

摘 要

硅薄膜材料和电池研究已经成为热点,开发低价、稳定和高效率的太阳电池是光伏研究的目标。微晶硅薄膜电池克服了非晶硅薄膜电池光致不稳定的缺点,而且与非晶硅电池组成叠层电池,既能进一步拓展光谱响应范围,提高电池效率和稳定性,又能更进一步降低成本。本文叙述了采用 VHF-PECVD 技术,制备 P 型微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜材料及其在微晶硅太阳能电池上的应用,并就非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池进行了实验研究。主要做了以下几方面的工作:

1. P 型微晶硅材料特性和沉积工艺的研究

随着氢稀释率的提高,材料从非晶向微晶转变;提高 VHF 功率,也可使材料晶化率增加;适当的反应气压既可提高薄膜的均匀性,又可改善薄膜的电学特性;硼掺杂可以提高材料的电导率,另一方面,硼又有抑制材料晶化作用。采用光发射谱技术(optical emission spectra, OES)研究 P 型微晶硅材料的生长动力学过程。提高氢稀释和等离子体功率都可以使等离子体中原子氢的含量增加, SiH^* 的含量减小, SiH^* 和原子氢的比值也减小,获得的材料晶化率得到提高;提高反应气压,等离子体中原子氢、 SiH^* 的含量,以及 SiH^* 和原子氢的比值都减小,获得的材料电导率先增大后减小;硼掺杂对等离子体影响是,随着硼掺杂浓度的提高,等离子体中 SiH^* 和原子氢的比值减小,但是由于硼抑制晶化的作用,材料晶化率随硼掺杂浓度的提高而减小。

采用双层结构的 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$,首次系统研究了分别调控两层的晶化率、掺杂浓度与厚度,来达到晶化和掺杂效果分别完成、最终合成一致达到高电导、适当晶化率同时得以满足的 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$,为随后微晶硅有源层的生长提供良好晶化基础。通过这种方法,在厚度小于 30nm 情况下,电导率大于 10^{-2}S/cm ,光学带隙大于 2.0eV,激活能小于 0.06eV,可见光区透过率大于 80%。 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 的晶化率从 $\sim 20\%$ 提高到 $\sim 50\%$,并且可以通过第一、二层的调制,调节薄膜晶化率。

2. 从器件的角度,进一步研究了 P 型微晶硅材料特性及其前后界面对微晶硅太阳能电池的影响

微晶硅 I 层是在作为窗口层的 P 层上沉积的, $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 的晶化率对微晶硅 I 层生长起始阶段非晶孵化层有很大影响。采用双层结构的 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层,微晶硅 I 层的非晶孵化层厚度减小,P/I 界面得到改善。

采用 Raman 谱技术, 首次观察到 $p-\mu c-Si:H$ 层的微结构对在其上沉积的微晶硅 I 层结构没有影响, 主要影响的是微晶硅电池的 P/I 界面结构和特性。

首次提出对 P/I 界面进行 20 秒氢处理, 可以改善界面特性, 电池的短路电流密度和填充因子都可获得大幅提高。

还研究了 ZnO/P 界面对微晶硅电池性能的影响, 沉积 $p-\mu c-Si:H$ 层之前先对 ZnO 表面进行 20 秒氢处理, 可以降低 ZnO 的方块电阻。氢等离子体处理之后, 保持辉光连续, 加入硅烷、硼烷等反应气体沉积双层结构 $p-\mu c-Si:H$ 层, 这样可以改善 ZnO 和 $p-\mu c-Si:H$ 层之间的接触特性。首次采用光发射谱 (OES) 技术, 研究这个过程中等离子体发光峰的变化, 经过 30 秒的不稳定期后, 等离子体达到稳定, SiH^+ 和原子氢比值在 0.75 左右; 同时发现绝缘衬底和导电衬底对等离子体状态有不同的影响, 从而导致了在它们上面沉积的材料结构和特性不同。

经过系列优化研究, 采用 MOCVD 技术制备的 ZnO 背反射层与 Ag/Al 金属背电极形成复合背反射电极, 微晶硅薄膜太阳电池的转换效率进一步得到了提高, 达到了 9.19% ($V_{oc}=0.55V$, $J_{sc}=26.53mA/cm^2$, $FF=0.6296$)。

3. 非晶硅/微晶硅叠层电池中 NP 隧穿结特性的研究

在非晶硅/微晶硅叠层太阳电池中, 实现欧姆接触的顶电池 N 层和底电池 P 层都是微晶硅, 形成 NP 隧穿结。调整它们的厚度可以改善 NP 隧穿结特性。通过实验确定了, 非晶硅顶电池的 N 层厚度约 25nm, 微晶硅底电池的 P 层厚度约 27nm 时, 非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的效率最大。对 NP 界面进行 20 秒的氢处理, 氢等离子体处理之后, 保持辉光连续, 加入硅烷等气体, 沉积后续层, 可以提高电池效率。

4. 非晶硅/微晶硅叠层太阳电池电流匹配的研究

对于非晶硅/微晶硅薄膜叠层电池来说, 电流匹配主要是电池吸收层厚度的匹配。通过研究, 初步确定了非晶硅顶电池的厚度为 250nm, 微晶硅底电池的厚度 2800nm, 顶电池的 N 层采用非晶和微晶硅双层结构(改善 NP 结隧穿特性, 同时不影响非晶硅顶电池)。采用 ZnO 背反射层, 小面积非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的效率为 11.37%, ($V_{oc}=1.38V$, $J_{sc}=12.63mA/cm^2$, $FF=0.6502$); $10 \times 10cm^2$ 非晶硅/微晶硅叠层组件的效率为 9.72% ($V_{oc}=13.36V$, $J_{sc}=10.29mA/cm^2$, $FF=0.7073$)。

关键词: VHF-PECVD, P 型微晶硅, 微晶硅电池, 界面, 非晶硅/微晶硅叠层

ABSTRACT

Investigation of microcrystalline silicon materials ($\mu\text{c-Si:H}$) and solar cells have been a hot point. The goal of photovoltaic researches is development of solar cells with stability and high conversion efficiency at low cost. Microcrystalline silicon solar cells can overcome the instable disadvantage of amorphous silicon solar cells. And micro-morph tandem solar cells can not only extend the spectrum response, increase the conversion efficiency and stability, but also lower the product cost. In this thesis, experimental investigations on the deposition of p type $\mu\text{c-Si:H}$ thin film materials with VHF-PECVD technique and its application in single junction $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells were presented. The study of a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ tandem solar cells was also investigated in this thesis. In detail, the following studies have been conducted:

1. The characteristics and deposition arts and crafts of p- $\mu\text{c-Si:H}$

The influences of hydrogen dilution, reactive pressure, discharge power and doped concentration on dark conductivity and structural properties of p- $\mu\text{c-Si:H}$ were studied. As the increase of hydrogen dilution and discharge power, the materials transformed from amorphous to microcrystalline. The proper reactive pressure could improve the uniformity and electric characteristic of p- $\mu\text{c-Si:H}$. As the dopant, boron could increase the conductivity, however, it could restrain the crystallization. The growth kinetics of p- $\mu\text{c-Si:H}$ thin films deposited with VHF-PECVD has been qualitatively explored with optical emission spectra (OES) technique. With the increase of hydrogen dilution and discharge power, in plasma the atomic hydrogen increased, and SiH^* decreased. So the crystalline volume fraction of thin film increased. With the increase of reactive pressure, in plasma the atomic, SiH^* and the $\text{SiH}^*/\text{atomic hydrogen}$ decreased. The conductivity of microcrystalline silicon increased firstly, and then it decreased. The effect of boron on the plasma was that with the increase of doped concentration, in plasma the ratio of SiH^* and atomic hydrogen decreased. Because the boron could suppress the crystallization, the crystalline volume fraction decreased, as the doped concentration increased.

The bi-layer p- $\mu\text{c-Si:H}$ was adopted. At first, the bi-layer p- $\mu\text{c-Si:H}$ with high conductivity and proper crystalline volume fraction was studied systemically. In

bi-layer, the thickness, boron doped concentration and crystallization of two layers were adjusted, respectively. By this way, when the thickness was less than 30nm, the conductivity of p- μ c-Si:H was higher than 10^{-2} S/cm, and the optical band gap bigger than 2.0eV, active energy less than 0.06eV. In visible light, the transmission was higher than 80%. The crystalline volume fraction of p- μ c-Si:H was increased from 20% to 50%. And the crystallization of p- μ c-Si:H was adjustable by matching the first layer and the second layer.

2. In the device, the p- μ c-Si:H was studied more, and its effect on the solar cell was also investigated.

The microcrystalline silicon intrinsic layer was deposited on the p- μ c-Si:H, which was as the windows layer in PIN type microcrystalline silicon solar cells. So the crystalline volume fraction of p- μ c-Si:H had important effect on thickness of amorphous incubation during the start growth of microcrystalline silicon intrinsic layer. By adopting the bi-layer p- μ c-Si:H, the amorphous incubation of microcrystalline silicon was decreased, and the P/I interface was improved.

With Raman technique, it was firstly investigated that the micro structure of p- μ c-Si:H layer had no effect on the structure of microcrystalline silicon intrinsic layer, and that it mainly affected the structure and characteristics of P/I interface.

It was firstly proposed that the P/I interface was treated by hydrogen plasma for 20 seconds and the plasma was running, and silane was inlet for depositing intrinsic layer, so that the circuit current density and fill factor of microcrystalline silicon solar cells were improved.

Before depositing p- μ c-Si:H, the ZnO substrate was treated by hydrogen plasma for 20 seconds. The square resistance of ZnO could be decreased. After hydrogen plasma treatment, the plasma was not turn off, and the reactive gases were inlet to deposit p- μ c-Si:H, so that the contact characteristic of ZnO and p- μ c-Si:H was improved. During this process, the radiations in plasma were investigated with OES technique at firstly. After instable period for about 30 seconds, the plasma came back to stability. And the ratio of SiH* and atomic hydrogen was around 0.75. The structure and characteristics of materials were different on the insulating substrate and conductive substrate, because the two substrates had different effects on the

plasma.

After a series optimizations, with ZnO (which was fabricated by MOCVD) and Ag/Al as the multiple back reflector electrode, the conversion efficiency of microcrystalline silicon solar cell was 9.19% ($V_{oc}=0.55V$, $J_{sc}=26.53mA/cm^2$, $FF=0.6296$).

3. The study of NP tunnel in micro-morph tandem solar cells

In micro-morph tandem solar cells, the n layer of top cell and the p layer of bottom cell were both microcrystalline silicon to realize ohm connect. They formed the NP tunnel junction. By adjusting the thickness of n layer and p layer, the characteristic of the NP tunnel junction was improved. When the thickness of n layer was 25nm and the p layer was 27nm, the conversion efficiency of tandem solar cell was the highest. It could improve the tandem solar cell that the NP interface was treated by hydrogen plasma for 20 seconds, and that the plasma was continuous.

4. The study of circuit current match in micro-morph tandem solar cells

For the micro-morph tandem solar cells, the current density match was the thickness match. After series optimizations, the amorphous top cell was 250nm, and the microcrystalline bottom cell was 2800nm. N layer of top cell was bi-layer, which was composed of an amorphous silicon layer and a microcrystalline silicon layer, So that it not only could realize the ohm connect in NP tunnel junction, but also decreased the effect on the amorphous silicon top cell. With ZnO back reflector, the conversion efficiency of micro-morph tandem solar cell was 11.37% ($V_{oc}=1.38V$, $J_{sc}=12.63mA/cm^2$, $FF=0.6502$). The conversion efficiency of micro-morph tandem module with aperture area $100cm^2$ was 9.74% ($V_{oc}=13.36V$, $J_{sc}=10.29 mA/cm^2$, $FF=0.7073$).

Keywords: VHF-PECVD, p- μc -Si:H, μc -Si:H solar cell, micro-morph tandem

南开大学学位论文版权使用授权书

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

学位论文作者签名： 
2006年 5 月 15日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：	年 月 日		

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

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

南开大学学位论文原创性声明

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

学位论文作者签名：朱锋

2006年 5月 15日

第一章 绪 论

§ 1.1 研究背景

§ 1.1.1 太阳电池研究意义

从某种意义上来说,世界经济的现代化,得益于如石油、天然气、煤炭等化石能源的广泛投入应用。然而随着经济的飞速发展,人们对能源的需求量也越来越大。现代社会使用的常规能源如煤、石油和天然气,存在着储量有限、在自然界分布不均以及产生环境污染等问题,这一经济的资源载体将在 21 世纪上半叶接近枯竭。能源危机迟早会发生,它的发生将具有爆炸性!那么有没有解决办法呢?答案是肯定的,那就是可再生能源的利用,这包括太阳能,风能,生物质能,氢能,潮汐能等,其中利用光伏效应开发的太阳电池是太阳能应用的有效途径之一。据天文物理学家的计算表明,太阳系还能存在 45 亿年,而且太阳能的分布范围极其广泛,因此有太阳的地方就可应用太阳电池。同时太阳电池还具有无污染,无有害气体排放等优点,是非常理想的绿色可再生能源。

最近几十年,光伏发电得到世界各国广泛的重视,充分开发利用太阳能已成为世界各国政府可持续发展能源的战略决策,并且竞相增加技术与产业投入以提高效率、降低成本,占领日益扩大的太阳电池市场。

资料表明,从 1988 年到 2000 年全世界太阳电池市场的平均年增长率为 22%,而从 1997 年到 2001 年五年的平均增长率为 35%;到了 2004 年,全球光伏电池的生产首次突破 1000 兆瓦,是 7 年前的 10 倍^[1]。

我国幅员辽阔,受太阳光照的范围广,时间长,有大规模光伏发电的天然条件,近期可解决我国广大中西部无电地区居民和远离大陆岛屿的能源问题,使这些地区走出能源的困境;从长远来看,如果太阳电池成本能降至 1 欧元每瓦以下,则其性能价格可与常规能源相当,从而具有更好的竞争力。若太阳电池与城市和农村的建筑相结合、实现光伏并网发电,不但能实现绿色环保的目的,而且会逐步改善我国的能源结构,解决我国能源紧张形势。当前我们国家正在提倡建立节约型社会,节能是重要的一个方面,更好地利用太阳能也是我们需要关注的。

§ 1.1.2 硅基薄膜太阳电池在光伏中的地位

制作太阳电池主要是以半导体材料为原料,其工作原理是利用材料吸收光

能后发生的光生伏特效应^[2]。硅材料储量丰富（硅是地球上储量第二大元素），无毒、无污染，并且研究历史长，理论丰富，硅太阳电池的技术也最为成熟。在1950—1960年单晶硅（c-Si）基PN结太阳电池的转换效率已经超过了10%^[3]，现在基于这种技术的太阳电池转换效率已经达到了24.7%^[4]。这就是我们通常所说的第一代太阳电池。单晶硅太阳电池在航天、通讯及低功耗电子产品领域已成功地占据了不可替代的位置。但作为社会整体能源结构的组成部分，其所占比例尚不足1%^[5,6]。造成这种状况的主要原因是太阳电池的成本较高^[7]。

要使光伏发电真正成为能源体系的组成部分，必须要大幅度地降低成本。廉价的可替代单晶硅太阳电池的是薄膜硅（thin film silicon）的概念，这就是第二代太阳电池。薄膜硅太阳电池具有以下优点^[8]：①材料具有较高的吸收系数，微米级厚度就可以吸收绝大部分的太阳光，可以很大程度的节省原材料；②可以采用低温制备技术（ $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ），不但能够明显降低能耗，还可以使用玻璃和塑料等廉价衬底，进一步降低成本；③硅基薄膜采用气体的辉光放电分解沉积而成，通过改变反应气体组分可方便地生长各种硅基薄膜材料，实现各种叠层结构的电池，节省了许多工序；④便于实现大面积、全自动化连续生产。因此，薄膜硅电池成为国际上研究最多，发展最快的光伏电池之一。

§ 1.2 硅基薄膜材料和太阳电池的研究现状

§ 1.2.1 从非晶硅到微晶硅

自从1976年美国RCA公司的Carlson 和 Wronski^[9]首次报道了a-Si薄膜太阳电池之后，非晶硅得到了越来越广泛的关注。它得到关注不仅仅在于它的低成本和低的沉积温度，还在于它在大面积电子器件中的应用潜力，比如太阳电池^[10]，薄膜晶体管^[11]，可见光发射二极管^[12]，彩色传感器^[13]等。

在非晶硅中，硅原子不像在单晶硅中一样形成有序结构，而是以无序的方式按照一定的键长和键角互相结合形成四面体结构。在这种结构中存在许多悬挂键，氢可以与悬挂键结合使之钝化^[16]，形成氢化非晶硅（a-Si:H）。a-Si:H薄膜材料适合作太阳电池的最大特点是光吸收系数大（如图1.1所示），具有较高的光敏性，其吸收峰与太阳光谱峰相近，有利于对太阳光的利用，是极富吸引力的光伏材料。尽管非晶硅是一种很好的太阳电池材料，但是由于其光学带隙为1.7eV左右，使得材料本身对太阳辐射光谱的长波区域不敏感，限制了非晶硅太阳电池转换效率的进一步提高，而且非晶电池本身所固有的S-W效应，使其光

照稳定性不够理想^[15]。

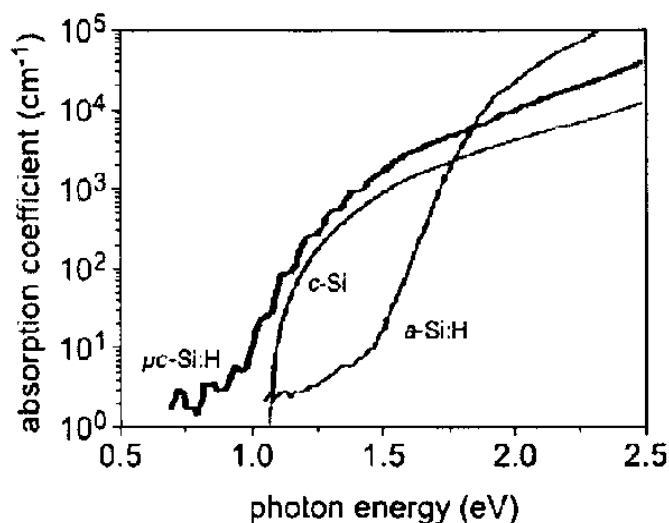


图 1.1 非晶硅、单晶硅和微晶硅的光学吸收谱^[14]

氢化微晶硅薄膜 ($\mu\text{c-Si:H}$) 是由微晶粒、晶粒边界、空洞和非晶硅组成的多相复合材料。相对于非晶硅材料而言, 其微结构有序性得到提高, 太阳能电池稳定性得到改善, 因而是解决硅基薄膜太阳能电池稳定性的有效途径之一。氢化微晶硅薄膜的光学带隙在 1.1 eV 左右, 相对于非晶硅, 电池响应光谱得到扩展, 从 $0.75\mu\text{m}$ 扩展到 $1.1\mu\text{m}$ (如图 1.2 所示)。因此, 在最近十几年, 氢化微晶硅被广泛的研究。

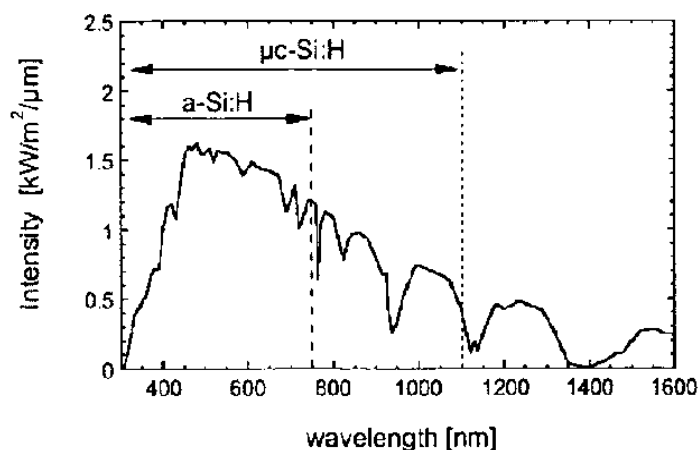


图 1.2 非晶硅和微晶硅对太阳光谱的吸收范围^[10]

微晶硅中的光吸收包括非晶硅和晶化硅两部分吸收。微晶硅的光学吸收谱如图1.1所示, 在所示整个光子能谱区域内 (0.5eV-2.5eV), 微晶硅的吸收都比间接带隙的单晶硅高; 在光子能量大于1.78eV部分, 微晶硅的吸收比非晶硅低; 而在光子能量小于1.78eV区域, 微晶硅的光吸收要比非晶硅高很多。有足够高晶化率的微晶硅没有光致衰退效应, 稳定性好^[16,17]。非晶硅和微晶硅叠加在一起的叠层结构可更充分地利用太阳光谱, 提高转换效率。

沉积微晶硅有多种多样的方法, 例如等离子体增强化学气相沉积 (PECVD), 热丝化学气相沉积 (HWCVD)^[18], 电子回旋共振化学气相沉积 (ECR-CVD)^[19], 微波化学气相沉积 (Microwave-CVD)^[20]等基于高氢稀释硅烷分解化学气相沉积技术; 为了高速沉积高质量的微晶硅, 可采用更高的等离子激发频率 (甚高频, VHF) 和高压耗尽 (HPD)^[21], 以及改进反应电极结构^[22]等方法。这些制备技术与传统的a-Si:H制备技术相互兼容, 有利于制成非晶硅/微晶硅叠层电池, 易于实现低温、低成本和大面积生产, 具有大幅降低成本的潜力。当前, 在光伏研究领域, 微晶硅材料和电池得到广泛关注, 已成为新兴的研究热点, 并被视为硅基薄膜太阳电池的下一代技术^[23]。

§ 1.2.2 P型微晶硅材料

在微晶硅薄膜太阳电池中, 作为窗口层的 P 型材料需要具有高的电导率和宽的光学带隙。高的电导率可以降低电池的串联电阻, 小的激活能有助于电池的内建电势^[24]; 宽的光学带隙使光损耗大大减小, 从而使电池本征层可以吸收到更多的光子。同时, P 型材料的晶化率和晶粒尺寸对沉积在它上面的微晶硅本征层材料起到籽晶层的作用^[25], 可以减小微晶硅生长初始阶段孵化层的厚度^[26]。改善微晶硅材料生长方向上的特性和电池 P/I 界面特性^[27], 不但可以提高电池的效率, 还可以提高电池的稳定性^[28]。然而, 作为窗口层的 P 型材料厚度只有10~30nm, 在如此薄的厚度内获得高电导率、宽带隙和足够高晶化率是一件困难的事情。

一些研究小组获得了高电导率的 p- μ c-Si:H 材料, 但是他们的沉积条件各不相同。F. Demichelis 等^[29]在 1992 年采用高的射频 (RF) 功率 (150mW/cm²) 和高氢稀释 ($R=H_2/SiH_4=50$) 的 SiH_4+CH_4 混合气体, 低的反应气压 (40Pa), B_2H_6 作为掺杂剂, 获得 P- μ c-SiC:H 的光学带隙在 2.1eV, 电导率为 $10^{-3}S/cm$ 。Debajyoti 和 Madhusudan 等^[30]在 2004 年采用更高氢稀释率 ($R=H_2/SiH_4=350\sim$

875) 和高 RF 功率 ($150\text{mW}/\text{cm}^2$), 反应气压 0.8Torr , 获得的 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 的暗电导率达 $4.2\text{S}/\text{cm}$, 晶粒尺寸在 27nm 左右。Y. Nasuno, M. Kondo 和 A. Matsuda 等^[31] 采用 RF 技术低温 (140°C) 的方法制备 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 材料, 高氢稀释条件下形成的对材料电导率提高无意义的 B-H 复合体经过 200°C 退火而分解, 形成掺杂态, 提高了材料的电导率。Vorgelegt 等^[32] 采用高的反应气压 ($1.5\text{--}4.5\text{Torr}$), 高的氢稀释 ($R=266$) 制备的 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 材料的暗电导率在 $10\text{S}/\text{cm}$ 左右。

VHF-PECVD 技术采用更高的频率, 能够减小等离子体鞘厚度和电压从而降低电子温度、降低轰击衬底的粒子能量, 使输送到生长表面的离子流量增大, 既能提高沉积速率, 又能增大 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中晶粒的尺寸^[23], 并且还可以降低高能带电粒子对薄膜生长表面轰击的不利影响^[33, 34]。A. Dasgupta, A. Lambertz 等^[35] 采用了 95MHz 的 VHF-PECVD, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 作为 P 型掺杂剂, 从器件的角度研究了 P 层掺杂浓度、厚度和温度对微晶硅电池的影响。A. Gordijn 等^[36] 采用 50MHz 的 VHF-PECVD 技术 Layer-by-layer 沉积微晶硅 P 层, 衬底温度在 350°C , 厚度 29nm 时, 暗电导率为 $0.1\text{S}/\text{cm}$; 衬底温度 400°C , 厚度 31nm 时, 暗电导率 $2.7\text{S}/\text{cm}$ 。J. K. Rath, R. E. I. Schropp^[37] 研究了不同衬底对 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 材料的微结构和暗电导率的影响。提出通过降低沉积时的反应气压可以使薄膜在很薄的情况下迅速晶化的研究结论, 并且薄膜的电导率达到 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 。

§ 1.2.3 微晶硅太阳能电池

从 1990 年 Wang 和 Lusconsky 等人^[38] 采用 Remote PECVD 方法首次制备出微晶硅太阳能电池到 1992 年印度 Faraji 和 Gokhale 等人^[39] 制备出了效率为 7.8% 的微晶硅太阳能电池, 但其有源 I 层的材料是 $\mu\text{c-SiO:H}$, 电池的面积也只有 $7.85 \times 10^{-3}\text{cm}^2$, 微晶硅太阳能电池的研究历史已有十几年了。目前, 在微晶硅太阳能电池方面的研究工作比较突出的主要有瑞士、日本、美国、德国和荷兰。

微晶硅太阳能电池研究掀起热潮的起点是在 1994 年, 瑞士 TMT 研究所的 J. Meier 等人^[40] 采用 VHF-PECVD 技术和微量硼掺杂的方法, 制备出 $1.7\mu\text{m}$ 厚的微晶硅 p-i-n 型电池, 转化效率 4.6% , 电池的面积 0.25cm^2 。随着其研究的不断深入, 通过改变沉积参数等方法^[41, 42], 在 2003 年的 MRS 春季会议上他们报告电池效率超过了 9% ^[43]。

日本的 Canon 公司在 1999 年的 11th PVSEC 上报导单结微晶硅太阳能电池的效率为 9.5% ^[44]。同年日本 Kaneka 的 Yamamoto 在 Applied Physics A 上发表微晶

硅太阳电池的效率为 10.7%^[45]。；日本的 AIST 提出了高压+高功率的观点^[46]，在 2001 年报导微晶硅太阳电池的效率达到 9.4%^[47]；日本东京工业大学采用光-CVD 技术制备的微晶硅太阳电池的效率为 7.3%^[48]。

美国 ECD 公司在 2000 年 MRS^[49]会议上报导单结微晶硅太阳电池的效率为 7.03%；美国 United Solar 公司在 2003 年 MRS^[50]春季会议上报导微晶硅太阳电池的效率达到 7.25%。

德国 Jülich 光伏研究所主要采用的沉积技术有 VHF-PECVD、RF-PECVD+高压+高功率^[51]和 VHF-PECVD+高压+高功率^[52]。在 2004 年第 19 届欧洲光伏会议上该所报导，采用 VHF-PECVD+高压+高功率制备的电池效率达到 9.8%^[53]，在 2005 年 15 届 PVSEC-15 会议上报告效率超过 10%^[54]。

荷兰 Utrecht 大学在 2005 年美国 MRS 春季会议上发表文章给出微晶硅太阳电池的效率也超过了 10%^[55]。

可以预计，在不久的将来微晶硅单结太阳电池的效率将超过 11%。

§ 1.2.4 非晶硅/微晶硅叠层太阳电池

非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的概念最早是由瑞士 IMT 研究小组提出的^[40]，顶电池和底电池具有不同光带隙（ $\sim 1.7\text{eV}$ 和 $\sim 1.1\text{eV}$ ），对太阳光谱的吸收范围不同，如图 1.2 所示，非晶硅和微晶硅对太阳光谱的吸收在 400~750nm 的波长范围是重合的，而在 750~1100nm 的波长范围微晶硅比非晶硅有较高吸收。将非晶硅作顶电池和微晶硅作底电池叠加起来，太阳电池的光谱响应范围可从非晶硅的 400~750nm 扩展到 400~1100nm，相比非晶硅/非晶硅叠层太阳电池来说，对太阳光谱的利用率将得到较大提升。1994 年瑞士 IMT 研究小组的非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的效率已达到了 9.1%^[40]，而在 2002 年，该研究小组把初始效率为 12.3% 的非晶硅/微晶硅叠层太阳电池放在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强下光照 336 小时后，其稳定效率为 10.8%^[56]。日本的 Kaneka 公司在 2003 年报告^[57]，他们在 $91 \times 45.5\text{cm}^2$ 面积上非晶硅/微晶硅叠层电池组件效率达到 13.2%。2005 年在 PVSEC-15 会议上日本 Kaneka 报告面积为 1cm^2 的非晶硅/微晶硅叠层电池初始效率达到了 15%^[58]。

我国自 70 年代末开始研究非晶硅基薄膜太阳电池。到 90 年代末，大面积电池效率超过 8%，达到国际同期先进水平^[5, 59, 60]。特别是最近几年，南开大学光电子所经过一个五年计划的 973 项目，在新型微晶硅薄膜材料和太阳电池，以及 VHF-PECVD 高速沉积技术等方面取得了若干国际先进水平的成果；初步掌

握了具有我国完全自主知识产权的硅基薄膜电池制造技术，在高新技术产业化进程方面大大缩短了与国外的差距^[6,61]。

§ 1.3 研究课题来源

纵观世界各国的研究，稳定性和效率一直严重阻碍着具有低成本优势的硅基薄膜太阳能电池的发展。从稳定性好、带隙可趋近单晶硅的微晶硅材料出发，通过与非晶硅构成叠层结构，既能拓展太阳光谱利用率、提高电池效率；同时又能解决稳定性问题，以获得稳定性和效率双赢的目的。其重点问题在于，如何获得能与非晶硅电池低成本优势相容的优质微晶硅材料及如何能够有效提高电池效率，以获得稳定、高效率的低成本硅基薄膜电池。

对于上述问题，国家设立了重点基础研究发展规划（973）项目《低价、长寿命新型光伏电池的基础研究》。本课题来源于其中的 03 课题《器件质量级低温晶化硅薄膜材料及稳定非晶硅/低温晶化硅叠层电池的研究》。03 课题的主要研究内容分为三大部分：（1）器件质量本征微晶硅薄膜的低温制备；（2）单结微晶硅太阳能电池的研究；（3）稳定非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的研究。本论文的研究工作主要是 03 课题的后两部分研究内容。

§ 1.4 论文的目标和组织结构

论文的目标是采用 VHF-PECVD 技术获得高效率的微晶硅薄膜太阳能电池，之后与非晶硅薄膜太阳能电池组成叠层电池，获得高效率、高稳定性的非晶硅/微晶硅叠层电池和组件。这是总体目标，是一个非常复杂的工程，需要许多人通力合作才能完成。本论文侧重于 P 型微晶硅材料及其在电池上的应用，电池中的界面问题，以及非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池和组件的研究内容

