差别不超过 10%。考虑到 Raman 测试精度、三峰拟合并算的标准差 (5%) 和 KOH 腐蚀小坑深度测试的误差 (50nm)，可知该系列样品的晶化率在不同 I 层厚度处差别不大，即电池具有很好的纵向均匀性，由此推断 lpIP 系列电池中非晶硅组分在体材料内是均匀分布的。因此会有晶化率越高，体材料内非晶硅组分越少，电池光衰退率越小；反之晶化率越低，非晶硅组分越多，光衰退率越大。

5.5.1.2 lpIP vs. hphP

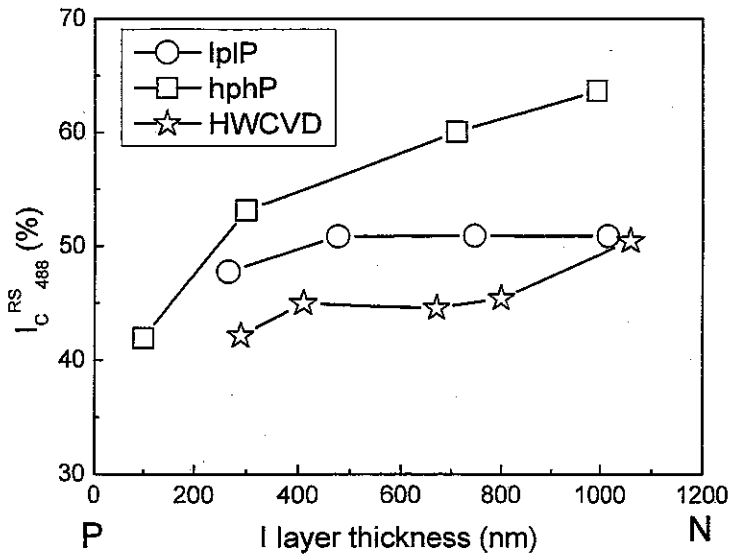


图 5.22 lpIP、hphP 和 HWCVD 各系列电池中最高效率样品的纵向晶化率演变

图 5.8(a)还表明在整个晶化率范围内，lpIP 系列电池的衰退率都大于 hphP、RF 和 HWCVD 系列电池。图 5.22 对比了 lpIP 系列、hphP 系列和 HWCVD 系列样品中中等 I_C^{RS} 电池的晶化率随厚度变化。如图所示，lpIP 电池的 I_C^{RS} 变化

非常小, 而 hphP 电池的 I_c^{RS} 变化很大。在材料生长的起始阶段, 即接近 P/I 界面处, hphP 电池 I_c^{RS} 只有 40% 左右, 随着厚度的增加 I_c^{RS} 逐渐增大, 最终在接近 I/N 界面时达到约 65%, 总变化超过 25%。HWCVD 样品的晶化率也随厚度增加而增大, 其晶化率同样在靠近 P 层较低, 随后增大。

以上结果似乎表明材料结构纵向不均匀的样品 (hphP) 光衰退率小, 而结构非常均匀的样品 (lpIP) 光衰退率反而较大, 这与 Yue 等人的结论完全相反 [127]。他们指出纵向均匀性好的纳米硅薄膜电池 (采用氢剖析 (Hydrogen Profiling) 工艺制备) 光衰退少, 纵向均匀性差的样品 (采用恒定氢稀释 (Constant Hydrogen Dilution) 工艺制备) 光衰退多。但他们用来进行光衰退的样品具有非常高的晶化率 ($I_c^{RS} > 70\%$), 电池开路电压很低 ($V_{oc} < 0.5V$), 因此所得结论并不具有普遍意义。

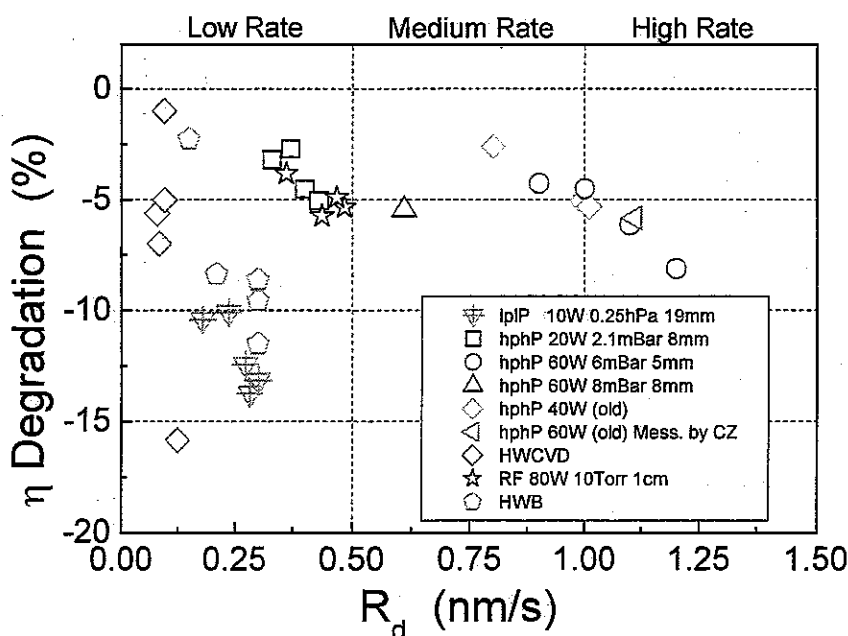


图 5.23 所有电池光衰退率 vs. 沉积速率

lpIP 系列电池与 hphP 系列电池之间性能参数最大的区别在于沉积速率不同, 而材料的光电性能并无明显区别 [71]。如图 5.23 所示, lpIP 系列电池仅有 $2 \sim 3 \text{ \AA/s}$, 而 hphP 系列电池随着功率和压强的增大, 沉积速率逐渐增加。但光衰退率与沉积速率之间并无任何可量化的直接联系。RF 电池的光衰退率同样列于图 5.23 中, 其衰退率与具有相似沉积速率的 hphP 电池十分接近。因为该 RF

系列电池同样沉积在高压高功率条件下，所以 PECVD 电池的稳定性与所采用的功率源类型（RF 或 VHF）无关。

根据以上分析可知，在高压高功率工艺条件下制备的电池光照后稳定性大大好于在低压低功率条件下制备的电池，电池稳定性与材料的沉积速率无关，材料结构的纵向均匀性不同不是造成这一差异的原因。

5.5.1.3 缺陷态密度变化

上述实验结果表明，无论非晶硅组分在材料内部是否纵向均匀分布，对于每个系列的电池，其光衰退率同电池晶化率，即非晶硅组分的比例密切相关。

众所周知，非晶硅 SW 效应源自于光生载流子复合产生的能量打断了材料中的弱 Si-Si 键，进而增大了悬挂键等缺陷态密度，引起载流子寿命降低等性能衰退。尽管微晶硅电池的光衰退行为与非晶硅电池并不完全一致，但既然非晶硅组分是导致微晶硅电池光衰退的主因，所以光照前后缺陷态密度的变化对理解不同晶化率微晶硅薄膜电池光衰退行为同样是非常重要的。

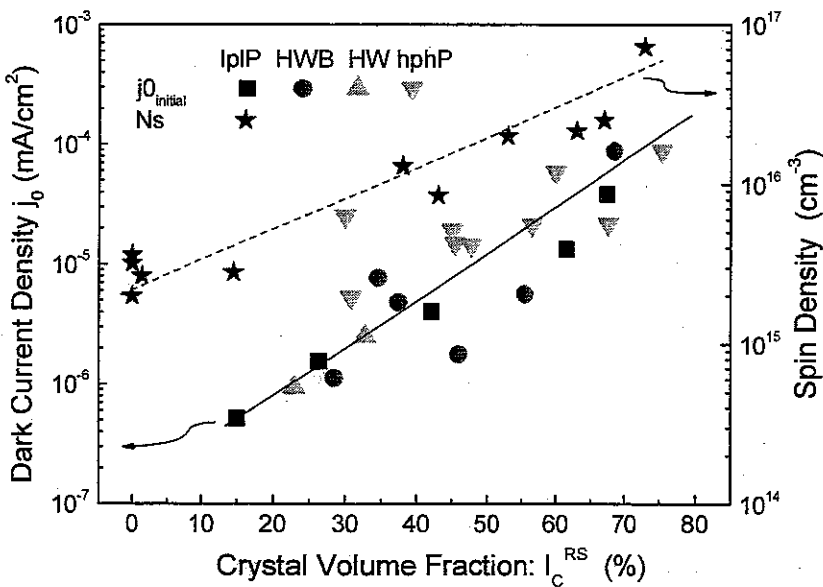


图 5.24 lplP、hphP、HWB 和部分 HWCVD 样品暗态饱和电流密度与具有相同晶化率单层材料电子自旋密度比较

电子自旋共振 (ESR) 是研究硅薄膜材料缺陷态信息最有效的测试方法, 采用若干高斯峰对 ESR 谱进行拟合可以推导计算材料的缺陷态密度(N_s)[128]。但是 ESR 测试需要粉末状样品, 样品制备方法非常复杂, 太阳电池样品无法直接进行测试。根据本文 3.2.5, 由暗态 I-V 测试得到的电池暗态饱和电流密度(j_0)与电池内光生载流子通过缺陷态的复合电流密切相关。不同晶化率电池的 j_0 与不同晶化率单层本征材料的 N_s 对比如图 5.24 所示, 该图表明随着晶化率升高, j_0 和 N_s 都逐渐增大, 二者随晶化率的变化规律相似。因此在本征层厚度相同的条件下, 可以认为暗态饱和电流密度 (j_0) 与材料缺陷态密度一一对应。

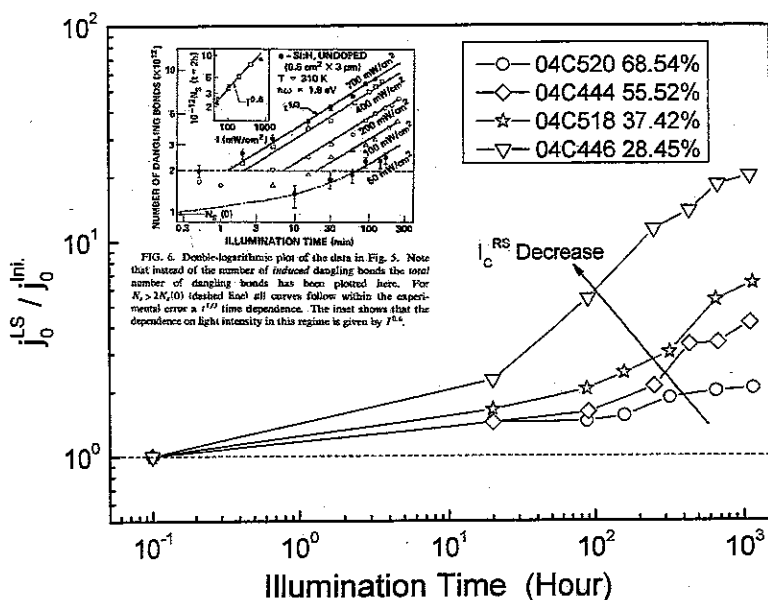


图 5.25 归一化电池暗态饱和电流密度随光照时间变化规律

T. Brammer 根据模拟计算结果指出, j_0 的大小不受 P/I 界面特性和掺杂层影响, 可以被看作是 I 层中心处缺陷态密度数值的度量指标[125]。图 5.25 为不同晶化率微晶硅薄膜电池 j_0 变化率 (j_{0LS}/j_{0ini}) 随光照时间的变化曲线, 图中左上角子图为单层非晶硅材料缺陷态密度随光照时间的变化规律。该图表明 j_0 随光照时间的增加而增大, 晶化率越低 j_0 的变化率越大, 晶化率越高变化越小, 其变化规律与非晶硅 N_s 变化基本相同。

以 j_0 为横坐标, I_{pIP} 系列电池的光衰退率变化曲线如图 5.26 所示。该图表明, 晶化率低的电池初始 j_0 小, 晶化率越高初始 j_0 越大; 随着材料缺陷态密度

(j_0) 的增大电池光衰退率逐渐增大。由此可见电池自身缺陷态的增多是导致电池产生衰退的主要原因, 光照仅仅是引起这种效应而已。

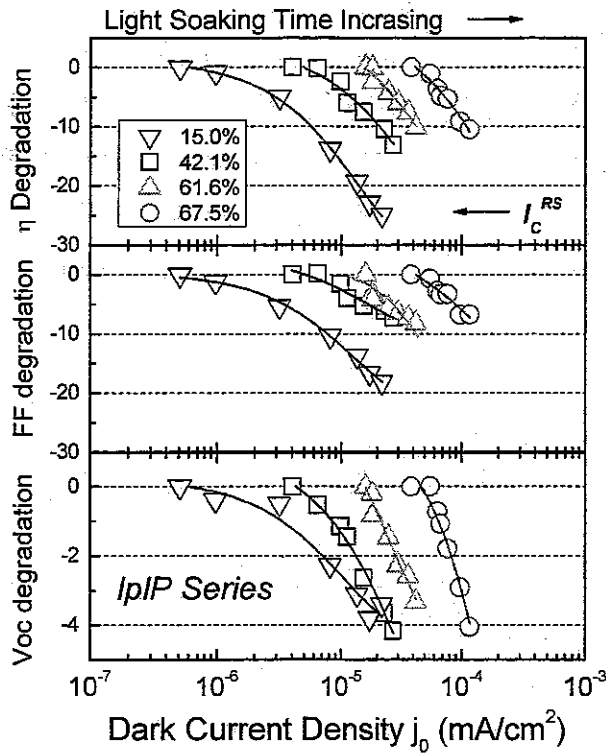


图 5.26 IpIP 系列电池光衰退率随暗态饱和电流密度变化规律

在本文 1.3.2.4 中提到有文献报道纳米硅薄膜电池的 V_{oc} 光照后有所增加, 而本文的结果与之相反。根据公式 3.18, 当 j_0 增大后, V_{oc} 应该有所降低, 正如图 5.26 所示。如果有 V_{oc} 增大的现象, 唯一的解释是电池的 J_{sc} 大幅增加, 其变化抵消甚至超过了 j_0 增大带来的影响。由图 5.3 可知, 电池的 J_{sc} 由本征层材料晶化率决定, 晶化率越高, 材料的光学带隙越小, J_{sc} 越大。 J_{sc} 增大表明材料的 E_g 变小, 晶化率增大, 材料的结构特性发生了改变。虽然有文献报道材料的 Raman 谱光照前后发生了改变[129], 但本文认为标准光衰退试验的光照条件光子能量很小, 是不足以引起材料结构变化的, 只有使用高功率的激光才可能发生非晶硅到微晶硅或多晶硅的结果转变[130]。

部分电池退火前、后电池的 j_0 如图 5.27 所示, 该图表明光照使得电池的 j_0 增大, 退火工艺使得电池的 j_0 恢复, 且晶化率越高变化越小。但是退火处理并不能使缺陷态数量完全恢复至初始值, 这一点不同于非晶硅 SW 效应退火后缺