第一章是绪论部分，叙述论文研究的背景，研究目的、意义，论文选题的来源，以及论文的组织结构。

第二章简单描述沉积微晶硅的等离子体化学气相沉积技术，包括等离子体沉积原理，微晶硅生长模型，晶化机理。然后描述沉积设备——我们自主研发的具有国际一流水平的多功能沉积系统。最后对太阳能电池的沉积过程做了一个简单的描述。

第三章对材料和电池的一些表征手段给予了简单地阐述，包括常用的光电特性测试方法，微结构分析，表面分析等。

第四到第八章是本论文的核心部分，主要包括三部分：

- P 型微晶硅材料沉积工艺和材料特性的研究

采用 VHF-PECVD 技术制备 P 型微晶硅材料，研究了沉积条件对 P 型微晶硅材料微结构、光电特性的影响；以及用光发射谱技术（OES）探索了 P 型微晶硅材料沉积过程中的生长动力学。采用双层结构，在很薄（~30nm）厚度情况下提高了 P 型微晶硅材料的晶化率和光电特性。这些将在第四章中叙述。

- P型微晶硅薄膜在太阳能电池中的应用

在第五章将叙述P型微晶硅薄膜在微晶硅太阳能电池中的应用。内容包括P型微晶硅对微晶硅单结电池结构和特性的影响，P型微晶硅对电池中P/I界面的调制作用，以及衬底的影响。

- 界面研究

电池中的界面问题以及叠层电池中N/P隧穿结对电池性能有重要的影响，在第六章中对此将作出一个比较全面的研究。

- 非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的研究。

非晶硅/微晶硅叠层电池的研究包括它们光学带隙、厚度的匹配，以及稳定性的考察；还包括背反射电极的影响。这些在第七章叙述。

第八章是对整个论文的总结以及展望。

参考文献：

- [1] 左元淮. 世界太阳能电池产业的发展趋势，阳光发电论坛论文集，2002. 10.
- [2] 赵富鑫、魏彦章. 《太阳能电池及其应用》，国防工业出版社，1985. 2.
- [3] Aad Gordijn, PhD Thesis, “Microcrystalline silicon for thin-film solar cells”, 2005
- [4] K.L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, “ thin-film solar cells: an overview”, progress in photovoltaics: research and applications, 12, (2004), P69-96
- [5] 耿新华，孙云，王宗畔，李长健，“薄膜太阳能电池的研究进展”，物理，1999年 02 期，P96-102
- [6] X. Geng, X. Liao, M. Zhu, Y. Zhao, “Research Status and Perspectives of Silicon Thin-Film Solar Cells in China” , 15th International

- Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005, P61-64
- [7] C. Berge, R.B. Bergmann, T.J. Rinke, J.H. Werner, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich (2001) 1277
- [8] 雷永泉, 万群, 等主编, “新能源材料”, 2002 年 4 月, 天津大学出版社, P233
- [9] D. E. Carlson and C. R. Wronski, “Amorphous silicon solar cells”, Appl. Phys. Lett., 28, (1976), P671-673
- [10] C. Droz, PhD Thesis, “Thin film microcrystalline silicon layers and solar cells: microstructure and electrical performances”, 2003
- [11] R. A. C. M. M. van Swaaij, M. Zeman, B. A. Korevaar, B. A. Korevaar, “CHALLENGES IN AMORPHOUS SILICON SOLAR CELL TECHNOLOGY”, acta physica slovac, Vol.50, No.4, (2000), P559-570
- [12] P.G. Le Comber and W.E. Spear, in semiconductor and semimetals, edited by J. PanKore (Academic, New York, 1984), Vol.21, Part D, chapter 6.
- [13] D. Kruangam, T. Endo and W. Guang-Pu, “Visible-Light Injection-Electroluminescent a-SiC/p-i-n Diode”, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 24(1985) P806-808.
- [14] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, et.al., “Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics”, Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) P97-108
- [15] D. L. Stabler, C. R. Wronski, “Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si” *Appl. Phys. Lett.*, 31, 292(1977)
- [16] H. Keppner, J. Meier, A. Shah, “Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells”, *Appl. Phys. A* 69, (1999), P169-177
- [17] M. Fonrodona, D. Soler, J. Escarre, J. M. Asensi, J. Bertomeu, J. Andreu, *J. Non Cryst. Solids* 338-340, 659 (2004)
- [18] Stefan klen, Ph.D Thesis, “Microcrystalline silicon prepared by hot wire CVD: preparation and characterization of material and solar

- cells”, (2003), institute of photovoltaic, Juelich, Germany
- [19] R.Nozawa, Takeda, M.Ito, et.al., “Substrate Bias effects on low temperature polycrystalline silicon formation using electron cyclotron resonance SiH_4/H_2 plasma”, J.Appl.Phys. 81(12), (1997), P8035
- [20] P.Muller, W.M.Holber, W.Henrion, et.al., “low-temperature deposition of microcrystalline silicon by microwave plasma-enhanced sputtering”, solid state phenomena, 119, (1999), P67-68
- [21] Y. Mai, S. Klein, et al. “Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure” *Preprint-19th EU PVSEC*, June 2004, Paris.
- [22] 候国付博士毕业论文, “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”, 2005 年
- [23] K.L.Chopra, P.D.Paulson, V.Dutta, “thin-film solar cells:an onview”, progress in photovoltaics: research applications, 12, (2004), P69-92
- [24] J.K. Rath, R.E.I. Schropp, “Incorporation of p-type microcrystalline silicon films in amorphous silicon based solar cells in a superstrate structure”, Solar Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) P189-203
- [25] Feng Zhu, Ying Zhao, Changchun Wei, Xiaodan Zhang, Yantao Gao, Xinhua Geng, “The effect of P layer’ s crystallization on microcrystalline silicon solar cell ” 20th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, barcelona, June, 2005, 3DV.3.6
- [26] C.R.Wronski, R.W.Collins, L.Jiao, et.al. “Stable a-Si:H Based Multijunction Solar Cells with Guidance from Real Time Optics-----Annual Report, Phase I 17 July 1998-16 October 1999” 2000 年 8 月 P61-72
- [27] O. Vetterl, M. Hulsbeck, J. Wolff, R. Carius, F. Finger, “Preparation of microcrystalline silicon seed-layers with defined

- structural properties”, Thin Solid Films 427 (2003) P46 - 50
- [28] Yuan-Min Li, Liwei Li, J. A. Anna Selvan, et. al., “Effects of seeding methods on the fabrication of microcrystalline silicon solar cells using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition”, Thin Solid Films 483 (2005) P84 - 88
- [29] F. Demichelis, C. F. Pirri, E. Tresso, “Influence of doping on the structural and optoelectronic properties of amorphous and microcrystalline silicon carbide”, J. Appl. Phys. Vol. 72, No. 4, (1992), P1327-1333
- [30] Debajyoti Das, Madhusudan Jana, “Development of highly conducting p-type μ c-Si:H films from minor diborane doping in highly hydrogenated SiH_4 plasma”, materials letters 58 (2004), P 980-985
- [31] Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda, “microcrystalline silicon thin-film solar cells prepared at low temperature using PECVD”, solar energy materials & Solar cells 74, (2000), P497-503
- [32] Vorgelegt von, “microcrystalline silicon solar cells prepared by 13.56MHz”, Ph.D. Thesis, IPV, (2003) P41
- [33] Guo LiHui, Lin Rongming, “Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure”, Thin Solid Films 376 (2000) P249-254
- [34] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, et. al., “Ion bombardment effects on the microcrystalline silicon growth mechanisms and structure”, Journal of Non-Crystalline Solids 299 - 302, (2002), P63 - 67
- [35] A. dasgupta, A. Lambertz, O. Vetterl, F. Finger, et. al. “P-layers of microcrystalline silicon thin film solar cells” 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2000) Paper No:[477] VB 1/38
- [36] A Gordijn, J. Francke, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, “Influence of Pressure and Plasma Potential on High Growth Rate Microcrystalline Silicon Grown by VHF PECVD” MRS spring meeting, 2005

- [37] J.K. Rath, R.E.I. Schropp, "Incorporation of p-type microcrystalline silicon films in amorphous silicon based solar cells in a superstrate structure", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 53 (1998) P189-203
- [38] Luc Feitknecht, Johannes Meier, Pedro Torres, et.al., "Plasma deposition of thin film silicon: kinetics monitored by optical emission spectroscopy", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 74 (2002) P539 - 545
- [39] Faraji, Gokhale, Sunil, et.al., "High mobility hydrogenated and oxygenated microcrystalline silicon as a photosensitive material in photovoltaic applications", *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 26, (1992), P3289-3291
- [40] J. Meier, S. Dubail, R. Fliickiger, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, "INTRINSIC MICROCRYSTALLINE SILICON (μ c-Si:H) - A PROMISING NEW THIN FILM SOLAR CELL MATERIAL", First WCPEC; Dec. 5-9, 1994; Hawaii
- [41] D. Fischer, S. Dubail, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, R. Platz, Ch. Hof. U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, K. D. Ufert., "The 'Micromorph' Solar Cell: Extending s-Si:H Technology towards Thin Film Crystalline Silicon" 25th PVSC; May 13-17, 1996; Washington, D.C.
- [42] H Keppner, J. Meier, D. Fischer, and A Shah, "Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells", *Applied Physics A*, 69, 169(1999)
- [43] L. Feitknecht, C. Droz, J. Bailat, et.al., "Towards microcrystalline silicon n-i-p solar cells with 10% conversion efficiency", *Proceedings of the MRS Spring Meeting, San Francisco, April 2003, MRS Vol. 762, (2003), P503-508.*
- [44] K Saito, M Sano, K Matzuda, T Kondo, et al., "High efficiency microcrystalline silicon solar cells by the low temperature plasma CVD method" *Technical Digest of the 11th International PVSEC, 1999, Sapporo, P229*

- [45] K Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, "Thin-film poly-Si solar cells on glass substrate fabricated at low temperature", *Appl. Phys. A*, 69, (1999), P179-185
- [46] M. Kondo, T. Nishimoto, M. Takai, S. Suzuki, Y. Nasuno and A. Matsuda, "High Rate Growth of Amorphous and Microcrystalline Silicon" *Technical Digest of the International PVSEC-12*, Jeju, Korea, 2001
- [47] M. Mars, M. Fathallah, E. Tresso, S. Ferrero, "Structural, optical and electrical properties of μ c-Si:H deposited by ECR" *J. Non-Cryst. Solids*, 299-302, (2002), P133-136
- [48] M. Konagai, S Hiza, K Ohki and A Yamada, "0.5 μ m-Thick μ c-Si Solar Cell Grown by Photo-CVD on Highly Textured SnO₂" *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, May11-18, 2003, 50-D14-05
- [49] S. J. Jones, R. Crucet, X Deng, D. L. Williamson and M. Izu, "Preparation of Microcrystalline Silicon Based Solar Cells at High I-layer Deposition Rates Using a Gas Jet Technique" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 609, A4.5.1-A4.5.7 (2000)
- [50] Baojie Yan, Guozhen Yue, Jeffrey Yang, Arindam Banerjee and Subbendu Guhd, "Hydrogenated Microcrystalline Silicon Single-Junction and Multi-Junction Solar cells" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 762 (2003)
- [51] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Muller, R. Schmitz, W. Appenzeller, "Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells" *Thin Solid Films*, 47, (2003), P157-165
- [52] A. Lambertz, O. Vetterl and F. Finger, "High Deposition Rate for μ c-Si:H Absorber Layers Using VHF PECVD at Elevated Discharge Power and Deposition Pressure" *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 22-26 October 2001, Munich, Germany
- [53] Y. Mai, S. Klein, et al. "Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure", *19th EU PVSEC*, June 2004, Paris.
- [54] S. Klein, Y. Mail, F. Finger, "Improved Solar Cell Performance by

- the Application of Hot-Wire p/i-Interface Layers in $\mu\text{c-Si:H}$ Solar Cells Prepared by PECVD”, 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005, P736—737
- [55] A Gordijn, J. Francke, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, “Influence of Pressure and Plasma Potential on High Growth Rate Microcrystalline Silicon Grown by VHF PECVD” MRS spring meeting, 2005
- [56] Meier J, Spitznagel J, Fay S, Bucher C, Graf U, Kroll U, Dubail S, Shah A. “Enhanced light-trapping for micromorph tandem solar cells by LP-CVD ZnO ” Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, (2002) , P1118 - 1121
- [57] Yoshimi M, Sasaki T, Sawada T, Suezaki T, Meguro M, Ichikawa A, Yamamoto K. “High efficiency thin film silicon hybrid solar cell module on 1m^2 -class large area substrate” Proceedings of the 3rd World Conference on PVSEC, Osaka, (2003)
- [58] K. Yamamoto, Akihiko Nakajima, Masashi Yoshimi, et.al., “high efficiency thin film silicon hybrid cell and module”, 15th international photovoltaic science & engineering conference (PVSEC-15), shanghai, china, (2005) P529-530
- [59] 耿新华, 李洪波, 王宗畔, 等, “ 400cm^2 a-Si/a-Si 叠层太阳电池的研究”, 太阳能学报, 1998 年 04 期, P345—351
- [60] 王广才, 耿新华, 李洪波, 等, “大面积高效率稳定非晶硅太阳电池的研究”, 光电子. 激光, 1998 年 02 期, P105—107
- [61] Zhao Ying, Zhang Xiaodan, Zhu Feng, Gao Yantao, et.al., “Fabrication of High Efficiency a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ Tandem Solar Cell Modules”, 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference (PVSEC-15) Shanghai China 2005, P65—67

第二章 VHF-PECVD 技术制备材料和电池

本章简单描述了沉积微晶硅的等离子体化学气相沉积技术,包括等离子体沉积原理、微晶硅生长模型、晶化机理、微晶硅材料和电池沉积过程中的影响因素等,最后介绍一下所采用的沉积设备——我们自主研发的具有国际一流水平的多功能沉积系统。

§ 2.1 等离子体化学气相沉积

利用硅烷、氢气等气体,通过射频电场而产生辉光放电形成等离子体,以增强化学反应,从而降低沉积温度,可以在常温到 350℃ 条件下化学气相沉积非晶硅、微晶硅等薄膜材料。在辉光放电的低温等离子体内,“电子气”的温度比普通气体的平均温度高 10~100 倍,即反应气体可以在接近环境温度的条件下分解,而这时电子的能量足够使气体分子键断裂并导致化学活性粒子(活化分子、离子、原子等基团)的产生,使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大大降低了反应温度,也就是反应气体的化学键在低温下就可以分解,所产生的活化分子、原子基团之间的互相反应最终在衬底上形成薄膜。这种过程人们称之为等离子体增强化学气相沉积(PECVD)^[1]。

气体放电形成的等离子体是一种低温非平衡等离子体,具有以下一些性质:电子和离子的无规则热运动超过它们的定向运动;电流过程主要是由快速电子和气体分子碰撞发生的,正负电荷密度相等(即保持电中性);电子的平均热运动能量远比重粒子的运动能量高 1~2 个数量级;电子和重粒子碰撞后的能量损失可以在两次碰撞之间从电场重新补偿获得。PECVD 中等离子体的存在提供了一个将能量转移给气体的有效方法,充分利用了非平衡等离子体的反应特征,从根本上改变了反应体系的能量供给方式。在薄膜材料和器件的制备中得到了广泛的应用。

等离子体增强化学气相沉积(PECVD),也叫辉光放电(GD),包括直流辉光放电,射频辉光放电(RF-GD,即射频等离子体增强化学气相沉积,RF-PECVD)和甚高频辉光放电(VHF-GD,即甚高频等离子体增强化学气相沉积,VHF-PECVD),后两种技术是目前沉积非晶硅和微晶硅材料、电池较通用的薄膜沉积技术。

以氢稀释硅烷为反应气体,采用 PECVD 技术制备硅基薄膜材料时,电子与

硅烷和氢气发生非弹性碰撞使其分解或电离,生成各种自由基、原子氢和氢离子等活性基团;它们之间发生散射和各种复杂的气相反应,并向薄膜生长表面扩散;到达生长表面的各种初级反应和次级反应产物被吸附并与表面发生反应,同时伴随有气相分子物的再放出。沉积过程大致可以分成四个步骤^[2]:

第一步,等离子体中发生的基本反应是电子对硅烷分子的碰撞激发、分解、离子化,因而在等离子体中形成了各种中性、带正电荷和带负电荷的基团、离子和电子等。

第二步,各种分子和粒子或基团之间发生的二次反应。中性基团向生长表面扩散,正粒子轰击薄膜的生长表面,负离子被陷获在等离子体的鞘层中而最终形成小颗粒和粉末。

第三步,是各种表面反应,包括基团在表面扩散,化学成键等。

第四步,是近表面层的氢分子释放和硅网络的松弛。

经过上述四步,最终形成硅薄膜材料。这四个步骤是人为的划分,在沉积过程中,四个步骤是同时发生的一个复杂的反应过程。沉积参数的任何改变,都会影响这个沉积过程,从而影响材料和器件的特性。

§ 2.1.1 沉积参数影响

PECVD 沉积过程是等离子体和生长表面之间一个非常复杂的物理和化学反应过程,这些反应在很大程度上依赖于各种参数,比如射频功率(P_w)、频率(f)、衬底温度(T_s)、反应气压(P_s)、参与反应的气体(SiH_4 、 H_2 、 B_2H_6 、 PH_3)、电极结构(包括面积、形状和电极距离)等。下面简单叙述一下几个主要参数的影响。

• 等离子体激发频率

13.56MHz是目前最常用的低压射频等离子体放电频率。这一频率是由惯例规定的,随后成为射频电源制造的工业标准,它并不是从物理放电角度最优化的结果。现在已经有许多理论和实验表明,其它的频率在获得高质量的薄膜材料和器件方面,至少在获得较高的沉积速率方面有优势^[3,4]。甚高频激励条件下,薄膜生长速率的增加主要是因为,高的激励频率加强了电子对硅烷的分解作用从而增加了成膜的原子基团的产生率;同时,降低了高能的基团对薄膜表面的轰击影响。高的激励频率减小了电场强度,增加了电子密度,因此被电子消耗的功率增加^[5,6]。在较高的频率下高能电子—分子碰撞过程的几率降低,应该适当地提高硅烷浓度,从而有一个更合理的电子和分子碰撞的几率分布,促进硅烷

和氢气分子的分解，在等离子体中形成更多的原子氢，使得薄膜的微晶化更加容易。

高的激励频率有利于提高电子密度，同时降低电子的能量，这样可以抑制与硅烷相关的化学高分子的形成。高的氢稀释也可以抑制与硅烷相关的化学高分子的形成，但如果氢稀释的比例过高则会使原子基团离子化几率增加，不利于薄膜的生长。Monica Katiyar 等人^[7]用实时红外谱监测技术和光学椭偏仪研究了H在微晶硅薄膜生长过程中的作用，他们认为氢的主要作用是帮助微晶成核，并且提供足够的表面覆盖以实现表面原子团的扩散。在高氢稀释条件下制备硅薄膜样品时，薄膜结构沿生长方向并不是均匀分布的，而是随着薄膜厚度的增加晶化程度增强^[8]。图2.1更直观地给出了各个沉积条件对材料微结构的影响。

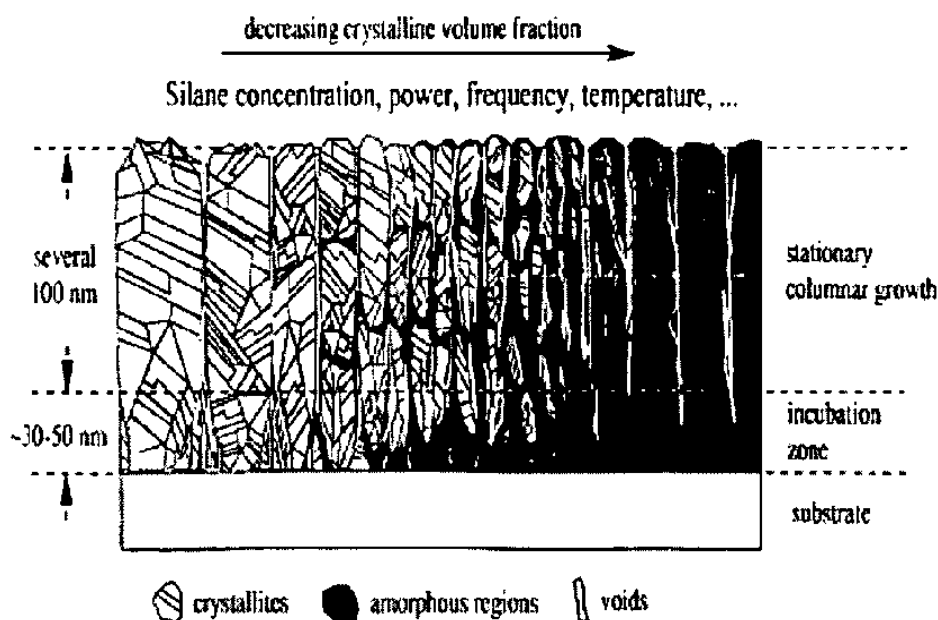


图2.1 几个主要沉积条件对硅薄膜结构的影响^[9]

• 硅烷浓度

硅烷浓度直接决定了等离子体中反应生成物的相对含量，特别是原子氢与反应前驱物的比例。增大硅烷浓度，反应生成的 SiH_n ($n=0, 1, 2, 3\cdots$) 基团增多而原子氢的相对含量将会减小，沉积速率得到提高，但是晶化状况会恶化；而硅烷浓度减小，反应生成的 SiH_n 基团减少而原子氢的相对含量将会增多，材料晶化状况得到改善，但相应的生长速率则会降低。现在的研究表明，高效率的

微晶硅电池一般生长在非晶硅/微晶硅过渡区附近^[10]。硅烷浓度变化则是寻找过渡区最简单有效的方法。

• 反应气体压力^[9]

提高压力，参与反应的气体分子增多，有利于提高生长速率；分子的平均自由程减小，等离子体内大量粒子因相互碰撞使粒子能量大大减小，有效地降低了粒子对生长表面的轰击，有利于形成结构致密的高质量材料。然而过高的反应气体压力，电子温度降低，会使反应物的分解程度降低，反而使生长速率降低；高压时过剩的硅烷浓度会消耗大量的原子氢，不利于晶化，同时高压条件下，更容易形成粉尘。因此反应气体压力的选择需要与其它参数相匹配。

• 等离子体功率

功率主要通过影响等离子体的电子温度和电子密度来影响反应气体的分解以及最终对生长表面的影响。增大功率可以在等离子体中产生更多的电子和离子，这些电子和离子与硅烷分子的非弹性碰撞，使更多的硅烷分子分裂，从而提高了生长速率。特别是在高压时，适当提高功率能够使等离子体内的硅烷处于耗尽状态，抑制硅烷对原子氢的消耗，有利于高速沉积高质量的微晶硅材料^[10]。但是过高的功率使生长表面受到的轰击影响增强，材料中的缺陷态密度增大，使材料性能变差。

• 衬底温度

PECVD 中非平衡等离子体的存在使得在低温衬底上生长微晶硅材料和器件成为可能。衬底温度的提高能够增强生长表面反应物的迁移能力，从而有利于形成更加稳定的薄膜结构，提高材料的晶化程度^[11]。而 M. Kondo 等人^[12]的研究表明低衬底温度不仅有利于氢对材料中氧的钝化，抑制氧掺杂，还能抑制 P 层中硼向本征层的扩散，减小了 P/I 界面处的缺陷态密度。

• 电极距离

电极距离的大小决定了上下电极之间等离子体体积的大小以及等离子体中反应前驱物扩散到生长表面所需要经过距离的大小^[13]。体积的大小表明了参与反应的气体的多少，而距离的大小表明前驱物扩散到衬底的快慢，两者最终共同影响材料的生长速率和质量。

• 气体流量

参与反应的气体流量大小主要影响气体在反应腔室中的滞留时间和气体的利用率^[14]。对微晶硅的性能和降低成本有非常重要的影响。

在实际中，这些条件不是相互独立的，任何一个参数的变化都会影响其它参数的变化。

§ 2.1.2 粒子轰击对生长表面的影响

在 PECVD 沉积微晶硅材料和器件过程中，等离子体中原子氢对材料的晶化有至关重要的影响，而粒子轰击则在很大程度上决定了材料的质量。关于粒子轰击的影响，有两个重要的表征参数：粒子流密度和粒子能量。PECVD 中粒子对生长表面的轰击作用是不可避免的，但是这种轰击作用究竟是有利于微晶硅的生长还是起破坏作用，应该考虑到粒子流密度和粒子能量两个方面，并没有实验证明前者对晶化成核的阻碍作用，而许多实验结果却表明了后者对晶化产生负面的影响。

A. Matsuda 等人发现^[15]，随着碰撞到薄膜生长表面的粒子数增多，轰击作用增强，这不但会使材料产生晶格失配和晶粒尺寸减小，而且还会破坏微晶硅的<220>择优取向，而许多的研究表明<220>取向对电池性能的提高是有利的。通过采用三极管电极和偏压控制粒子轰击，可以显著增大晶粒尺寸^[11]。

B. Kalache 等人的研究^[16]则表明在微晶硅生长初期高能粒子轰击形成的多孔结构有利于衬底表面的快速成核，此后高能粒子轰击则对材料的电学性能有负面的影响。

因此，在 PECVD 沉积微晶硅材料和器件时，控制等离子体中粒子轰击对于提高材料的晶化率、增大晶粒尺寸以及提高电学性能都是非常重要的。

§ 2.2 微晶硅生长模型

从微晶硅材料出现以来，在等离子体沉积微晶硅材料和器件过程中，起关键作用的成核和晶化过程到目前为止还没有为人所完全弄清楚。长期以来，基于各自的实验条件和结果，形成了不同的生长模型用于描述这种复杂的过程。我们可以将这些模型分成两大类：生长区模型（成核、晶化发生在生长表面以下的次表面区）和生长表面模型（在等离子体和材料界面反应成核、晶化）。

• 生长区模型

生长区模型描述的机理是晶粒成核发生在生长薄膜的次表面区，主要的

过程是基于原子氢向材料中的扩散反应过程。在实验上, Layer-by-Layer 沉积微晶硅薄膜技术非常好的支持这个模型^[17]。图 2.2 简单描述了这种沉积技术, 首先沉积一层薄的非晶硅层, 接着对这个非晶硅层进行氢等离子体处理, 这层厚度减小的同时从非晶相转变成微晶相, 然后重复这个过程就形成了具有一定厚度的微晶硅材料。

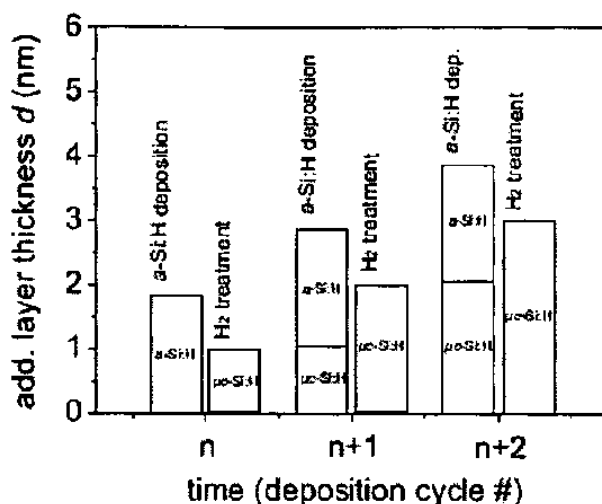


图 2.2 Layer-by-Layer 沉积技术示意图^[17]

• 生长表面模型

在生长表面模型中有四种相关的模型解释微晶硅的生长机理。

Matsuda 在 1983 年提出了表面扩散模型^[11], 化学性质活泼的 H 覆盖薄膜生长表面的同时在表面上扩散, 是微晶硅生长中生长前驱物找到合适位置的重要先决条件。沉积过程中, 反应生成的大量原子氢将生长表面几乎完全覆盖, 而且在薄膜生长表面发生的原子氢复合反应也会对表面局部进行加热, 这两个方面都会提高反应前驱物的迁移能力, 有利于找到最低能量位置。

Veperk 等在 1987 年提出了化学输运模型^[18], 是基于在生长表面生长和刻蚀平衡。如果刻蚀速率相对大于生长速率, 就形成微晶硅薄膜。

Solomon 等在 1991 年提出了选择性刻蚀模型^[19], 是基于化学输运模型和晶粒密集区的刻蚀速率低, 而非晶区的刻蚀速率高。生长表面的大量原子氢打断硅网络中的 Si-Si 弱键, 形成一个更加刚性的 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硅而留下晶相部分。

K. Saitoh, M. Kondod 等在 1997 年提出化学退火模型^[20], 大量原子氢的存

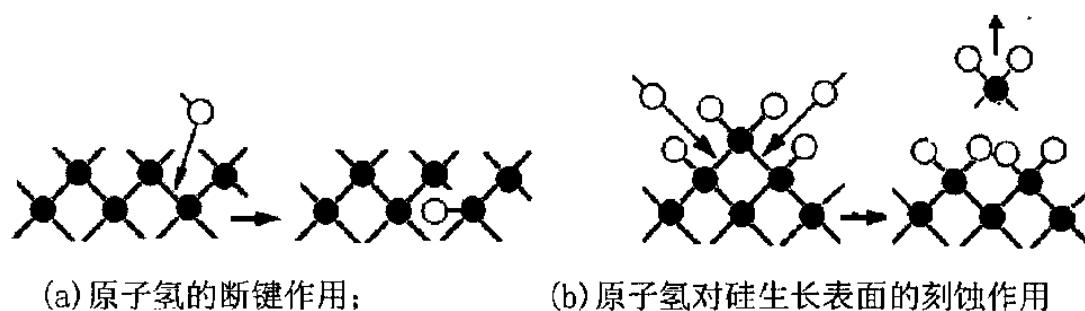
在相当于对生长表面的氢等离子体处理过程，原子氢渗透进入亚表面区域的非晶网络中，但不发生任何硅原子的刻蚀过程，而是在亚表面形成具有足够数量的原子氢的柔性网络，通过结构弛豫，材料结构从非晶相向微晶相转变。

在 PECVD 沉积硅薄膜的过程中，空间气相反应和表面反应对微晶硅的形成和生长影响巨大。气相反应反映了等离子体中组分的状况，包括各组分的浓度和相互比例，这个过程从根本上决定了所生成的材料是非晶相还是微晶相；而等离子体内部的活性基团达到生长表面后，需要经过表面迁移以及与生成表面的交换反应等过程后形成微晶硅薄膜，因此生长表面的状况对材料的晶化起到非常重要的作用。实际上，表面反应对薄膜沉积的影响更为直接，而空间反应总是通过影响表面反应来影响薄膜的形成过程。

§ 2.3 原子氢的作用^[21, 22, 23]

应当指出，上述这些模型都是在一定的实验结果上提出的，并不具有完全的普遍性。但是这些模型以及其他的许多研究都有一个共同的观点：原子氢在微晶硅形成过程中扮演着非常重要的角色。大量原子氢的存在，可以有效地提高反应前驱物的表面迁移能力；打断生长表面的 Si-Si 弱键，刻蚀掉材料生长过程中的非晶相部分；部分原子氢渗透进入薄膜的亚表面区域，产生更具有柔性的硅网络，这些柔性网络经过结构弛豫更加容易趋于有序排列结构，改善材料的结晶特性。

在薄膜沉积过程中，原子氢可能夺走生长表面一个与硅成键的氢，形成一个稳定的氢分子，从而在生长表面产生一个悬键；也可能补偿一个悬键形成 Si-H 键；它还可能断开一个 Si-Si 键，产生一个悬键和一个 Si-H 键，从而使膜中悬键和 H 密度同时增加，如图 2.3(a) 所示。此外，当由等离子体流向生长表面的原子氢流密度大于含硅产物流的密度时，一个表面硅原子与下一层硅原子之间的全部 Si-Si 键就有可能被原子氢断开而脱离生长表面，这就是原子氢对硅网络中 a-Si:H 的刻蚀作用，图 2.3(b) 所示。由此看出，原子氢对生长表面的刻蚀与含硅产物对生长表面的作用，构成等离子体沉积微晶硅过程中两个相互竞争的方面，沉积速率的大小决定于这两个表面反应的相对速率。