陷态完全恢复的实验现象。

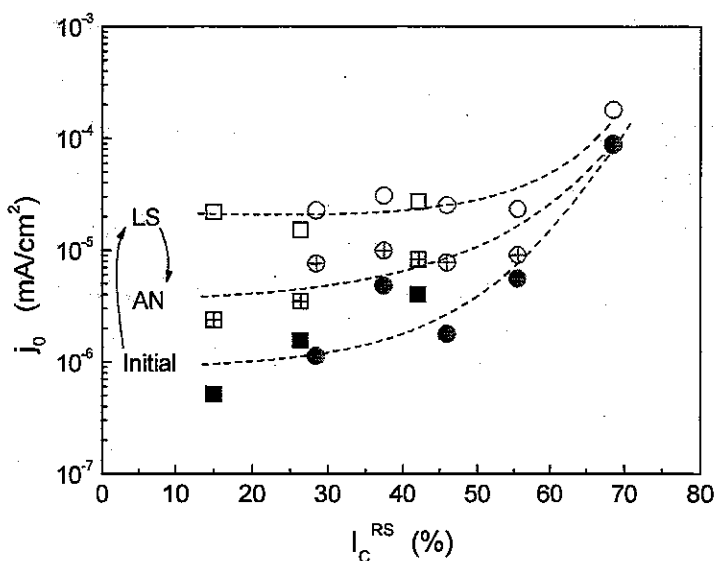


图 5.27 电池的初始态、光照态和退火态 j_0 比较

根据上述试验结果, 本文指出非晶硅组分缺陷态密度的增加 (SW 效应) 是导致硅薄膜电池效率衰退的主要原因, 这合理的解释了硅薄膜电池光衰退随非晶硅组分增多而增大的试验结果 (图 5.8)。

5.5.4 微晶硅材料能带结构模型

尽管 5.5.1~5.5.3 的分析结果表明非晶硅组分 SW 效应是造成微晶硅薄膜电池光衰退的主要原因, 但这无法解释以下试验结果:

- 光照后电池的 J_{sc} 衰退非常少 (图 5.8)。
- 电池光衰退率不存在饱和现象 (图 5.18)。
- 退火后效率和 j_0 不能完全恢复至初始值的试验结果 (图 5.19、5.20、5.27)。

这表明缺陷态的增加不仅仅是悬挂键增加, 不能单纯用非晶硅衰退模型来解释 (本文 1.3.1.4), 需要建立适应不同晶化率微晶硅薄膜材料的能带模型才能解释。

刘封珍根据 Seto 的多晶硅能带模型提出了微晶硅薄膜的能带模型, 如图 5.28 所示 [131]。她将微晶硅材料整体的能带分为非晶硅和晶体硅两部分, 非晶硅组分的带隙仍为 1.8eV, 晶体硅组分的带隙仍为 1.12eV, 两组分间的界面

(a-Si/c-Si interface) 为晶粒间界。利用该模型，她解释了微晶硅材料传输特性随温度的变化规律。Yue 进一步发展了该模型，提出了“背靠背二极管模型”

(Back to Back diode Model)，如图 5.29 所示[65]。该模型的主要思想是将能带中的非晶硅和晶体硅组分视为一个二极管，由于非晶硅和晶体硅组分是交替出现的，因此形成的两个二极管方向相反。该模型成功的解释了微晶硅电池反向电注入可以引起衰退的试验结果。

根据以上模型及微晶硅材料纵向生长的结构特性，本文提出以下简化模型来解释微晶硅薄膜电池的光衰退现象。微晶硅由非晶硅和晶体硅两个区域构成，与其它模型不同点在于引入了 a-Si/c-Si 界面区间，即材料的晶界作为单独组分出现。根据 ESR 研究结果，微晶硅的缺陷态可分为位于非晶硅和晶体硅组分内部的缺陷态和位于 a-Si/c-Si 界面区间的缺陷态[132]。

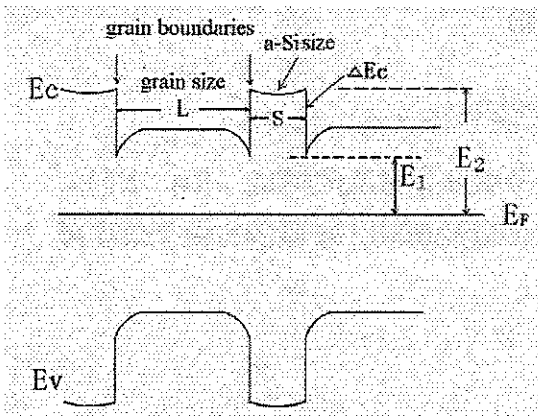


图 5.28 基于 Seto 模型提出的微晶硅材料能带结构图

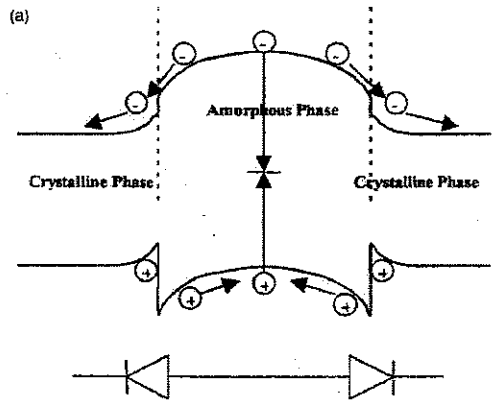


图 5.29 微晶硅材料“背对背二极管”模型

根据该模型及本章试验结果, 本文对微晶硅薄膜电池光衰退现象的产生机理作出如下解释: 微晶硅薄膜材料的缺陷态主要由以下两部分组成: 一部分位于非晶硅组分和晶体硅组分内部, 另一部分位于 a-Si/c-Si 界面区间。光照后, 上述两种缺陷态密度都有所增大, 其中位于非晶硅组分内部的缺陷态增加存在饱和效应, 而位于晶界处的缺陷会一直增加。因此与非晶硅电池不同的是, 微晶硅电池的光衰退现象不存在饱和效应, 会随着光照时间的延长而持续增加(图 5.18)。退火后非晶硅组分内部的缺陷可以恢复, 而晶界处的缺陷无法重新成键, 属于不可修复的永久损伤, 因此会有退火后电池效率不能完全恢复至初始值的试验结果(图 5.19)。由于微晶硅材料为柱状间生长, 如图 5.30 所示, 太阳能电池内的光生载流子主要在晶柱内沿生长方向进行传输。如果组成晶柱的微晶粒间紧密相接, 则晶粒与晶粒之间的晶界数量很少, 起钝化晶界作用的非晶硅组分也很有限, 材料中的非晶硅组分主要位于晶柱与晶柱的晶界内, 而光照后这部分非晶硅缺陷态的变化对晶柱内部的载流子输运是没有影响的。本文 4.2 对材料光衰退的研究结果也验证了这一假设: 材料的光电导率在光照开始阶段就有较大下降, 如图 4.5 所示。这是因为材料研究的是横向电导, 在晶界处新增加的缺陷态从一开始就增大了载流子复合, 导致电导率下降。这种假设的极端的情况是晶柱内晶粒与晶粒间纵向是类似晶体硅晶格结构的完美连接, 而横向间没有任何联系, 纵向晶界比横向晶界少。这好比存在很多纵向生长贯穿材料的硅纤维, 直接连接电池的前、后电极。光照引起的非晶硅组分缺陷态增加对这种已“短路”材料的载流子输运过程无任何影响, 所以会有 J_{sc} 衰退非常少的实验结果。

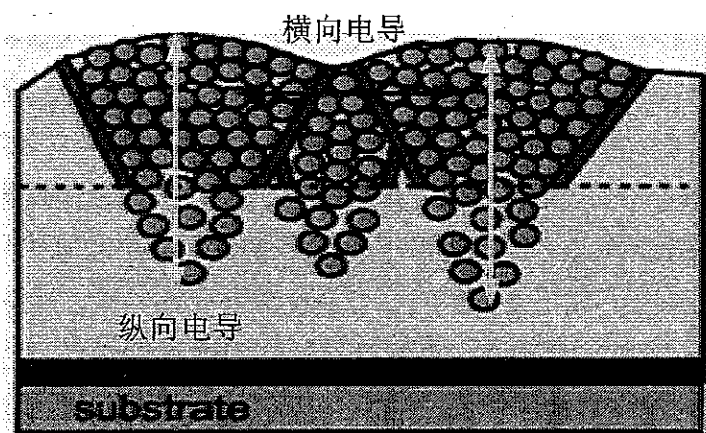


图 5.30 微晶硅柱状生长模型

5.5.2 电池光衰退同界面特性的关系

5.5.2.1 lpIP 系列电池

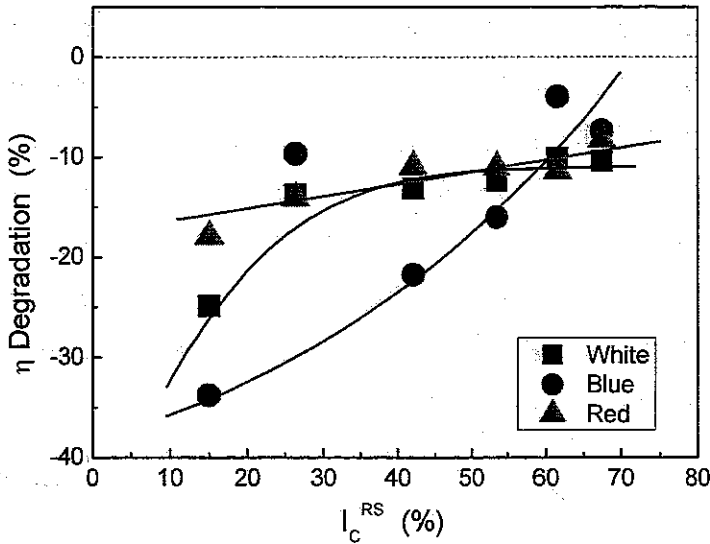


图 5.31 lpIP 系列电池白光、蓝光和红光响应衰退率

5.5.1 中采用了 Raman 深度剖析法研究材料结构特性, 结果表明 lpIP 系列电池纵向均匀, hphP 和 HWCVD 系列存在一定差异。但是, 该方法的局限性在于无法测试到电池 P/I 界面处的信息, 因此在图 5.21 中并无电池生长前 100nm 的晶化率数据。本文 4.4.3 的分析指出器件质量级微晶硅材料为柱状生长, 在起始的孵化层中具有相对较多的非晶硅组分, 对电池性能有较大影响。本文通过测试 lpIP 系列电池在不同波长光照条件下的 I-V 特性, 来表征电池的 P/I 界面衰退和体材料衰退, 结果如图 5.31 所示, 具体测试方法见本文 3.2.6 所述。该图表明随着晶化率升高, 电池在所有光照条件下测试的光衰退率都逐渐减小。其中红光衰退率缓慢降低, 低晶化率样品和高晶化率样品区别不大, 而蓝光响应曲线上升的速度明显高于红光响应。当晶化率小于 60% 时, 电池的蓝光响应衰退率远远大于红光响应衰退率, 晶化率越低差距越大; 当晶化率大于 60% 后, 蓝光响应衰退率稍小于红光响应衰退率。这表明 P/I 界面恶化相比体材料衰退在电池整体效率衰退率中所占比重越大; 对高晶化率样品, 由于材料的外延生长, 基本不存在孵化层, 因此电池的蓝光和红光响应衰退率相似。

5.5.2.2 lpIP vs. hphP

5.5.1.2 的实验结果没有发现纵向均匀性对电池稳定性的影响, 非晶硅组分在材料生长方向上的分布不同不是造成 lpIP 系列电池和 hphP 系列电池光衰退率存在较大差异的原因。解释这一区别只能从研究电池的界面特性入手。

所有系列样品的蓝光和红光响应衰退率如图 5.32 所示, 明显可以看出 lpIP 系列电池的蓝光响应衰退远远大于 hphP 系列样品, 晶化率越低差别越大。虽然 lpIP 电池的红光响应衰退率仍大于其它各系列样品, 但差距并不如蓝光响应明显。这表明对中低晶化率 ($I_c^{RS} < 60\%$) 电池, lpIP 电池的 P/I 界面特性不够稳定, 光照后变化较大, 相应由于 P/I 界面性能恶化引起的衰退更多。因此在体材料衰退率相似的情况下, lpIP 电池总体衰退率大于 hphP 系列电池。

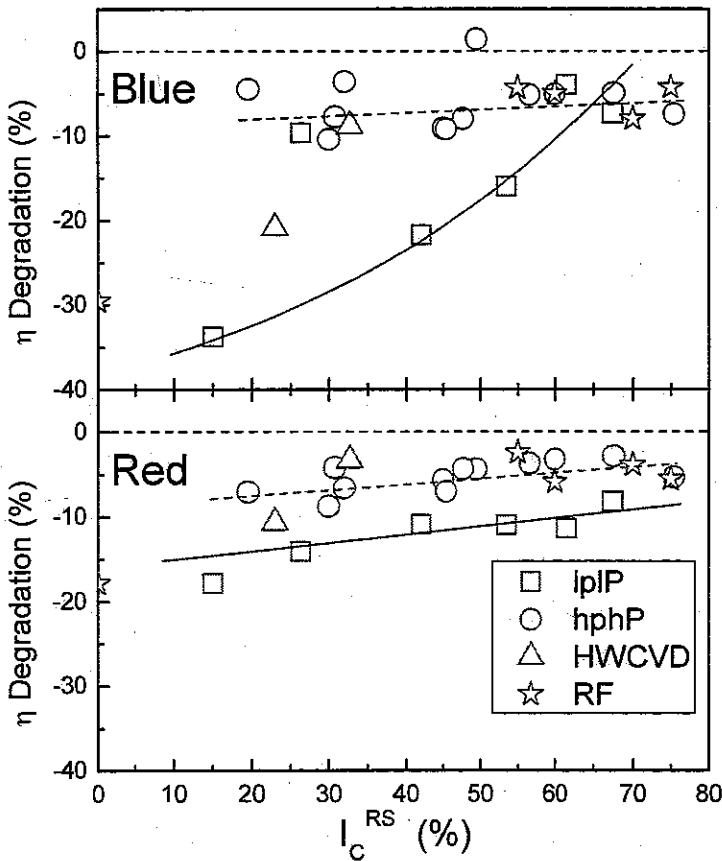


图 5.32 不同系列电池蓝光响应和红光响应衰退率比较

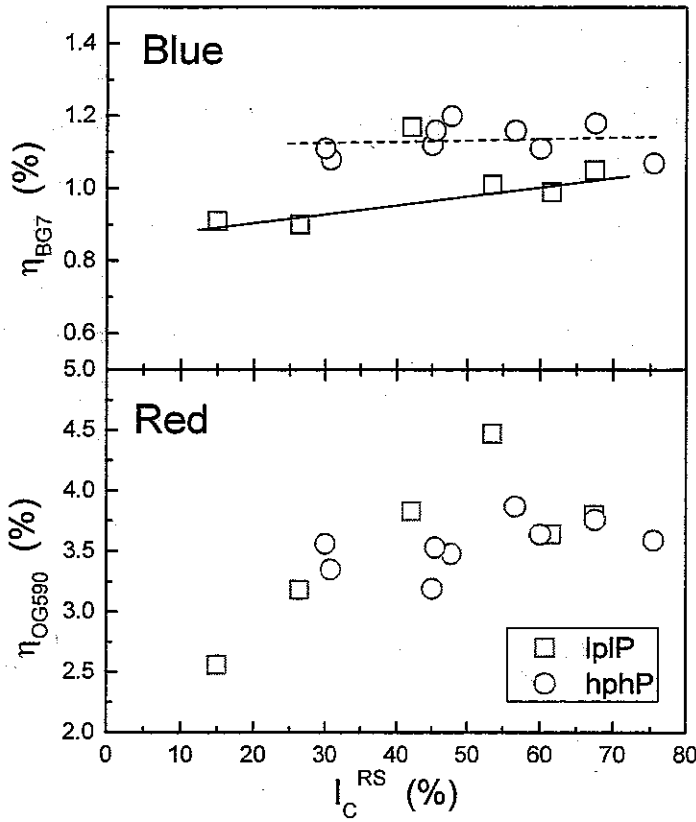


图 5.33 lpIP 和 hphP 系列电池蓝光、红光响应比较

图 5.33 为 lpIP 和 hphP 电池的蓝光和红光响应，该图表明两个系列电池在红光照射条件下测试的效率基本相同，lpIP 系列某些电池甚至稍高，而 lpIP 系列电池的蓝光响应明显小于 hphP 电池。即 hphP 电池较 lpIP 电池具有更为优异的 P/I 界面特性，所以才会有 lpIP 系列电池光衰退率大于 hphP 系列电池的试验结果。但是，两个系列电池的 QE 结果表明 lpIP 系列电池短波响应系数要高于 hphP 电池，积分得到的短波光生电流 lpIP 系列高于 hphP 系列[71]。这一结果与本文结果相矛盾，可能的原因在于制备电池所使用的 ZnO 衬底材料特性存在差异，影响了测试结果的可比性。