图 2.3 原子氢对硅生长表面的作用^[21]

原子氢主要来源于氢稀释硅烷等离子体的下面两个碰撞反应^[24]:

(a) 来自基本的电子-硅烷反应



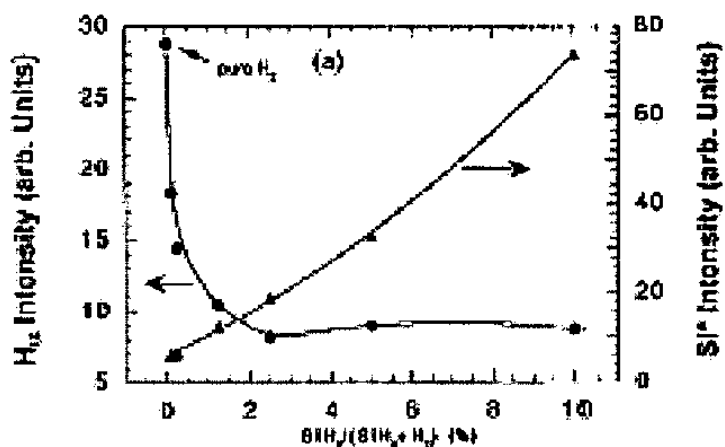
(b) 来自电子-氢反应



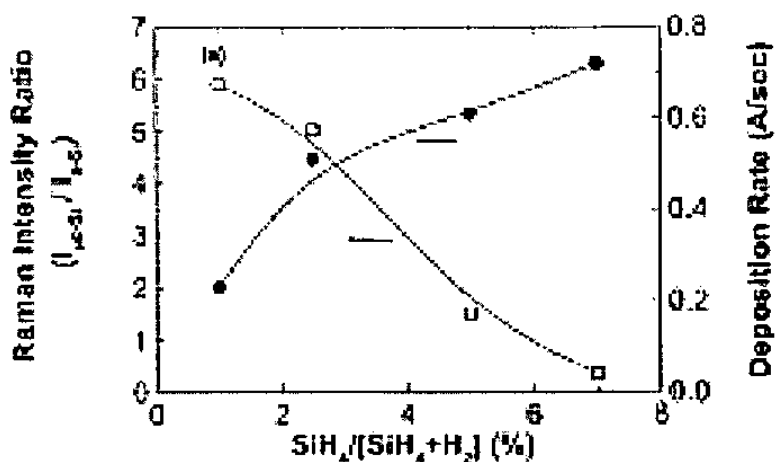
原子氢是不发光的，很难测量其在等离子体中的含量，而 H_α^* 是原子氢的产生伴随物，从 H_α^* 的浓度 $[\text{H}_\alpha^*]$ 就可以知道原子氢的产生速率

$$[\text{H}_\alpha^*] = \alpha \sigma v_{th} N_e [\text{H}] \quad (2.3)$$

其中， α 是单位横截面上的碰撞分解反应数， v_{th} 是同等离子体温度有关的电子热速率， N_e 是参与反应的活性电子密度， $[\text{H}]$ 是原子氢的浓度。



(a) 硅烷浓度变化对等离子体中 H_α^* (●) 和 Si^* (▲) 的影响



(b) 相应材料的晶化率和沉积速率

图 2.4 53Pa 下 OES 随硅烷浓度变化和相应材料的晶化率、沉积速率^[24]

图 2.4 给出了在 53Pa 反应气压、衬底温度 350℃、功率密度 0.063W/cm² 条件下, Si^{*}和 H^{*}随硅烷浓度变化和相应材料的晶化率、沉积速率。从图 2.4 (a) 我们可以看到纯氢气条件下 [H^{*}] 比较高, 随着硅烷的加入, 迅速减小, 而 [Si^{*}] 随着硅烷浓度的增加而单调增加, 导致产生沉积的主要前驱物 SiH₃ 增多, 因而沉积速率增加^[25, 26], 但是材料的晶化率随硅烷浓度增加而单调下降, 如图 2.4 (b) 所示。根据微晶薄膜沉积的表面反应模型和经验, 薄膜材料每单层的晶化程度受原子氢产生数量的影响。从图 2.4 我们可以知道在低压条件下不能通过提高硅烷浓度来获得高速沉积微晶硅材料。

另外一种提高沉积速率的办法是提高功率。随着功率的提高, 等离子体中应该有足够的原子氢促进材料晶化, 但是同时对生长表面的轰击作用增强, 使材料的晶向变得更杂乱, 晶化率反而减小。

瑞士的 Shah 小组在 1998 年^[27]提出形成微晶的关键因素在于等离子体光发射谱 (OES) 中 412nm 附近的 SiH^{*}峰同 656nm 附近的 H^{*}峰的比值, 当等离子体中的 SiH^{*}/H^{*}<1.7 时, 形成微晶硅。

§ 2.4 多功能 cluster 沉积系统

所有的材料和电池都在如图 2.5 所示的多功能沉积系统中制备。该系统将多个 CVD 真空室与一个配备机械手的中央传输真空室组成一个成辐射状的真空室群, 使样品可以通过计算机自动控制方便地被输送到任意一个真空室进行沉

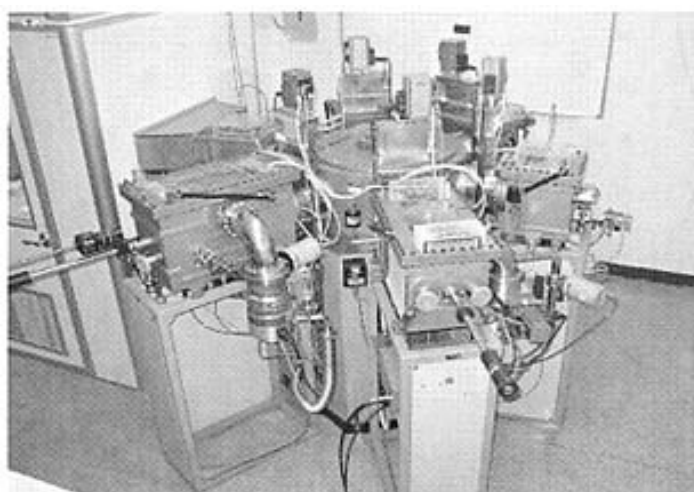


图 2.5 用于制备硅薄膜材料和电池的多功能沉积系统—Cluster CVD System

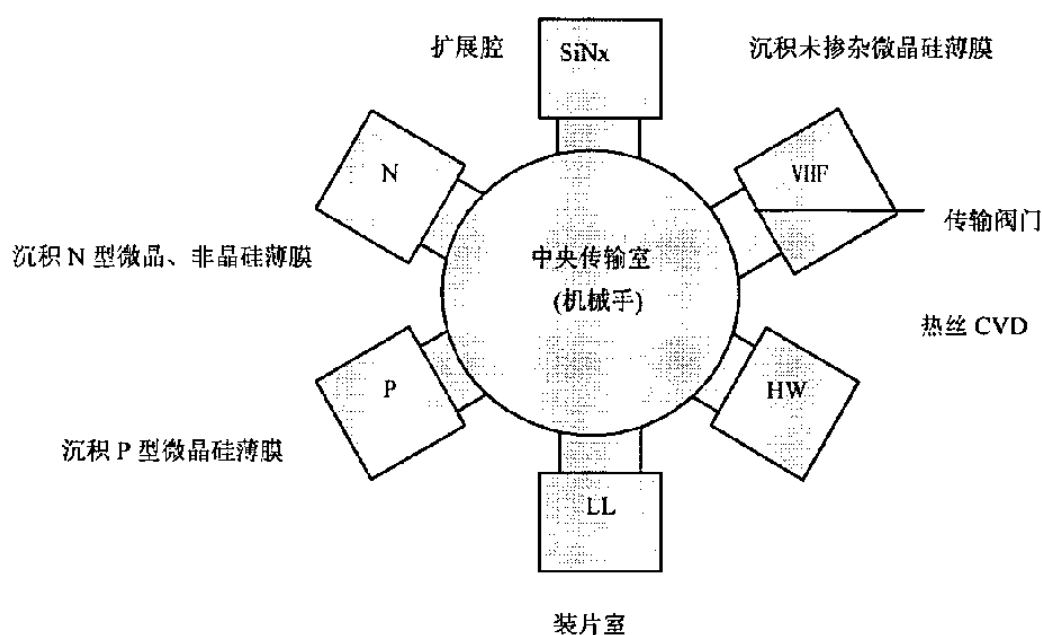


图 2.6 多功能沉积系统平面示意图

(系统由用于沉积掺杂和未掺杂硅薄膜的五个沉积腔室和一个转运腔室、一个装片腔室组成)

积，具有高度的工艺灵活性。该系统包括 HW-CVD 和 VHF-CVD 两种目前制备硅薄膜材料和电池的最常用技术。高的本底真空 ($1.7 \times 10^{-7} \text{Pa}$) 和半自动的操作，提高了薄膜材料和器件制备的可重复性，进一步完善后，系统将达到全自动控

制,可重复性将进一步提高。图 2.6 给出了系统平面示意图。通常将掺杂和未掺杂的薄膜材料在不同的腔室中沉积,从而可以避免交叉污染。P 型硅薄膜材料和非晶硅薄膜材料分别在两个腔室中沉积,这样可以避免腔室历史的影响,提高薄膜质量和可重复性。

整个系统都是由计算机控制和操作,各个腔室通过传输阀门的开关实现与中央传输室的连通和断开,衬底通过位于中央传输室的机械手在各个腔室之间传输。各个腔室都有各自独立的进气、抽气系统,关上传输阀门各个腔室可以独立进行各自的沉积实验。

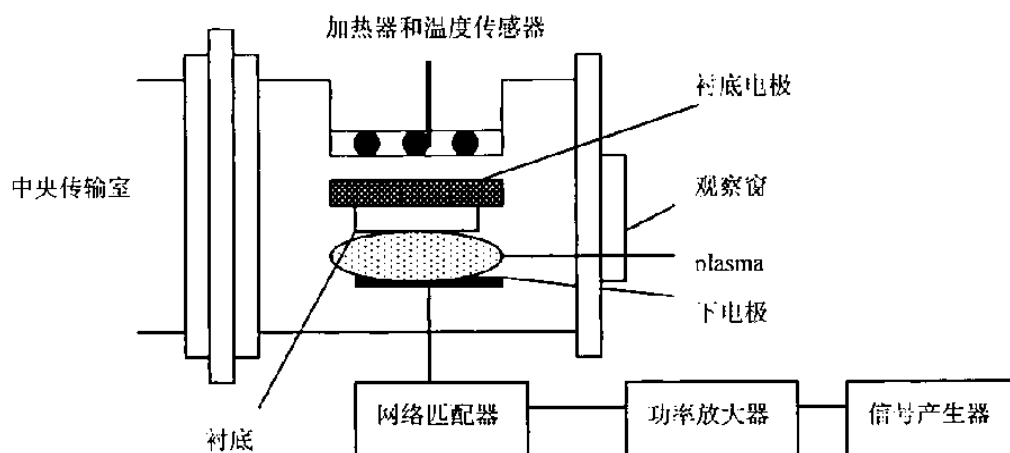


图 2.7 沉积腔的内部结构（衬底朝下放置）

图 2.7 给出了沉积腔的内部结构,未画出进气和抽气系统部分。 $12\text{cm} \times 12\text{cm}$ 的衬底置于金属托架上,通过中央传输室的机械手输运到沉积腔的支架上,衬底朝下放置,这样可以避免沉积过程中产生的粉尘掉落到生长表面上对材料性能的影响。加热器在反应腔室的外部,以热辐射的方式对衬底进行加热。反应气体通过质量流量计进入反应腔室,通过对反应腔室抽气速率的调节,使腔室获得一定的反应气压。信号产生器产生一定的频率输入到功率放大器,功率放大器通过网络匹配器和下电极连接将一定的功率馈入到沉积腔,从而激发反应腔室中的反应气体,形成辉光放电。

本论文所有的材料和电池都是在上述的 cluster 多功能沉积系统中制备,各种衬底先经加热的电子清洗液浸泡、去污,然后通过超声波清洗机超声净化,由高纯 N_2 吹干,最后送入系统中。

§ 2.5 P 型微晶硅薄膜材料的制备

P 型微晶硅薄膜材料在 P 沉积腔中制备，所用的衬底是 corning7059，激发频率为 60MHz，电极距离为 21mm，掺杂剂为 B_2H_6 （氢稀释到 0.1%），研究了各种沉积条件对材料光电和微结构特性的影响。

- 氢稀释系列，稀释率从 66.67 到 200；
- 气压变化系列，从 40Pa 到 120Pa；
- 功率变化系列，VHF 功率从 6w 到 30w；
- 硼掺杂浓度系列，掺杂浓度从 0 到 1%；
- 厚度变化系列，从表征材料特性的厚度（ $\sim 100\text{nm}$ ）到电池器件应用所需要的厚度（ $\sim 30\text{nm}$ ）；
- 双层 P 结构系列，在电池窗口层厚度情况下提高材料的晶化率和电学特性。

采用光发射谱技术（OES）对于 P 型微晶硅薄膜材料的沉积动力学过程进行了研究，具体的测试原理请看 § 3.4 章。

§ 2.6 硅薄膜太阳能电池的制备

§ 2.6.1 单结太阳能电池结构

微晶硅太阳能电池的基本结构可分为两种，PIN 和 NIP 型，也称 superstrate 和 substrate 型。它们主要的不同在于沉积顺序的不同，PIN 的名称指明了电池沉积的顺序从 P 层开始，然后是 I 层，最后是 N 层，NIP 的沉积顺序刚好倒过来，两种电池各有优点和不足。在这儿我们只讨论 PIN 型电池，包括单结微晶薄膜太阳能电池和非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池。

图 2.8 示出了 PIN 型单结微晶硅薄膜太阳能电池结构示意图，从上到下依次为 glass/TCO/p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si:H}$ /n-a-Si:H/ZnO/metal，在这儿简单叙述一下各层的功能。

- TCO：因为太阳光是从衬底一边进入电池的，所以需要透明导电薄膜作衬底。在非晶硅太阳能电池中，绒面的 SnO_2 透明导电薄膜被广泛的使用。但是在微晶硅太阳能电池中，由于 SnO_2 在高氢稀释条件下被氢还原而变黑的不稳定性，不适于直接作为微晶硅薄膜太阳能电池的前电极^[28, 29]。ZnO 薄膜有很好的耐氢还原特性，我们采用在 SnO_2 上沉积一层薄的 ZnO 层形成 SnO_2/ZnO 复合透明导电膜，作为微晶硅薄膜太阳能电池的前电极（ SnO_2 为日本 Asahi 公司生产，绒度为 13%）。

实验中也用了另外一种 TCO，来自于 IPV 的在 corning1737 上用溅射法制备 ZnO 薄膜，后经过浓度 0.5% 的 HCl 酸腐蚀形成绒面结构。

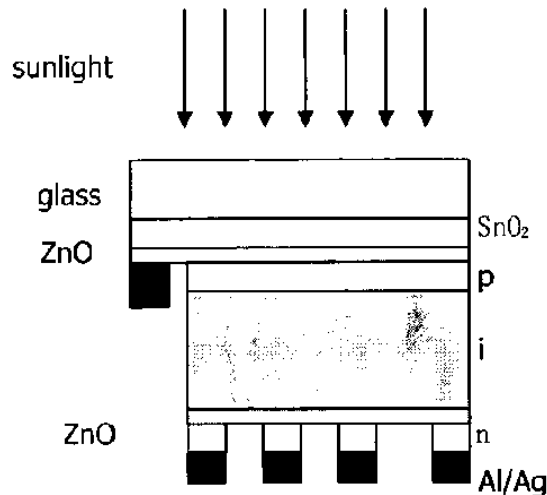


图 2.8 PIN 型微晶硅薄膜太阳电池结构

- P-layer: 微晶硅 P 层的主要功能是同 N 层一起建立电池的内电场，同时还是电池的窗口层。要达到这个目标需要足够的硼有效掺杂量和厚度尽可能的薄，以及足够高的晶化率。高的电导率降低电池的串联电阻，小的激活能有助于电池的内建电势，较薄的厚度可以减少光损失。另外，在这种 PIN 型微晶硅薄膜太阳电池中， $p-\mu c-Si:H$ 对在它上面沉积的微晶硅 I 层起到籽晶层的作用，足够晶化率的 $p-\mu c-Si:H$ 层可以大大减小 I 层的孵化层厚度，从而改善电池的 P/I 界面。

我们知道，微晶硅生长往往是从非晶相的孵化层开始，薄膜材料的晶化率和电导率在一定范围内随薄膜厚度的增加而增大，在很薄的情况下获得足够高晶化率的 $p-\mu c-Si:H$ 层是微晶硅太阳电池研究中一个关键点。我们采用双层结构获得了足够高晶化率和高电导率的薄 $p-\mu c-Si:H$ 材料。(详细在第四章叙述)。

- I-layer: 本征吸收 I 层有两个重要的功能。第一，它要吸收尽可能多的太阳光，这依赖于器件的光学结构设计以及厚度，微晶硅薄膜太阳电池的典

型厚度在 1~3 微米之间。第二个功能是提供一个低的光生载流子损失输运通道。关于 I 层材料的研究不在本论文中叙述, 请参考我所其他人的研究论文^[22]。

30, 31]

- **N-layer:** 建立微晶硅薄膜太阳能电池内电场的第二个掺杂层就是 n 层。~30nm 厚的非晶硅 N 层采用 RF-PECVD 技术沉积。
- **背反射电极:** 包括 Al 或 Ag/Al, ZnO/Al 或 ZnO/Ag/Al 这几种结构, ZnO 用以增强背反射电极的反射效果, 蒸发的金属电极 (Al 或 Ag/Al) 的面积决定了电池的面积。

§ 2.6.2 叠层太阳电池的设计原则——光生电流匹配

叠层太阳电池中单元电池之间的电流匹配是影响电池性能 (如开路电压、光生电流、填充因子乃至稳定性等) 的重要因素。所以, 在叠层太阳电池的优化设计过程中, 如何匹配单元电池的光生电流就显得十分重要。

图 2.9 给出了非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的结构示意图。如图所示太阳光从玻璃一侧进入之后, 经过透明导电层 (SnO_2), 首先进入非晶硅顶电池, 被吸收之后剩余的光经过叠层电池的 N/P 反向结, 进入微晶硅底电池, 被底电池吸收。在这种多层带隙叠层结构太阳电池中, 为了有效地传输电流, 应满足光生电流匹配原理。

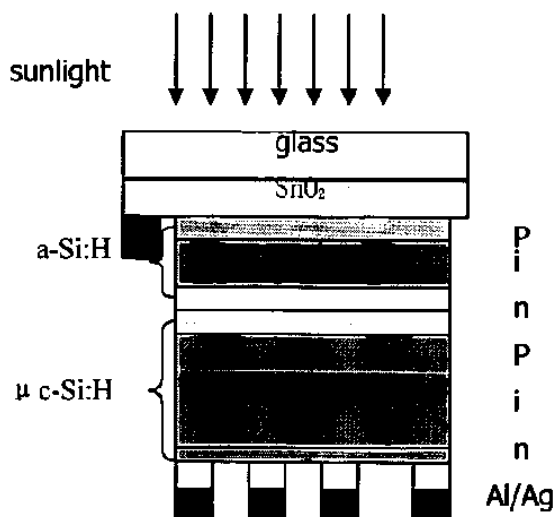


图 2.9 非晶硅/微晶硅叠层电池结构

对于薄膜太阳电池来说,在一定范围内电池的光生电流随电池吸收层厚度的增加而增大。在叠层太阳电池中,第 i 个单元电池吸收层厚度 d_i 的设计应该使每一个单元电池的光生电流相等,以满足电流连续性原则^[32],即

$$I_{11}=I_{12}=\cdots=I_{1n}$$

$$I_{1i}=q \int \varphi_i(\lambda) \eta_c(\lambda, v_i) d\lambda$$

其中, $\varphi_i(\lambda)$ 是入射至第 i 个界面结处的入射光子流密度, $\eta_c(\lambda, v_i)$ 是第 i 个单元电池中吸收层光生载流子的收集效率。

对于非晶硅/微晶硅叠层太阳电池来说,由非晶硅顶电池和微晶硅底电池两个单元电池组成,它们的光生电流应该匹配。前面我们已经说过,在一定厚度范围电池的光生电流随吸收层厚度的增加而增大,因此电池的光生电流匹配也就成了电池吸收层厚度的匹配。

非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的衬底采用日本 Asahi 公司生产的绒度为 13% 的 SnO_2 透明导电薄膜,非晶硅顶电池在我们所的七室线列式沉积系统中,采用 RF-PECVD 技术在 200°C 左右制备,具体制备条件请参考相关文献^[31, 32, 33, 34]。之后放入 cluster 系统沉积微晶硅底电池。对于叠层电池主要研究了以下方面:

- NP 隧穿结特性,顶电池的 N 层采用微晶硅,这样可以和微晶硅底电池的 P 层形成良好的欧姆接触,以及 NP 界面的研究;
- 电流匹配,通过制备不同厚度的顶电池和底电池来达到叠层电池中顶电池和底电池电流的匹配。

§ 2.6.3 非晶硅/微晶硅叠层电池组件制备

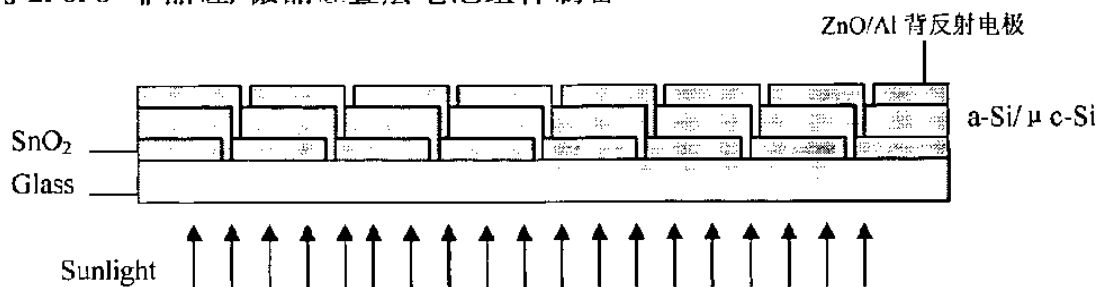


图 2.10 非晶硅/微晶硅叠层电池组件结构示意图

图 2.10 给出了非晶硅/微晶硅叠层太阳电池组件的结构示意图,从下至上依次为 glass、 SnO_2 透明导电前电极、非晶硅电池的 PIN 三层、微晶硅电

池的 PIN 三层、ZnO 背反射层、金属背电极，面积为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ，分成 10 个互相串联的子电池。其制备顺序如下：

- ① 激光切割 glass/SnO₂ 衬底，将 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 面积切割成 10 条独立的小长条，SnO₂ 透明导电层完全切断，而不伤及玻璃；
- ② 清洗、烘干切好的衬底，送入沉积系统依次沉积非晶硅、微晶硅电池；
- ③ 放入 MOCVD 系统沉积 ZnO 层；
- ④ 进行激光切割，与①的切割位置稍微错开，切割断沉积的硅膜，而不伤及下面 SnO₂ 透明导电层；
- ⑤ 蒸 Al 背电极。

§ 2.7 小结

在本章中，从等离子化学气相沉积原理的简单叙述开始，介绍了 VHF-PECVD 技术沉积微晶硅材料和电池的过程，微晶硅生长模型和机理，以及原子氢在微晶硅沉积过程中的关键性作用。接着介绍了我们自主研发的新型多功能沉积系统——cluster 多功能沉积系统，这套系统的成功研制加速了微晶硅材料和电池的研究进程，是研究获得突破性进展的比较关键的因素。最后，对论文后面提到的 P 型微晶硅材料和微晶硅薄膜太阳电池，以及非晶硅/微晶硅叠层太阳电池和组件的制备过程做了一个简单的描述。

参考文献

- [1] 钱振型 主编，固体电子学中的等离子体技术，电子工业出版社（1987）
- [2] Vorgelegt Von, Ph.D. thesis, “Characterization of hydrogenated silicon thin films and its alloys by the photoconductivity frequency mixing and transient thermoelectric effects methods”, (2003) P7
- [3] P. Roca I Cabarrocas, J. Non Cryst. Solids. 266-269, 31, 2000
- [4] H. Curtins, N. Wyrsh, M. Favre, and A. V. Shah, Plasma Chem. Plasma Processing 7, 267, 1987
- [5] M. Moisan, C. Barbeau, R. Claude, C. M. Ferreira, J. Margot, J. Paraszczak, A. B. Sa, G. Sauve, and M. R. Wertheimer, J. Vac. Sci. Technol. B9, 8, 1991
- [6] E. Amanatides, D. Mataras, and D. E. Rapakoulias, J. Appl. Phys., 90, 5799,

2001

- [7] Monica Katiyar, John R. Abelson, Materials Science and Engineering A 304-306, 349, 2001
- [8] V. Svrcek, I. Pelant, J. Kocka, P. Fojtik, B. Rezek, H. Stuchlikova, A. Fejfar, J. Stuchlik, and A. Poruba, J. Appl. Phys. 89, (2001), P1800
- [9] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, "Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics", Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) P97-108
- [10] T. Roschek, t. Repmann, J. Muller, B. Rech, H. Wagner, comprehensive study of microcrystalline silicon solar cells deposited at high rate using 13.56MHz plasma-enhanced chemical vapor deposition, J. Vac. Sci. Technol. A20 (2) (2003) 492-498
- [11] Matsuda, "Formation kinetics and control of microcrystalline I uc-Si:H from glow discharge plasma", J. Non-crystal., Vol. 59-60, (1983), P 767-774
- [12] M. Kondo, microcrystalline silicon materials and solar cells deposited by rf glow discharge, Solar Energy Materials & Solar Cells, 78 (2003) 543
- [13] D. Das, S. Chattopadhyay, A. K. Barua, et. al., study of the effect of inter-electrode spacing and preheating of source gases on hydrogenated amorphous silicon films prepared at high growth rates, J. Appl. Phys. 78 (5) (1995) 3193
- [14] T. Roschek, B. Rech, J. Muller, et. al., influence of the total gas flow on the doposition of microcrystalline silicon solar cells, Thin Solid Films 451 & 452 (2004) 466-469
- [15] M. Kondo, A. Matsuda, Low temperature growth of microcrystalline silicon and its application to solar cells, Thin Solid Films 383 (2001) ,P1-6
- [16] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, "Ion bombardment effects on microcrystalline silicon growth mechanisms and on the film properties", Journal of Applied Physics—Vol. 93, No. 2, (2003), P

1262-1273

- [17] Aad Gordijn, Ph.D thesis “microcrystalline silicon for thin-film solar cells”, 2005
- [18] Veprek, Sarott, Iqbal, “effect of grain boundaries on the raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon”, Phys. Rev. B 36 (1987) P3344-3350
- [19] Solomon, Drevillon, Shirai, et.al., “plasma deposition of microcrystalline silicon: the selective etching model”, J.Non-crystal., Vol. 164-166, (1991) P989-992
- [20] K.Saitoh, M.Kondo, M.Fukawa, et.al., role of the hydrogen plasma treatment in layer-by-layer deposition of microcrystalline silicon, Appl.Phys.Lett.71 (1997) P3403-3405
- [21] 陈治明, 《非晶半导体材料与器件》 科学出版社 1991, P56
- [22] 杨辉东 博士毕业论文, “氢化微晶硅薄膜 VHF-PECVD 法低温沉积及其生长动力学研究”, 2003 年
- [23] Lukas Andreas Feitknecht, Ph.D. thesis, “Micorcrystalline silicon solar cells in the n-I-p configuration: optimizations on light scattering back-reflectors”, (2003), P41
- [24] Guo LiHui, Lin Rongming, “Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure”, Thin Solid Films 376 (2000) P249-254
- [25] A.Matsuda, J.Vac., Sci. technol. A 16 (1998) P365
- [26] L.Guo, M.Kondo, M.Fukawa, et.al., Jpn.J.Appl.Phys.37 (1998) P1116
P.torres, Kroll, Keppner, et.al., Proc. of the 5th Thermal Plasma Process St. etersburg. (1998)
- [27] P.torres, U.Kroll, H.Keppner, et.al., Proc. of the 5th Thermal Plasma Process St. etersburg. (1998)
- [28] Rajesh Das, Tapati Jana, Swati Ray, “Degradation studies of transparent conducting oxide: a substrate for microcrystalline silicon thin film solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells

- 86 (2005), P207 - 216
- [29] 朱锋, 周祯华, 熊绍珍, 吴春亚, 李洪波, 麦耀华, 薛俊明, 耿新华, “复合绒面透明导电薄膜研究”, 太阳能学报, Vol. 24, No. 3, (2003) P344-347
- [30] 张晓丹 博士毕业论文, “器件质量级微晶硅薄膜及高效微晶硅太阳电池制备的研究”, (2005)
- [31] 候国付 博士毕业论文, “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”, 2005 年
- [32] 王广才, “高效率稳定非晶硅基叠层太阳电池的研究”, 博士毕业论文, (2003)
- [33] 薛俊明, 麦耀华, 赵颖, 张德坤, 韩建超, 候国付, 朱锋, 张晓丹, 耿新华, “薄膜非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的研究”, 太阳能学报, Vol. 26, No. 2, (2005), P166-169
- [34] 候国付, 张晓丹, 朱锋, 任慧智, 赵颖, 耿新华, “氢稀释对硅基薄膜光电性能及微结构的影响”, 2003年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) P118-121,

第三章 材料和电池测试

在这一章，首先简单描述对材料光电特性的测试方法，接着简单叙述了由于结构上的特殊性，微晶硅薄膜太阳能电池中光生载流子不同的输运特性。在这个基础上描述了单结微晶硅和非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的测试，包括电流—电压（J-V）特性测试，量子效率（QE）测试，最后描述对材料和电池微结构的测试方法，包括 Raman，XRD，SEM 等测试。

§ 3.1 材料测试

对材料的测试目的主要是为了关注其电学性能和光学性能。

§ 3.1.1 电学特性测试

在沉积的薄膜上用蒸发法制备共面 Al 电极，按照如图 3.1 所示测试电路连接。测试暗态电流时整个电路置于暗盒之中；测试光电流时，用强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光照射到薄膜表面。用测试薄膜厚度 D ；再测量薄膜上 Al 电极的间距 w 和宽度 L 就可以计算出薄膜的电导率。

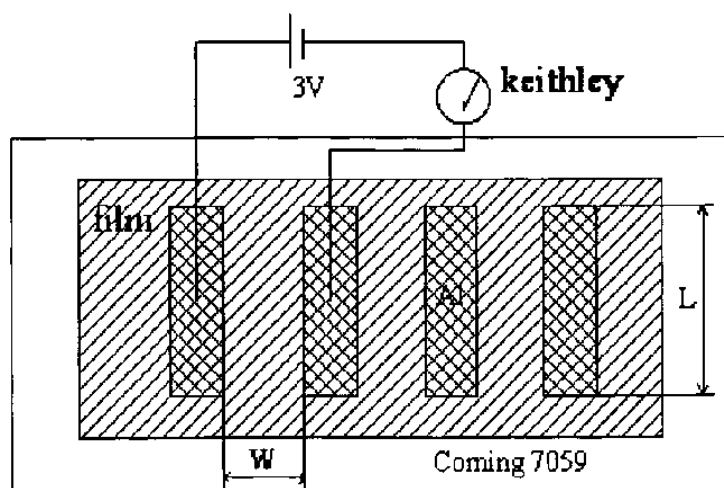


图 3.1 薄膜材料电学特性测试电路示意图

$$\sigma = \frac{I \cdot w}{L \cdot D \cdot V} \quad (3.1)$$

其中， V 为两共面电极之间的电压， w 为电极间距， L 为电极宽度， D 为微晶硅薄膜的厚度， I 为测量的电流值。

激活能 E_a 的测量描述如下：制备共面Al电极的样品，放在真空暗室的加热电极上，测试电路如图3.1所示。通过计算机控制加热电极温度，在室温到200°C的范围内连续变化，在每一个温度稳定时测量薄膜暗态电流。由电导率计算公式计算出材料的暗态电导率。获得一组暗态电导率随温度 T 变化的数据 $\sigma_d(T)$ ，再根据以下的公式^[1]

$$\sigma_d(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

两边取对数后得到激活能 E_a ，

$$E_a = -k_B \times T \times [\ln \sigma_d(T) - \ln \sigma_0] \quad (3.3)$$

式中 σ_0 为材料的最小电导率， k_B 为玻尔兹曼常数。

§ 3.1.2 光学特性测试

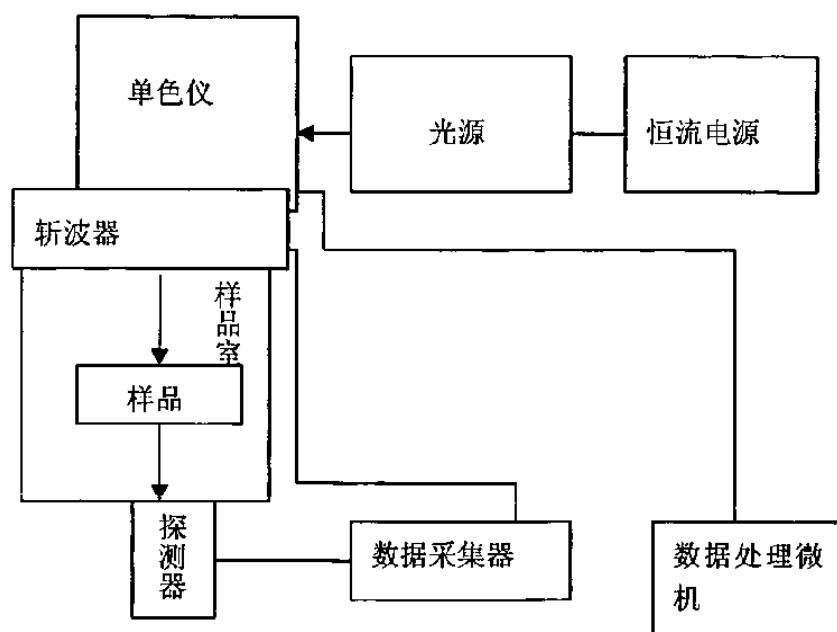


图 3.2 透过率测试设备示意图

P 材料在 PIN 型薄膜太阳能电池中作为窗口层，对其透过率也有高的要求。P 层材料透过率的高低决定了进入本征层（未掺杂层）的光子数，最终决定了电池的输出特性。

透过率测试如图 3.2 所示。样品放在样品室中，由恒流电源驱动的光源发出光，经单色仪后输出单色光，再经过斩波器后，垂直照射到样品表面，穿过样品进入探测器的透过光被转换成电信号，经数据采集器转换成数字信号，输入到计算机。这样在没有放置样品时的测量数据记为 $I_0(\lambda)$ ，放入样品后测量的数据记为 $I_i(\lambda)$ ， $I_i(\lambda)/I_0(\lambda)$ 就是样品的透过率曲线，我们主要关注 P 型材料在 400~1100nm 光谱范围的透过率情况。

§ 3.2 太阳能电池特性测试

当太阳光照射到电池上时，电池吸收光子能量产生电子-空穴对。在电池内建电场作用下，光生电子和空穴被分离，在电池的两端出现异性电荷的积累，即产生光生电压，这就是光生伏特效应。若在内建电场的两端引出电极并接上负载，则负载中就有光生电流流过，从而获得功率输出。这样，太阳的光能就直接转变成了可付诸使用的电能。

现有两种不同类型的硅基半导体太阳能电池，一种是以单晶硅 PN 结为主的扩散型太阳能电池，另外一种是 PIN 型或 NIP 型的漂移型太阳能电池。微晶硅薄膜太阳能电池属于漂移型电池。

§ 3.2.1 单晶硅 PN 结二极管模型^[2,3]

现有的、比较成熟的关于 PN 结二极管模型是单晶硅电池的扩散型 PN 结概念。光照下，半导体材料吸收光能，激发出的非平衡电子空穴对从产生处向非均匀势场区扩散，在非均匀势场的作用下电子和空穴向相反方向运动而分离。设光照时引起的通过 PN 结的光生电流为 j_{ph} ，二极管的串联电阻和并联电阻分别为 R_s 和 R_{sh} ，有如下公式：

$$j(V) = j_0 \{ \exp[e(V - jR_s)/nKT] - 1 \} + (V - jR_s)/R_{sh} - j_{ph} \quad (3.4)$$

j_0 是反向饱和电流密度， e 是电荷常数， V 是光生电压， K 是波尔兹曼常数， T 是绝对温度， n 是二极管的品子因子， j_0 和 n 从电池的暗态 $J-V$ 曲线中获得。

工程上，通过 $J-V$ 曲线将串联电阻和并联电阻近似取为：

$$1/R_s \approx \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{(J=0, V=V_{oc})} \quad (3.5)$$

$$1/R_{sh} \approx \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{(J=J_{sc}, V=0)} \quad (3.6)$$

串联电阻为零，并联电阻为无穷大的情况时，公式（3.4）变成为：

$$j(V) = j_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right] - j_{ph} \quad (3.7)$$

当电路处于短路， $V=0$ 时，输出就等于电池的短路电流密度 j_{sc} ：

$$j_{sc} = j(V=0) = j_{ph}$$

当电路处于开路， $j=0$ 时，

$$j_{ph} = j_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right], \quad (3.8)$$

对上述公式两边取 e 的对数，可以得到电池的开路电压 V_{oc} ：

$$V_{oc} = \frac{nKT}{e} \ln\left(\frac{j_{ph}}{j_0} + 1\right) = \frac{nKT}{e} \ln\left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1\right) \quad (3.9)$$

从上式可以知道，如果电池的反向饱和电流 j_0 越小，就可以使 V_{oc} 更大。而 j_0 取决于材料的光学带隙、温度以及缺陷态密度等因素。

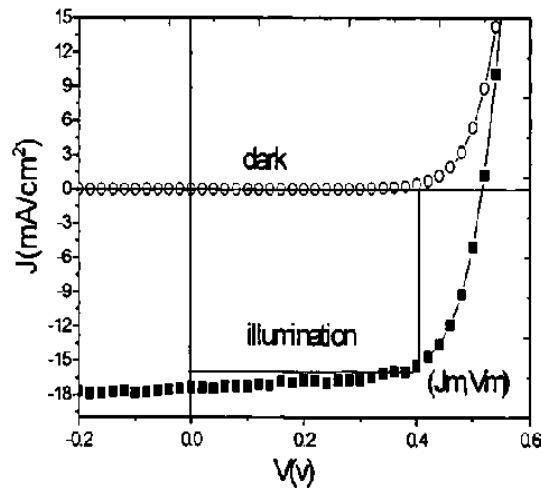


图 3.3 暗态和光照下电池的 $J-V$ 曲线

太阳电池有一个最大功率输出点，与这个点相对应的电流和电压称为最大功率点电压和电流，分别记为 j_m 和 V_m （如图 3.3 所示）。电池的填充因子 FF 由下式决定

$$FF = \frac{j_m \times V_m}{j_{sc} \times V_{oc}} \quad (3.10)$$

电池的光电转换效率 η 为：

$$\eta = \frac{j_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (3.11)$$

其中 P_{in} 是输入到电池中的总的光子功率。

§ 3.2.2 PIN 型电池

PIN 型或者 NIP 型结构是伴随非晶硅的发展而产生的一种新的电池结构。它与晶体硅 PN 结太阳能电池的主要区别是增加了一个本征层。已知非平衡载流子的输运依靠扩散和漂移。在非晶硅中，载流子的扩散长度很短（百纳米量级），光生载流子一旦产生，若该处或临近没有电场存在，则这些光生载流子由于扩散长度的限制将会很快复合而不能被收集，因此附加强的内建电场是必要的。根据非晶硅的这一特点，要构成对光生载流子的有效收集，就要求在非晶硅太阳能电池中光注入所及的整个范围内尽量布满电场。在 PIN 结构的电池中，由 P 层和 N 层形成的内建场几乎跨越了整个本征层，该层中的光生载流子完全置于该电场之中，光生载流子一旦产生即可被此电场收集，从而可以明显的提高电池效率。

同单晶硅相比，非晶硅或微晶硅材料具有更高的缺陷态密度，载流子寿命和扩散长度更短，电场分布不均匀，在靠近掺杂层的界面处表现为峰值，在光吸收层中央位置电场强度减小甚至为 0^[4]。但是，还用单晶硅 PN 结的二极管模型来描述 J-V 特性曲线^[5]。

§ 3.2.3 微晶硅太阳能电池

瑞士的“institute de Microtechnique” (IMT) 指出微晶硅太阳能电池的光生电流密度明显地依赖于电压^[6, 7, 8]。这表明微晶硅太阳能电池不是扩散控制

为主的，电场对光生载流子的抽取影响非常大。这可以归结为是由于微晶硅是由非晶和微晶粒构成的复合结构，在晶粒中是扩散为主，而在晶粒间是漂移型为主。Wyrsh 等人^[9]在 1998 年对微晶硅太阳能电池用修正的 TOF 方法测量后指出：微晶硅电池的内电场与非晶电池的更趋一致，而且分布更均匀。

如前面所说，依赖于电场将光生载流子有效地抽取的太阳电池，应该表现为对吸收层厚度的依赖性（这个厚度不超过某个值），但是 IMT 研究小组^[10]并没有发现这种特性，他们指出了 P-I 界面特性的重要性并且通过界面处理的方法改善了电池的 Voc。这与 Vetterl 等^[11]提出的 Voc 和 FF 对厚度的依赖实验结果刚好相反。对于相似厚度，Kaneka Corp. 小组^[12]也指出 Voc 随着吸收层厚度的增加而减小。

通过对太阳电池中载流子输运受电场分布影响的研究，各个研究小组都强调了电场的重要性。对于微晶硅太阳能电池来说，扩散输运处于支配地位的理论不适用；而非晶硅电池的漂移输运理论需要进行多方面的修改，比如缺陷态密度和分布，屏蔽效应以及内电场的分布形式等。这些都需要从理论上作进一步的研究。

§ 3.2.4 太阳电池电学特性测试

电学特性测量主要是电池的光照和暗态 J-V 特性曲线和量子效率两个方面。在这儿所有的电池都是在室温 25℃，AM1.5、100mW/cm² 的太阳模拟器下测试的。光照下的 J-V 特性曲线直观地给出了薄膜太阳电池的性能；从电池的暗态 J-V 特性曲线可以推导出太阳电池的二极管品质因子（n）和反向饱和电流密度（J₀）；结合光照和暗态的 J-V 特性曲线我们就可以推导出薄膜太阳电池的串联电阻和并联电阻，以及对性能的影响因素。

量子效率（QE）可以告诉我们薄膜太阳电池对光利用率的高低，以及光损失情况。对于微晶硅薄膜太阳电池来说，量子效率取决于 I 层厚度、材料特性和陷光结构等。

测非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的量子效应（QE）时，为了看各个子电池对光谱的响应情况，我们采用不同波长的偏光，使其中一个子电池短路，从而获得另外一个子电池的光谱响应（这个电池的光生电流限制了叠层电池的光生电流）。测顶电池的光谱响应时，用 650nm 波长的光使底电池短路；测底

电池的光谱响应时，用 500nm 波长的光使顶电池短路。

从这些结果出发，我们就可以从理论上来理解电池的性能，从而可以将工艺与之进行联系，进行工艺上的改进。具体的理论推导可以参考其它文献^[13, 14]。

§ 3.3 材料微结构测试

对材料微结构的测试方法有很多，它们各自有它们的优缺点，在这儿对用到的测试方法做一个简要的介绍，对于一些具体的测试技巧在后面相应的章节会做进一步的介绍。

§ 3.3.1 喇曼（Raman）散射光谱

Raman 散射光谱是测试微晶硅材料结构特性非常有用的工具，关于它的测试原理和方法请参考其它文献^[13, 14]。用于 Raman 测试的微晶硅材料一般都是沉积在 corning 7059 衬底上的，而在电池中，厚的本征微晶硅层是沉积在一薄层 P 型微晶硅薄膜之上的，所用的衬底是绒面的透明导电薄膜，这时微晶硅材料的结构同在 corning7059 上沉积的必然会有不同。不仅 P 型微晶硅层会影响本征微晶硅层的结构，透明导电薄膜衬底也对其有影响。为了更好的获得沉积条件对电池中材料微结构的影响，在器件上直接进行 Raman 测试。

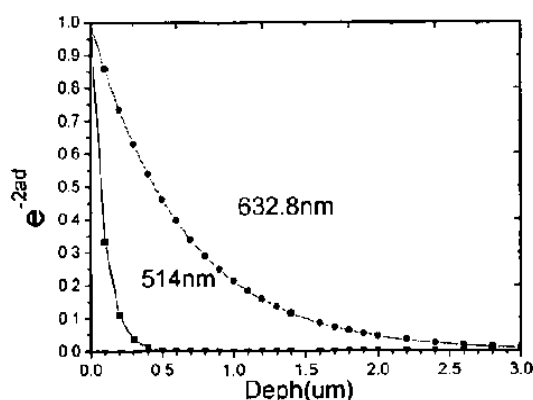


图 3.4 Raman 中不同波长光的探测深度

测试电池生长方向材料的均匀性以及微晶硅 P 层对本征微晶硅层和 p/i

界面的影响，我们使用了两种不同波长的探测光，分别是 514nm（绿光）和 632.8nm（红光）。从理论上来说，它们的探测深度如图 3.4 所示，514nm 波长的探测深度在 0.3 微米左右，而 632.8nm 波长的探测深度在 1 微米左右^[14,15]。我们采用的背散射型测试系统中，收集到的 Raman 光是来自于理论深度的一半^[16,17]，因此对于微晶硅材料和电池来说，514nm 波长的 Raman 探测深度是 150nm 左右，而 632.8nm 的是 500nm 左右。

对样品的 Raman 谱进行高斯三峰拟合，如图 3.5 所示，得到三个峰，分别为 480cm^{-1} 处的非晶硅特征峰， 520cm^{-1} 前后的单晶硅特征峰和它们之间 500cm^{-1} 处的峰，它们对应的面积分别记为 A1、A2 和 A3，样品的晶化率（Xc）计算公式如下：

$$Xc = (A2 + A3) / (A1 + A2 + A3) \quad (3.11)$$

在这儿用的两台喇曼测试设备，一是 Micro-Raman scope MKI 2000，其分辨率为 1cm^{-1} ，输出功率为 2.5w（取这个值是为了最大程度地减小激光导致材料晶化的作用），采用的波长是 632.8nm 的 He-Ne 激光，激光束斑的直径为 1-1.5 μm ，散射光的探测器为 CCD（制冷型）。另外一台是 Renishaw-RM2000，采用的波长是 514nm 激光。

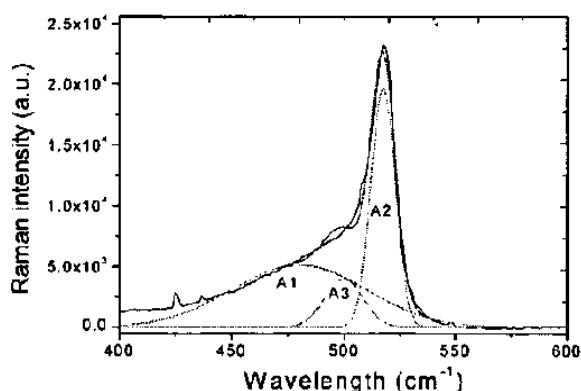


图 3.5 对 Raman 谱的高斯三峰拟合

§ 3.3.2 X 射线衍射谱（XRD）

基于 Bragg 方程，从 XRD 谱可以获得微晶硅薄膜材料中晶粒的信息，包括晶向和晶粒尺寸^[18]。XRD 的测试设备是 Rigaku D/max2500。计算晶粒尺寸的公式是 Debye-Scherrer 公式^[19]

$$d = \frac{K\lambda}{B \sin \theta} \quad (3.12)$$

λ 是XRD衍射仪采用的X射线光源的CuK α 射线(60KV, 300mA, 18KW)波长为0.154nm, K是系数(1~0.9)。

§ 3.3.3 扫描电子显微镜 (SEM) ^[13, 20]

扫描电镜(Scanning Electron Microscope)是近几十年来迅速发展起来的一种大型电子光学仪器, 它的成像方法类似于电视成像方式, 利用聚焦电子束在样品表面扫描时激发的各种物理信号(例如二次电子), 来调制显像管上相应位置的亮度, 从而成像的显微镜。扫描电子显微镜具有分辨率高(最高可达2nm)、放大倍数大(2~20万倍)、景深好、图像立体感强、制样方便等优点。如果在扫描电镜上配置X光波谱仪(WDX)或X光能谱仪(EDAX), 那么在观察样品表面微区域形貌的同时, 还能逐点分析样品的组分和结构。由电子枪发射具有一定能量和动量的电子束, 经两级聚光镜聚焦和物镜的缩小形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径的微细电子束, 在扫描线圈驱动下, 在试样表面按一定时间、空间顺序作栅网式扫描。聚焦电子束与试样相互作用, 产生二次电子发射(以及其它物理信号), 二次电子发射量随试样表面形貌而变化。二次电子信号被探测器收集转换成电讯号, 经视频放大后输入到显像管栅极, 调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度, 得到试样表面形貌的二次电子像。在这儿我们用的是分辨率相对于电子枪发生更高的场发射SEM, 其型号为LEO 1530VP。

§ 3.4 等离子体光发射谱(OES)分析

微晶硅材料的性能跟沉积时等离子体中各种反应前驱物的状态有密切关系。对等离子体有许多监测的方法, 如光发射谱技术(OES)^[21]、Langmuir 静电探针(LP)^[22]、激光诱导荧光(LIF)^[23]、红外吸收(IR)^[24]、实时椭偏光谱(RTSE)^[25]以及反射高能电子衍射(RHEED)^[26]等。其中光发射谱(OES)以其独特的优点受到重视。

等离子体内各种基元之间的反应十分复杂, 但是当这些反应的生成物从激发态跃迁到低能态时, 会发出相应的特征光。因此, 采用光发射谱(OES)测量技术对等离子体辉光的发光光谱进行分析, 能够对等离子体中的生成物进行判别。由于OES测量技术装置简单, 探测在沉积系统的外部进行, 对沉

积系统没有干扰（如图 3.6 所示），因此在等离子体诊断中得到了非常广泛的应用。利用该方法在硅烷等离子体中能够监测的产物有 Si^* 、 SiH^* 、 Ha^* 、 H_β^* 和 H_2^* 。

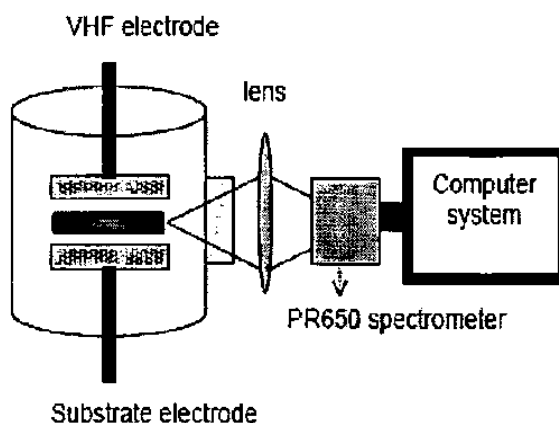


图 3.6 OES 测量试验装置示意图^[27]

图 3.6 所示为 OES 测量的试验装置示意图。实验中采用波长范围在 380–780nm 的 PR650 光谱仪对薄膜沉积过程中的等离子体光发射谱进行测量。PR650 光谱仪在可见光范围内的灵敏度很高。测量中 PR650 光谱仪正对着腔室辉光放电区的石英窗口，并采用内径合适的黑色圆筒套在观察窗口和 PR650 分光光度计的探头之间，以减小环境中杂散光对 OES 测量结果的影响。

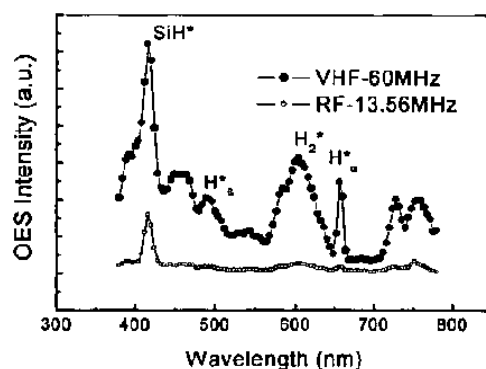


图 3.7 OES 测得的一个典型的光发射谱^[27]

硅烷辉光放电过程中，OES 测量的结果因各研究者的材料制备系统、生长条件、具体采用的测试设备及其精度的差异而有所不同，但几个关键的谱峰位置

大致是相同的: SiH^* (412nm), H_α^* (486nm) 和 H_β^* (656nm), H_γ^* (602nm)^[23, 24, 28] (如图 3.7 中所示), 在这儿我们主要关心等离子体中对微晶硅形成影响最大的 SiH^* 和 H_α^* 的变化情况。

在氢稀释硅烷等离子体中, 原子 H 基团对材料晶化有重要影响, 同时原子 H 基团也钝化薄膜材料中悬挂键等, 而原子 H 用 OES 是不能够直接观测到的, 它主要来源于 (2.1) 和 (2.2) 两个反应过程中。

图 3.7 中还给出了已经优化过的 a-Si:H 的射频辉光放电靠近衬底区域的光发射谱, 同 VHF-PECVD 光发射谱相比, 二者光发射谱的形状明显不同。13.56MHz 射频辉光放电中除 SiH^* 的谱峰之外, 与原子 H 有关的谱峰非常微弱, 甚至探测不到。我们以前的研究工作已经表明: VHF-PECVD 技术制备硅薄膜材料, 较 RF-PECVD 更加容易晶化^[29]。我们采用硅烷浓度 $\text{SC}=15\%$ 的条件沉积出的 a-Si:H 薄膜, 沉积速率大于 5.0nm/s, 光、暗电导比可达 6 个数量级而且稳定性很好^[30]。

§ 3.5 小结

本章介绍了材料和电池的基本测试方法, 包括光电特性测试以及微结构测试。同时简要的叙述了太阳电池理论, 微晶硅薄膜太阳电池与非晶硅薄膜太阳电池一样, 属于漂移型电池, 但是又由于微晶硅本身结构的特殊性, 光生载流子在其中的输运又不同于非晶硅。最后介绍了光发射谱技术 (OES) 研究微晶硅沉积的等离子体动力学过程的方法。

参考文献:

- [1] 毛友德, 编. 《非晶态半导体》, 上海: 上海交通大学出版社, (1986).
- [2] 施敏, 《现代半导体器件物理》, 科学出版社, (2002), P362-402
- [3] 黄锡坚等编著, 《硅太阳电池及其应用》, 中国铁道出版社, (1985), P30-59
- [4] A. Breymesser, V. Schlosser, D. Peiro, et.al., "Kelvin probe measurements of microcrystalline silicon on a nanometer scale using SFM", Solar Energy Materials & Solar Cells 66 (2001), P 171-177
- [5] G. Masini, D. Fischer, J. Hubin, F. Palma and A. Shah, " MONITORING A-SI:H SOLAR CELLS DEGRADATION BY TWO SIDES BLUE LIGHT COLLECTION", First WCPEC; Dec. 5-9, 1994; Hawaii

- [6] J. Meier, S. Dubail, R. Fliickiger, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, "INTRINSIC MICROCRYSTALLINE SILICON (μ c-Si:H) - A PROMISING NEW THIN FILM SOLAR CELL MATERIAL", First WCPEC; Dec. 5-9, (1994); Hawaii
- [7] N. WYRSCH, N. BECK, J. MEIER, P. TORRES, A. SHAH, "ELECTRIC FIELD PROFILE IN μ c-Si:H p-i-n DEVICES", MRS Spring meeting (1998)
- [8] Stiebig, H.; Brammer, T.; Zimmer, J.; Vetterl, O.; Wagner, H., "Investigation of the optoelectronic properties of μ c-Si:H pin solar cells", Journal of Non-Crystalline Solids 266-269 (2000), P1104 - 1108
- [9] N. WYRSCH, N. BECK, J. MEIER, "ELECTRIC FIELD PROFILE IN μ c-Si:H p-i-n DEVICES", MRS spring conference, (1998)
- [10] H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, A. Shah, "Microcrystalline Silicon and Micromorph Tandem Solar Cells", Applied Physics A, Vol. 69, (1999), P169-177.
- [11] Vetterl, O.; Lambertz, A.; Dasgupta, A.; Finger, F.; Rech, B.; Kluth, O.; and Wagner, H. "Thickness dependence of microcrystalline silicon solar cell properties", Solar Energy Materials and Solar Cells, 66 (2001), P345 - 351
- [12] Kenji Yamamoto, Akihiko Nakajima, Masashi Yoshimi, et.al., "a thin-film silicon solar cell and module", progress in photovoltaics: research and applications, Vol. 13, No.6, (2005), P489 - 494
- [13] 张晓丹 博士毕业论文, "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", (2005)
- [14] Oliver Vetterl, Ph.D thesis, "On the physics of microcrystalline silicon thin film solar cells----from the materials to devices with high conversion efficiencies" (2001)
- [15] Z. Hang, H. Shen, Fred H. Pollak, "Comprehensive investigation of polish-induced surface strain", J. Appl. Phys. 64(6), (1998), P3233-3242

- [16] N.Beck, J.Meier,J.Fric, “ Enhanced optical absorption in microcrystalline silicon ” , Journal of Non-Crystalline Solids 198-200 (1996) P903-906
- [17] Vincent Paillard,Pascal Puech, Pere Roca i Cabarrocas,
“Measurement of stress gradients in hydrogenated microcrystalline silicon thin films using Raman spectroscopy” , Journal of Non-Crystalline Solids 299 - 302 (2002) P280 - 283
- [18] 宗祥福, 李川 主编,《电子材料实验》, 复旦大学出版社, (2004), P104
- [19] B.D. Cullity, in Elements of X-Ray Diffraction (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, (1978), P283-300.
- [20] 何宇亮, 陈光华, 等,《非晶态半导体物理学》, 高等教育出版社, P56, 1989 年
- [21] D.Mataras,S.Cavadias,D.Rapakoulis, “Spatial profiles of reactive intermediates in RF silane discharges” , J. Appl. Phys. , 66(1), (1989) P119
- [22] A.P.Paranjpe, J.P.McVittie and S.A. Sell, “A tuned Langmuir probe for measurements in rf glow discharges” , J. Appl. Phys. , 67(11), (1990)P6718
- [23] R.M.Roth,K.G.Spears and G. Wong. “Spatial concentrations of silicon atoms by laser-induced fluorescence in a silane glow discharge” . Appl.Phys.Lett., 45(1), (1984)P28
- [24] J. M. Jasinski, E. A. Whittaker, G. C. Bjorklund, *et al.*, “Detection of SiH₂ in silane and disilane glow discharges by frequency modulation absorption spectroscopy” . Appl.Phys. Lett, 44(12), (1984)P1155
- [25] J. Koh, H. Fujiwara, Y. Lu, *et al.*, “Real time spectroscopic ellipsometry for characterization and optimization of amorphous silicon-based solar cell structures” , Thin Solid Films, 313-314, (1998), P469
- [26] T.Kitagawa,M.Kondo and A.Matsuda, “In situ observation of low temperature growth of crystalline silicon using reflection high-energy electron diffraction” , J.Non-Cryst. *Solids*. 266-269,

- (2000), P64
- [27] 杨辉东 博士毕业论文, “氢化微晶硅薄膜 VHF-PECVD 法低温沉积及其生长动力学研究”, 2003 年
- [28] F. Tochikubo, A. Suzuki, S. Kakuta, et al. “Study of the structure in rf glow discharges in SiH_4/H_2 by spatiotemporal optical emission spectroscopy: Influence of negative ions”, J. Appl. Phys., 68(11), (1990) P5532
- [29] Yang H. D., Wu C. Y., Mai Y. H., et al., “Fabrication of hydrogenated microcrystalline silicon thin films at low temperature by VHF-PECVD”, 半导体学报, 23(9), (2002), P902
- [30] Y. H. Mai, H. D. Yang, H. B. Li, et al., “High rate growth of stable hydrogenated amorphous silicon thin film with high sensitivity exceeding 10^6 ”, Proceeding of The 8th International Conference on Electronic Materials, IUMRS-ICEM2002, Xian, (2002), P288

第四章 p- μ c-Si:H 材料的研究

§ 4.1 引言

在微晶硅薄膜太阳能电池中,虽然微晶硅 P 层的厚度很薄,只有 10~30nm(电池中本征微晶硅层厚度在 1 μ m 以上),但是这层薄膜材料性能的好坏直接关系到电池性能的好坏。从微晶硅薄膜太阳能电池角度来说,对它的要求主要有:

- ① 薄的厚度,以减小光损失;
- ② 宽的光学带隙,让尽可能宽的光谱通过 P 层进入到本征微晶硅吸收层;
- ③ 高的电导率和低的激活能,高的电导率有利于减小电池的串联电阻,低的激活能对电池的内建电势有利;
- ④ 足够的晶化率和均匀分布的晶粒尺寸,有利于改善电池 P/I 界面。

微晶硅材料生长通常都是从非晶相开始的(称之为非晶孵化层^[1]),当孵化层厚度达到某个值之后(这个值根据工艺的不同而不同,几纳米~几百纳米^[2,3,4])薄膜开始成核、晶化,形成微晶硅。对于 p- μ c-Si:H 来说,高电导率和薄的厚度、宽的光学带隙这些要求是互相冲突的,电导率和晶化率随着厚度的增加而增大,而厚度的增加意味着透过率的降低,用于提高电导率的掺杂剂——硼又有抑制材料晶化的不利影响。因此,我们必须权衡厚度、晶化率、电导率以及透过率四者之间的关系。

本章中,我们采用 VHF-PECVD 技术,以硼作为掺杂剂,制备 p- μ c-Si:H 薄膜材料,研究四者之间的关系。采用双层结构,在不明显增加薄膜厚度、降低薄膜透过率的情况下,减小薄膜生长起始阶段非晶孵化层的不利影响,同时提高了薄膜的电导率和晶化率。采用双层结构,在很薄的情况下(<30nm),获得了高电导率和透过率的 p- μ c-Si:H,晶化率提高了一倍以上。采用光发射谱技术(OES)对 p- μ c-Si:H 沉积过程进行了监测,初步揭示了其生长动力学过程。