迄今为止，尚无任何测试手段可以直接用来表征电池的 P/I 界面特性，无论蓝光影响测试还是对 QE 结果进行积分，都只是间接手段，无法避免外界条件的干扰，产生误差。设计适当的测试方法来测试电池界面特性是今后非常重要的一项工作。

5.5.2.3 PECVD vs. HWCVD

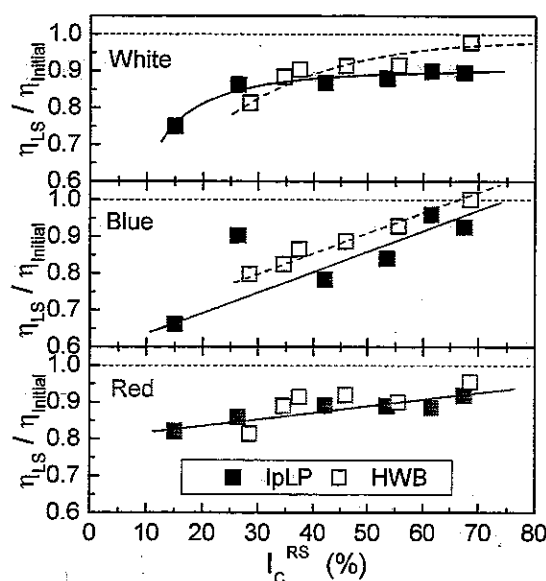


图 5.34 lpLP 和 HWB 系列电池白光、蓝光和红光影响衰退率比较

如本文 3.1.1.2 所述, HWCVD 与 PECVD 最大的区别在于前者并无在 PECVD 中无法避免的高能粒子对材料的轰击现象。HWCVD 电池 V_{oc} 比 PECVD 电池高 30mV 的事实也表明 HWCVD 电池具有更为优异的 P/I 界面特性[124]。如图 5.23 所示, HWCVD 样品的沉积速率非常低, 但其光衰退率与 hphP 系列样品相近, 小于 lpLP 系列样品。这进一步表明 P/I 界面特性好坏对电池稳定性具有非常重要的影响。

由于 HWCVD 电池具有较好的界面特性, 本文研究了含有 HWCVD 缓冲层的 lpLP 系列电池(即前述 HWB 电池)的光衰退特性, 来验证 P/I 界面特性对稳定性的影响。如图 5.3 所示, P/I 界面 HWCVD 缓冲层工艺有利于提高电池的 V_{oc} 和 FF, 同时图 5.8 表明在中高晶化率($I_c^{RS} > 30\%$)范围, HWB 系列电池光衰退率小于 lpLP 电池。这两个系列电池的白光、蓝光和红光响应衰退率如图 5.34 所示。两个系列电池的红光响应衰退率相似, 表明电池具有相同的体材料特性, 这也解释了麦耀华等人没有观测到二者在结构演变方面区别的原因。但 HWB 系列电池的蓝光响应衰退率小于 lpLP 系列电池, 表明 HWB 电池具有更好的界面特性, 因此 HWB 电池效率衰退率小于 lpLP 电池。这与 HWCVD 样

品较稳定是一致的。

5.5.3 电极材料造成的衰退

前面提到,除吸收层体材料类 SW 效应及 P/I 界面恶化外,电极氧化、损伤也是可能导致衰退的原因之一。

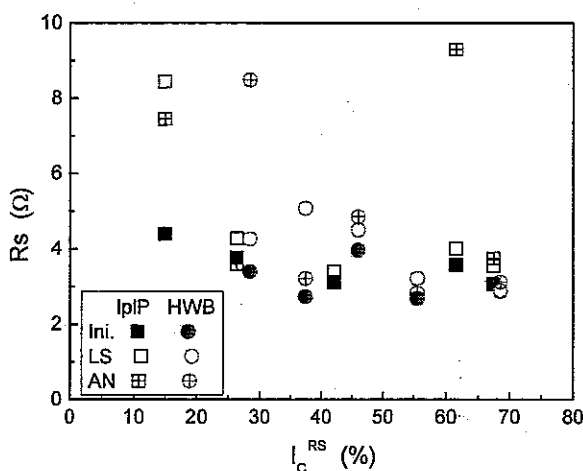


图 5.35 lpIP 和 HWB 系列电池 R_s 初始态、光照态和退火态对比

lpIP 系列和 HWB 系列电池光照前、光照后及退火后的 R_s 如图 5.35 所示,这两个系列电池使用金属银作为背电极材料。如图所示,光照后两个系列所有电池的 R_s 都增大,但增大的幅度与晶化率和制备方法之间不存在直接联系。根据图 3.11 的电池等效电路, R_s 增大必然会降低电池的 FF,进而造成效率衰退。

退火工艺可以使光照后的电池效率部分恢复,缺陷态密度减小,但无法完全恢复至初始值,如图 5.19、5.27 所示。图 5.36 为一个具有中等晶化率(56.6%)的 hphP 系列电池暗态曲线变化,左图为通常用来拟合计算 n 和 j_0 的 B 区(0.1~0.5V),曲线变化的有关解释见本文 5.4.6;右图为暗态曲线的 C 区,主要反应了电池的背电极状况。5.36 右图表明光照后电池的暗电流微量减小, R_s 增大,但退火工艺并没有使电池的暗电流恢复,反而进一步减小,导致 R_s 大幅增加。这表明退火虽然可以减少电池的缺陷态,但会造成电极损伤。

Stiebig 等人对具有不同背电极材料的非晶硅电池和微晶硅电池进行了光衰

退及热冲击 (Damp Heat) 试验[133]。结果表明在热冲击试验过程中, 银电极会发生脱落 (peel off), 产生背电极的光散射效应, 造成电池的短路电流增大, “ZnO+Ag” 复合电极结构较单纯银电极更为稳定。

对实际电池组件来说, 上述由背电极损伤引起的衰退应该是不存在的, 良好的封装可以避免空气内渗, 保护电极避免氧化。

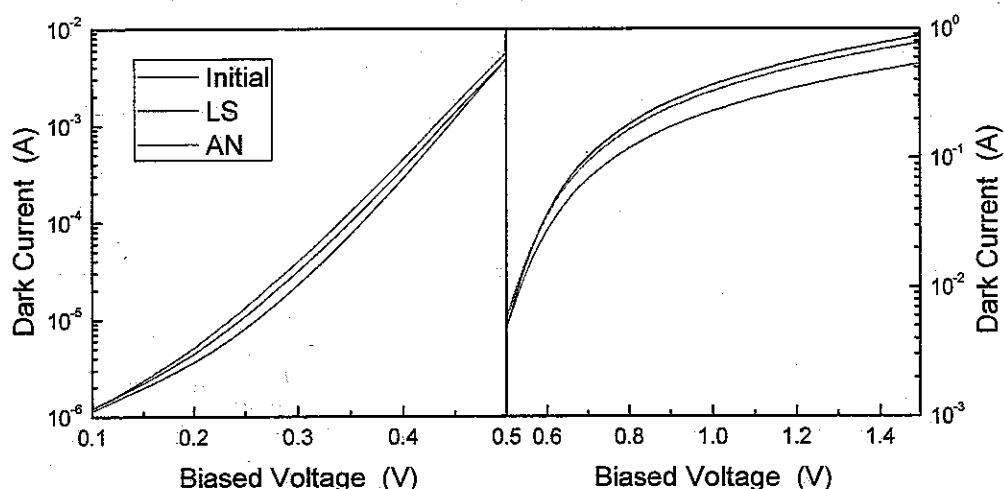


图 5.36 中等晶化率 hphP 系列样品初始态、光照态和退火态暗态曲线比较

第6节 本章小结

本章详细的研究了采用不同方法沉积的、具有不同晶化率、不同器件结构的单结微晶硅太阳能电池稳定性, 得到以下结果:

- 微晶硅电池在大气条件下保存十分稳定, 不存在自然衰退现象。
- 确认了微晶硅电池也存在光衰退现象, 但与非晶硅电池光衰退不同的是, 在光照前 100 小时内, 微晶硅电池的光衰退率非常小, 随后逐渐增加, 且不存在饱和现象。Voc、FF 随光照时间下降是导致效率衰退的主要原因, 但 Jsc 基本无变化。
- 微晶硅电池的光衰退率大小与材料结构特性密切相关。在白光照射条件下, 电池的光衰退大小由电池晶化率决定, 晶化率越低, 非晶硅组分越多, 衰退率越大。而红光照射下无明显衰退。暗态 I-V 测试结果表明电

池的光衰退是由于本征材料缺陷态增大导致的，与非晶硅 SW 效应不同的是微晶硅电池光衰退不存在饱和现象，有永久性的缺陷产生，退火无法完全恢复。

- 不同系列电池光衰退规律基本一致，但各系列电池间光衰退率的绝对数量不同：在所有晶化率范围内，hphP 电池和 RF 电池衰退率远远小于 lpIP 电池，HWCVD 电池介于二者之间。采用 Raman 深度剖析法测试电池的结构特性，结果表明 lpIP 系列电池的本征层材料结构非常均匀，而 hphP 系列电池则存在明显的纵向结构演变。通常认为结构均匀的电池稳定性好，而本文的结果否定了这一观点，并据此指出材料结构的纵向均匀性并不是造成各系列电池光衰退率大小差异的原因。
- 根据微晶硅电池的光衰退试验结果和材料结构特性，指出高效微晶硅电池的本征层材料为过渡区微晶硅，材料为柱状生长，故在横向晶粒间存在非晶相，而纵向晶粒紧密排列。光照后缺陷态的增加主要发生在非晶硅组分内部和晶界处，而光生载流子在晶粒内部纵向传输，非晶硅组分内产生的缺陷态对电流输运影响较小，因此会有 J_{sc} 微衰退的试验结果。
- P/I 界面特性是另一个引起电池效率衰退的因素。通过比较各系列电池红光、蓝光 I-V 特性的初始值和光照后的相对变化，本文指出造成 lpIP 系列电池光衰退率大于其它各系列电池的主要原因在于 lpIP 电池界面特性较差。HWB 系列电池光衰退率小于 lpIP 系列电池表明，采用 HWCVD 缓冲层工艺不仅可以提高电池的初始效率，还有利于提高电池的稳定性。
- 电极材料的氧化及损伤也会造成一定量的衰退。

第6章 硅薄膜叠层电池稳定性研究初步

采用叠层结构,不仅可以有效的扩展太阳能电池光谱响应范围,提高电池转换效率,还可以减少每个子电池的本征层厚度,从而使得电池内建电场增强,载流子复合几率降低,有利于提高电池稳定性。

影响叠层电池光衰退的因素主要有:

- 子电池衰退:光照后,根据不同的电池结构及所用材料,顶电池和底电池都可能存在一定程度的衰退。
- 电流匹配:叠层电池的电流匹配模式不仅影响电池的初始效率,对电池稳定效率也有很大的影响。从稳定性的角度考虑总的原则是要保证叠层电池光照稳定后仍具有良好的匹配度。

关于单结电池的光衰退现象,已在本文第五章中详细的进行了讨论。微晶硅电池红光老化试验结果(图 5.12)表明 $a\text{-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ 叠层电池中的微晶硅底电池几乎无衰退,光衰退主要来自于非晶硅顶电池。本章以光衰退行为更复杂,顶电池和底电池都存在光衰退的 $a\text{-Si:H}/a\text{-Si:H}$ 叠层电池为例,研究子电池稳定性和电流匹配模式对叠层电池整体稳定性的影响,据此提出获得高稳定效率叠层电池的可行方案,最后采用 Weibull 分布函数外推计算了电池组件的工作寿命。

第1节 样品制备

实验中所用样品是在七室连续沉积系统上采用 RF-PECVD 技术制备的,电池结构见图 6.1。

- 前电极:绒度为 13%的 SnO:F 。
- P 层: $a\text{-SiC:H}$,采用 10%浓度的硅烷,掺杂剂为甲烷和三甲基硼(TMB),沉积温度 200°C ,厚度约 20nm。
- I 层: $a\text{-Si:H}$,硅烷浓度为 20%,功率密度为 $27.5\text{mW}/\text{cm}^2$,沉积温度 190°C ,通过控制沉积时间来达到我们所需要的厚度,顶电池吸收层的厚度约为 100nm,底电池约 500nm。

- N 层：掺杂剂是磷烷 (PH_3)，沉积温度 170°C ，其中顶电池 N 层为微晶硅，底电池 N 层为非晶硅，厚度均为 20nm 。
- 背电极：铝电极或 $\text{ZnO} + \text{Al}$ 复合电极。制备复合电极时，首先采用 MOCVD 方法制备 ZnO ，厚度约 100nm ；然后蒸发约 700nm 厚的 Al 电极，面积 $1 \times 1\text{cm}^2$ 。

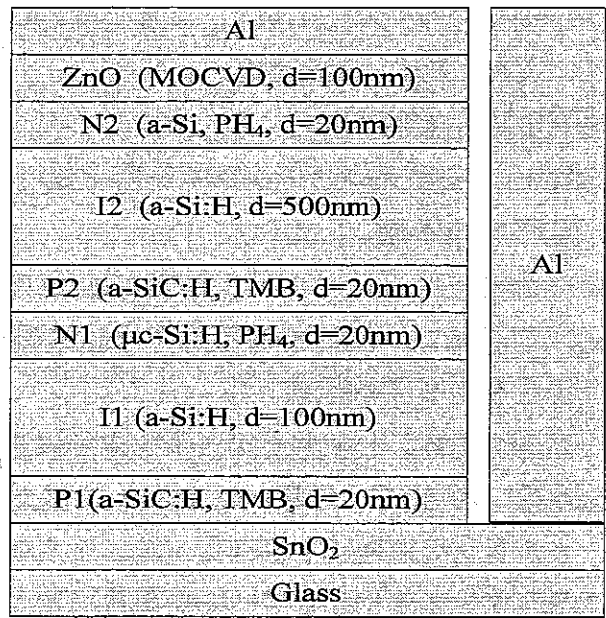


图 6.1 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池结构及各层特性

第2节 子电池稳定性

在 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池中，顶电池主要负责吸收太阳光谱中的短波光，相比底电池有更多的衰退。因此顶电池的优化工作相对重要。

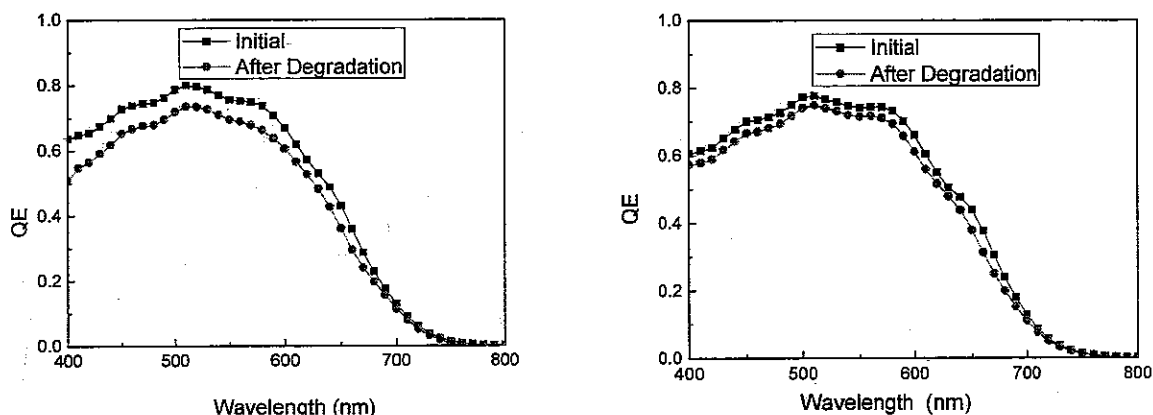
6.2.1 P/I 界面处理

P 型 a-SiC:H 材料作电池的窗口材料可以满足宽带隙、高电导率的要求，但 P 型 a-SiC:H 与 I 型 a-Si:H 会形成一个异质结，界面晶格失配，存在大量界面态。光照后，界面处缺陷态增多，增大了载流子在此处的复合几率，导致电池短波响应变差， V_{oc} 与 FF 下降。