§ 4.2 实验过程描述

p- μ c-Si:H 薄膜材料在 cluster 沉积系统的 P 沉积腔室中制备,系统的本底真空小于 5.0×10^{-6} Pa,衬底为 corning7059,置于上电极,通过热辐射方式加热,衬底温度为 $\sim 170^\circ\text{C}$,上下电极之间的距离为 20mm。SiI₄、H₂ 和 B₂H₆ (氢稀释到 0.1%)通过质量流量计(brooks 8085E)进入反应腔室,改变氢

稀释时保持 SiH_4 和 H_2 总流量恒定不变, 而 B_2H_6 由于掺杂所需要的量很小, 因此在改变它的流量时, 认为对硅烷浓度(或者氢稀释率)没有影响。通过调节反应腔室排气口处阀门开启角度来获得需要的反应气压, 反应气压为 40~120Pa。VHF 功率通过匹配器从下电极馈入, 激发频率 60MHz, 功率从 6w 到 30w 变化。

制备的薄膜在高真空 ($<1.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$) 下自然冷却到室温后取出, 用掩膜的方法蒸上共面 Al 电极后, 在室温下测量暗电流。较厚薄膜材料的厚度采用台阶仪 (XP-2) 测试获得; 对于相对薄的薄膜材料, 由于测试设备的精度问题, 则采用相对应的较厚薄膜的沉积速率 $\times$ 沉积时间的方法计算获得。材料的微结构, 采用英国 Renishaw 公司生产的聚焦显微 Raman 光谱仪 (Micro-Raman scope MKI 2000), 波长为 632.8nm, 对样品进行 Raman 衍射谱的测试。用 XRD 测试设备 (Rigaku D/max2500) 获得材料的晶粒尺寸。用场发射的 SEM (型号为 LEO 1530VP) 观测材料的表面形貌。

§ 4.3 P- μ c-Si:H 材料特性的研究

对于微晶硅薄膜材料, 其特性在很大程度上受厚度的影响, 因此为了研究材料特性, 我们采用一定厚度的薄膜来研究。微晶硅材料厚膜和薄膜都是相对来说的, 在这里相对于在太阳电池上应用的 P- μ c-Si:H 薄膜的厚度只有 30nm 左右, 研究材料特性时的厚度在 $\sim 100\text{nm}$ 。

§ 4.3.1 氢稀释的影响

从非晶相到微晶相的转变过程中, 氢稀释是最主要也是最有效的手段, 氢在微晶硅形成中起到了决定性的作用。到目前为止, 对于微晶硅沉积机理提出的各种各样的模型都是围绕氢的作用提出来的, 比如氢退火、氢扩散以及氢刻蚀等模型。图 4.1 给出了氢稀释率 ($R=\text{H}_2/\text{SiH}_4$) 对 p- μ c-Si:H 薄膜材料微结构的影响, 在等离子体中作为掺杂剂的 B_2H_6 浓度 ($\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$) 为 0.5%。

当氢稀释率 $R=66.67$ 的时候, 薄膜中 520cm^{-1} 位置的晶化峰已经比较明显了, 480cm^{-1} 位置的非晶峰也同时存在, 在两个峰之间有一个很大的“肩膀”; R 增大到 75 时, 480cm^{-1} 位置的非晶峰以及两峰之间的“肩膀”明显减小, 而 520cm^{-1} 位置的晶化峰进一步加强, 峰宽变窄; 随着氢稀释率继续增大, 薄膜中非晶峰以及两峰之间的“肩膀”越来越弱, 而晶化峰越来越尖锐。对这组材料

的 Raman 谱采用高斯三峰拟合（如第三章中所说），得到材料晶化率（ X_c ）随氢稀释率的增大而增大（如图 4.2 所示），材料的晶化率从 45% 左右增大到接近 80%。

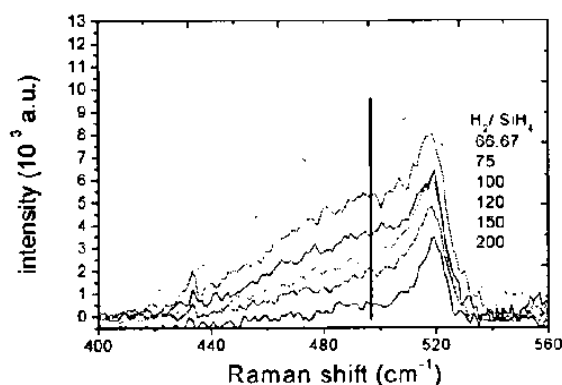


图 4.1 p-μc-Si:H 的 Raman 谱随氢稀释率的变化

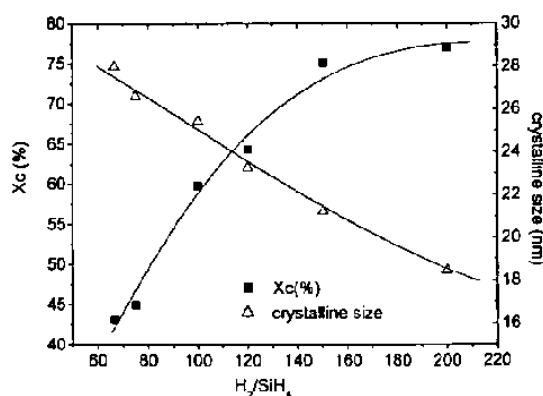
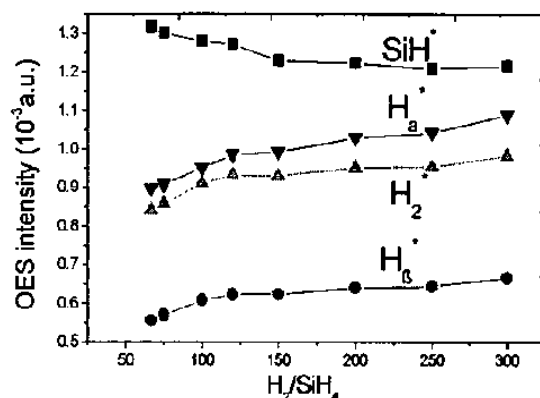


图 4.2 氢稀释对薄膜晶化率和晶粒尺寸的影响

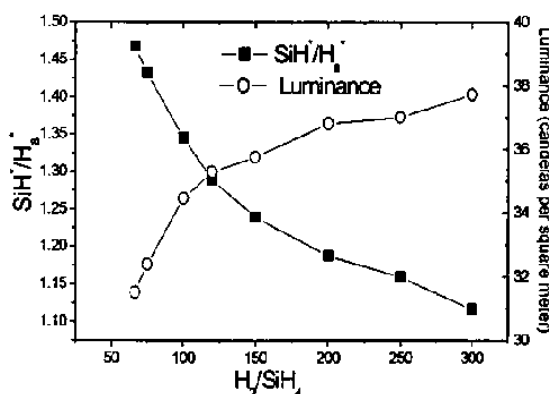
测试这组材料的 XRD，采用公式 (3.12) 计算 $\langle 220 \rangle$ 方向晶粒尺寸，晶粒尺寸随氢稀释的增大变化趋势如图 4.2 中所示，p-μc-Si:H 材料中 $\langle 220 \rangle$ 方向的晶粒尺寸随着氢稀释率的增大而减小。

图 4.3 给出了上述氢稀释率变化沉积 p-μc-Si:H 材料的等离子体 OES 谱。随着氢稀释率的增大，等离子体中 H_n^* 、 Ha^* 和 H_2^* 的 OES 光发射谱的强度缓慢增大，而 SiH^* 缓慢减小，如图 4.3 (a) 所示。 SiH^*/Ha^* 比值随氢稀释率的增加而减小，也就是说等离子体中 Ha^* 的强度相对于 SiH^* 的强度增加，如图

4.3 (b) 所示。在前面我们已经提到 Ha^* 是原子氢的伴随产生物, 说明等离子体中随着氢稀释率 R 的增大, 原子氢的浓度增大。图 4.3 (b) 中还给出了等离子体 OES 谱强度随氢稀释率的增加而增大。OES 光谱强度的大小表明等离子体中硅烷分解程度^[5, 6]。随着氢稀释率的增加, 等离子体中硅烷分解得更充分。



(a) 等离子体中各发光峰随氢稀释率的变化



(b) OES 光谱强度和 SiH^*/Ha^* 比值随氢稀释率变化

图 4.3 氢稀释率变化的等离子体 OES 谱

薄膜的沉积经历成核和长大两个阶段, 气态分子或原子在衬底上凝聚成稳定的原子团是吸附与脱出原子之间平衡后的净吸附。原子团的大小达到一定的线度时才能稳定, 此即形成晶核。随着沉积时间的增加, 晶核直径增大形成晶粒, 晶粒逐渐长大直到与邻近的晶粒互相碰撞, 一旦晶粒互相接触、碰撞, 相互挤压, 形成柱状生长, 每一个柱状晶体中的主要成分是由一些具有同一结晶取向的小晶粒组成。氢稀释率低时, 在薄膜生长起始阶段形成的晶核密度小,

在晶粒相互碰撞、挤压之前晶粒尺寸增大有足够大的空间，随着氢稀释率提高，晶核密度增大，容许晶粒尺寸增大的空间减小，因而晶粒尺寸减小^[7,8]。

另外一方面，随着氢稀释率的提高，氢的刻蚀作用增大，生长-刻蚀平衡向刻蚀一方偏移^[3]，晶粒尺寸的增大也受到限制。因而，随着氢稀释率的增大，p-μc-Si:H 材料的晶化率提高，但如图 4.2 所示晶粒尺寸却减小。

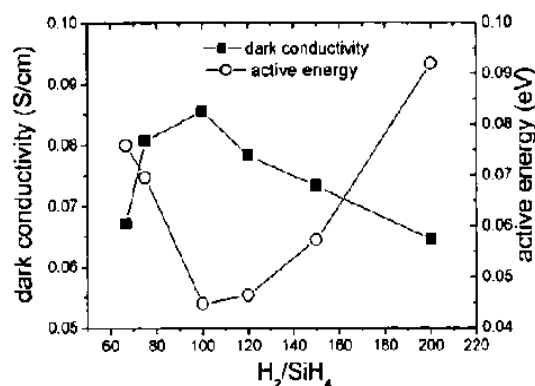


图 4.4 材料暗电导率和激活能随氢稀释率变化

图 4.4 给出了材料的暗电导率随着氢稀释率的增加，先增大后减小， $R=100$ 左右，电导率达到最大，大于 $0.08S/cm$ ；氢稀释率进一步增大，薄膜的电导率反而减小。激活能随氢稀释率的变化刚好相反，先减小后增大， $R=100$ 时，达到最小值；进一步增大氢稀释率，材料的激活能反而增大。

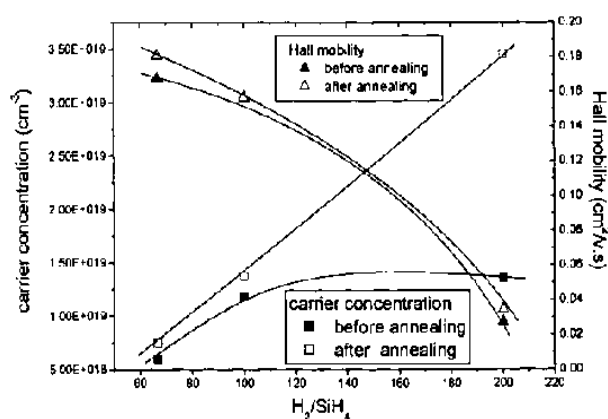


图 4.5 退火前后 p-μc-Si:H 材料中载流子浓度和霍尔迁移率的变化

由图 4.5 看出， $R<100$ 时，随氢稀释率的增加，载流子浓度增加的速率

大于霍耳迁移率下降的速率，因此，暗电导率随氢稀释率的增加而增大。当 $R > 100$ 时，随氢稀释率的增加，载流子浓度基本不变，而霍耳迁移率继续线性下降，因而，随氢稀释率的增加暗电导率反而减小。

高氢稀释条件下，氢会使掺杂 B 原子失去活性，形成一种 B-H 复合物，这种结构导致了材料中自由载流子的不足。这种 B-H 复合物在退火后会减少，相应载流子浓度增加^[9,10]。选取如图 4.5 三个氢稀释样品，在低真空中进行退火实验，测试退火前后的载流子浓度和霍耳迁移率。退火前后霍耳迁移率的变化很小，只有稍微的增加；载流子浓度的变化随氢稀释率的增加而增大。说明了随氢稀释率的增加，p-μc-Si:H 材料中形成的 B-H 复合体更多。这就是 p-μc-Si:H 材料暗电导率随氢稀释的进一步增大而减小的一个原因。

§ 4.3.2 反应气压的影响

反应气压的影响如图 4.6 所示。随着反应气压的降低，p-μc-Si:H 材料的电导率增大，激活能减小，当反应气压在 50~70Pa 时，材料的电导率达到最大，约 0.06S/cm，激活能最小在 0.065eV 左右。反应气压对材料晶化率的影响不大，这组材料的晶化率在 40%~45% 之间。电导率提高的主要因素不在于反应气压对材料晶化率的影响，而在于其它方面的因素。

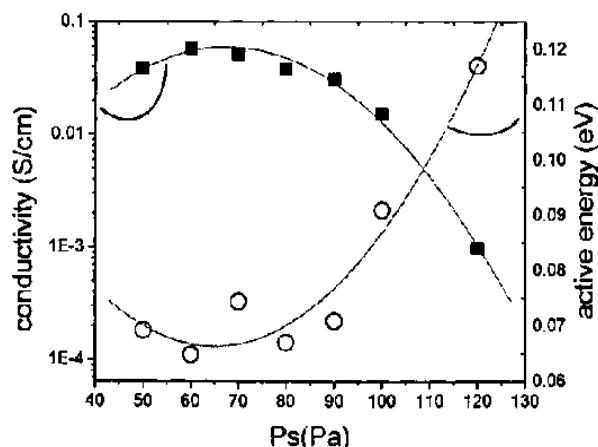
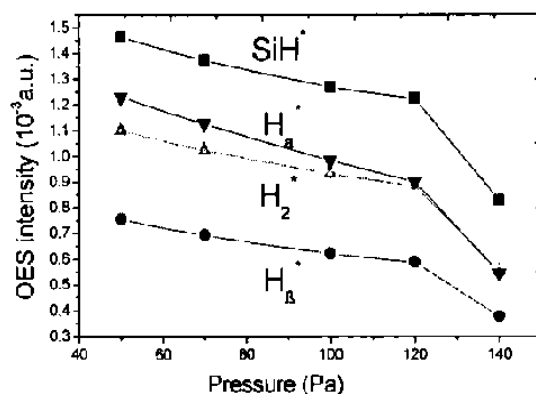


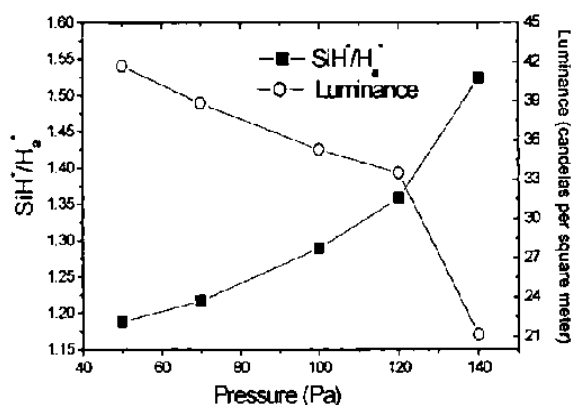
图 4.6 反应气压对材料电导率和激活能的影响

作为掺杂气体的 B_2H_6 在高氢稀释条件下（氢稀释率 $H_2/SiH_4=100$ ）容易形成不易分解的高硼烷物质，对材料电导率的提高不利，需要足够高能量的基团或者粒子与其碰撞才能使其分解^[11]。在气压比较高时，基团和粒子的自由程小，

碰撞发生频繁，具有高能量电子或者粒子数量少，因而导致材料的掺杂效率不高；随着气压的降低，等离子体的自由程增大，基团或者粒子的能量增大，减小了高硼烷的数量，因而 p-μc-Si:H 材料的电导率随之提高。



(a) 等离子体中各发光峰随反应气压的变化



(b) OES 光谱强度和 SiH*/H* 比值随反应气压的变化

图 4.7 反应气压对等离子体 OES 谱的影响

随着工作气压的变化，辉光的空间分布发生了变化，实验中可以很明显地观察到等离子体辉光中暗区的变化。工作气压较低时，电子主要在阴极暗区内被加速，随着工作气压的升高，电子的平均自由程减小，暗区的范围变窄并最终消失。这种转变使得电场由原来集中在阴极暗区变成分布在几乎整个等离子体空间，因而电子在其自由程内获得的能量减小，使得各受激基团的激发几率减小，从而导致各特征发光峰强度的减弱，如图 4.7 (a) 所示。图 4.7 (b) 中等离子体 OES 谱亮度随反应气压的增大而降低也说明了上面述的问题。

对于这种电子获取能量方式的转变, Belenguer 等人曾经从理论上进行了研究^[12]。从放电动力学角度看, 气体放电遵循“巴那曲线 (Paschen Curve)”, 但是参与辉光放电的反应物, 也对电离情况产生一定的影响。已知 SiH_4 分解所需的阈值能量远低于使其离化而需要的电子能量^[13], 更低于 H_2 的电离能。当高能量电子与硅烷碰撞时, SiH_4 先发生分解, 形成 SiH_3 、 SiH_2 、 SiH 等不同的反应前驱物, 并且伴随着等离子体内基团和粒子的离化。与此同时, 等离子体内部也进行着各种反应前驱物之间的聚合与复合。因此等离子体内部总是处在一种分解和离化与聚合和复合相互并存与竞争的状态。应当指出, 反应气压增大的同时, 参与硅薄膜沉积的基团和粒子浓度也随之加大, 但是 p-μc-Si:H 材料的沉积速率随气压的变化与等离子体中这些特征峰的变化并不完全一致, 而是表现出一定程度的延迟。

随着反应气压的增加, 等离子体中电子的自由程相应的减小, 获得高能电子的数量减少, 等离子体中发生 (2.1) 和 (2.2) 反应的几率降低, 因而等离子体中 Ha^* 的浓度降低。也就是说对微晶硅形成有重要作用的原子氢的含量降低, 所以在高压条件下沉积微晶硅所需的硅烷浓度比低压条件下相对要小一些^[14]。

§ 4.3.3 硼掺杂的影响

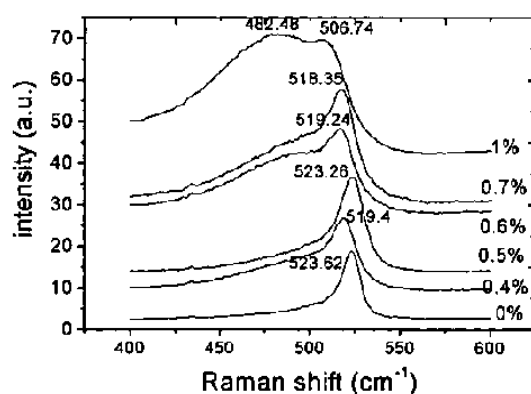


图 4.8 不同硼掺杂浓度的 p-μc-Si:H 材料 Raman 谱

图 4.8 所示的是不同掺杂浓度 p-μc-Si:H 材料的喇曼谱。当掺杂浓度小于 0.5% 时, p-μc-Si:H 材料的喇曼峰比较陡, 峰的位置在 520cm^{-1} 附近; 当掺杂浓度大于 0.5% 后, 喇曼谱中非晶成分增大; 当掺杂浓度达到 1% 时, p-μc-Si:H

材料中 520cm^{-1} 处的峰很小, 在 480cm^{-1} 和 506cm^{-1} 之间出现一个很宽的“肩膀”, 表明材料中非晶成分占较大比重。究其原因, 是硼抑制了薄膜晶化作用所致。随着硼的掺杂浓度增加, 硼抑制晶化作用增强, 材料中非晶比重逐渐增大; 掺杂浓度达到 1% 时, 硼抑制材料晶化的作用明显增强, 材料中晶化成分大大减少。

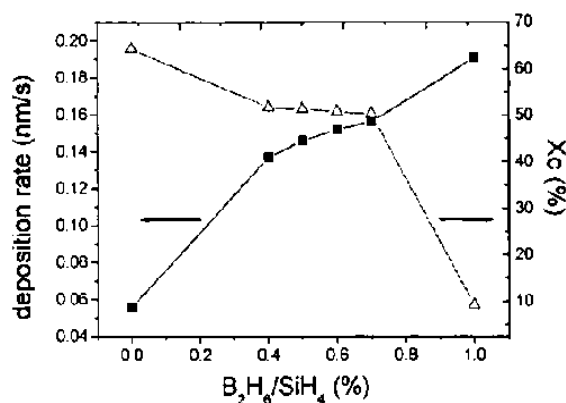


图 4.9 硼掺杂浓度对 p- μ c-Si:H 材料晶化率和沉积速率的影响

如图 4.9 所示, 随着反应气体中 B_2H_6 掺杂浓度的增加, 一方面 p- μ c-Si:H 材料的生长速率随之增加; 这是由于硼会使薄膜生长过程中的生长与刻蚀平衡向生长方向移动所致^[3, 15]。另一方面, p- μ c-Si:H 材料晶化率由于硼对晶化的抑制作用随硼掺杂浓度的升高而下降。硼掺杂浓度 0.5% 左右, p- μ c-Si:H 材料的晶化率在 50% 左右, 暗电导率达到了极大值 (如图 4.10 所示)。

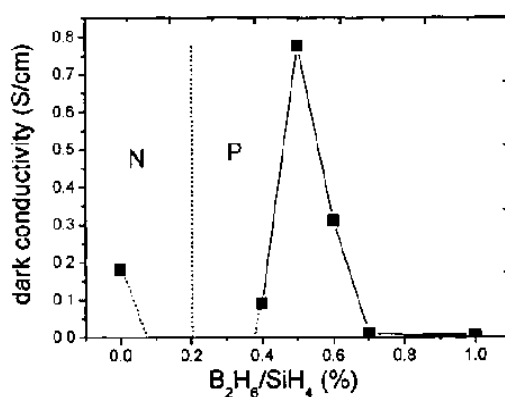


图 4.10 p- μ c-Si:H 材料的暗电导率随硼掺杂浓度的变化

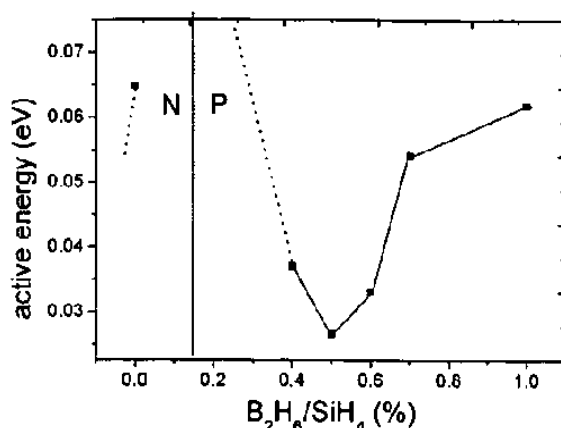


图 4.11 p-μc-Si:H 材料的激活能随硼掺杂浓度的变化

在图 4.10 中微晶硅薄膜未掺杂的时候是呈 n 型的, 这是由于薄膜中与氧有关的杂质的存在^[9, 15, 17], 使材料中的费米能级向导带偏移。图 4.11 示出的是薄膜的激活能随硼掺杂浓度的变化。我们可以看到随着硼掺杂浓度的变化, 薄膜中费米能级在禁带中大致的移动趋势。随着硼掺杂浓度的增加, 薄膜中作为受主杂质的硼增多, 抵消了氧有关的施主杂质的影响, 费米能级向带隙中央移动, 材料的暗电导率减小, 而激活能增大; 硼掺杂浓度进一步增加, 费米能级开始越过带隙中央位置向价带偏移, 微晶硅薄膜变成 P 型, 随着硼掺杂浓度增大暗电导率增大, 而激活能减小; 硼掺杂浓度超过某个值的时候, 硼抑制微晶硅形成的影响增强, 薄膜中非晶成分增加, 因而材料的电导率减小了, 激活能又增大。

微晶硅中形成的氧掺杂包括沉积过程中形成的和沉积之后暴露在大气中形成的两个来源。在沉积过程中形成的氧掺杂主要来自反应气体中携带的以及沉积腔室漏气所致。虽然我们沉积所用的是高真空系统, 腔室漏气很小, 气体中氧的含量也很小, 但是微晶硅的掺杂性能随本身晶化率的提高而增大, 少量的氧就足以使其呈现出弱 n 型^[18], 更大的氧掺杂来自于沉积后氧化^[13, 14, 19]。

硼掺杂浓度变化对等离子体光谱的影响如图 4.12 所示, 在实验所做的掺杂浓度范围, 等离子体光谱中各个特征峰的变化都差不多, 但是 SiH^*/Ha^* 比值却是随着硼掺杂浓度的增加而线性减小。说明随硼掺杂浓度的增加, 等离子体中原子氢的含量相对于 SiH^* 含量增大的速率不同, SiH^*/Ha^* 比值的这种变化趋势类似于氢稀释情况下等离子体中 SiH^*/Ha^* 比值变化 (如图 4.3(b))。按照这个等离子体光谱的变化趋势, 微晶硅薄膜材料的晶化率应该随硼掺杂浓

度的增大而提高才对，但是实际的情况却是相反的。这个原因在于硼抑制材料的晶化，随着硼掺杂浓度的增大这种抑制作用增强，抵消了由于硼加入对晶化率提高的作用，所以微晶硅薄膜材料随硼掺杂浓度的增加而晶化率却降低了。因而沉积速率随着硼掺杂浓度的增加而提高，晶化率却减小了（如图 4.9）。

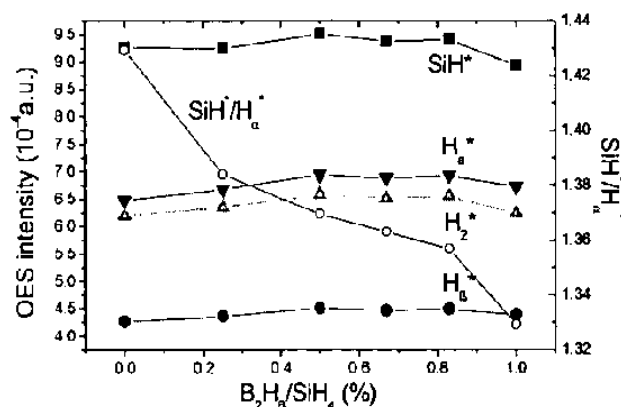


图 4.12 等离子体中各发光峰，以及 SiH^*/Ha^* 比值随硼掺杂浓度的变化

§ 4.3.4 VHF 功率的影响

VHF 功率对 p-μc-Si:H 薄膜材料微结构的影响如图 4.13 所示，在这里薄膜的厚度~60nm。

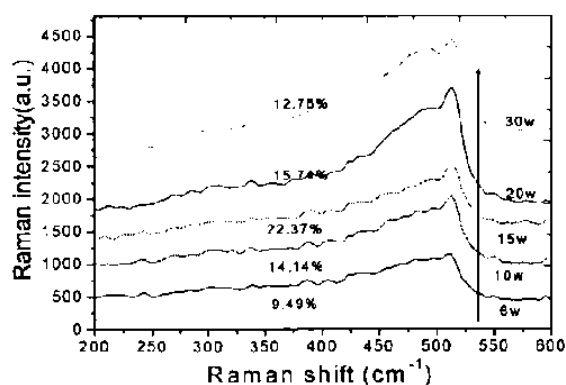


图 4.13 不同 VHF 功率制备 p-μc-Si:H 材料的 Raman 谱

从喇曼谱看，随着等离子体功率的增加，晶化率并不是线性增大，而是存在一个极大值。等离子体功率从 6w 增加到 15w 时，材料的晶化率随之增加；15w

时达到最大值，为 22.37%；等离子体功率超过 15w 后，晶化率反而减小。

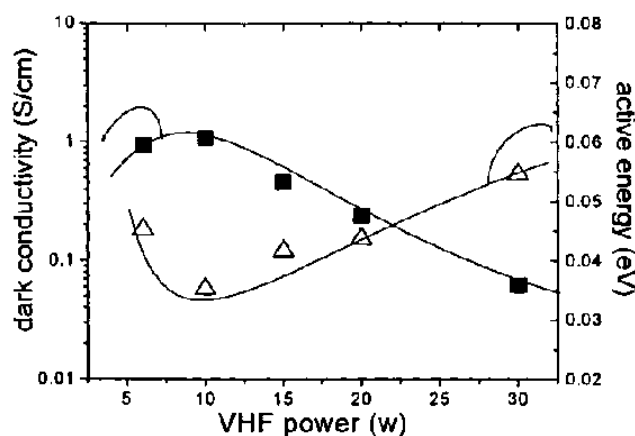
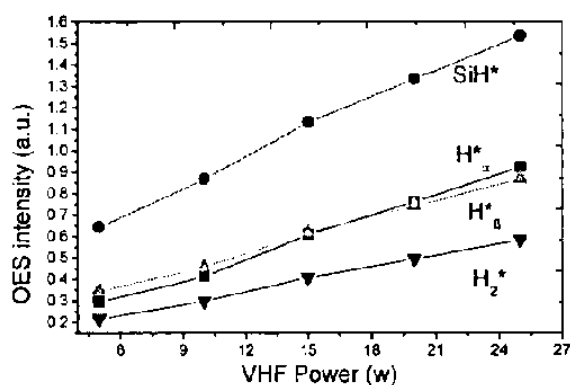


图 4.14 VHF 功率对微晶硅材料暗电导率和激活能的影响

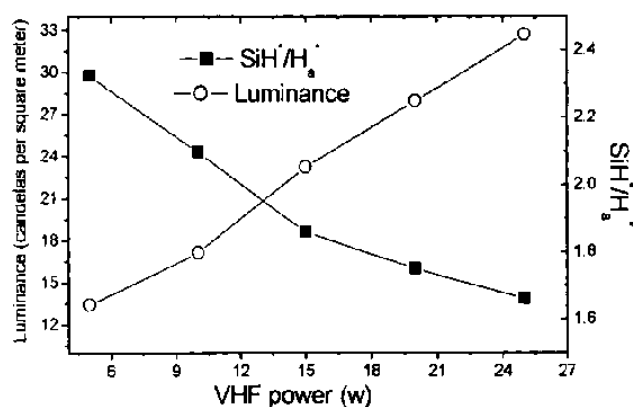
图 4.14 是薄膜材料的暗电导率和激活能随等离子体功率的变化。在等离子体功率 10w 时，薄膜材料的暗电导率最大达到 1S/cm，激活能最小，为 0.0353eV；等离子体功率大于或者小于 10w 时，电导率都下降，而激活能都增大。

材料的暗电导率和激活能随等离子体功率的变化一方面是由于材料晶化率的变化导致的；另外一方面也跟等离子体对生长表面的轰击作用有关。随等离子体功率的增大，对生长表面的轰击作用增大，这种轰击在抑制微晶硅形成的同时会使材料中的微空洞增多，材料结构变得疏松，材料中的复合中心增多。

按照等离子体沉积的生长—刻蚀模型^[3]，在微晶硅沉积过程中，存在生长和刻蚀两个作用。一方面等离子体中分解的硅烷基团沉积在生长表面上形成薄膜，另一方面等离子体中的原子氢刻蚀掉形成的薄膜中弱的 Si-Si 键，促进微晶硅形成。同时等离子体对薄膜生长表面的轰击作用，使形成的微晶硅也同时被移除掉，抑制微晶硅形成^[20, 21]。随着等离子体功率的增大，一方面反应气体中原子 H 数量增多（如图 4.15 (a) 中所示），促进薄膜晶化率的作用增强；另一方面，等离子体对生长表面的轰击增大，抑制微晶硅形成的影响增强。因而等离子体功率大于某个值之后，对生长表面的轰击影响超过了对微晶硅形成的促进作用，材料的晶化率降低。



(a) 功率变化对等离子体中各光发射峰的影响



(b) 功率变化对光谱强度和 SiH*/Ha* 比值的影响

图 4.15 等离子体功率变化对 OES 的影响

对等离子体光谱的 OES 分析发现,随着 VHF 功率的提高,等离子体中的特征谱线都线性地增大,如图 4.15 (a) 所示。说明更多的功率加到等离子体上,硅烷分子分解得更充分, SiH*/Ha* 比值呈线性减小的趋势(如图 4.15 (b) 所示),也就是说等离子体中有利于微晶硅形成的原子氢含量在增加,微晶硅材料的晶化率也应该随之提高。在图 4.15 (b) 中,等离子体的光谱强度也随等离子体功率的增大而线性地增强,说明等离子体对生长表面的轰击作用也在增强,抑制晶化的能力增加。

等离子体功率在 13w 左右时,光谱强度曲线和 SiH*/Ha* 比值曲线相交,但这不是促进晶化和抑制晶化这两种作用达到平衡的点,这个平衡点应与材料晶化率的最高点相对应,Raman 测试分析结果表明在 15w 左右。

增大 VHF 功率和提高氢稀释率对于提高微晶硅材料的晶化率都是通过提

高等离子体中原子氢的浓度实现的。提高氢稀释，材料的生长速率会减小；而提高等离子体功率会使抑制晶化的轰击作用增强。在提高等离子体功率的同时，提高反应气压可以减小轰击作用的增强，这就是“高压耗尽”法高速沉积微晶硅材料的原理^[22, 23]，增大功率，使等离子体中的硅烷分子被耗尽，而高的反应气压可以降低等离子体对生长表面的轰击作用，从而获得高质量的微晶硅薄膜材料。

材料的暗电导率最高点在等离子体功率 10w 左右，而不是材料晶化率最高点对应的等离子体功率 15w。说明等离子体功率大于 10w 之后，离子的轰击作用已经比较明显了，从材料的电学特性考虑，VHF 等离子体功率选用 10w 左右比较合适。

§ 4.4 双层结构 P- μ c-Si:H 薄膜材料

按照微晶硅薄膜生长的动力学过程，薄膜都是先从非晶孵化层开始的，孵化层厚度达到一定值之后，微晶硅层才开始形成，在这个过程中薄膜的晶化率和晶粒尺寸随着厚度的增加而增大，最后才形成我们所需要的微晶硅薄膜材料^[3]，如图 4.16 所示。非晶孵化层和最初形成的非晶微晶混合相层我们通称为起始层，其厚度根据沉积条件的不同而有所不同，从几纳米一直到几百纳米。

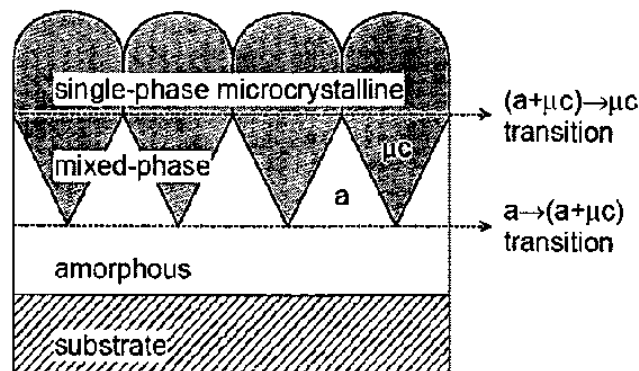


图 4.16 微晶硅薄膜生长过程的示意图
(从非晶孵化层开始，到非晶微晶混合相层，最后形成微晶硅层)^[3]

对于作为窗口层的 p- μ c-Si:H 薄膜材料来说，这个起始层的厚度越小越好，因为在微晶硅薄膜太阳能电池中 P 型窗口层的厚度也就 30nm 左右，甚至更薄。如何在这样薄的情况下，使微晶硅迅速形成是 P 型微晶硅薄膜材料研究

的重点。

§ 4.4.1 衬底和薄膜厚度的影响

图 4.17 给出了在 corning7059 上沉积的不同厚度的 p- μ c-Si:H 的 Raman 谱, 它们各自的厚度如图中所示, 分别为 100nm 和 20nm, 沉积条件完全一样。从图中我们可以看到薄膜晶化率受厚度的影响, 厚度 100nm 时薄膜的晶化率为 37.33%, 当厚度减小到 20nm 时晶化率迅速减小到 10%, 相应的暗态电导率也从 $7.85\text{E-}2\text{S/cm}$ 减小到 $4.49\text{E-}5\text{S/cm}$ 。

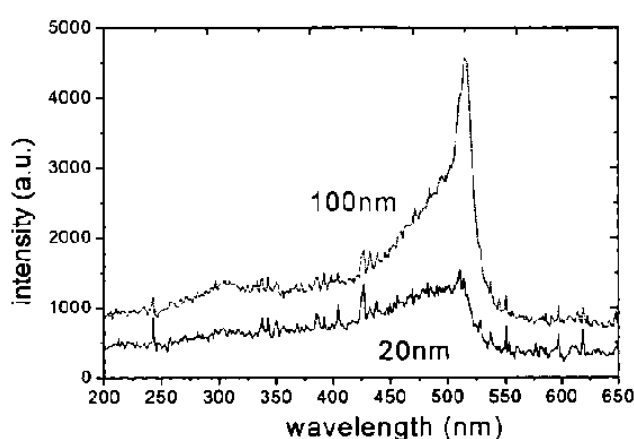


图 4.17 在 corning 7059 衬底上不同厚度 p- μ c-Si:H 的 Raman 谱

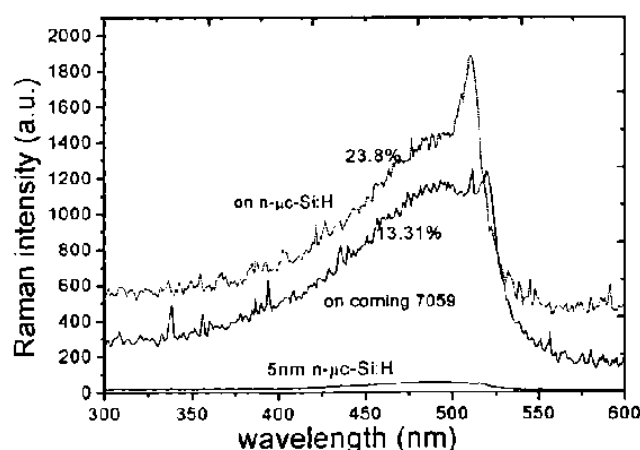


图 4.18 相同厚度 ($\sim 30\text{nm}$) 的 p- μ c-Si:H 在不同衬底上的 Raman 谱
(图中同时给出了 5nm 厚 n- μ c-Si:H 的 Raman 谱)

除了沉积条件的影响外, 衬底对微晶硅材料的微结构也有重要的影响。图

4.18 给出了在不同衬底上沉积的相同厚度薄膜的喇曼谱。一种衬底是 corning7059, 另外一种是在 corning7059 上预先沉积一层很薄的 n-μc-Si:H 层, 之后两种衬底同时送进 P 沉积腔室中沉积 30nm 厚的 p-μc-Si:H。当然, 在 n-μc-Si:H 薄层上沉积的 p-μc-Si:H 的 Raman 谱中有来自 n-μc-Si:H 薄层部分的贡献, 但是在这个实验中 N 薄层厚度很薄, 只有大约 5nm, 得到的 Raman 谱很小, 几乎成一条直线。

从图 4.18 我们可以看到, 相同条件下, 在 n-μc-Si:H 薄层上沉积的 p-μc-Si:H 的晶化率要比直接在 corning7059 上的要高很多。n-μc-Si:H 薄层起到了“籽晶层”的作用。

由上述结果得到启发, 在沉积 p-μc-Si:H 中用更高的氢稀释先沉积一层很薄的高晶化层, 起到类似上面 n-μc-Si:H 薄层的籽晶层的作用, 之后降低氢稀释率沉积 p-μc-Si:H, 可提高 p 层的晶化率。

§ 4.4.2 第一层厚度的影响

在这种双层结构 p-μc-Si:H 中, 第一层需要多厚才能起到籽晶层的作用呢? 这是我们首先需要解决的一个问题。

固定第二层的沉积条件 (氢稀释率 $R=H_2/SiH_4=100$, 掺杂浓度=0.5%), 改变第一层厚度, 整个厚度~30nm。由于第一层是采用更高的氢稀释率 ($R=125$), 因而其沉积速率非常小, 沉积 60 分钟的厚度在~60nm, 在这里我们就用时间来表示第一层的厚度。

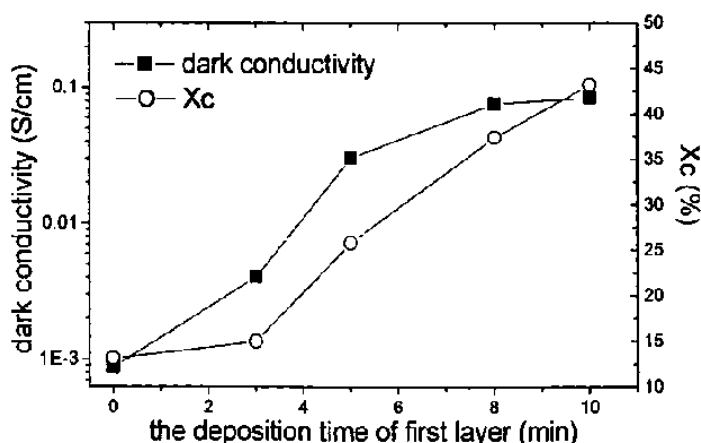


图 4.19 p-μc-Si:H 的暗电导率和晶化率随第一层厚度的变化

图 4.19 给出 p- μ c-Si:H 的暗态电导率和晶化率随薄膜第一层厚度的变化。在高氢稀释条件下，等离子体中原子氢的含量大，对生长表面的刻蚀作用强，薄膜迅速成核、晶化^[24]。第一层沉积时间到 3 分钟之前，由于第一层厚度很小，籽晶层的作用不显著，因此薄膜的晶化率变化的比较小；第一层沉积时间 3 分钟之后，籽晶层的作用随着厚度增加而越来越明显，p- μ c-Si:H 材料的晶化率迅速增加。p- μ c-Si:H 材料的暗电导率随着第一层厚度的增加而增大，第一层沉积时间在 2-5 分钟时变化剧烈，5 分钟之后暗态电导率增大的速率减缓。

当然，第一层厚度的影响也不是固定不变的，它跟本身的沉积条件，以及第二层的沉积条件都有很大的关系。

固定第一层厚度都是沉积时间 5 分钟(图 4.19 中的条件)，第二层采用不同氢稀释率(分别为 66.67、75 和 90)，其它条件均相同，薄膜的厚度 $\sim 30\text{nm}$ ，如图 4.20 是它们的 Raman 谱。从中可以看到第一层籽晶层的影响作用，对于氢稀释率为 66.67 和 75 的薄膜，由于起籽晶层作用的第一层厚度不足，并不能使第二层在厚度 30nm 之内迅速晶化，30nm 厚薄膜的晶化依然还是比较小。而第二层氢稀释率 90 的薄膜，在 30nm 厚的晶化率比较大， 520cm^{-1} 位置的晶化峰明显。说明第二层沉积的氢稀释率降低，需要第一层的籽晶层作用增强。

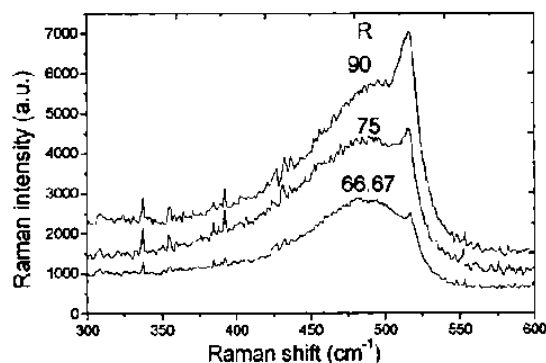


图 4.20 第二层不同氢稀释率沉积的薄膜 Raman 谱

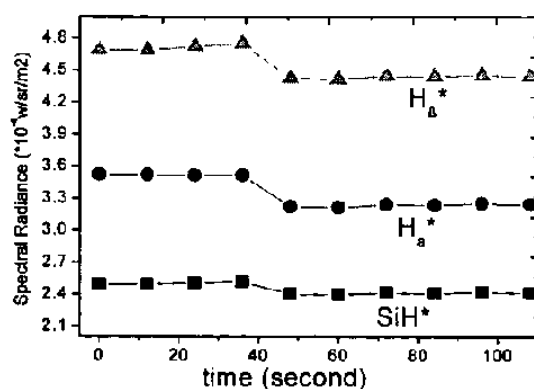
§ 4.4.3 双层结构 P- μ c-Si:H 沉积过程中等离子体辉光的变化

通过上面的叙述，双层结构 p- μ c-Si:H 材料的沉积条件如表 4.1 所示：

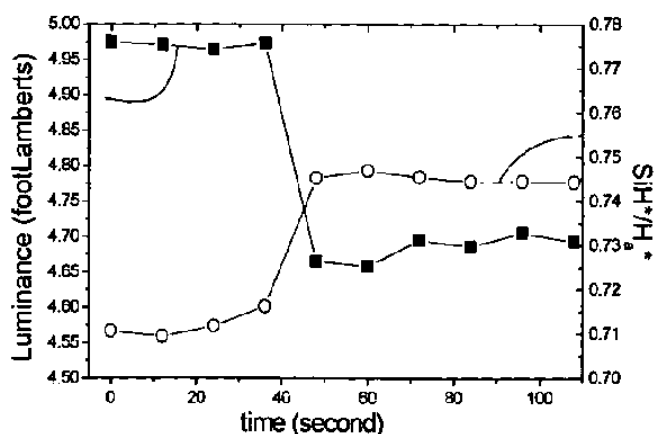
表 4.1 双层结构 p- μ c-Si:H 材料的沉积条件

	SiH ₄	H ₂	B ₂ H ₆ /SiH ₄	Pw	Ps	Ts	Time
第一层	2 sccm	250 sccm	2sccm	10w	90Pa	170℃	5min
第二层	2 sccm	180 sccm	8sccm	10w	90 Pa	170℃	7.5 min

双层结构 p- μ c-Si:H 的沉积中, 第一层沉积转到第二层沉积时的等离子体辉光是连续的, 在这个过程中必然存在一段辉光的不稳定时间, 时间很短, 差不多有几十秒 (取决于沉积系统的设计结构), 采用 OES 技术对这个时期等离子体光发射谱进行观测, 获得了一些结果在这儿作一个简单的叙述。



(a) 等离子体中各个光发射峰的变化



(b) 等离子体 OES 谱强度以及 SiH*/Ha* 比值变化

图 4.21 双层结构 p- μ c-Si:H 层沉积过程中等离子体 OES 谱变化 (不断辉从第一层沉积转为第二层沉积)

如前面所述,测量 OES 谱的是 PR650 光谱仪,它采样点的时间间隔是 12s,采样点比较粗糙,但是能够获得一个大概的变化趋势。计算机通过控制气体质量流量计进而控制进入反应腔室的反应气体流量,反应气压是由 Varian 压力控制器自动调节抽气速率来获得的,在整个过程中固定为 90Pa,当计算机给气体质量流量计发出从第一个沉积条件改变成第二层沉积条件指令时,PR650 也启动开始光发射谱测量,如图 4.21(a)中的 0 点。

气体改变量从气体流量控制器到达反应腔室还需要经过一段管路,从 OES 谱测算大概所用的时间为 36s 左右,因此在这段时间之内在反应腔室中还是处于第一层的沉积条件,因此 OES 光谱没有改变,光发射谱强度和等离子体中 SiH*/Ha*比值保持不变,在 0.71 左右,如图 4.21(b)所示。

随着第二层沉积条件达到反应腔室,等离子体辉光的状态逐渐改变, SiH*、H α *和 H β *强度都随时间而减小,等离子体 OES 光谱强度也减小,但是等离子体中 SiH*/Ha*比值却增加,从 ~ 0.71 增加到 ~ 0.745 。等离子体的不稳定时间大约是 12s,也就是 PR650 的一个取样点间隔时间。对于等离子体在这个间隔点内发生的变化,需要使用其它的仪器进一步的观测才能了解。等离子体经过 12s 的不稳定之后,恢复稳定,此时的辉光是等离子体的第二层沉积条件的辉光, SiH*/Ha*比值固定在 0.745 左右。

§ 4.5 P 型微晶硅材料的 SEM 图像

采用 SEM 技术观察了 P 型微晶硅材料的表面形貌,发现了一些特点。

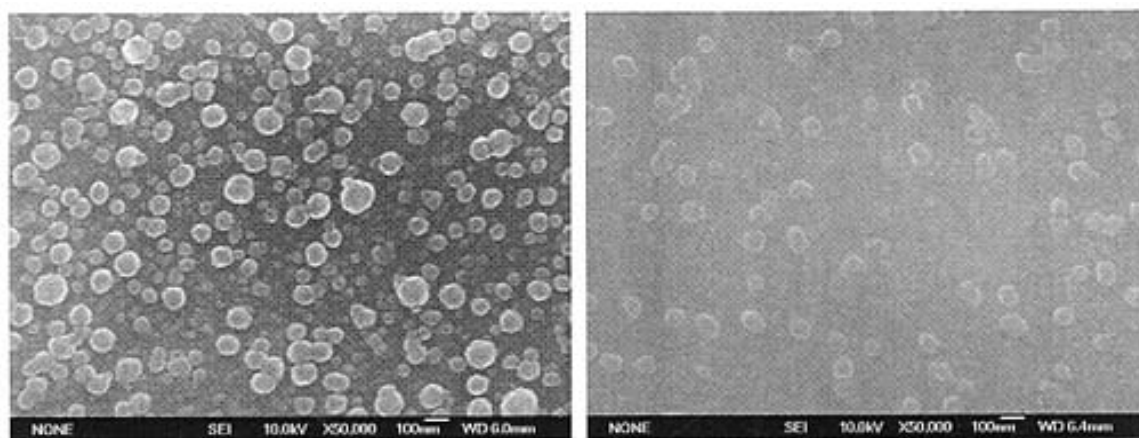
§ 4.5.1 单层结构 p- μ c-Si:H 的 SEM 图像

VHF 功率适当地增加可以提高 p- μ c-Si:H 材料的晶化率,图 4.22 给出了两个不同 VHF 功率的单层结构 p- μ c-Si:H 材料的 SEM 图像,薄膜厚度都在 $\sim 100\text{nm}$ 。

两个 p- μ c-Si:H 材料的 SEM 图中都呈现出参差不齐的颗粒状突起结构,颗粒直径在 58.21—132.3nm 之间,用 EDAX 分析其成分都是 Si,同暗处的成分是一致的。图 4.22(a)的 SEM 表面颗粒状突起结构要比图 4.22(b)的多许多,而 Raman 谱测试知道前者的晶化率比后者大一倍以上。

随着厚度的减小, p- μ c-Si:H 材料的晶化率减小,颗粒状突起也减小,材料表面变平坦。图 4.23 给出了 30 nm 厚度的单层 p- μ c-Si:H 材料的 SEM。这个材料制备的工艺条件与图 4.22(b)的一致。图 4.23 中的薄膜表面还是由许多细

小的均匀颗粒组成，表面非常平坦，Raman 测试得到薄膜的晶化率 $\sim 11\%$ 。



(a) 25w, $X_c=55.8\%$

(b) 10w, $X_c=25.3\%$

图 4.22 VHF 功率不同的 $p-\mu c$ -Si:H 材料 SEM 图像 (膜厚 $\sim 100\text{nm}$)

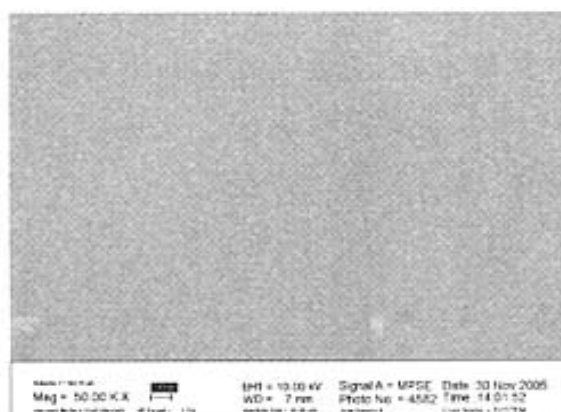


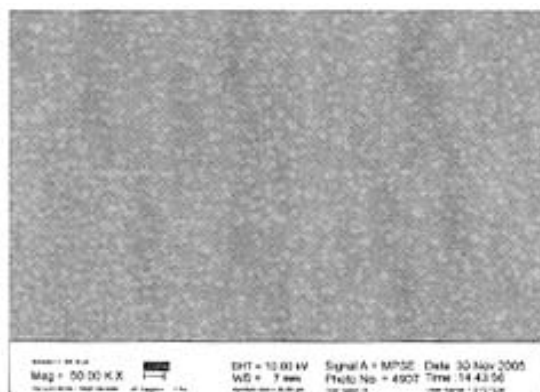
图 4.23 厚度 $\sim 30\text{nm}$ 时单层结构 $p-\mu c$ -Si:H 材料的 SEM

§ 4.5.2 双层结构 $p-\mu c$ -Si:H 的 SEM 图

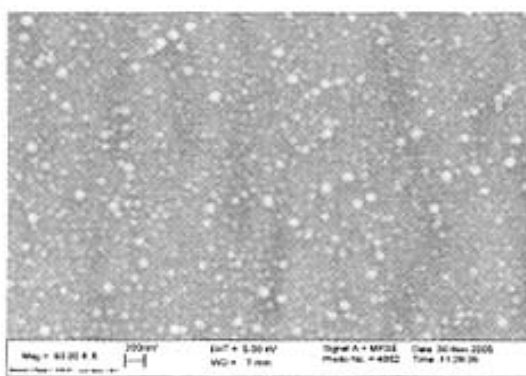
双层结构可以减小 $p-\mu c$ -Si:H 材料的孵化层厚度，迅速获得晶化。图 4.24 是图 4.19 中晶化率为 15%、25%和 37%三个样品的 SEM 图，薄膜厚度 $\sim 30\text{nm}$ 。第一层的厚度直接影响到整个薄膜的表面形貌，在图 4.24 (a) 中晶粒镶嵌在薄膜中，晶粒直径在 $\sim 30\text{nm}$ ，整个薄膜的表面比较平坦，而 4.24 (b) 中的晶粒除了镶嵌于薄膜中之外，还有一部分参差不齐地突出，晶粒直径 30nm 到 70nm。图 4.24 (c) 介于这两者之间，晶粒大小均匀地分布于薄膜表面上，晶粒直径在 $\sim 50\text{nm}$ 。

结合电池上的应用 (在第五章中叙述)，图 4.24 (c) 的沉积条件获得的电池

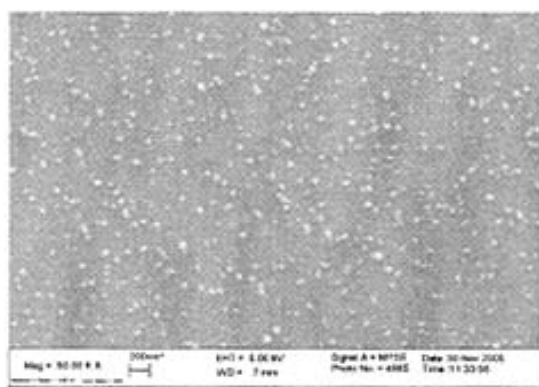
的效果最好，其在不同衬底上的透过率如图 4.24(d) 所示，由于散射的影响，实际薄膜透过率比测试结果要大（光接收器与入射光方向垂直）。在整个光波长范围内，在 SnO_2/ZnO 衬底上沉积的 p- μ c-Si:H 薄膜材料的透过率要比 corning 7059 上沉积的都小，特别是在短波区域。



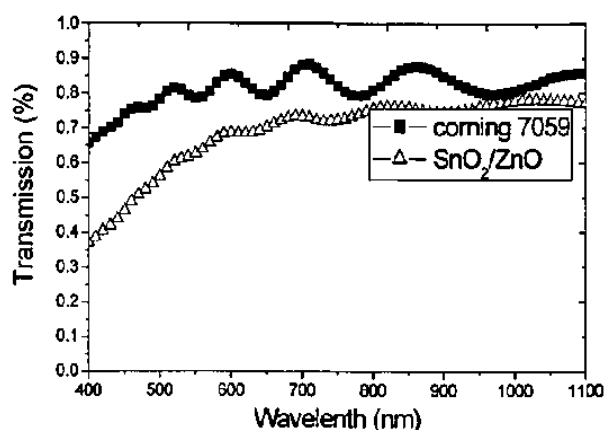
(a) 第一层沉积时间 3 分钟， $X_c=15\%$



(b) 第一层沉积时间 8 分钟， $X_c=37\%$



(c) 第一层沉积时间 5 分钟， $X_c=25\%$



(d) 沉积在不同衬底上的薄膜的透过率, $X_c = 25\%$

(光接收器与入射光方向垂直)

图 4.24 第一层厚度不同的 p- μ c-Si:H 材料表面形貌以及不同衬底上的透过率

从 SEM 图我们知道 p- μ c-Si:H 薄膜材料表面不是光滑的平面, 存在许多微小的突起部分, 使表面呈绒面状态, 对光有散射的影响。SnO₂/ZnO 衬底是绒面结构 (看图 5.5(b)), 这是为了增加陷光效果, 提高电池对光的吸收而设计的。在平面 corning7059 玻璃沉积一层 p- μ c-Si:H 薄膜之后, 除了材料本身的吸收影响之外, 还存在散射的影响。对于在 SnO₂/ZnO 衬底沉积的 p- μ c-Si:H 薄膜, 除了材料本身吸收的影响之外, 散射的影响更大。因而在两种衬底上沉积的 p- μ c-Si:H 薄膜的透过率差别明显。

§ 4.6 小结

在这一章叙述了采用 VHF-PECVD 技术制备 P 型微晶硅薄膜材料的研究。所用的频率为 60MHz, 沉积温度不超过 200°C, 比较系统地研究了沉积参数对 P 型微晶硅薄膜材料的影响, 并且采用光发射谱 (OES) 技术研究 P 型微晶硅薄膜沉积过程中的等离子体辉光, 部分地探寻其生长动力学过程和硼对 VHF-PECVD 等离子体辉光的影响。

提高氢稀释率和 VHF 功率都可以获得微晶硅薄膜材料, 氢稀释率的增加会导致薄膜的生长速率降低; 而功率的增加会使生长速率提高, 同时由于对生长表面轰击影响的增大, 抑制了晶化率的进一步提高。从非晶硅/微晶硅叠层电池的要求出发, 沉积 p- μ c-Si:H 时的 VHF 功率需要有一定的限制, 以避免对非晶

硅顶电池的不利影响。而且从生产成本以及节能考虑,采用较小的功率和相对高的氢稀释对于沉积厚度 $\sim 30\text{nm}$ 的 p- μ c-Si:H 薄膜材料来说是不错的选择。

在等离子体中,作为掺杂剂的硼烷加入可以使弱 n 型的微晶硅本征材料向 P 型转变,随着掺杂浓度的增加 P 型特性增强。但是硼对微晶硅晶化率的抑制作用随着掺杂浓度的增加而增大,硼的加入还可以使微晶硅薄膜的沉积速率提高。

对等离子体进行 OES 测量的结果表明,等离子体工艺参数的不同,等离子体辉光中的特征发光峰 (SiH^* 、 Ha^* 等) 强度将发生相应的变化, Ha^* 指示的是等离子体中对微晶硅形成有重要作用的原子氢含量,而 SiH^* 与非晶硅的形成有重要关系。随着氢稀释率的增加和反应气压减小,等离子体中 Ha^* 强度增大而 SiH^* 强度减小, SiH^*/Ha^* 比值减小,因而材料的晶化率增加。作为掺杂剂的硼烷的加入会使等离子体中 SiH^* 、 Ha^* 的强度都先增大后减小,而且 SiH^*/Ha^* 的比值变化也同氢稀释情况相同。也就是说硼烷的加入使等离子体中对微晶硅形成有利的原子氢含量增多,晶化率应该增大。但是由于硼对微晶硅抑制作用的存在,导致了这种对晶化有利的一面被掩盖掉了。

采用双层结构的 p- μ c-Si:H,第一层采用更高的氢稀释率, $R=125$,硼烷的掺杂浓度为 0.1%,沉积很薄的一层作为籽晶层;第二层氢稀释率为 $R=90$,硼烷掺杂浓度 0.4%,由于籽晶层的作用第二层就可以迅速晶化,减小了孵化层的厚度。

通过优化,获得了 p- μ c-Si:H 薄膜材料,厚度小于 30nm 时电导率大于 $6.4 \times 10^{-2}\text{S/cm}$,光学带隙大于 2.0eV ,激活能小于 0.06eV ,可见光区透过率大于 80%。通过第一、二层的调节,薄膜材料的晶化率可以在 50% 范围内变化,而暗电导率变化不大。

参考文献:

- [1] Pere ROCA i CABARROCAS, Anna FONTCUBERTA i MORRAL, Billel KALACHE, "Microcrystalline Silicon Thin Films Grown by PECVD. Growth Mechanisms and Grain Size Control" Solid State Phenomena Vol. 93 (2003) P 257-268
- [2] 张晓丹,赵颖,朱锋,魏长春,吴春亚,高艳涛,孙建,侯国付,耿新华,熊绍珍“微晶硅薄膜纵向不均匀性的Raman光谱和AFM研究”,人工晶体学报, Vol. 33, No. 6, (2004), P960-964

- [3] C.R.Wronski, R.W.Collins, L.Jiao, et.al. "Stable a-Si:H Based Multijunction Solar Cells with Guidance from Real Time Optics-----Annual Report, Phase 1 17 July 1998—16 October 1999" 2000 年8月
- [4] Jiang-Huai Zhou, Kazuyuki Ikuta, Tetsuji Yasuda, et.al. "Control of crystallinity of microcrystalline silicon film grown on insulating glass substrates" Journal of Non-Crystalline Solids 227-230 (1998) P875-860
- [5] C. Mukherjee, C. Anandan, T. Seth, et.al., "Properties of a-Si:H films deposited from silane diluted with hydrogen and helium using modified pulse plasma technique", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Vol.17, No.6, (1999), P 3202-3208
- [6] Guo LiHui, Lin Rongming, "Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure", Thin Solid Films 376 (2000) P249-254
- [7] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, et.al., "Morphological and crystallographic defect properties of microcrystalline silicon: a comparison between different growth modes", Journal of Non-Crystalline Solids 227 - 230 (1998), P896 - 900
- [8] 彭英才, 何宇亮, 刘明, "PECVD生长 μ c-Si:H膜的沉积机理分析", 真空科学与技术, vol.18, No.4, (1998), P283-288
- [9] Michio Kondo, Yasuyuki Nasuno, et.al, "Low-temperature fabrication of microcrystalline silicon and its application to solar cells", Journal of Non-Crystalline Solids 1999-302 (2002) P108-112
- [10] J.K. Rath, R.E.L. Schropp, "Incorporation of p-type microcrystalline silicon films in amorphous silicon based solar cells in a superstrate structure", Solar Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) P189-203
- [11] J.J. Gandia, J. Clarabe, J. Swinnen, "A simple diborane-degradation model for controlling p-type doping

- of microcrystalline silicon", Solar Energy Materials & Solar Cells 73 (2002) P75 - 90
- [12] Ph. Belenguer and J. P. Boeuf, "Transition between different regimes of rf glow discharges", Phys. Rev. A, 41(8), (1990), P4447
- [13] A. Matsuda and K. Tanaka, "Plasma spectroscopy - - Glow discharge deposition of hydrogenated amorphous silicon". Thin Solid Films., 92, (1982) P171
- [14] 侯国付 博士毕业论文, "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", 2005 年
- [15] Zhu feng, Zhao ying, Wei changcun, et.al., "A wide band gap Boron-doped microcrystalline silicon film obtained with VHF glow discharge method", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.872 @2005 materials Research Society, J15.5.1 (2005/3)
- [16] Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda, "Passivation of oxygen-related donors in microcrystalline silicon by low temperature deposition", Applied Physics Letters, Vol.78, No.16, (2001)P2330-2332
- [17] 杨辉东 博士毕业论文, "氢化微晶硅薄膜 VHF-PECVD 法低温沉积及其生长动力学研究", 2003 年
- [18] R. Fluckiger, J. Meier, M. Goetz, et.al., "Electrical properties and degradation kinetics of compensated hydrogenated microcrystalline silicon deposited by very high-frequency-glow discharge", Journal of Applied Physics, Vol.77, NO.2, (1995), P712-716
- [19] 张晓丹 博士毕业论文, "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", (2005)
- [20] Luc Feitknecht, Johannes Meier, Pedro Torres, et.al., "Plasma deposition of thin film silicon: kinetics monitored by optical emission spectroscopy", Solar Energy Materials & Solar Cells 74 (2002) P539 - 545
- [21] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Roca i Cabarrocas, "Ion bombardment effects on microcrystalline silicon growth mechanisms and on the film properties", J. Appl. Phys., Vol. 93, No.