韩建超详细的研究了各种不同缓冲层技术对电池初始性能的影响, 包括不含硼的碳渐进缓冲层、硼恒定的碳渐进缓冲层、台阶式硼碳缓冲层和硼碳渐进缓冲层等工艺, 结论是采用渐进式硼碳缓冲层工艺制备的电池性能最佳[134]。

除了缓冲层类型, 缓冲层的厚度同样至关重要: 缓冲层太薄无法实现 P 层和 I 层能带匹配; 过厚则相当于串连一个电阻, 影响电池性能; 过量掺杂还会引入过多的 B、C 杂质在界面处积累, 降低稳定性[135]。

为了改善界面特性, 本文根据以往研究成果, 在 P/I 之间增加一个带隙渐变的掺硼、掺碳缓冲层, 厚度约为 100Å。



A: 无硼碳缓冲层电池量子效率曲线

B: 有硼碳缓冲层电池量子效率曲线

图 6.2 有、无硼碳缓冲层单结顶电池量子效率光照前后比较。

采用优化后的 B、C 缓冲层工艺, 单结非晶硅电池光照 400 小时前后 QE 如图 6.2 (B) 所示。在 400nm 处, QE 仅有很少的下降, 而相应没有缓冲层的电池 QE (如图 6.2 (A) 所示) 下降很多, 这表明含有硼碳缓冲层的电池更稳定。

6.2.2 过渡区非晶硅顶电池

根据本文第四章的结论, 通过改变反应气体的硅烷浓度 (SC), 在非晶硅、微晶硅相变区非晶一侧制备的非晶硅材料, 由于纳米晶粒的存在, 材料的微结构与单纯非晶硅相比更加有序, 光照后的稳定性更好。本文采用 6.2.1 的硼碳缓

冲层工艺,沉积了本征层硅烷浓度分别为 6%和 20%的非晶硅顶电池,光照 1000 小时后的衰退结果见表 6.1。其中过渡区非晶硅电池(050218-3)比普通非晶硅电池(050217-2)效率衰退少很多,只有 6.52%。

表 6.1 氢稀释与常规电池光照 1000 小时后的衰退率

样品	衰退率 (%)			
	Jsc	Voc	FF	Efficiency
050217-2 (SC=20%)	-3.50%	-3.23%	-13.02%	-18.63%
050218-3 (SC=6%)	-2.53%	1.45%	-5.06%	-6.52%

本文以下所有 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池均采用此“硼碳缓冲层+过渡区非晶硅”顶电池工艺制备。

第3节 电流匹配

叠层电池是两个单结电池的串连,总体的电流是两个电池中电流的最小值,顶电池和底电池都可能成为限制者。光照后,顶电池和底电池都有衰退,但衰退率不同,必须加以详细研究。

6.3.1 基本原理

在本文 3.2.5 和 3.2.6 中详细的介绍了单结 PIN 硅薄膜电池基本工作原理和 I-V 特性,本节将继续介绍叠层电池相关理论。

叠层电池由多个子电池串联构成,各子电池材料禁带宽度不同,依照禁带宽度由大到小排列,禁带宽度较大的电池位于电池顶部,禁带宽度较小的子电池位于电池底部,这样可以更有效地利用太阳光各波段光子能量。各子电池通过隧道结连接。单结电池的直流电路模型同样可以用来分析叠层电池的输出特性。

a-Si:H/a-Si:H 叠层电池的结构示意图及等效电路如图 6.3 所示,其相当于将两个单结非晶硅电池的直流电路模型串连而成。 N_1/P_2 隧穿结等效于一个串连电

阻: $R_{N/P}$, R_s 为由其它因素产生的串联电阻, 如 TCO 电极材料等。因为子电池与串联电阻是串联关系, 所以两个子电池的输出电流与通过串联电阻的电流应当相等。

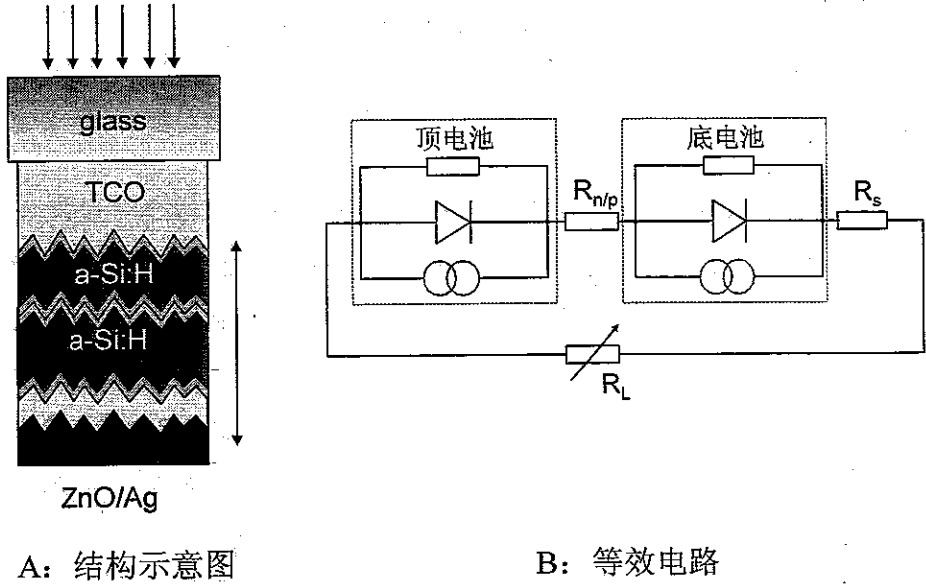


图 6.3 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池

根据克希霍夫第一、第二定律及欧姆定律, 忽略串联电阻 R_s 的影响, 子电池和叠层电池整体的 I-V 特性可以写为:

$$I_{\text{顶}} = I_{s\text{顶}} - I_{d\text{顶}} \exp\left(\frac{qV_{\text{顶}}}{n_{\text{顶}}kT} - 1\right) - \frac{V_{\text{顶}}}{R_{sh\text{顶}}} \quad (6.1)$$

$$I_{\text{底}} = I_{s\text{底}} - I_{d\text{底}} \exp\left(\frac{qV_{\text{底}}}{n_{\text{底}}kT} - 1\right) - \frac{V_{\text{底}}}{R_{sh\text{底}}} \quad (6.2)$$

$$I = \frac{(I_{s\text{顶}} - I_{d\text{顶}})R_{sh\text{顶}} + (I_{s\text{底}} - I_{d\text{底}})R_{sh\text{底}} - V}{R_{sh\text{顶}} + R_{sh\text{底}} + R_{N/P}} \quad (6.3)$$

其中, I_s 是子电池电流源产生的光电流, I_d 是子电池二极管饱和电流, R_{sh} 子电池并联电阻, $R_{N/P}$ 为隧穿结串联电阻, V 为输出电压。

$$V = V_{\text{顶}} + V_{\text{底}} + V_{N/P} \quad (6.4)$$

开路状态下, 即 $I=0$, $V=V_{oc}$ 。叠层电池的开路电压等于各子电池开路电压之和, 各子电池分别对其电路中的二极管和并联电阻做功。

在短路状态下, 即 $V=0$, $I=I_{sc}$, 由式 6.3 可以推倒叠层电池的短路电流

为:

$$I_{SC} = \frac{I_{顶} R_{sh顶} + I_{底} R_{sh底} + V_{顶} + V_{底}}{R_{sh顶} + R_{sh底} + R_{N/P}} \quad (6.5)$$

当外接负载电阻 R_L 时, 电池的输出功率可以表示为:

$$P = I^2 R = \left[\frac{(I_{S顶} - I_{d顶} - I_{顶}) R_{sh顶} + (I_{S底} - I_{d底} - I_{底}) R_{sh底}}{R_{N/P} + R_L} \right]^2 \cdot R_L \quad (6.6)$$

根据以上基本公式, 袁海容等人进一步推倒计算了不同电流匹配条件下的叠层电池输出功率, 指出最大功率点电流匹配对电池的输出功率是非常有利的 [136]。在子电池串连电阻和并联电阻的影响可以忽略不计时, 最大功率点电流匹配可以用短路电流匹配代替。

光照前后叠层电池的电流匹配如图 6.4 所示, 图中红色部分为光照引起的衰退。其中左图为初始匹配的电池, 由于顶、底电池衰退率不同, 光照后叠层电池整体不再符合电流匹配条件。因此必须将叠层电池初始条件设计为顶限制, 即顶电池电流小于底电池电流, 才能实现光照后稳定工作条件下的电流匹配, 如右图所示。

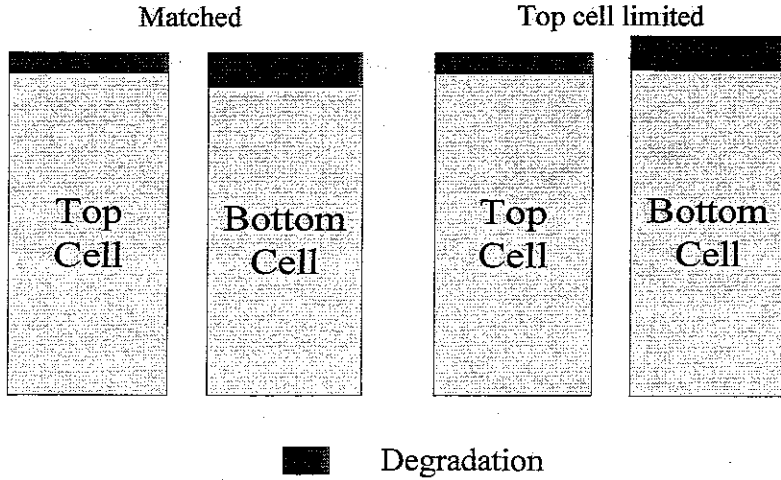


图 6.4 光照前后叠层电池的电流匹配

6.3.2 电流匹配的调节

在其它各层不变的情况下, 顶电池厚度变化会影响到达底电池的光子数。过厚则到达底电池的光子少, 底电池电流会成为限制条件。反之, 若顶电池太

薄，则顶电池会成为限制条件。

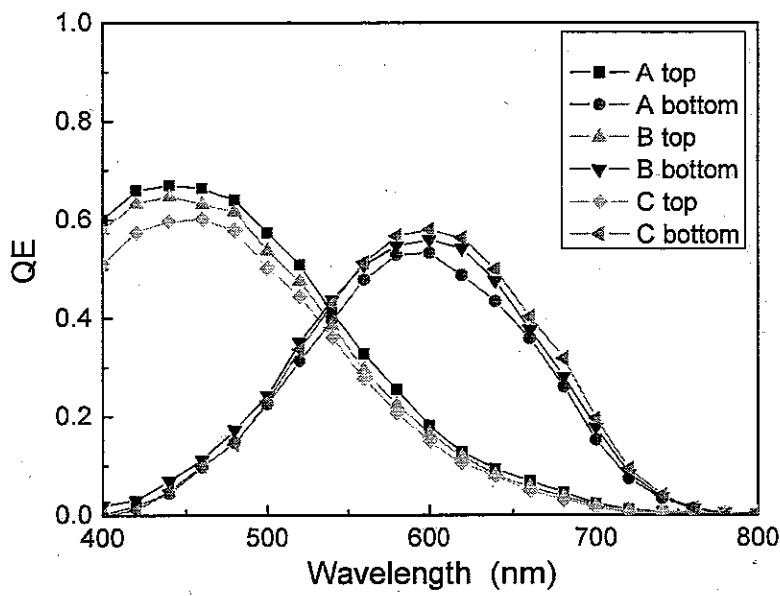


图 6.5 不同顶厚度相同底厚度 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池量子效率曲线

本文制备的不同顶电池本征层厚度、相同底电池本征层厚度 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池量子效率 QE 曲线如图 6.5 所示，积分所得短路电流密度 J_{sc} 和电流匹配度如表 6.2。随着顶电池厚度的增加，顶电池光谱响应增大，底电池逐渐减小。样品 B 的匹配度为 0.98，顶电池和底电池电流基本相同，光平均分配在两个电池上，实现了良好的电流匹配。

表 6.2 顶电池、底电池电流匹配度

样品	J_{sc} (顶)	J_{sc} (底)	匹配度 (顶/底)
A	7.06	6.27	1.13
B	6.63	6.84	0.98
C	6.13	6.95	0.88

由于采用了氢稀释顶电池工艺，光照后底电池衰退率大于顶电池，所以底电池电流必须稍高于顶电池，使顶电池成为限制条件才能保证衰退后匹配度仍保持在 1 左右。但是本征层越厚光衰退越多，单纯增加底电池厚度是不可行的，只能通过其它方法实现。

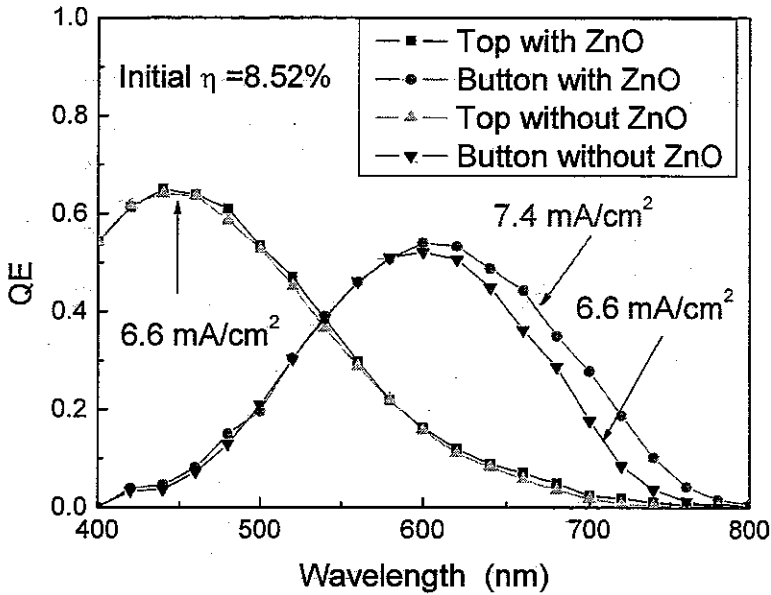


图 6.6 有无 ZnO 背反射电极电池 QE

背反射电极可以反射未被吸收的光，提高太阳光的利用率，进而提高效率 [137]。关于 ZnO 背电极的制备及材料性能见文献[138]。增加 ZnO 背电极后，底电池电流增大，由图 6.6 的 QE 结果可知，增加 ZnO 背电极后，底电池在 600~800nm 之间响应上升，由此增加的电流密度大约为 $0.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此时匹配度为 0.9，成为顶限制。具体的顶底电池电流匹配度见表 6.3。

表 6.3 顶电池、底电池电流匹配度

工艺	Jsc (顶)	Jsc (底)	匹配度 (顶/底)
With ZnO	6.63	7.40	0.90
Without ZnO	6.62	6.59	1.00

经过以上优化，本文制备的采用“硼碳缓冲层+过渡区非晶硅”顶电池工艺并通过增加 ZnO 背电极调整为顶电池电流限制模式的 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池 I-V 曲线如图 6.7 所示，其初始效率达到 7.97%。以下简称该电池为“顶限制 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池”。