- 2, (2003), P1262-1273
- [22] Michio Kondo, Akihisa Matsuda, "A n approach to device grade amorphous and microcrystalline silicon thin films fabricated at higher deposition rates ", Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002), P445 - 453
- [23] Y. Mai, S. Klein, R. Carius, J. Wolff, "Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates", J. Appl. Phys. 97, (2005) P114913
- [24] Debajyoti Das, Madhusudan Jana, "Hydrogen plasma induced microcrystallization in layer-by-layer growth scheme", Solar Energy Materials & Solar Cells 81 (2004), P 169 - 181

第五章 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 在微晶硅太阳能电池中的应用

§ 5.1 引言

在微晶硅太阳能电池中,对 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的要求是:厚度薄、电导率高和一定的晶化率;对作电池衬底的透明导电氧化物(TCO)的要求是:电阻率小、透过率高,以及有好的耐氢轰击性能。

在这里,我们首先叙述了应用于微晶硅太阳能电池的两种透明导电氧化物衬底;接着叙述了前一章中的双层结构 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 在单结微晶硅太阳能电池中的应用,以及采用不同波长的 Raman 谱分别从电池正面和背面测试,研究 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率对微晶硅电池中孵化层的影响。

§ 5.2 用作微晶硅太阳能电池前电极的透明导电氧化物(TCO)

实验中用作微晶硅太阳能电池前电极的有两种 TCO,分别为我们自己研制的 SnO_2/ZnO 复合膜和由 Juelich 光伏研究所提供的在 corning1737 上采用溅射法沉积的 ZnO 薄膜^[1]。

§ 5.2.1 ZnO 透明导电薄膜

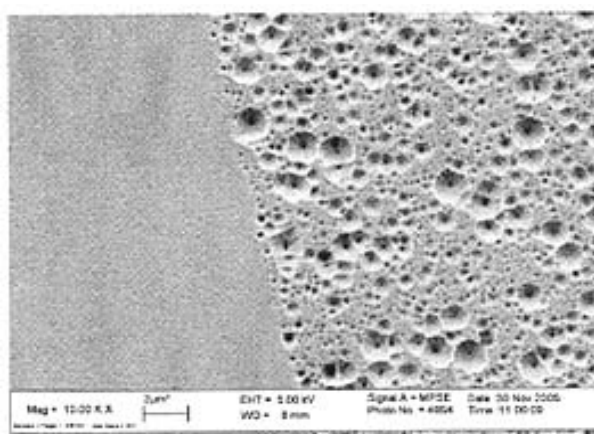


图 5.1 用浓度为 0.5%的 HCl 腐蚀前后 ZnO 的 SEM 图
(左边是酸腐蚀之前的,右边是酸腐蚀 15 秒之后的)

图 5.1 给出了用浓度为 0.5%的 HCl 腐蚀前后 ZnO 的 SEM 图,放大倍数是 10000

倍。左边部分是在酸腐蚀前 ZnO 薄膜的表面形貌，平坦的 ZnO 薄膜上均匀的分布着一些微小的空洞。右边部分是经过浓度 0.5% 的 HCl 腐蚀一定时间后的 SEM 图，ZnO 表面分布着大小、深浅不一的“弹坑”状凹坑，

图 5.1 给出的经过 15 秒酸腐蚀之后的 ZnO 表面还存在很大的平坦区域，说明酸腐蚀的时间还不够。为了获得理想的绒面效果，比较了不同酸腐蚀时间的 ZnO 表面形貌，最终确定腐蚀时间~30 秒时得到的 ZnO 薄膜绒面效果最佳^[2]。如图 5.2 所示，放大倍数是 20000 倍。没有图 5.1 中所示的平坦部分存在，峰谷棱角分明。酸腐蚀之后，ZnO 薄膜的电导率几乎没有明显地改变。

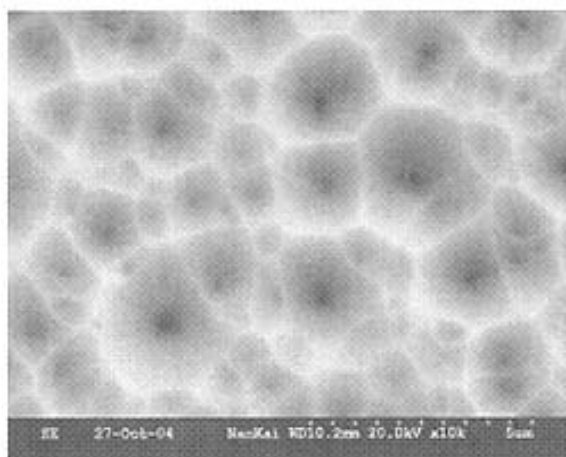


图 5.2 用浓度为 0.5% 的 HCl 腐蚀~30s 后 ZnO 的 SEM 图（放大 20000 倍）^[4]

§ 5.2.2 SnO₂/ZnO 复合透明导电薄膜

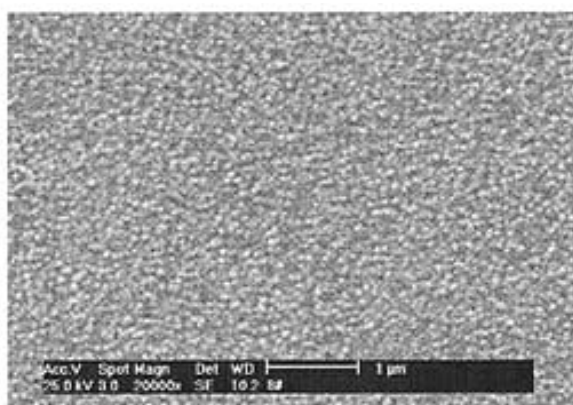


图 5.3 直流磁控溅射制备的 ZnO 的 SEM 图（衬底为 corning7059）

SnO_2/ZnO 复合结构是用直流磁控溅射技术在绒度为 13% 的 SnO_2 衬底上制备一定厚度的 ($\sim 50\text{nm}$) ZnO 薄膜, 详细描述参见文献[3]。在 corning7059 衬底上直流磁控溅射获得的 ZnO 薄膜的 SEM 如图 5.3 所示, 与图 5.1 中酸腐蚀前的 ZnO 薄膜表面形貌不同, 虽然两种 ZnO 薄膜都有致密性的特点, 但是图 5.1 酸腐蚀前的 ZnO 薄膜表面均匀的分布着一些微小的凹坑, 而图 5.3 的 ZnO 是在致密薄膜表面均匀分布着一些微小突起。

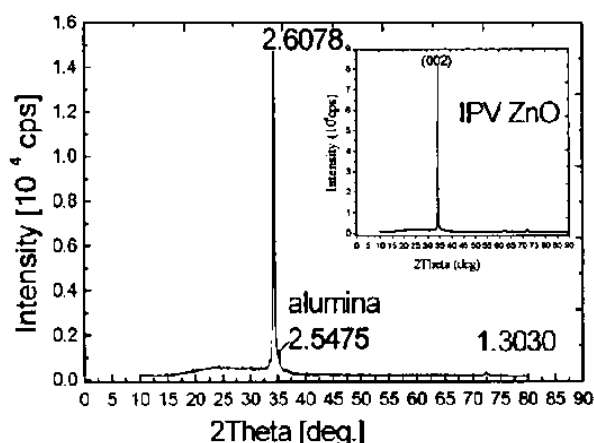


图 5.4 直流磁控溅射制备的 ZnO 的 XRD 谱
(其中插图是 IPV 提供 ZnO 的 XRD 谱)

图 5.4 是我们自己制备 ZnO 薄膜的 XRD 谱, 在 $\langle 002 \rangle$ 方向具有很强的择优取向性, 这个方向晶粒尺寸的大小按照公式 (3.17) 计算, 其晶粒尺寸约为 25nm 。图 5.4 中的插图给出的是由 IPV 提供的 ZnO 薄膜的 XRD 谱, 两种 ZnO 薄膜在 $\langle 002 \rangle$ 方向都存在很强的择优取向性。

但是用 0.5% 的 HCL 溶液腐蚀两种 ZnO 薄膜发现, 我们自己制备的 ZnO 薄膜形成的绒面效果不理想^[4], 而 IPV 提供的 ZnO 可以获得非常好的绒面效果。

经过仔细观察图 5.1 和图 5.2, 我们认为这些“弹坑”状凹坑是以原来薄膜表面上微小的空洞为中心向外扩展而成的, 直径和深度随着酸腐蚀时间的增加而增大。随着酸腐蚀时间的延长, 这些凹坑互相间合并形成更大的凹坑。

在绒度 13% 的 SnO_2 上用磁控溅射法沉积 $\sim 50\text{nm}$ 厚 ZnO , 形成 SnO_2/ZnO 复合膜。图 5.5 给出了 SnO_2 和 SnO_2/ZnO 复合膜的 SEM 图, 放大倍数都是 2000 倍, 图 5.5 (a) 中, 13% 绒度的 SnO_2 表面棱角分明; $\sim 50\text{nm}$ 厚的 ZnO 沿着 SnO_2 表面生长, 形成 SnO_2/ZnO 复合膜的表面如图 5.5 (b) 所示, 维持了 SnO_2 原有的绒面效

果,同时利用 ZnO 耐氢轰击的特性^[3],这种复合膜可作为微晶硅太阳能电池的透明导电前电极。

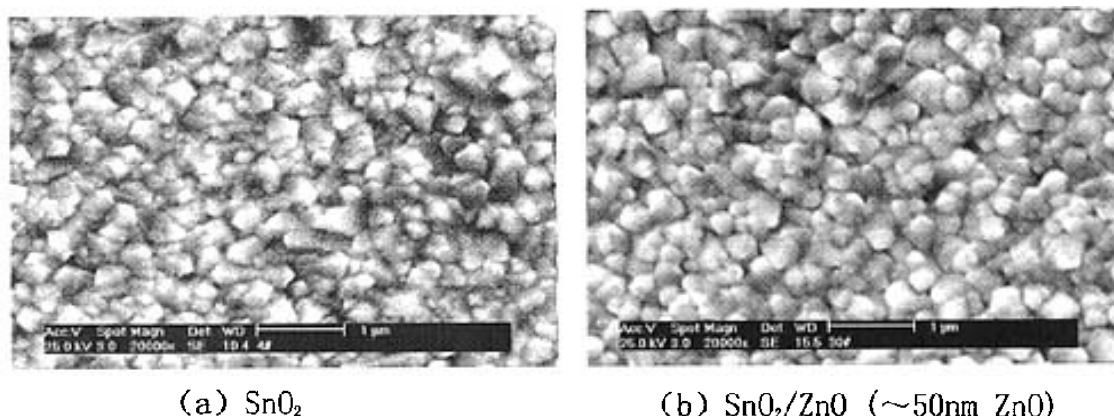


图 5.5 SnO₂和 SnO₂/ZnO 的 SEM 图 (放大 20000 倍)

比较图 5.2 和图 5.5 的表面形貌,可以看到用酸腐蚀法形成的绒面 ZnO 的表面形貌是向内凹陷的“弹坑”状凹坑,而 SnO₂/ZnO 绒面复合膜的 ZnO 是沿着 SnO₂颗粒“外延”生长的,延续了 SnO₂膜表面的“峰—谷”特征。

§ 5.2.3 不同 TCO 对电池性能的影响

在上面提到的三种 TCO 衬底,即酸腐蚀形成的绒面 ZnO、SnO₂/ZnO 复合膜和 SnO₂上采用相同的沉积条件,制备微晶硅薄膜太阳能电池,得到的电池光照 J-V 曲线如图 5.6 所示。用酸腐蚀形成绒面的 ZnO 作透明导电前电极的电池的 J-V 曲线最好,电池效率为 7.32% (Voc=0.54v, Jsc=19.82mA/cm², FF=0.6841); 其次的是用 SnO₂/ZnO 复合膜作透明导电前电极的电池,电池效率为 5.55% (Voc=0.52v, Jsc=17.64mA/cm², FF=0.6051); 用 SnO₂作透明导电前电极的微晶硅电池最差,电池效率只有 2.19% (Voc=0.49v, Jsc=9.02mA/cm², FF=0.495)。

对于 SnO₂透明导电膜来说,在微晶硅沉积过程中,SnO₂晶格中的氧原子与等离子体中的氢反应,氧被夺走,在 TCO 表面留下黑色金属 Sn 颗粒^[5, 6],导致 TCO 变黑。SnO₂透明导电膜的变黑不仅影响进入电池的光,还使电池中的 SnO₂/P 层界面变差,电池的 Jsc、FF 和 Voc 都最小。

由于 ZnO 耐氢轰击的特性,因此在酸腐蚀形成绒面 ZnO 和 SnO₂/ZnO 透明导电膜上制备的微晶硅电池特性比较好。相比较而言,采用这两种透明导电前电极制备的微晶硅电池,其特性还是存在很大的不同,前者要比后者好许多。

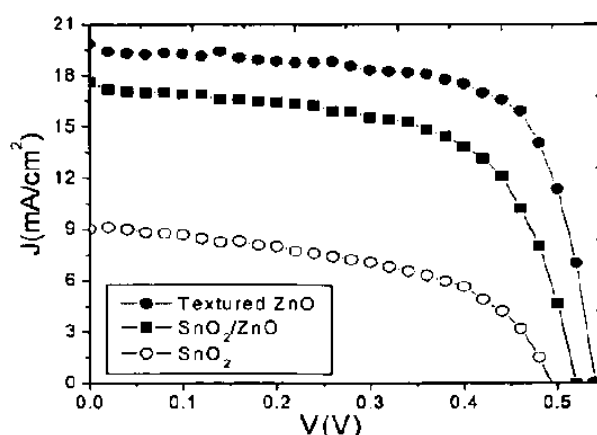


图 5.6 不同 TCO 衬底上沉积的微晶硅薄膜太阳能电池光照 J-V 曲线

酸腐蚀形成绒面 ZnO 的方块电阻小于 $5 \Omega/\text{cm}^2$ ，而 SnO_2/ZnO 复合膜方块电阻在 $10\text{--}20 \Omega/\text{cm}^2$ 。我们知道透明导电前电极的方块电阻大和微晶硅电池的串联电阻大，都会导致电池的 FF 变差。

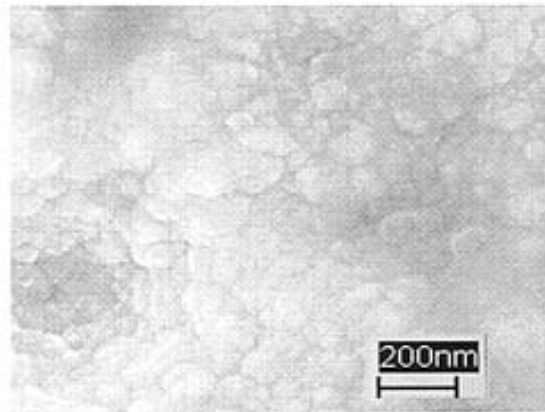
透明导电前电极的绒面可以形成陷光结构，提高电池吸收层对光的吸收。从上一节我们已经看到，ZnO 酸腐蚀形成的绒面和 SnO_2/ZnO 复合膜的绒面结构是不同的。这会导致微晶硅电池的陷光效果不一样。ZnO 酸腐蚀绒面陷光效果好，微晶硅电池对入射光吸收的更多，因而电池的短路电流密度 J_{sc} 更大。

图 5.7 给出了在酸腐蚀形成绒面 ZnO 和 SnO_2/ZnO 复合膜两种透明导电衬底上沉积的微晶硅电池的表面形貌 SEM 图，放大倍数都是 50000 倍。图 5.7 (a) 是在酸腐蚀形成绒面 ZnO 上制备的微晶硅电池的 SEM 图。在 TCO 表面堆积着微晶硅团簇，团簇直径比较小，团簇之间间隙小。与图 5.2 的绒面 ZnO 的 SEM 比较，衬底上大而深的“弹坑”状凹坑在电池表面还可以明显的看到，但是小的“弹坑”状凹坑已经看不到。

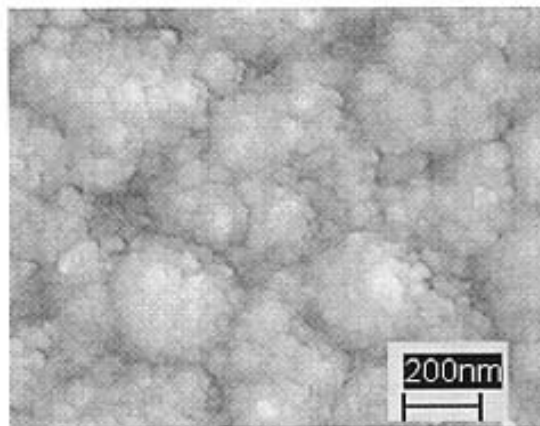
图 5.7 (b) 是在 SnO_2/ZnO 复合膜衬底上制备的微晶硅电池的 SEM 图。由图可观察到：微晶硅团簇直径比较大，团簇之间间隙大。微晶硅是沿着垂直于生长表面方向生长的^[3]。在如图 5.5 (b) 所示的 SnO_2/ZnO 复合膜表面上，微晶硅团簇沿着衬底表面的突起部分外延生长，小的团簇组成更大的团簇，电池达到一定厚度之后，这些团簇互相挤压在一起。

比较图 5.7 (a) 和图 5.7 (b)，两者的形貌不同，两者的陷光效果也不一样，

影响微晶硅太阳能电池对光的吸收。在图 5.7 (b) 中微晶硅团簇之间的间隙要比图 5.7 (a) 中的大许多, 会使电池的漏电流增大, 也会导致电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 变小。 SnO_2/ZnO 复合膜衬底上微晶硅电池的反向饱和电流密度大于 $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$, 而酸腐蚀形成绒面 ZnO 衬底上微晶硅电池的反向饱和电流密度小于 $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 。



(a) 酸腐蚀形成绒面 ZnO 衬底上电池的 SEM



(b) SnO_2/ZnO 复合膜衬底上电池的 SEM

图 5.7 不同衬底上电池的 SEM 图 (放大 50000 倍)

§ 5.3 器件质量级未掺杂微晶硅材料的表征

对于微晶硅太阳能电池中的 I 层在这里只作一个简单的介绍, 详细的研究情况请看有关文献^[2, 6]。

在微晶硅薄膜太阳能电池中, 作为吸收太阳光的微晶硅未掺杂层 (也称微晶硅本征层, I 层) 起到了关键性的作用, 对于高效的微晶硅薄膜太阳能电池用的微

晶硅未掺杂层需要什么样的性能参数指标, 十几年来世界上各个研究小组一直在努力研究^[9, 10, 11], 到目前为止也还没有最终确定下来。纵观各个研究小组的结果, 有一个共同的结论, 即电池效率最高点在非晶-微晶过渡区微晶一侧。

采用VHF-PECVD技术, 激发频率为60MHz, 经过对微晶硅材料和电池的系统研究得出了一套初步的表征参数^[2]: 对于器件质量级微晶硅材料应具有的基本特性如表5.1所示; 电池效率最高点在于非晶-微晶过渡区微晶一侧, 电池的开路电压和填充因子随硅烷浓度的增加而增大, 短路电流密度则有最佳的硅烷浓度范围, 电池的效率 and 短路电流密度有一致的变化规律。

表5.1 器件质量级微晶硅材料应具有的基本特性^[2]

暗电导	10^{-8} - 10^{-7} S/cm
光敏性	10^2 - 10^3
激活能	0.54-0.55 eV
晶向	材料具有(220)的择优取向
晶化率	45%-60%
材料的次带吸收系数: α (0.8 eV)	$< 3\text{cm}^{-1}$
ESR 测试材料的缺陷态密度	$< 10^{16}\text{cm}^{-3}$
材料中的氧含量	$< 2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$

§ 5.4 p-μc-Si:H 对微晶硅电池性能影响的研究

在微晶硅薄膜太阳能电池中, 作为窗口层材料的 p-μc-Si:H 对电池的特性有决定性的作用。电池对它的要求我们在前面已经提到过, 用一句话概括为高透过率、高电导率和一定晶化率。

§ 5.4.1 p-μc-Si:H 厚度对电池性能的影响

在这里电池所用的衬底是图 5.2 所示的用酸腐蚀形成绒面的 ZnO, 电池厚度 $\sim 1\mu\text{m}$, 没有 ZnO 背反射层, 金属 Al 是电池的背电极, 电池面积由金属 Al 的面积来决定, 为 0.253cm^2 。

图 5.8 示出了不同厚度 p-μc-Si:H 层对电池特性的影响, 在这里 P-μ

$c\text{-Si:H}$ 层厚度的计算是由沉积时间乘以厚膜的沉积速率获得的。由于微晶硅生长的起始阶段存在孵化层，整个沉积过程中生长速率是随薄膜厚度的增加而增大，因此实际 P 窗口层的厚度要更薄一些。

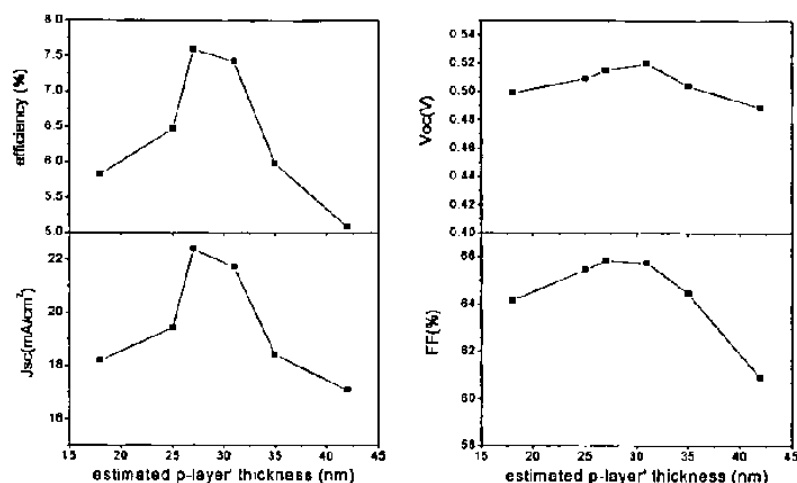
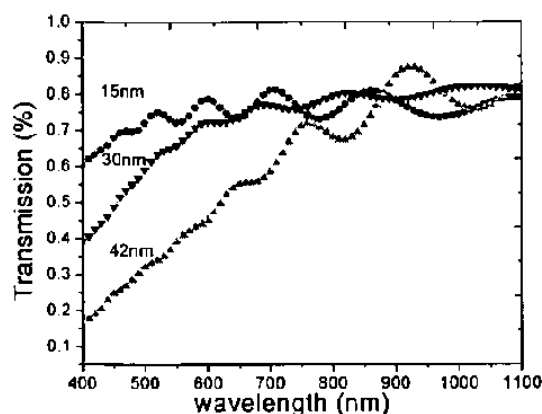
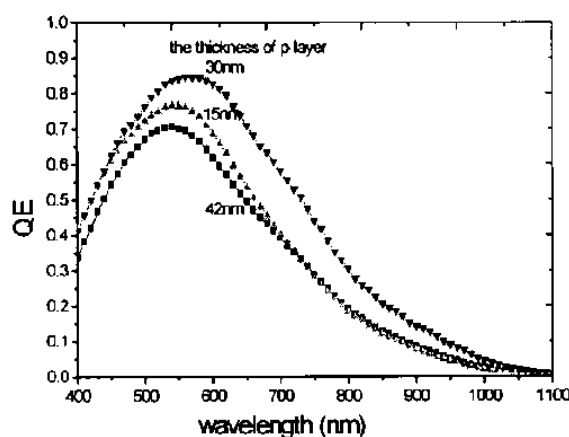


图 5.8 不同厚度 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 对电池特性的影响

随着 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度的增大，微晶硅薄膜太阳能电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和转换效率都先增大后减小，如图 5.8 所示。 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度从 16nm 增加到 27nm 时，电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和转换效率都随着 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度的增加而增大； $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度~27nm 时， J_{sc} 、FF 和转换效率达到最大值； V_{oc} 的最大值在 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度~30nm 时； $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度再增大达到 42nm 时，电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和转换效率都迅速减小。

图 5.9(a)所示是在酸腐蚀形成绒面 ZnO 上沉积的三个不同厚度 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的透过率曲线，厚度对透过率的影响主要在短波长区域，随着 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度的增加，受影响的范围向长波方向扩展。波长大于 900nm 之后，透过率受 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度的影响比较小。

图 5.9 (b) 是相对应的三个电池的 QE 曲线。QE 随着 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度的增加，先增加后减小。 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚 30nm 时，电池的 QE 最大；而厚度为 15nm 和 42nm 时，QE 都减小了。

(a) 酸腐蚀绒面 ZnO 上 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的透过率*

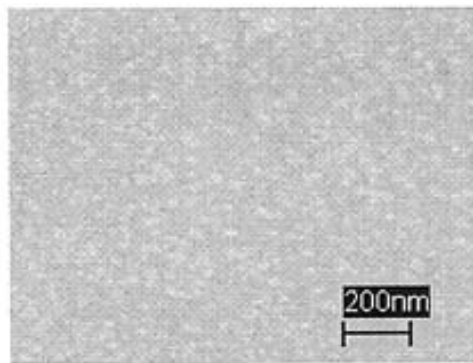
(b) P 层厚度不同的三个电池的 QE 曲线

图 5.9 酸腐蚀绒面 ZnO 上不同厚度 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的透过率及电池的 QE

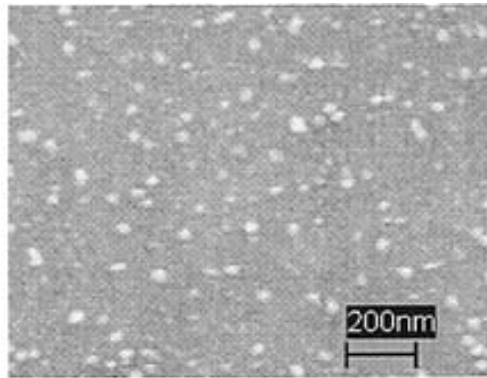
图 5.10 给出了前面三个厚度的 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 沉积在 corning7059 上的 SEM 图。三幅图中，致密表面上分布着微晶硅颗粒，用 SEM 自带的 EDAX 能谱仪对团簇颗粒和表面进行成份分析发现都是硅和氧（在空气中 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层表面被迅速氧化），随着厚度的增大， $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层表面的微晶硅颗粒增大。15nm 厚 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 的晶化率较小，只有~16%，表面比较平整，如图 5.10(a)所示；30nm 厚 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 的晶化率~26%，在平整的表面上分布着比较大的微晶硅颗粒，如图 5.10(b)所示；42nm 厚 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 的晶化率~55%，晶粒大，表面粗糙，

*没有采用积分球收集由衬底绒面效果导致的散射光，光探测接收器只接收了入射光方向的光通量，实际的透过率更大

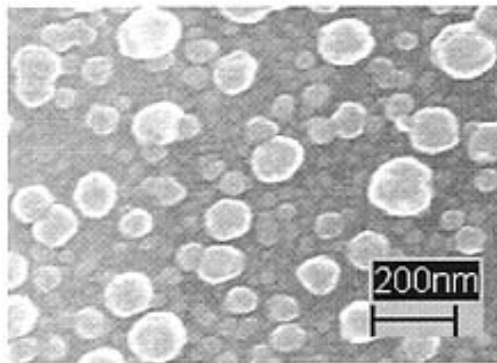
如图 5.10(c) 所示。



(a) 15nm 厚 $p-\mu c\text{-Si:H}$



(b) 30nm 厚 $p-\mu c\text{-Si:H}$



(c) 42nm 厚 $p-\mu c\text{-Si:H}$

图 5.10 在 corning 7059 上不同厚度 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 的 SEM 图
(放大 50000 倍, 双层结构 $p-\mu c\text{-Si:H}$, 第一层沉积时间一定, 第二层沉积时间不同)

对于电池的量子效率 (QE) 来说, 只有产生的光生载流子输运到电池的电

极形成电流 J_{sc} 才是有效的光生载流子。虽然 15nm 厚 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层使入射到微晶硅吸收层中的光子数最多,但是由于 P 层薄,微晶硅电池的内建电场而小,光生载流子收集效率差,电池的 QE 小;同时 15nm 厚的 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的晶化率低,电导率小,串联电阻大;因而电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 均较小。

$p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚时 (42nm),虽然电导率大,但是进入微晶硅吸收层的光子数少;同时产生的光生载流子,通过更厚的 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层时,复合几率增大,因而电池 QE 小; $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的晶粒尺寸大,表面粗糙,在 P/I 界面出现较多的空洞^[12],漏电流大,从而使得此时的电池 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 也比较小。

相比较而言, $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层~30nm 厚时, $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的电导率较大,约为 $6.4 \times 10^{-2} \text{S/cm}$,微晶硅电池的内建电场强,电池的 QE 大,特别是在长波区域增加的很多,如图 5.9(b)所示。

不同厚度 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层电池 J-V 特性的差别还与 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层和微晶硅 I 层之间的连续性有关^[13]。这个连续性是指 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层和微晶硅 I 层之间的漏电路径的连续性。当 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层很薄时,晶粒尺寸很小,在它上面形成的微晶硅 I 层柱状结构^[17]中的漏电流路径与 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层中的漏电路径连接的几率增大;适当的提高 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度,晶粒尺寸适当的增加,可以大大减小它们之间漏电路径的连接几率,减小漏电流,有利于改善电池的输出特性,特别是电池 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF。而 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层过厚,表面形貌如图 5.10(c)所示,也会使电池的漏电流增大,导致电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 减小。

§ 5.4.2 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 的掺杂浓度对微晶硅电池性能的影响

图 5.11 给出了不同掺杂浓度的 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层对电池特性的影响。在图 5.11(a)中,电池的 V_{oc} 对 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层掺杂浓度的依赖很小,只稍微地线性增加;而 FF 和 J_{sc} 都是先增大后减小,在 B_2H_6/SiH_4 比值为 0.4% 时,FF 和 J_{sc} 达到最大。电池的效率也是先增大后减小,在 B_2H_6/SiH_4 比值为 0.4% 时达到最大。