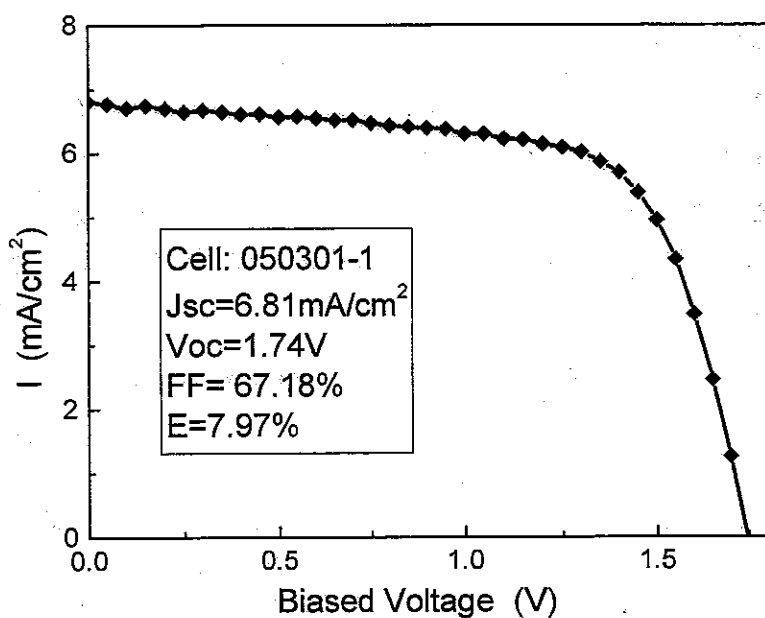


图 6.7 顶限制 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池 I-V 特性

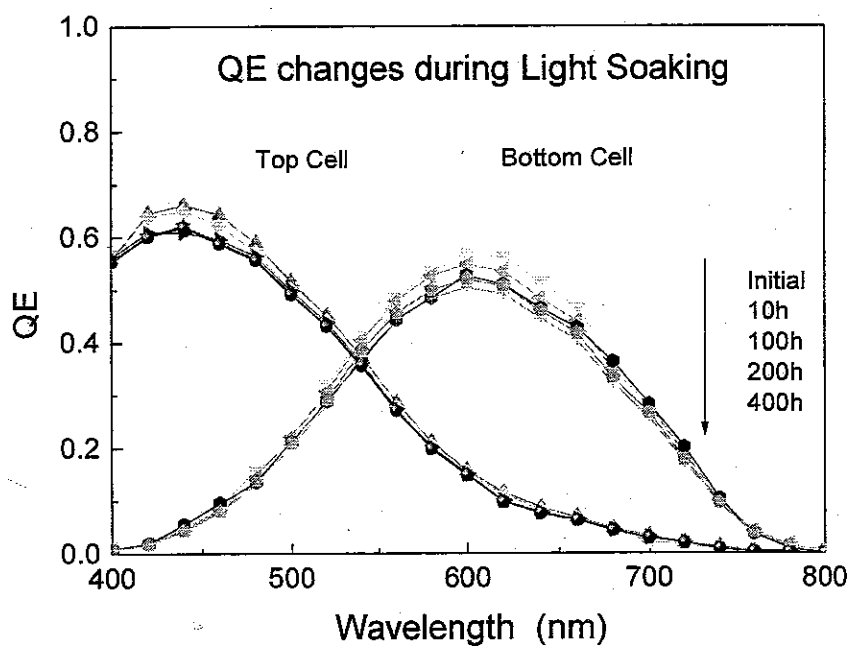


图 6.8 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池 QE 光衰退结果

第4节 光衰退试验结果

将 6.3 中制备的顶限制 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池 (图 6.7) 进行光衰退试验, 电池 QE 随光照时间的变化如图 6.8 所示。光照后顶电池和底电池量子效率均有所下降, 100 小时后, 顶电池趋于稳定, 而底电池一直在下降。相对应的顶、底电池的电流匹配度见表 6.4, 随着每个子电池响应的下降, 叠层电池的匹配度逐渐提高, 400 小时后匹配度为 0.98, 接近于 1, 实现了光衰退后稳定工作状态下的最佳电流匹配。

表 6.4 顶电池、底电池电流匹配度

时间 (小时)	J 顶	J 底	匹配度 (J 顶/J 底)
初始	6.63	7.40	0.90
10	6.40 (-3.47%)	7.13 (-3.65%)	0.90
100	6.29 (-5.13%)	6.86 (-7.30%)	0.92
200	6.20 (-6.49%)	6.52 (-11.89%)	0.95
400	6.20 (-6.49%)	6.32 (-14.59%)	0.98

该电池效率衰退曲线如图 6.9 所示, 图中给出未加 ZnO 背反射电极的底限制 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池、本征层厚度为 500nm 的单结非晶硅电池及单结稳定非晶硅顶电池衰退曲线作为对比。由该图可以看出, 顶限制 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池在保证具有较高效率的基础上十分稳定。由于将叠层电池设计为顶电池限制, 叠层电池的整体衰退与顶电池衰退规律基本相同。光照 400 小时后, 效率衰退小于 10%。

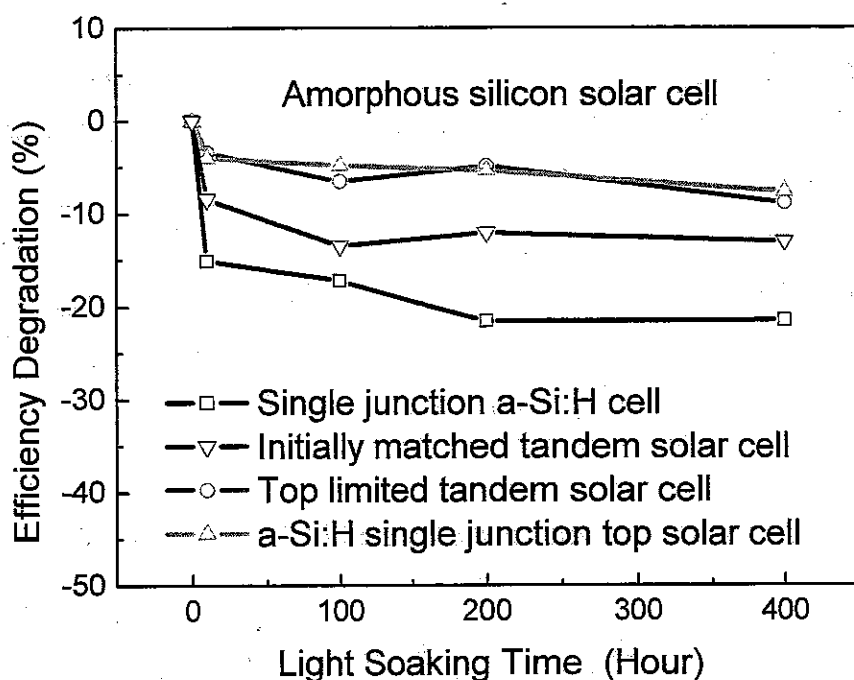


图 6.9 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池效率衰退率比较

第5节 寿命预测

对硅薄膜太阳能电池长期寿命定量估计具有非常重要的实际意义。通常对太阳能电池的使用寿命要求大于 20 年,我们显然无法将太阳电池至于室外自然光照条件下 20 年后测试其实际最终效率。最好的办法是建立数学模型,根据适量的试验数据进行拟合计算,从而估算出电池的最终稳定效率。

6.5.1 寿命计算数学模型简介

非晶硅太阳能电池最基本的寿命预测数学模型是由 Kiyoshi Takahisa 等人于 1994 年提出的,其数学方程式如下[139]:

$$\eta_N = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\alpha}} \quad (6.7)$$

他们利用该模型对室外光照 5 年和 10 年两个批次试验结果进行拟合计算,

结论是10年后电池效率衰退率在35%~25%之间,只有初始效率大于13%的太阳电池,光照后才可以实现10%以上的稳定效率。

室外环境温度的改变同样对太阳电池性能有很大影响。1996年, Kholid Akhmad 等人综合考虑了光致衰退和热恢复现象,提出了另一个模型[140]:

$$\frac{\eta_t}{\eta_0} = 1 - \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta_0} \int g(t') \exp[-\int c(t'') dt''] dt' \quad (6.8)$$

为了更加准确的描述电池性能随季节变化的趋势,他们加入了描述季节变化的模型[141]:

$$T(t) = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{2} \cos(\omega(t - t_0)) + \frac{T_{\max} + T_{\min}}{2} \quad (6.9)$$

根据该模型,电池效率在室外光照两年以后几乎不再衰退,随后仅随季节(温度)作周期性变化。

上述两个数学模型都是基于寿命研究常用的 Weibull 统计分布函数,并根据各自的假设条件进行调整而提出的。无论采用那种数学模型进行拟合,结论都是非晶硅太阳电池经过一段时间以后衰退率会达到饱和,在此之后就只是随着季节作周期性变化,而平均效率基本保持恒定。

6.5.2 Weibull 函数简介

Weibull 分布具有灵活可变的形状参数(shape parameter),并可以模拟很长时间范围内的衰退率,所以经常被应用在寿命与可靠性测试的研究之中。作为一个纯经验模型已经被成功的使用在许多应用之中。

本文采用具有两个参数的 Weibull 分布作为基本的数学模型,并加一系数作为补偿,其表达式如下:

$$\eta_N = 1 - (1 - \eta_\infty) e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^{-\beta}} \quad (6.10)$$

在式 6.10 中, η_N 为由初始效率归一化后所得到的转换效率值; t 为光照时间(小时); η_∞ 为归一化了的饱和效率(进行光衰退试验后的最终效率); α 和 β 为依赖于样品的常数,由实验数据拟合计算获得。

6.5.3 拟合计算结果

管智赞采用 Weibull 分布函数, 拟合计算了两块 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 单结非晶硅太阳能电池组件室外自然老化一年的数据 (1994 年 1 月~1995 年 1 月), 指出单结非晶硅太阳能电池组件的光衰退主要在光照初期比较显著, 室外一年之后电池的效率几乎达到稳定, 一年以后的衰退量只占到总衰退量的 5%。具体的参数计算及拟合过程见文献[135]。

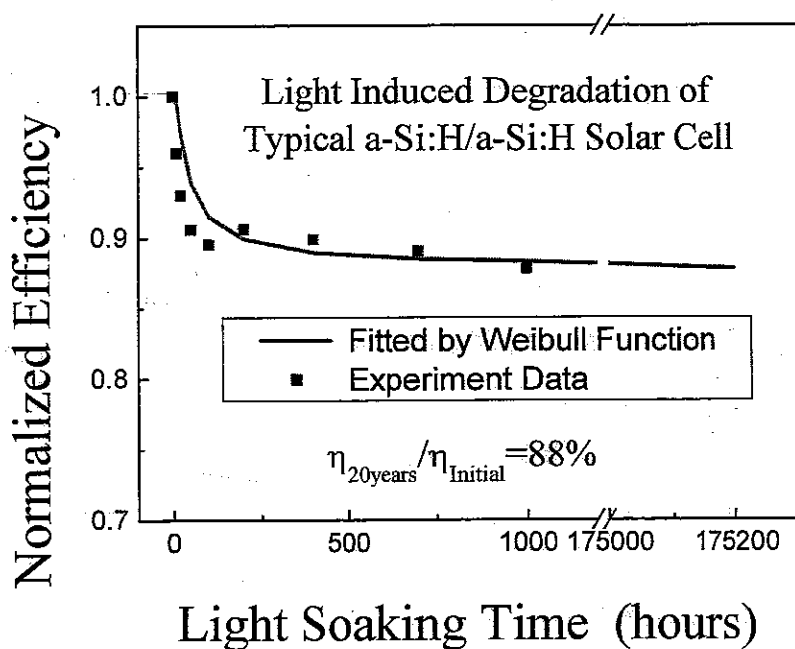


图 6.10 叠层电池效率衰退率拟合外推计算结果

室外光照试验通常需要至少 1 年以上的时间才能使电池效率达到稳定, 使用人工光源可以大大缩短光衰退试验所需时间。本文依然采用 Weibull 分布函数 (式 6.10), 拟合计算 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 小面积电池 (图 6.7) 在人工光源照射下的性能衰退数据 (图 6.9), 计算得到的参数如表 6.5 所示, 与文献给出的数据近似[135]。实际测试数据和模拟计算结果如图 6.10 所示, 二者十分吻合, 说明所采用的数学模型不仅可以用于模拟电池室外老化结果, 同样可以用于拟合室内加速老化试验数据。根据式 6.10, 采用表 6.5 的参数值外推计算, 20 年后电池的衰退率仅为 12%。

表 6.5 拟合参数值

样品编号	α	β	η_{∞}
050301-1	21.04	0.83	0.88
单结非晶-1	16.82	0.93	0.81
单结非晶-2	14.32	0.90	0.74

在以上模拟计算中只考虑了电池的光致衰退情况，忽略了同样会引起电池效率衰退的环境、气候等原因所造成的组件腐蚀、封装玻璃损坏等因素。

第6节 小结

本章以 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池为例，研究了顶电池衰退规律及电流匹配对叠层电池稳定性的影响，最后对试验结果进行了模拟计算并外推预测电池 20 年后的衰退率。根据以上试验结果及分析得到以下结论：

- 采用稳定非晶硅工艺和渐进式硼碳缓冲层界面处理工艺，可以减少顶电池光衰退，提高稳定性。
- 在非晶硅叠层电池上增加氧化锌（ZnO）背反射电极可以在不增加本征层厚度的情况下提高底电池光谱响应。
- 采用上述优化方案并将叠层电池设计为顶电池限制有利于提高电池的光稳定性。
- 采用 Weibull 分布拟合光衰退试验曲线并外推计算，结果表明电池 20 年后仅衰退 12%。

第7章 结论与工作展望

第1节 结论

本文主要研究了微晶硅薄膜材料和电池的稳定性相关问题,得到以下结论。

首先,本文研究了采用 RF-PECVD 方法制备的一系列不同晶化率本征微晶硅薄膜材料初始性能、光衰退特性及退火特性。结果表明本征微晶硅材料的光衰退同材料结构特性、尤其是晶化率密切相关。材料中的非晶硅组分是导致光衰退的主要原因:晶化率越高,材料越稳定;反之,晶化率越低,材料衰退越多。过渡区附近非晶硅稳定性好于普通非晶硅材料,适于制备稳定非晶硅电池。而过渡区附近微晶硅材料的光电特性更适于制备微晶硅电池,但与高晶化率微晶硅材料相比并不是完全不衰退的

其次,本文详细的研究了 lpIP 、 hphP 、RF、HWCVD 和 HWB 系列单结微晶硅太阳能电池的稳定性。结果表明,微晶硅电池不存在自然衰退现象;其光衰退现象不同于非晶硅电池,电池的效率在光照初始的 100 小时内衰退很少,但随后衰退增多,1000 小时后并无任何趋于饱和的迹象;微晶硅电池的效率衰退主要来自于 FF 和 V_{oc} 降低,而 J_{sc} 没有变化; lpIP 系列电池光衰退率大于其它所有系列样品;与本征材料光衰退一样,非晶硅组分的 SW 效应是引起电池光衰退的主要原因;退火后,电池的效率并不能完全回复至初始值。根据对以上试验现象的进一步分析,本文首次指出了微晶硅材料结构的纵向不均匀性并不是决定电池光衰退率大小的主要因素,不同的 P/I 界面特性是造成不同系列电池光衰退率存在差异的主要原因。采用 HWCVD 缓冲层技术不仅可以提高初始效率,还能够改善电池的稳定性。在结合上述光衰退试验结果和材料柱状生长的结构特性的基础上,提出了光照后材料内缺陷态的增加主要发生在非晶硅组分和晶粒的界面处,由于电池内载流子传输主要在晶粒内进行,因此增多的缺陷态并不会引起短路电流的衰退。

最后,本文以顶、底电池都存在光致衰退变化的 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池为例,研究了顶电池衰退规律及电流匹配对叠层电池稳定性的影响。结果表明,采用稳定非晶硅工艺和渐进式硼碳缓冲层界面处理工艺,并在叠层电池上增加

氧化锌 (ZnO) 背反射电极以形成顶电池电流限制模式, 不仅可以在不增加本征层厚度的情况下提高底电池光谱响应, 还有利于提高电池的光稳定性。采用 Weibull 分布拟合光衰退试验曲线并外推计算, 结果表明 20 年后仅衰退 12%。

第2节 工作展望

虽然本文对微晶硅电池稳定性问题进行了较为详细的研究, 得到了以上若干结论, 但仍有大量工作需要继续进行。

首先, 本文虽然发现了微晶硅电池光照 1000 小时光衰退存在不饱和现象, 但并没有进行加速老化试验去验证微晶硅电池是否会一直衰退。

其次, 本文虽然通过测试不同光照条件下电池的 I-V 特性发现了 P/I 界面特性对电池稳定性的影响很大, 但并没有找到测试界面特性和界面处材料结构特性的直接手段。电容-电压 (C-V) 测试可能是有效的表征方法。

总而言之, 太阳电池的稳定性研究和提高转换效率一样重要, 二者相辅相成, 缺一不可。本文的工作仅仅是微晶硅电池稳定性研究的起点, 更多有意义的工作将会进一步展开。

参考文献

1. 中国可再生能源发展项目办公室, 中国光伏产业发展研究报告. 2004.
2. 李俊峰 and 王仲颖, 中华人民共和国可再生能源法解读. 2005.
3. Green, M.A., Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion. 2003: Springer.
4. Chahn, D.M., C.S. Fuller, and G.L. Pearson, A New silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [J]. J Appl Phys, 1954. 25(5): p. 676-680.
5. Zhao, J., et al., 19.8% Efficient "Honeycomb" Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells. Applied Physics Letters, 1998. 73: p. 1991.
6. Green, M.A., Solar Cell Efficiency Tables (Version 28). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2006. 14: p. 455.
7. Chittick, R.C., J.H. Alexander, and H.F. Sterling, The Preparation and Properties of Amorphous Silicon. Journal of The Electrochemical Society, 1969. 116: p. 77.
8. Spear, W.E., et al., Amorphous silicon pn junction. Applied Physics Letters, 1976. 28(2): p. 105-107.
9. Spear, W.E. and P.G. LeComber, Electronic Properties of Substitutionally Doped Amorphous Si and Ge. Philosophical Magazine, 1976. 33(6): p. 935-949.
10. Carlson, D.E. and C.R. Wronski, Amorphous Silicon Solar Cell. Applied Physics Letters, 1976. 28(11): p. 671.
11. Staebler, D.L. and C.R. Wronski, Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. Applied Physics Letters, 1977. 31: p. 292.
12. Meier, J., et al., Complete microcrystalline p-i-n solar cell-crystalline or amorphous cell behavior? Applied Physics Letters, 1994. 65: p. 860.
13. Meier, J., et al., Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$)-a promising new thin film solar cell material. Photovoltaic Energy Conversion, 1994., Conference Record of the Twenty Fourth; IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994, 1994 IEEE First World Conference on, 1994. 1.
14. Meier, J., et al., Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. Thin Solid Films, 2004. 451: p. 518-524.
15. Mai, Y., et al., Structure adjustment during high-deposition-rate growth of microcrystalline silicon solar cells. Applied Physics Letters, 2004. 85: p. 2839.
16. Yamamoto, K., et al. Novel Hybrid thin film silicon Cell and Module. in 3rd WCPEC, May 11-18, 2003, Osaka Japan, p. 2789.
17. Staebler, D.L., R.S. Crandall, and R. Williams, Stability of n-i-p amorphous silicon solar cells. Applied Physics Letters, 1981. 39: p. 733.

参考文献

18. Hirabayashi, I., K. Morigaki, and S. Nitta, New Evidence for Defect Creation by High Optical Excitation in Glow Discharge Amorphous Silicon. *Jpn. J. Appl. Phys*, 1980. 19: p. L357-L360.
19. Dersch, H., J. Stuke, and J. Beichler, Light-induced dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, 1981. 38: p. 456.
20. Stutzmann, M., W.B. Jackson, and C.C. Tsai, Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study. *Physical Review B*, 1985. 32(1): p. 23-47.
21. 孔光临, a-Si:H 带尾态的光致变化. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1989. 10(6): p. 479.
22. Yiping, Z., et al., Evidence for Light-Induced Increase of Si-H Bonds in Undoped a-Si: H. *Physical Review Letters*, 1995. 74(4): p. 558-561.
23. Guo-zhen, Y., et al., Dielectric response and its light-induced change in undoped a-Si: H films below 13 MHz. *Physical Review B*, 1998. 57(4): p. 2387-2392.
24. Guanglin, K., et al., Photodilatation Effect of Undoped a-Si: H Films. *Physical Review Letters*, 1997. 79(21): p. 4210-4213.
25. Gotoh, T., et al., Experimental evidence of photoinduced expansion in hydrogenated amorphous silicon using bending detected optical lever method. *Applied Physics Letters*, 1998. 72: p. 2978.
26. Yoshida, N., et al., Photoinduced volume expansion and contraction in a-Si: H films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002. 299: p. 516-520.
27. Asaoka, K., et al., Current-induced degradation method for stabilization of a-Si solar cell. *Solar energy materials and solar cells*, 1994. 34(1-4): p. 465-472.
28. Dasgupta, A., N. Palit, and S. Ray, Accelerated degradation in amorphous silicon solar cells by a combination of current injection and light insolation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998. 55(4): p. 395-402.
29. Caputo, D., Degradation and annealing of amorphous silicon solar cells by current injection-experiment and modeling. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999. 59(3): p. 289-298.
30. Saito, Y., K. Inoue, and A. Yoshida, Degradation of hydrogenated amorphous silicon films induced by irradiation of synchrotron radiation light. *Journal of Applied Physics*, 1989. 65: p. 2552.
31. Diehl, F., et al., Creation of metastable defects in a-Si: H by keV-electron irradiation at different temperatures. *Journal of non-crystalline solids*, 1996. 198200: p. 436-440.
32. Smith, Z.E., et al., Thermal-Equilibrium Defect Processes in Hydrogenated Amorphous Silicon. *Physical Review Letters*, 1986. 57(19): p. 2450-2453.
33. Street, R.A. and K. Winer, Defect equilibria in undoped a-Si: H. *Physical Review B*, 1989. 40(9): p. 6236-6249.
34. Stutzmann, M., W.B. Jackson, and C.C. Tsai, Kinetics of the Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, 1984. 45: p. 1075.
35. Adler, D., Origin of the photo-induced changes in hydrogenated amorphous silicon. *Solar Energy*, 1983. 9: p. 133-148.
36. Branz, H.M., Hydrogen collision model of light-induced metastability in hydrogenated amorphous silicon. *Solid State Communications*, 1998. 105(6): p. 387-391.

参考文献

37. Branz, H.M., Hydrogen collision model: Quantitative description of metastability in amorphous silicon. *Physical Review B*, 1999. 59(8): p. 5498-5512.
38. Branz, H.M., The hydrogen collision model of metastability after 5 years: experimental tests and theoretical extensions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003. 78(1): p. 425-445.
39. Zafar, S. and E.A. Schiff, Hydrogen-mediated model for defect metastability in hydrogenated amorphous silicon. *Physical Review B*, 1989. 40(7): p. 5235-5238.
40. Kopidakis, N. and E.A. Schiff, Hydrogen-mediated models for metastability in a-Si: H: role of dihydride bonding. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. 266: p. 415-418.
41. Longeaud, C., D. Roy, and O. Saadane, Role of interstitial hydrogen and voids in light-induced metastable defect formation in hydrogenated amorphous silicon: A model. *Physical Review B*, 2002. 65(8): p. 85206.
42. Biswas, R. and Y.P. Li, Hydrogen Flip Model for Light-Induced Changes of Amorphous Silicon. *Physical Review Letters*, 1999. 82(12): p. 2512-2515.
43. Ishii, N., M. Kumeda, and T. Shimizu, A Model for the Staebler-Wronski Effect Based on Charged Impurities. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985. 24: p. L244-L246.
44. Fortmann, C.M., T.X. Zhou, and W.A. Buchanan, The relationship between hydrogen content, weak bond density and Staebler-Wronski defects in amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989. 114: p. 624-626.
45. Ganguly, G., et al., Reduced Light-Induced Changes of Photoconductivity in Deuterated Amorphous Silicon. *Journal of Applied Physics*, 1990. 68(7): p. 3738.
46. Nevin, W.A., et al., Light-induced changes in hydrogenated and deuterated amorphous silicon films and solar cells. *Applied Physics Letters*, 1991. 59: p. 3294.
47. Wei, J.H., M.S. Sun, and S.C. Lee, A possible mechanism for improved light-induced degradation in deuterated amorphous-silicon alloy. *Applied Physics Letters*, 1997. 71: p. 1498.
48. Itoh, M., et al., High-stability hydrogenated amorphous silicon films for light-soaking prepared by catalytic CVD at high deposition rates. *Thin Solid Films*, 2001. 395(1-2): p. 138-141.
49. Kamei, T., P. Stradins, and A. Matsuda, Effects of embedded crystallites in amorphous silicon on light-induced defect creation. *Applied Physics Letters*, 1999. 74: p. 1707.
50. Vetterl, O., et al., Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000. 62(1): p. 97-108.
51. Klein, S., et al., 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. *Journal of Applied Physics*, 2005. 98: p. 024905.
52. Klein, S., et al. Light-Induced Degradation of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells Prepared by Hot-Wire CVD. in 20th EUPVSEC. 2004. Barcelona.
53. Smirnov, V., et al. The Influence of Light-Soaking and Atmospheric Adsorption on Microcrystalline Silicon Films studied by Coplanar Transient Photoconductivity. in Materials Research Society Symposium Proceedings. 2004.
54. Yan, B., et al., Light-induced metastability in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 2004. 85: p. 1925.

55. Halverson, A.F., et al., Electronic characterization and effects of light-induced degradation on hydrogenated nanocrystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 2006. 88: p. 071920.
56. Hugger, P.G., et al. Electronic characterization and light-Induced degradation in nc-Si:H solar cells. in *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2006.
57. Veprek, S., et al., Properties of microcrystalline silicon. IV. Electrical conductivity, electron spin resonance and the effect of gas adsorption. *J. Phys. C*, 1983. 16(32): p. 6241-6262.
58. Flückiger, R., et al., Electrical properties and degradation kinetics of compensated hydrogenated microcrystalline silicon deposited by very high-frequency-glow discharge. *Journal of Applied Physics*, 1995. 77: p. 712.
59. Torres, P., et al., Device grade microcrystalline silicon owing to reduced oxygen contamination. *Applied Physics Letters*, 1996. 69: p. 1373.
60. Finger, F., et al., Stability of microcrystalline silicon for thin film solar cell applications. *Circuits, Devices and Systems*, IEE Proceedings [see also IEE Proceedings G-Circuits, Devices and Systems], 2003. 150(4): p. 300-8.
61. Finger, F., et al., Instability Phenomena in Microcrystalline Silicon Films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005. 7(1): p. 83-90.
62. Smirnov, V., et al., Aging effects in microcrystalline silicon films studied by transient photoconductivity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004. 338: p. 421-424.
63. Sendova-Vassileva, M., S. Klein, and F. Finger, Instability phenomena in $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells prepared by hot-wire CVD. *Thin Solid Films*, 2006. 501(1-2F): p. 252-255.
64. Yue, G., et al., Effect of electrical bias on metastability in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 2005. 86: p. 092103.
65. Yue, G., et al., Enhancement of light-induced degradation under reverse bias in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2005. 98: p. 074902.
66. Yang, J., et al., Correlation of Light-induced Enhancement of Open-Circuit Voltage and Structural Change of Heterogeneous Silicon Solar Cells. *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS*, 2002. 715: p. 601-610.
67. Isomura, M., M. Kondo, and A. Matsuda, Enhancement of Open Circuit Voltage via Light soaking in Amorphous Silicon Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys*, 2000. 39: p. 3339-3343.
68. Street, R.A., *Hydrogenated Amorphous Silicon*. 1991: Cambridge University Press.
69. 何宇亮, 陈光华, and 张仿清, *非晶半导体物理学*. 1989, 北京: 高等教育出版社.
70. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*, 7th Edition. 1996, New York: Wiley.
71. 麦耀华, PECVD 法与 HWCVD 法沉积微晶硅薄膜与太阳能电池, in *光电子所*. 2006, 南开大学: 天津.
72. Wagner, S. *Amorphous silicon for electronics*. in Polyse. 2006. Freudenstadt.
73. 王阳元, *多晶硅薄膜及其在集成电路中的应用*. 1988, 北京: 科学出版社.
74. Hazra, S. and S. Ray, Nanocrystalline silicon as intrinsic layer in thin film solar cells. *Solid State Communications*, 1998. 109(2): p. 125-128.
75. Longeaud, C., J. Kleider, and P. Roca I Cabarrocas, Properties of a new a-Si:H-like material: hydrogenated polymorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998. 227-230: p. 96.

76. Koval, R. and X. Niu, kinetics of light induced changes in protocrystalline thin film materials and solar cells. MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 2001. 609: p. A15.5.
77. Voyles, P.M. and M.M.J. Treacy. Comparative fluctuation microscopy study of medium-range order in hydrogenated amorphous silicon deposited by various methods. in MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. 2001.
78. Houben, L., et al., Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth. Philosophical Magazine A, 1998. 77(6): p. 1447-1460.
79. Beck, N., J. Meier, and J. Fric, Enhanced optical absorption in 'solar-grade' microcrystalline silicon films. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. 198-200: p. 903.
80. Brueggemann, R., Electronic and optical properties of hot-wire-deposited microcrystalline silicon. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. 227-230: p. 982.
81. Gross, A., N-side illuminated microcrystalline silicon solar cells. Applied Physics Letters, 2001. 79: p. 2841.
82. Hüpkes, J., Investigation of the reactive sputtering process for preparation of aluminum doped zinc oxide films for silicon thin film solar cells, in IPV. 2005, Forschungszentrum Juelich: Juelich.
83. Luque, A. and S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 2003: Wiley
84. Schropp, R.E.I. and M. Zeman, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology. 1998: Springer.
85. Madan, A., Plasma Deposition of Amorphous Silicon-Based Materials (Plasma-Materials Interactions). 1995: Academic Press.
86. Zhang, Q., et al., Influence of heated catalyzer on thermal distribution of substrate in HWCVD system. Thin Solid Films, 2003. 430(1-2): p. 50-53.
87. Klein, S., Microcrystalline silicon prepared by Hot Wire CVD: preparation and characterisation of material and solar cells, in IPV. 2003, Forschungszentrum Juelich: Juelich.
88. Roca i Cabarrocas, P., Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. 266: p. 31-37.
89. Tsai, C.C., et al., Control of silicon network structure in plasma deposition. Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. 114: p. 151-153.
90. Saitoh, K., et al., Role of the hydrogen plasma treatment in layer-by-layer deposition of microcrystalline silicon. Applied Physics Letters, 1997. 71: p. 3403.
91. Matsuda, A., Microcrystalline Silicon. Growth and Device Application. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. 338-340: p. 1-12.
92. 方容川, 固体光谱学. 2001: 中国科学技术大学出版社.
93. Colthup, N.B., L.H. Daly, and S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 1990: Academic Press.
94. Han, D., et al., Optical and electronic properties of microcrystalline silicon deposited by hot-wire chemical vapor deposition. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. 266: p. 274-278.

参考文献

95. Kobliska, R.J. and S.A. Solin, Raman Spectrum of Wurtzite Silicon. *Physical Review B*, 1973. 8(8): p. 3799-3802.
96. Vetterl, O., On the physics of microcrystalline silicon thin film solar cells: from material to devices with high conversion efficiencies, in *IPV. 2001*, Forschungszentrum Juelich: Juelich.
97. Droz, C., Thin film microcrystalline silicon layers and solar cells: microstructure and electrical performances, in *Institut de Microtechnique. 2003*, Université de Neuchâtel.
98. Jackson, W.B. and N.M. Amer, Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy. *Physical Review B*, 1982. 25(8): p. 5559-5562.
99. Wyrsh, N., et al., How to reach more precise interpretation of subgap absorption spectra in terms of deep defect density in a-Si: H. *Journal of non-crystalline solids*, 1991. 137: p. 347-350.
100. Seeger, K., *Semiconductor Physics: An Introduction*. 9th ed. Advanced Texts in Physics. 2004: Springer.
101. Brammer, T. and H. Stiebig, Defect density and recombination lifetime in microcrystalline silicon absorbers of highly efficient thin-film solar cells determined by numerical device simulations. *Journal of Applied Physics*, 2003. 94: p. 1035.
102. Brammer, T. and H. Stiebig, Applying analytical and numerical methods for the analysis of microcrystalline silicon solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 2006. 90(18-19): p. 3021-3030.
103. Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition. 1981: John Wiley & Sons.
104. Birmans, F. and H. Stiebig, *Versuch Solarzellenmeßtechnik I: Solarzellenparameter von Dünnschichtsolarzellen*. 2006, IPV.
105. 朱峰, 非晶硅/微晶硅叠层电池中 P 型微晶硅材料及其前后界面的研究, in *光电子所*. 2006, 南开大学: 天津.
106. Yoshida, K., Cellular effective medium approximation for the conductivity of two-phase materials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982. 15(4): p. L87-L91.
107. Liu, F., M. Zhu, and Q. Wang, Anisotropic electronic transport in microcrystalline silicon thin films. *Physics Letters A*, 2004. 331(6): p. 432-436.
108. 徐艳月, et al., 稳定、优质 nc—Si / a—Si: H 薄膜的研制和特性分析. *物理学报*, 2003. 52(6): p. 1465-1468.
109. 张世斌, 氢化非晶/纳米晶相变硅薄膜的研制和特性分析, in *中国科学院半导体研究所*. 2002.
110. Vink, R.L.C., G.T. Barkema, and W.F. van der Weg, Raman spectra and structure of amorphous Si. *Physical Review B*, 2001. 63(11): p. 115210.
111. J.S.Lanni, *Semiconductors and Semimetals*, Part B, Vol.21. 1984, London: Academic Press.
112. Shah, A., et al., Intrinsic microcrystalline silicon (uc-Si: H) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics. *Materials Science and Engineering B*, 2000. 69(70): p. 219-226.
113. 张晓丹, 器件质量级微晶硅薄膜及高效微晶硅太阳能电池制备的研究, in *光电子所*. 2005, 南开大学: 天津.

参考文献

114. Ross, C., et al., Seed Layers' for the Preparation of Hydrogenated Microcrystalline Silicon with Defined Structural Properties on Glass. *Amorphous and Nanocrystalline Silicon Science and Technology*-- 2005, 2005. 862: p. 105-110.
115. Major, S., et al., Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides. *Applied Physics Letters*, 1986. 49: p. 394.
116. Das, R., T. Jana, and S. Ray, Degradation studies of transparent conducting oxide: a substrate for microcrystalline silicon thin film solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 2005. 86(2): p. 207-216.
117. 朱峰, et al., 复合绒面透明导电薄膜研究. *太阳能学报*, 2003. 24(3): p. 344-347.
118. Donker, M.N.v.d., Plasma deposition of microcrystalline silicon solar cells: looking beyond the glass, in *IPV. 2006, Forschungszentrum Juelich: Juelich*.
119. Feng, Y., Stacked solar cells with amorphous silicon germanium red absorber layers, in *IPV. 2003, Forschungszentrum Juelich: Juelich*.
120. Green, M.A., *Solar Cells - Operating principles, technology and system applications*. 1992: The University of New South Wales.
121. 侯国付, 射频高压法高速沉积优质微晶硅薄膜材料及其在电池上的应用, in *光电子所. 2005, 南开大学: 天津*.
122. Kondo, M., et al., High rate growth of microcrystalline silicon at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. 266: p. 84-89.
123. Mai, Y., et al., Differences in the Structure of Microcrystalline Silicon Solar Cells Deposited by HWCVD and PECVD: Influence on Open Circuit Voltage. *Thin Solid Films*, 2006. 501: p. 272.
124. Klein, S., T. Repmann, and T. Brammer, Microcrystalline silicon films and solar cells deposited by PECVD and HWCVD. *Solar Energy*, 2004. 77(6): p. 893-908.
125. Brammer, T., et al., Analysis of microcrystalline silicon solar cells prepared by hot-wire and plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Photovoltaic Energy Conversion*, 2003. *Proceedings of 3rd World Conference on*, 2003. 2.
126. Mai, Y., et al., Microcrystalline Silicon Solar Cell Deposited at High Rates. *Journal of Applied Physics*, 2005. 97(114913).
127. Yue, G., et al., Material Structure and Metastability of Hydrogenated Nanocrystalline Silicon Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 2006. 88: p. 263507.
128. Finger, F., et al., Defects in microcrystalline silicon prepared with Hot Wire CVD. *Mater. Res. Soc. Proc*, 2002. 715: p. 123.
129. Hao, H., et al., Light-induced changes in diphasic nanocrystalline silicon films and solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. 352(9-20F): p. 1904-1908.
130. Smith, P.M., P.G. Carey, and T.W. Sigmon, Excimer laser crystallization and doping of silicon films on plastic substrates. *Applied Physics Letters*, 1997. 70: p. 342.
131. Liu, F., et al., Transport mechanism of microcrystalline silicon thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002. 299: p. 385-389.
132. Dally, T., Electron spin resonance and transient photocurrent measurements on microcrystalline silicon, in *IPV. 2005, Forschungszentrum Juelich: Juelich*.

参考文献

133. Stiebig, H., et al., Stability of Thin-Film Silicon Solar Cells. Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, 2006. 2.
134. 韩建超, 非晶硅太阳能电池界面层及稳定性研究. 2005, 河北工业大学材料学院: 天津.
135. 管智赞, 非晶硅电池稳定性研究, in 光电子所. 2004, 南开大学: 天津.
136. 袁海荣, et al., 迭层太阳能电池中电流、电压及功率分配的理论分析. 太阳能学报, 2001. 22(4): p. 486.
137. 徐步衡, et al., MOCVD 制备用于薄膜太阳电池的 ZnO 薄膜研究. 光电子·激光 2005. 5.
138. 陈新亮, et al., MOCVD 制备的 ZnO 薄膜及其在太阳电池背电极应用. 半导体学报, 2005. 26(12): p. 2363-2368.
139. Takahisa, K., et al., Long-Term Reliability on Amorphous Silicon Solar Cells. 1993.
140. Muirhead, I. Long term performance modelling of amorphous silicon photovoltaic modules. in PVSEC-7. 1993.
141. Akhmad, K., et al., Long-Term Performance Modelling of Amorphous Silicon Photovoltaic Module. Jpn. J. Appl. Phys, 1997. 36: p. 629-632.
142. 孙国胜, 氢化非晶硅中亚稳缺陷的研究, in 中国科学院半导体研究所. 1994.
143. Bube, R.H., et al., Corrections to the constant photoconductivity method for determining defect densities, with application to amorphous silicon. Journal of Applied Physics, 1992. 72: p. 5766.
144. Vanecek, M., et al., Density of the gap states in undoped and doped glow discharge a-Si: H. Solar Energy Materials, 1983. 8: p. 411-423.

致 谢

首先我要衷心感谢我的导师耿新华教授,感谢她一步步指引我进入光伏研究领域。她渊博的理论知识、务实的科研作风、兢兢业业的敬业精神和忘我的工作态度始终是我学习的榜样。耿老师对世界光伏技术及产业总体发展趋势高瞻远瞩的预测永远是我今后工作最好的指南。

感谢我在德国 Juelich 研究中心 IPV 所工作期间的导师 F. Finger 博士,他丰富的经验、渊博的知识、德国人特有的严谨作风以及全方位的指导是我得以顺利完成论文工作的保证,特别要感谢他对我在德国期间生活上给予的巨大帮助。

感谢光电子所所长赵颖教授和 TFT 组熊绍珍教授对我工作的关心和指导,感谢黄旭东老师所提供的后勤保障。更要感谢南开大学光电子所和德国 Juelich 研究中心多年来良好的合作关系,我才能获得进入世界顶级研究组工作和学习的机会。

在进行本文工作、尤其是 973 项目攻关期间,与薛俊明博士和任意志老师在制备高稳定效率 a-Si:H/a-Si:H 叠层电池工作中的合作和多次探讨使我收益很多。与侯国付博士、张晓丹博士和张建军博士在微晶硅薄膜材料及电池测试工作方面的探讨对我搭建测试平台帮助很大。感谢魏长春老师、张德坤老师、孙建老师等各位光电子所硅薄膜电池研究组的同事,感谢他们在设备操作、电极制备等方面提供的大力协助。

同样的感谢还要献给 H. Stiebig 博士、A. Gordijn 博士、黄跃龙博士、C. Das 博士以及 J. Wolff、A. Lambertz、M. Hülsbeck、J. Klomfass、F. Birmanns、W. Reetz 与 Ch. Zahren 等我在德国 Juelich 研究中心 IPV 所的同事,感谢他们所提供的各类技术支持。

在此我要特别感谢我的师兄麦耀华博士,本文所有单结太阳能电池样品均来自于他所制备的高质量微晶硅薄膜电池,他成功的工作是本文能够顺利进行的基础。

我会永远怀念 4 年来与朱峰、宋红、李伟、薛玉明、管智赞、韩晓艳、郭群超、陈新亮等同学一起学习、工作的日子。尤其是管智赞同学和韩晓艳同学先后与我共同进行稳定性研究方面的工作,感谢她们承担了很多具体工作,使我有足够时间和精力来搭建、完善测试平台。

最后我要感谢我的父母和妻子,他们一贯的理解与支持是我不断前进的动力,是他们给了我克服困难的勇气和信心,我所取得的任何一点成绩都是他们长期支持的结果。

王 岩

2007 年 3 月 31 日于德国于利希

附录 A: 光电导谱法测试硅薄膜材料光吸收谱

1. 测试原理

在稳定光照条件下, 光激发产生电子空穴对, 从而产生光电导。

$$\sigma_{ph} = e(\mu_n n + \mu_p p) \quad (A1)$$

其中 μ_n 、 μ_p 分别是电子和空穴的平均迁移率 (drift mobility)。

在室温下, 假设电子和空穴具有相当陡的迁移率边, 即在禁带内 ($E_v < E < E_c$) 有 $\mu_n \approx \mu_p \approx 0$, 在其它范围: $\mu_n(E) = \mu_{n0}$ 、 $\mu_p(E) = \mu_{p0}$ 。(其中, μ_{n0} 、 μ_{p0} 分别为自由电子和空穴的迁移率)

根据文献报道, 非晶硅中空穴的 $\mu\tau$ 积为 $10^{-10} \text{cm}^2/\text{V}$ 数量级, 电子的 $\mu\tau$ 积为 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}$ 数量级, 所以非晶硅的光电导主要是由电子产生的。则:

$$\sigma_{ph} = e\mu_{n0}n = e\mu_{n0}G\tau \quad (G \text{ 为产生率}) \quad (A2)$$

考虑到材料的反射和吸收, 非晶硅的光电导为:

$$\sigma_{ph} = \eta e\mu_{n0}\tau F(1-R)(1-e^{-\alpha d})/d \quad (A3)$$

其中 η : 量子效率, μ_{n0} : 电子迁移率, τ : 光生载流子寿命, F : 光通量, R : 反射系数, α : 吸收系数, d : 膜厚。

2. 理论假设对试验结果的影响

在有关测试原理的分析中有以下假设条件: 量子效率 η 、电子迁移率 μ_{n0} 、光生载流子寿命 τ 、反射系数 R 均与光子能量无关。孙国胜等人分析了这些假设条件对实验结果精度的影响, 发现光生载流子寿命 τ 会随入射光强发生变化, 产生的原因在于电子准费米能级 E_{fn} 位置的改变[142]。

有两种方法可以保证 E_{fn} 不变:

● 恒定光电导法。

保证材料的光电导在整个光子能量范围内保持不变。当光电导不变时, 样品中的光激发载流子密度保持不变, τ 与光子能量无关。

● 弱光注入。

恒定光电导通过改变入射光强保证光电导恒定, 但是在低吸收区需要很大

的入射光强，而在高吸收区入射光强很弱，我们现有的实验条件无法实现。而弱光注入条件则容易实现。所谓弱光条件是指样品中电子的占据状态几乎不受光照条件的影响，电子的准费米能级几乎与平衡费米能级重合，因而 τ 不随光子能量发生变化。这其实是与恒定光电导等价的。孙国胜计算认为由此引入的最大误差仅为 6%。

3. 实验方法

我们实验中采用的入射光光通量 F 为 10^{13} 数量级，低吸收区光电导为 10^{-13} 数量级，满足弱光条件。

实验采用的仪器连接如图 A1 所示。

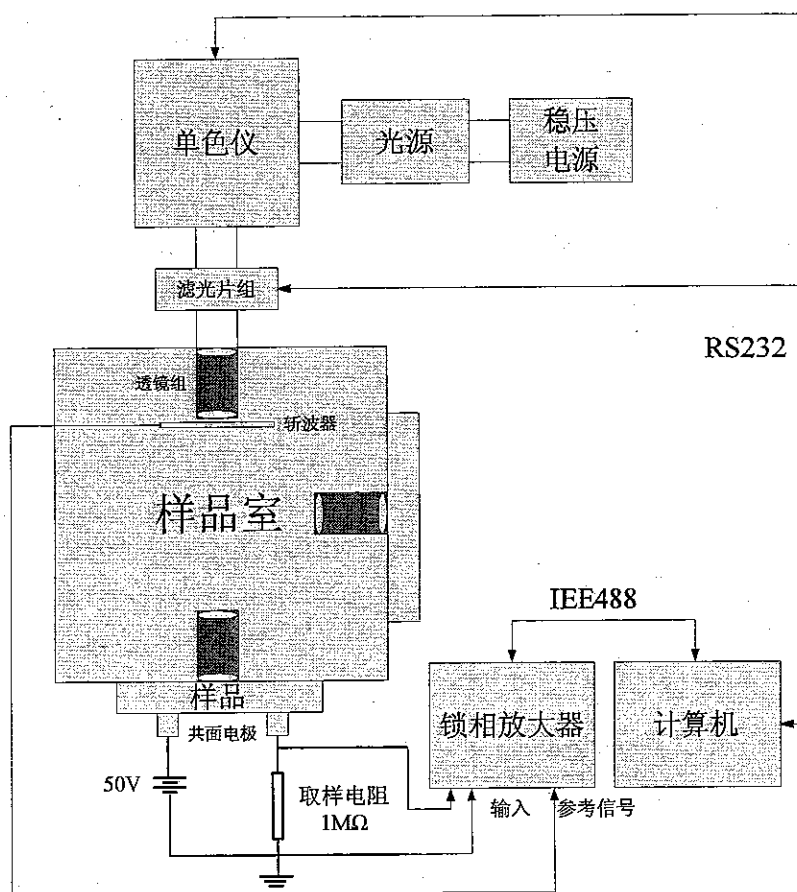


图 A1 测试光路图及仪器连接

4. 结果分析

在强吸收区， $\alpha d \gg 1$ ，由 3 式 $\sigma_{ph}^0 = e(\eta\mu_{n0}\tau)^0 F^0 (1-R)/d$ (A4)

在弱吸收区, $\alpha d \ll 0.4$, 由 3 式 $\sigma_{ph} = \eta e \mu_{n0} \tau F (1 - R) \alpha$ (A5)

$$\text{则: } \alpha(h\nu) = \frac{\sigma_{ph}(h\nu)F^0}{\sigma_{ph}^0 F(h\nu)d} \quad (\text{A6})$$

根据公式 4~6 可计算得到非晶硅材料的吸收谱, 如图 A2 所示。

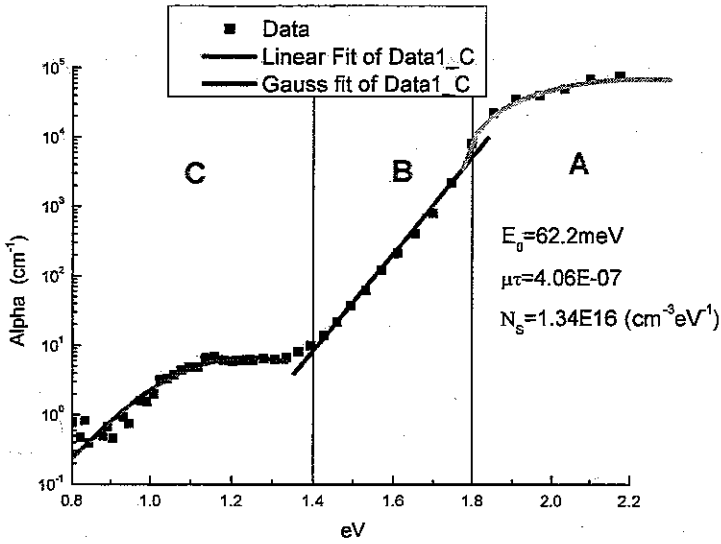


图 A2 非晶硅吸收谱

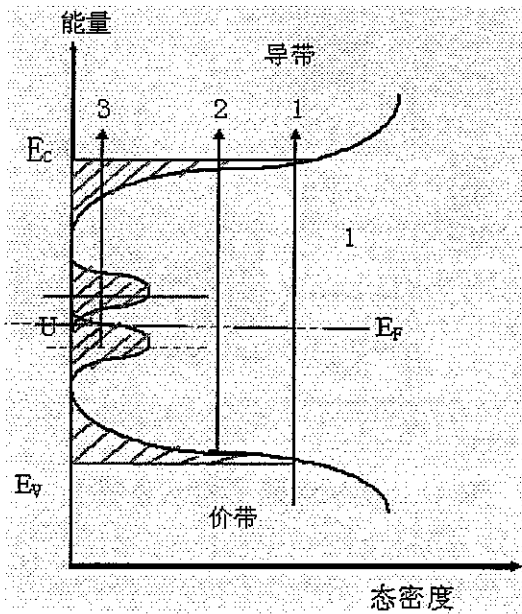


图 A3 光激发电子跃迁过程

吸收谱的可分为三个区：本征吸收区 A ($h\nu > E_g$)、指数吸收区 B ($E_g > h\nu > 1.4\text{eV}$)、弱吸收区 C ($1.4\text{eV} > h\nu > E_f$)。

A 区是由价带扩展态到导带扩展态的跃迁吸收，对应图 3 中跃迁过程 1。

B 区是由价带尾态到导带扩展态的吸收，对应图 3 中跃迁过程 2。

C 区是由隙态到导带扩展态的激发跃迁过程，对应图 3 中跃迁过程 3。这是我们最关心的部分，通过计算可以得到材料的隙态密度 N_s 。

5. 计算方法

对 B、C 两区的拟合可以得到 Urbach 参量 E_0 ，电子的 $\mu\tau$ 积和缺陷态密度 N_s 等信息[143]。

B 区拟合：

在这一区中，吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 程指数关系：

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu / E_0) \quad (\text{A7})$$

其中 E_0 为 Urbach 参量，表示价带尾态分布的特征宽度。

C 区拟合：

对 C 区吸收系数的拟和有很多模型，我们采用 Vacecck 等人提出的高斯分布模型，这也是最常用的模型之一[144]。

假设非晶硅态密度符合高斯分布，即：

$$N(\varepsilon) = \frac{A}{W\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - E_1)^2}{2W^2}\right) \quad (\text{A8})$$

其中 E_1 是高斯峰值能量位置， $2W$ 是分布的半高宽， $\frac{A}{W\sqrt{2\pi}}$ 是分布的最大

高度。

则电子从价带扩展态或局域态到导带扩展态的跃迁吸收为：

$$\alpha(E) = \frac{\text{const.}}{E} \int N(\varepsilon) g(\varepsilon + E) d\varepsilon \quad (\text{A9})$$

对于扩展态，自由电子的态密度 $g(\varepsilon) = 6.7 \times 10^{21} (\Delta\varepsilon)^{1/2}$ ，其中 $\Delta\varepsilon$ 是距带边的距离。通过计算，常数 $\text{const.} = 4.43 \times 10^{-38}$ 。

则最终吸收系数的公式为：

$$\alpha(E) = N(E_1) \frac{\text{const.}}{E} \times 6.67 \times 10^{21} \int \exp\left\{-\frac{\varepsilon - E_1 - E}{2W^2}\right\} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (\text{A10})$$

其中, $N(E_i) = \frac{4}{W} \sqrt{2\pi}$ 。

采用以上模型拟和图 3 所示样品, 结果如表 1 所示, 结果与文献报道结果基本吻合。

表 A1 拟合结果

编号	E0 (meV)	Ns ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)
041124	62.4	1.34E16

6. 小结

光电导谱法可以方便的测试非晶硅带隙内费米能级以下电子占据态分布, 与 MPC (调制光电流项移) 相配合可以得到整个带隙内的态密度分布信息。和 PDS 相比, CPM 低吸收区吸收系数要低 1~2 个数量级, 可能会导致低估缺陷态密度。究竟哪个更准确有很多争议, 但不管哪种方法都可以反应材料光照后缺陷态的变化, 如图 A4 所示。光照后, 低吸收区吸收系数增大, 表明缺陷增多。

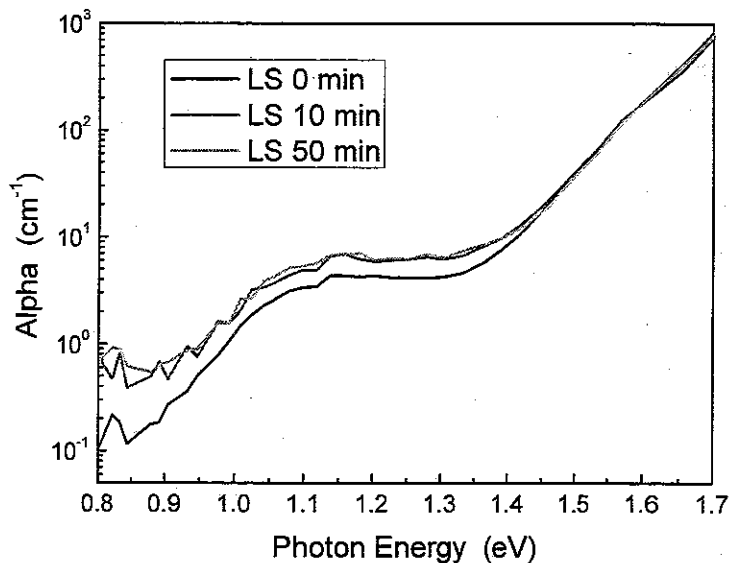


图 A4 非晶硅吸收谱的光致变化

附录 B: 样品清单

I_C^{RS} (%)	No.	SC (%)	Thickness (nm)	Rd (nm/s)	BC
lpIP					
70	03C407	4	1	0.15	Ag
67.47	04C375	4.5	1	0.18	Ag
65	04C124	5	1	0.21	Ag
61.56	04C376	5.5	1	0.236	Ag
53.5	04C416	6	1	0.273	Ag
50	04C437	6	1	0.27	ZnO+Ag
42.09	04C514	7	1	0.301	Ag
40	04C349	7	1	0.3	Ag
26.37	04C495	7.5	1	0.282	Ag
15	04C493	8	1	0.32	Ag
HWB					
68.54	04C520	4+5,100nm	1	0.15	Ag
55.52	04C444	5+6,100nm	1	0.21	Ag
45.98	04C451	7+5,20nm	1	0.3	Ag
37.42	04C518	7+5,100nm	1	0.3	Ag
34.57	04C511	7+8.5,10nm	1	0.3	Ag
28.45	04C446	7+5,100nm	1	0.3	Ag
hphP-YM					
49.49	03C116	6	1	0.8	Ag
32.06	03C134	8	2	1.01	Ag
19.55	03C215	8	1	0.992	Ag
hphP-apv					
67.6	06C151	5	1	0.37	Ag
60	06C152	4.5	1	0.33	Ag
47.7	06C155	5.5	1	0.4	Ag
30.8	06C169	6.5	1	0.43	Ag
45	06C295	3	1	0.61	Ag
30	06C329	6	1	1.2	Ag
45.4	06C331	5.5	1	1.1	Ag
56.6	06C332	5	1	1	Ag

附录 B

75.4	06C338	4.5	1	0.9	Ag
HWCVD					
56.21	04C355	4	1	0.065	Ag
50.46	04C350	4.5	1	0.07	Ag
32.72	04C362	5	1	0.079	Ag
22.95	04C411	5.75	1	0.124	Ag
ZnO+Ag					
	04C534	7%+4%,50nm	1	0.3	ZnO+Ag
	04C533	7%+4%,50nm	1.8	0.3	ZnO+Ag
	04C534	7%+4%,50nm	1	0.3	Ag
	04C533	7%+4%,50nm	1.8	0.3	Ag
	04C442	6	1.8	0.27	ZnO+Ag
	04C437	6	1	0.27	ZnO+Ag
	04C435	6	0.5	0.27	ZnO+Ag
	04C439	6	4	0.27	ZnO+Ag
	05C003	6	0.5	0.27	Ag
	04C535	7	1.2	0.3	ZnO+Ag
RF-PECVD					
70	04S234		1	0.483	ZnO+Ag
55	04S232		1	0.467	ZnO+Ag
0	04S238		1	0.4	ZnO+Ag
75	03S153	0.51%	1.3	3.61	Ag
60	03S161	0.63%	1.6	4.36	Ag

附录 C: AM1.5 标准太阳光谱辐照度分布

波 长 μm	光谱辐照度 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}, \mu\text{m}^{-1}$	光子流辐照度 $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$
0.3050	9.5	1.459E+015
0.3100	42.3	6.604E+015
0.3150	107.8	1.709E+016
0.3200	180.9	2.914E+016
0.3250	246.8	4.037E+016
0.3300	395.2	6.565E+016
0.3350	390.0	6.577E+016
0.3400	435.1	7.447E+016
0.3450	438.8	7.620E+016
0.3550	483.6	8.520E+016
0.3600	520.1	9.425E+016
0.3700	666.0	1.241E+017
0.3800	712.3	1.363E+017
0.3900	720.5	1.414E+017
0.4000	1012.8	2.039E+017
0.4100	1157.8	2.390E+017
0.4200	1183.6	2.502E+017
0.4300	1071.5	2.319E+017
0.4400	1301.5	2.883E+017
0.4500	1525.5	3.456E+017
0.4600	1599.0	3.703E+017
0.4700	1580.4	3.739E+017
0.4800	1627.7	3.933E+017
0.4900	1538.6	3.795E+017
0.5000	1548.2	3.897E+017
0.5100	1585.9	4.072E+017
0.5200	1484.4	3.886E+017
0.5300	1571.8	4.194E+017
0.5400	1550.2	4.214E+017
0.5500	1560.9	4.322E+017
0.5700	1501.0	4.307E+017
0.5900	1395.0	4.143E+017
0.6100	1484.8	4.559E+017

附录 C

0.6300	1433.6	4.546E+017
0.6500	1419.4	4.644E+017
0.6700	1391.8	4.694E+017
0.6900	1129.6	3.925E+017
0.7100	1316.3	4.705E+017
0.7180	1010.0	3.650E+017
0.7244	1042.8	3.803E+017
0.7400	1210.8	4.510E+017
0.7525	1193.4	4.521E+017
0.7575	1175.1	4.481E+017
0.7625	642.9	2.468E+017
0.7675	1030.3	3.981E+017
0.7800	1130.7	4.440E+017
0.8000	1081.2	4.354E+017
0.8160	848.9	3.487E+017
0.8237	784.7	3.254E+017
0.8315	916.1	3.835E+017
0.8400	959.5	4.058E+017
0.8600	978.5	4.236E+017
0.8800	932.9	4.133E+017
0.9050	748.3	3.409E+017
0.9150	667.3	3.073E+017
0.9250	690.1	3.213E+017
0.9300	403.5	1.889E+017
0.9370	258.2	1.218E+017
0.9480	313.5	1.496E+017
0.9650	526.6	2.558E+017
0.9800	646.2	3.188E+017
0.9935	746.5	3.733E+017
1.0400	690.3	3.614E+017
1.0700	637.3	3.433E+017
1.1000	412.4	2.284E+017
1.1200	108.9	6.140E+016
1.1300	189.0	1.075E+017
1.1370	132.1	7.564E+016
1.1610	338.9	1.981E+017
1.1800	459.8	2.731E+017
1.2000	423.4	2.558E+017
1.2350	480.3	2.986E+017

附录 C

1.2900	412.9	2.681E+017
1.3200	250.1	1.662E+017
1.3500	32.5	2.206E+016
1.3950	1.6	1.123E+015
1.4425	55.7	4.045E+016
1.4625	105.1	7.736E+016
1.4770	105.5	7.843E+016
1.4970	182.0	1.372E+017
1.5200	262.5	2.009E+017
1.5390	274.1	2.214E+017
1.5580	274.9	2.156E+017
1.5780	244.5	1.942E+017
1.5920	247.3	1.982E+017
1.6100	228.6	1.853E+017
1.6300	244.4	2.005E+017
1.6460	234.7	1.945E+017
1.6780	220.4	1.862E+017
1.7400	171.5	1.502E+017
1.8000	30.7	2.782E+016
1.8600	2.0	1.873E+015
1.9200	1.2	1.160E+015
1.9600	21.2	2.092E+016
1.9850	91.1	9.100E+016
2.0050	26.8	2.701E+016
2.0350	99.5	1.019E+017
2.0650	60.4	6.275E+016
2.1000	89.1	9.419E+016
2.1480	82.1	8.883E+016
2.1980	71.5	7.908E+016
2.2700	70.2	8.024E+016
2.3600	62.0	7.369E+016
2.4500	21.2	2.610E+016

个人简历

王岩，男，1978 年生，1996 年 9 月起就读于天津理工学院机械工程系，2000 年 7 月毕业获学士学位；同年 9 月进入核工业理化工程研究院攻读硕士学位，2003 年 3 月获硕士学位；同年 9 月进入南开大学信息技术科学学院光电子薄膜期间与技术研究所攻读博士学位，期间作为联合培养博士研究生、以访问学者身份赴德国于利希研究中心光伏研究所工作(2006 年 2 月至 2007 年 5 月)。

攻读学位期间以第一作者身份发表及即将发表的论文

- 《Stability of Microcrystalline Silicon Solar Cells with HWCVD Buffer Layer》，2006, Accepted, will be published in "Thin Solid Films", SCI (1.569)
- 《Light induced degradation of microcrystalline silicon solar cells》，2006, Journal of Non-Crystal Solids, V352, pp.1909, EI、SCI (1.264)
- 《相变域硅薄膜材料光稳定性研究》，2006, 物理学报, V55, pp.947, SCI (1.051)
- 《High stable efficiency double junction amorphous silicon tandem solar cell deposited by RF-PECVD》，Proceedings of PVSEC-15, 2005, pp.1050
- 《Metastability and light induced changes in microcrystalline silicon solar cell deposited by RF-HPD-PECVD》，Proceedings of 20th EUPVSEC, 2005, pp.1592