当 B_2H_6/SiH_4 比值小于 0.4% 时, $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的硼掺杂不够,导致其电导率小(如图 4.10 所示),电池的特性下降。当 B_2H_6/SiH_4 比值大于 0.4% 之后,按照图 4.10 所示 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的电导率提高,电池的 J_{sc} 应该增大才对。但是实际情况并非如此,掺杂电导率提高来自载流子浓度增加,载流子吸收使光损失增大,杂质引起的迁移率减小使复合加大(在这个掺杂浓度 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的光学吸收带隙几乎保持不变,为 2.0eV ^[14]);另一方面在沉积微晶硅 I 层的时候,

p-μc-Si:H 层中的硼杂质扩散到 P/I 界面, 甚至 I 层中的几率增大, 导致 P/I 界面的缺陷态增多, 复合中心增加, P/I 界面变差导致电池的 FF 减小^[15]。

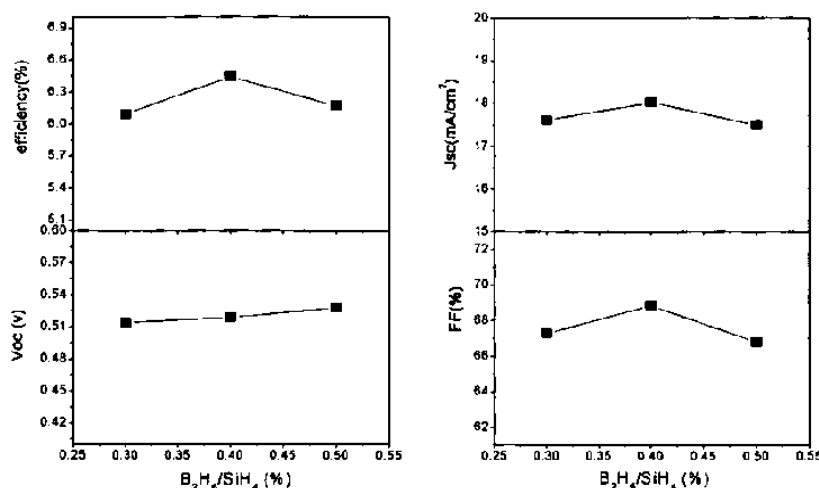


图 5.11 p-μc-Si:H 层掺杂浓度对微晶硅薄膜太阳能电池的影响

§ 5.5 p-μc-Si:H 层晶化率对微晶硅电池的影响

在 PIN 型微晶硅薄膜太阳能电池中, 作为吸收层的微晶硅 I 层是在 p-μc-Si:H 窗口层上沉积的, 与第四章的双层结构概念相类似, p-μc-Si:H 层对微晶硅 I 层也起到了籽晶层的作用。但是这个作用有多大? p-μc-Si:H 层晶化率是越大越好, 还是有一个范围? 我们对这些问题进行了研究。

在 SnO₂/ZnO 衬底上制备了一组电池, 除了 p-μc-Si:H 层的晶化率不同之外, 其它条件相同。从第四章我们知道, 通过调节双层结构 P 的第一层和第二层的生长条件, 可以在相近厚度的情况获得不同晶化率, 通过硼掺杂浓度的微调使它们的电导率都在 0.05~0.1S/cm 之间, 厚度~30nm。用 514nm 和 632.8nm 波长的激光分别从电池 P 层和 N 层两侧测试电池的 Raman 谱, 获得它们的微结构信息。

§ 5.5.1 p-μc-Si:H 层晶化率对电池 I 层微结构的影响

微晶硅电池所用的衬底是 SnO₂/ZnO 复合透明导电膜, 背电极是 Al, p-μc-Si:H 层和 n-a-Si:H 厚度都是~30nm (位置如图 5.12 中所示), I 层厚度~1

μm , 电池面积 0.253cm^2 , 没有 ZnO 背反射层。Raman 测试中 514nm 和 632.8nm 波长的两束激光对微晶硅电池的探测深度分别为 150nm 和 500nm , 先从 N 层一侧避开 Al 电极的地方测量电池靠近 N 层的微晶硅 I 层结构信息; 然后透过玻璃和 TCO 测量 P 层以及靠近 P 层的微晶硅 I 层结构信息。 632.8nm 波长的激光从 P 层和 N 层两侧的两次测量几乎涵盖了整个微晶硅电池, 而 514nm 波长的激光只是测量了两个掺杂层以及靠近两端的 I 层。

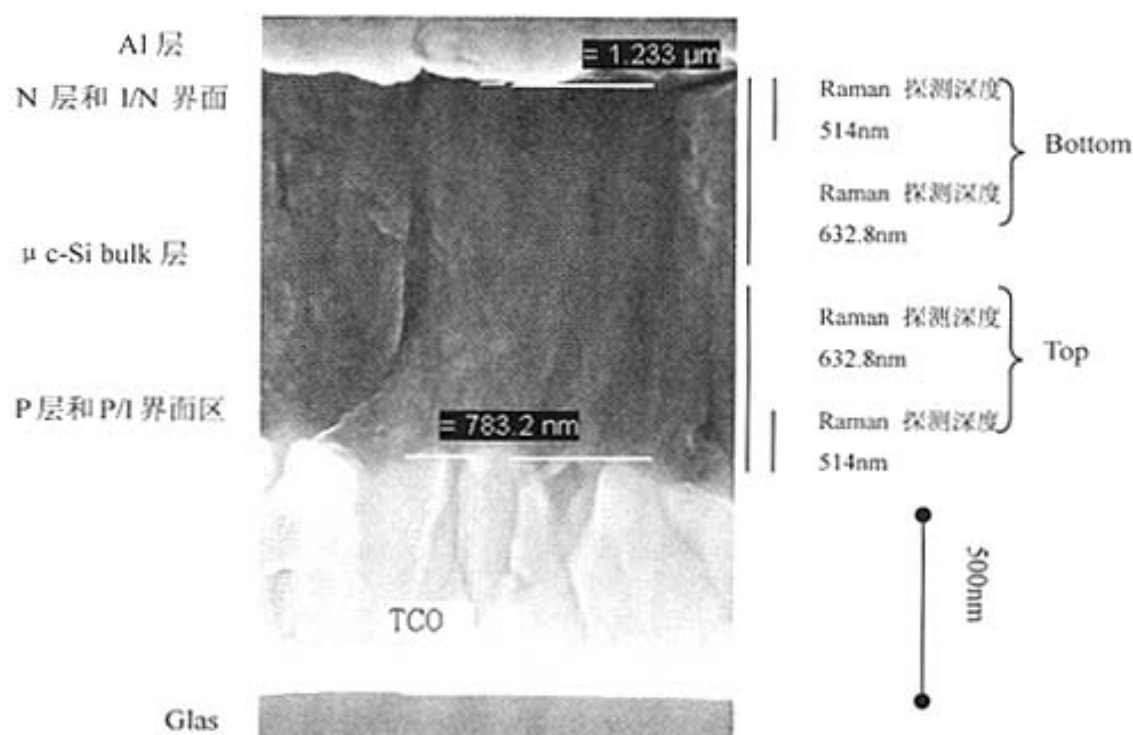


图 5.12 PIN 型单结微晶硅太阳能电池截面 SEM 图

$P-\mu c\text{-Si:H}$ 层的晶化率对电池 I 层晶化率的影响如图 5.13 所示。不同波长 Raman 谱从电池两侧获得的微晶硅电池晶化率, 随 $P-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的增加变化很小。当 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率从 $\sim 10\%$ 增加到 $\sim 25\%$ 时, 图中四条曲线都有稍微增加; $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率再增加, 四条曲线几乎没有变化。可以说 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的晶化率对微晶硅 I 层中的 bulk 层 (如图 5.12 中所示) 的晶化率影响很小。

从电池的 P 一侧或者 N 一侧, 随着所用的 Raman 波长的增加, 探测到的微

晶硅 I 层部分增多，因而晶化率增加。

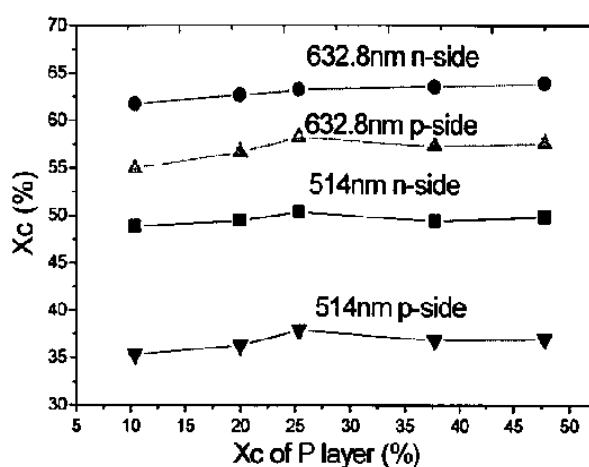


图 5.13 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率对电池晶化率的影响

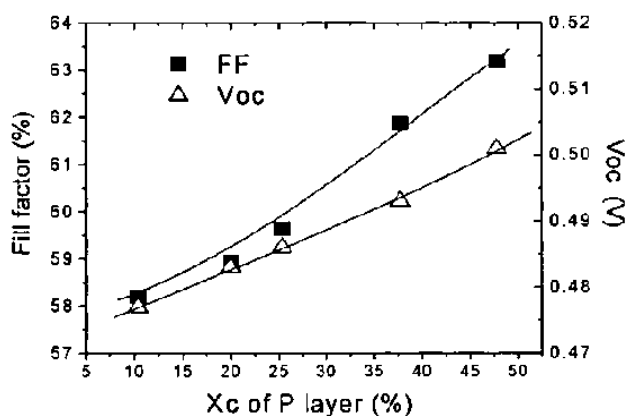
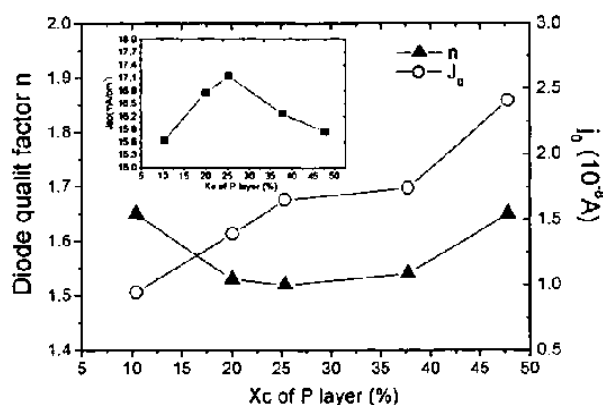
注：514nm 和 632.8nm 波长的 Raman 激光分别从电池 P 层和 N 层一侧对电池进行探测，p-side 指的是从电池 P 层一侧探测，而 n-side 是指从 N 层一侧探测，相应的探测激光波长如图所示。根据第三章中所说的高斯三峰拟合获得它们的晶化率。

从 N 层一侧测试，考虑到非晶硅 N 层的存在，前面已经提到 514nm 波长的光在非晶硅中的探测深度只有 $\sim 50\text{nm}$ ，电池中的非晶 N 层厚度约为 30nm，因此对 514nm 波长的 Raman 谱，非晶硅 N 层的影响较大；而对探测深度达到 500nm 的 632.8nm 波长的 Raman 谱，影响要小很多。因此由 632.8nm 的 Raman 谱获得的晶化率要高于 514nm 获得的晶化率。

在这组电池制备过程中，除了 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率不同之外，电池的其它所有生长条件都相同，因而我们认为， $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的晶化率对电池中微晶硅 I 层的影响主要在于电池的 P/I 界面及其附近的区域，而这个区域很小，它的变化在 Raman 谱中观察不到。结合下一节从电池性能随 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的变化，我们认为，由于 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率增加，对微晶硅 I 层的籽晶层作用增大，使微晶硅 I 层生长起始阶段的孵化层减薄，晶化率提高。但是， $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的这种籽晶层作用并不是随着其晶化率的增大而无限性地增大的。过高的晶化率会导致电池中漏电路径密度增大，电池反向饱和电流密度增大。

§ 5.5.2 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率对电池性能的影响

电池开路电压和填充因子随 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的变化如图 5.14(a) 所示。 V_{oc} 和 FF 都随着 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的增大而线性增大。在 § 5.5.1 我们已经知道电池中微晶硅 I 层的微结构不随 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层微结构的变化而变化,而是由其本身的沉积条件来决定的。 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率影响的是电池中的 P/I 界面及其附近的区域。因此电池 FF 和 V_{oc} 随 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的增加而增大是由于电池中 P/I 界面的改善,也就是说随着 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的提高,电池中微晶 I 层的非晶孵化层减薄, P/I 界面得到改善,因而电池的 FF 和 V_{oc} 增大。

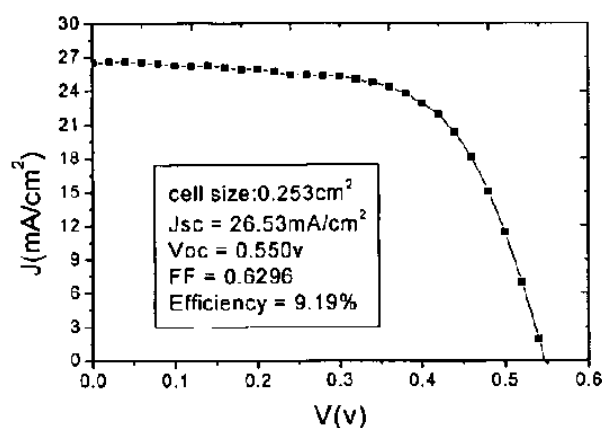
(a) $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率对电池开路电压和填充因子的影响(b) 电池品质因子 n 和反向饱和电流密度 j_0 随 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的变化 (插图是电池短路电流密度随 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的变化)图 5.14 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率对电池特性的影响

如图5.14(b)所示,微晶硅薄膜太阳能电池的反向饱和电流密度 j_0 随着p-μc-Si:H层晶化率的增大而增大,品质因子 n 随着p-μc-Si:H层晶化率的提高先减小后增大。电池的品质因子 n 是表征电池中光生载流子的复合情况。对于这组电池,微晶硅I层的工艺条件完全一样。可以认为这一层中光生载流子复合情况应该是一样的。导致品质因子 n 变化的是使用了不同晶化率的p-μc-Si:H层以及由它引起的P/I界面的不同引起的。在这里 n 的变化更多的是由于P/I界面以及附近区域I层微结构的不同引起的。通常 n 为1时,以扩散电流为主,而 $n=2$ 则是复合电流为主, $n=4$ 时,以跳跃电流为主^[16]。对于晶化率低的p-μc-Si:H层,由于在它上面沉积的微晶硅I层的孵化层厚度大,因此它的 n 值大;而过高晶化率的p-μc-Si:H,会使在它上面沉积的微晶硅I层的孵化层厚度减小的同时,还会带来不利的影响——漏电流路径密度增大,导致电池中复合增大,因而 n 值也增大。 n 值变小,说明微晶硅I层由于P/I界面的孵化层厚度减小而获得了改善^[17]。

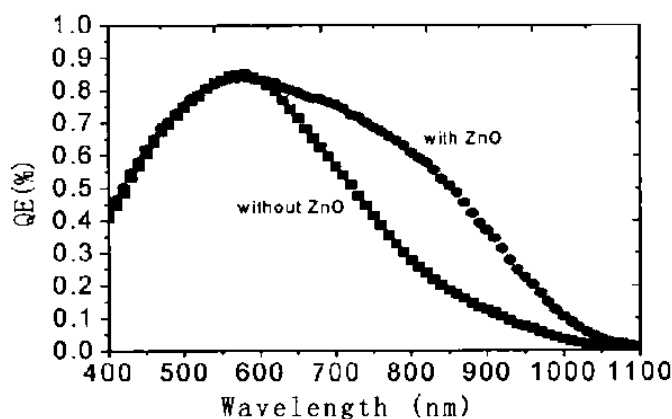
图5.14(b)中的插图是微晶硅薄膜太阳能电池短路电流密度 J_{sc} 随p-μc-Si:H晶化率的变化,先增大后减小。 J_{sc} 随p-μc-Si:H晶化率的增大先增大,在于微晶硅I层生长起始阶段孵化层的减小;p-μc-Si:H晶化率超过25%之后 J_{sc} 反而减小了,可能的原因在于p-μc-Si:H层和微晶硅I层之间连续性增加^[13],漏电流路径密度增大,同时p-μc-Si:H层中硼等杂质向微晶硅I层中(微晶硅I层沉积的过程中以及制备之后)扩散的几率增大^[15, 18]。p-μc-Si:H晶化率在25%左右时,电池的短路电流密度 J_{sc} 达到最大。

§ 5.6 高效率单结微晶硅太阳能电池的研制

经过一系列条件优化后,采用了MOCVD技术制备ZnO背反射层,与绒面ZnO前电极一起构成电池的陷光结构。采用Ag+Al的金属背电极,微晶硅I层厚~2 μm,TCO表面和P/I界面都进行了氢等离子体处理(在第六章中描述),电池的结构为ZnO/p-μc-Si:H/I-μc-Si:H/n-μc-Si:H/ZnO/Ag/Al,面积为0.253 cm²。电池的J-V曲线如图5.15(a)所示。电池的效率达到了9.19% ($V_{oc}=0.550$ V, $J_{sc}=26.53$ mA/cm², FF=0.6296)。



(a) J-V 曲线



(b) QE 曲线: ZnO 背反射电极的影响

图 5.15 高效率单结微晶硅薄膜太阳电池

这个电池的缺点是填充因子还是比较小，一个原因是电池 N 层采用的是微晶硅，存在一定的电流收集效应；另外一个原因是 ZnO/Ag/Al 背反射电极虽然和前电极形成了很好的陷光效果，使电池的短路电流密度得到了很大的提高，但此 ZnO 的电阻较大，结果提高了电池的串联电阻，因而有待今后进一步改进。

图 5.15(b) 给出了它的 QE 曲线，图中还给出了没有 ZnO 背反射层的同样条件下制备的电池 QE 曲线。ZnO 背反射层对小于 600nm 的短波长区域影响较

小；而对大于 600nm 波长的区域，影响较大。

§ 5.7 小结

本章叙述了 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层在微晶硅薄膜太阳能电池中的应用。 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 是在高氢稀释条件下制备的，在非晶硅太阳能电池中广泛使用的绒面 SnO_2 透明导电薄膜会被氢等离子体还原变黑而不适于作为微晶硅薄膜太阳能电池的前电极，而 ZnO 在氢等离子体中有很强的耐氢还原特性。在 SnO_2 绒面上沉积一层薄的 ZnO ，既利用了 SnO_2 本身良好的绒面特性，又利用 ZnO 耐氢还原的特性，形成的 SnO_2/ZnO 复合薄膜可以作为微晶硅薄膜太阳能电池的前电极，相对于绒面 ZnO 的成本要低，工艺简单。但是这种薄膜还需要进一步的优化。

在 PIN 型太阳能电池中，作为窗口层的 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 越薄光损失越少，会使更多的光进入电池的本征层。但是 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层越薄导致其晶化率和电导率更小。综合考虑各种因素，在微晶硅薄膜太阳能电池中 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层厚度 $\sim 30\text{nm}$ 。

$p-\mu c\text{-Si:H}$ 层掺杂浓度的大小不但影响它的透过率，还影响 P/I 界面。在一定范围内，微晶硅薄膜太阳能电池的内建电场随着 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层掺杂浓度的增加增大，有效抽取光生载流子增大，因而电池的 j_{sc} 增大；掺杂浓度过大，会使更多的硼扩散到 P/I 界面处，而增加 P/I 界面缺陷态，光生电流在界面附近的复合增加，而导致 j_{sc} 减小。 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的硼掺杂浓度在 0.4% 时，微晶硅薄膜太阳能电池的输出特性最佳。

在微晶硅薄膜太阳能电池中，微晶硅 I 层是在作为窗口层的 P 层上沉积的， $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的晶化率的增加，可以减小微晶硅 I 层生长起始阶段非晶孵化层的厚度，改善 P/I 界面特性。电池的 V_{oc} 和 FF 由于 P/I 界面的改善而随 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层晶化率的增加而增加，但是电池的 J_{sc} 在 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的 $X_c=25\%$ 时达到最大。

经过一系列的优化处理，采用 MOCVD 技术制备 ZnO 背反射层和 Ag+Al 金属背接触电极形成背反射电极，获得了转换效率 9.19% 的微晶硅薄膜太阳能电池 ($V_{oc}=0.55\text{V}$, $J_{sc}=26.53\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=0.6296$)。

参考文献：

[1] Bernd Rech, Gunnar Schope, Oliver Kluth, et.al., "HIGHLY EFFICIENT

- SILICON THIN FILM SOLAR CELLS WITH ADVANCED LIGHT TRAPPING”, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion May 11-18, 2003 Osaka, Japan, P2783-2788
- [2] 张晓丹 博士毕业论文, “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”, 2005年
- [3] 朱锋, 周楨华, 熊绍珍, 吴春亚, 李洪波, 麦耀华, 薛俊明, 耿新华, “复合绒面透明导电薄膜研究”, 太阳能学报, Vol. 24, No. 3, (2003) P344-347
- [4] 刘金彪, 硕士毕业论文, 南开大学, (2004)
- [5] S. Major, Satyendra Kumar, M. Bhatnagar, et. al., “Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides”, Appl. Phys. Lett. 49 (7) (1986), P394 - 396
- [6] Rajesh Das, Tapati Jana, Swati R, “Degradation studies of transparent conducting oxide: a substrate for microcrystalline silicon thin film solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells 86 (2005), P207 - 216
- [7] Ying Zhao Akira Yamada Makoto Konagai “Microcrystalline silicon films and solar cells prepared by Photo-CVD on Textured SnO₂ Glass with High Haze Factor” Jpn J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) P6417-6420
- [8] 杨辉东 博士毕业论文, “氢化微晶硅薄膜 VHF-PECVD 法低温沉积及其生长动力学研究”, 2003 年
- [9] C. Wang, G. Lucovsky, “Intrinsic Microcrystalline Silicon Deposited by Remote PECVD: A New Thin Film Photovoltaic Material” Proc. 21st IEEE PVSC, 2, 1614 (1990)
- [10] A Gordijn, J. Francke, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, “Influence of Pressure and Plasma Potential on High Growth Rate Microcrystalline Silicon Grown by VHF PEC” MRS spring meeting, 2005
- [11] S. Klein, Y. Mail, F. Finger, “Improved Solar Cell Performance by the Application of Hot-Wire p/i-Interface Layers in μ c-Si:H Solar Cells Prepared by PECVD”, 15th International Photovoltaic Science
- [12] U. K. Das, E. Centurioni, S. Morrison, et. al., “A critical role of P/I

- interface in nanocrystalline single junction P-I-N solar cells”, WCPEC3, (2003), 5p-d4-15
- [13] Masaki Shima, Makoto Nakagawa, Shigeharu Taira, et.al., “Investiagtion of the high efficiency microcrystalline silicon solar cell”, WCPEC3, (2003), 5p-D4-30
- [14] 朱锋, 硕士毕业论文 “微晶硅薄膜太阳能电池探索研究”, 2000年
- [15] Shigeharu Taira, Masaki Shima, Kenji Murata, et.al., “a role of a-Si:H buffer layer for controlling the impurity profiles near p/I interface of microcrystalline silicon solar cell”, WCPEC3, (2003), 5p-d4-25
- [16] 赵富鑫, 魏彦章, “太阳电池及其应用”, 国防工业出版社, 1985, P67
- [17] U. Das, A. Bozsai and A. Madan, “Dominant Effect of p/i Interface on Dark J-V Characteristics in p-i-n Nano-crystalline Si Solar Cells”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 808 © 2004 Materials Research Society, A9.45.1
- [18] T. Matsui, T. Fujibayashi, Y. Nasuno, et.al., “IMPURITY DIFFUSION EFFECT ON P/I INTERFACE PROPERTIES OF P-I-N JUNCTION MICROCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELL”, WCPEC3, (2003), 5p-d4-29

第六章 电池中界面的研究

§ 6.1 引言

薄膜太阳能电池是一种多层薄膜结构的器件，其性能除了与各层的材料特性有关外，各层材料之间的界面特性，特别是电池的 TCO/P、P/I 这两个界面，对电池性能有很大影响。对于叠层电池来说，其中的 NP 隧穿结特性对电池性能也有很大的影响。要获得高效率的硅基薄膜太阳能电池，改善这些界面显得尤为重要^[1,2,3]。本章叙述了 TCO/P 界面、P/I 界面和 NP 隧穿结的研究，以及采用 H 等离子体处理的方法，改善界面特性，采用 OES 技术观测 H 等离子体处理以及材料生长起始阶段等离子体状态的变化。

§ 6.2 TCO/P 界面特性及其对电池性能的影响

§ 6.2.1 TCO/P 之间的接触特性

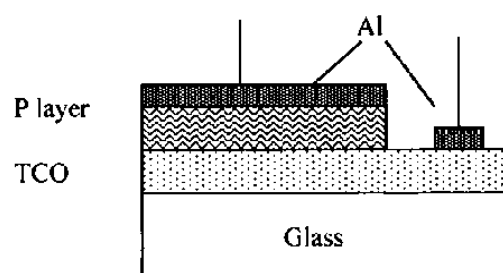


图 6.1 测量 TCO/P- μ c-Si:H 之间接触特性的示意图

影响薄膜太阳能电池性能的界面问题首先就是 TCO/P 层之间的接触特性。太阳能电池要求它们之间是欧姆接触。对于非晶硅薄膜太阳能电池来说，在 SnO_2 透明导电薄膜与 P- μ -SiC:H 之间存在 $\sim 0.6\text{eV}$ 与 PIN 结电池电场方向相反的反势垒^[4,5,6]。Hiroyuki Fujiwara 和 Michio Kondo 等^[2]使用实时光谱椭偏等技术观察到，在 ZnO 衬底上用高氢稀释沉积微晶硅时，等离子体中的氢与衬底表面的 ZnO 发生化学反应形成 $\text{SiH}_n\text{O}_{4-n}$ ($n=1-2$) 颗粒，衬底表面上覆盖有这种颗粒的区域表面反应降低，使 Si:H 薄膜起始阶段的沉积受阻，致使在薄膜沉积的起始阶段形成一层疏松的非晶硅层，其中有大量的 SiH₂ 键。这一层是否影响 TCO 和 P- μ c-Si:H 之间的接触特性呢？

采用如图 6.1 所示的结构来测试 TCO 和 P- μ c-Si:H 之间的接触特性。P- μ c-Si:H 的厚度在 $\sim 50\text{nm}$, TCO 都是 SnO_2/ZnO 复合膜, 测量暗态 J-V 特性。图 6.2 给出了 P- μ c-Si:H (a、b、c、d 重叠在一起)、P-a-SiC:H (e) 和 TCO 之间的 J-V 特性曲线。不同于 P-a-SiC:H 和 TCO 之间的非欧姆接触特性, P- μ c-Si:H 和 TCO 之间的接触特性要好很多, 是欧姆接触。

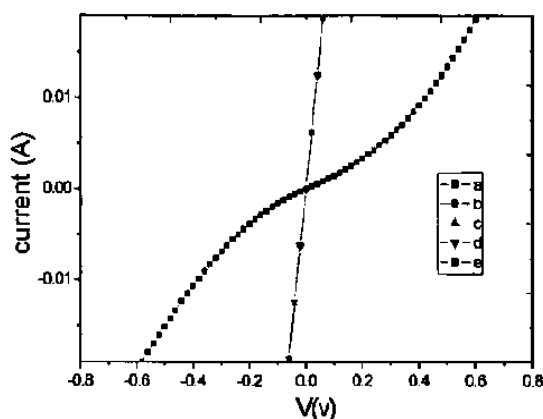


图 6.2 TCO/P 之间的接触特性

- (a) p- μ c-Si:H 单层, $\sigma = 0.023$
- (b) p- μ c-Si:H 单层, 先对 TCO 表面氢处理, $\sigma = 0.056$
- (c) p- μ c-Si:H 双层, $\sigma = 0.073$,
- (d) p- μ c-Si:H 双层, 先对 TCO 表面氢处理, $\sigma = 0.135$,
- (e) p-a-SiC:H, $\sigma = 8.83\text{E-}6$

曲线 a 和 b 的 P- μ c-Si:H, 在这里我们称为单层结构; 曲线 c 和 d 是双层结构的 P- μ c-Si:H (如第四章中所述), 先用更高的氢稀释率沉积一层微晶硅籽晶层, 之后再用单层结构的沉积条件沉积; 曲线 b 和 d 在沉积 P- μ c-Si:H 之前先对 TCO 进行氢等离子体的处理, 然后保持辉光连续, 引入硅烷和硼烷, 沉积 P- μ c-Si:H 层, 其沉积条件分别与曲线 a 和曲线 c 相同。沉积之前先用氢等离子体处理获得的 P- μ c-Si:H 电导率要比没有氢处理的高 (曲线 b 和曲线 a, 曲线 d 和曲线 c), 有人认为是由于等离子体中原子氢渗入到 ZnO 中, 钝化了 ZnO 中的缺陷, 改善了方块电阻^[7]。

曲线 a、b、c 和 d 的暗电导率逐步增大, 但是它们与 TCO 之间的接触特性

没有变化。曲线 c 是相同厚度的 p-a-SiC:H, 与 a-d 的 p- μ c-Si:H 和 TCO 之间的特性曲线相比可以看出它们两者之间接触特性的不同。

将这 a-e 五个 P 层用于微晶硅电池, 衬底是 SnO₂/ZnO 复合透明导电薄膜, 本征层 $\sim 1\mu\text{m}$ 厚, 得到电池的特性如表 5.1 所示。

表 5.1 相对应五个微晶硅电池的特性

	Voc	Jsc	FF	Efficiency
a	0.450	16.65	0.5579	4.18
b	0.475	17.59	0.5873	4.91
c	0.484	18.43	0.6034	5.38
d	0.506	20.68	0.6211	6.50
e	0.534	13.01	0.3837	2.67

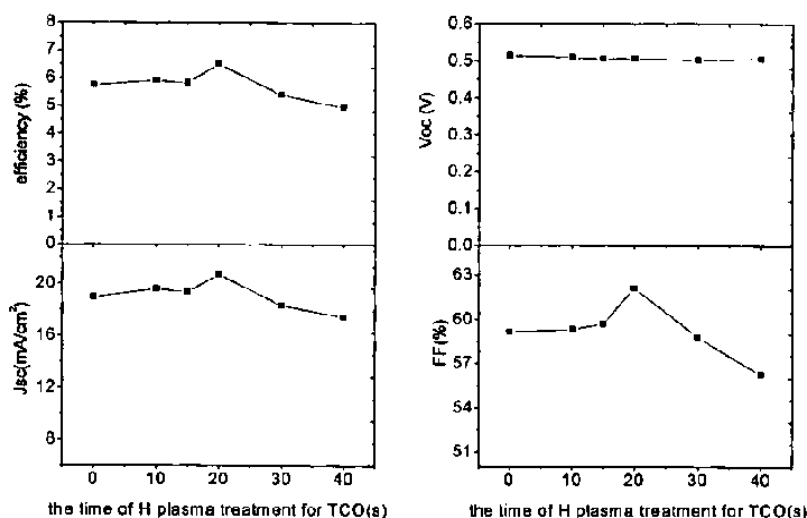
对于 a-d 四个微晶硅 P 层材料, 电池的 Voc、Jsc、FF 和转换效率逐渐增大。其它条件相同, 采用双层结构比单层结构 P- μ c-Si:H 层, 电池性能要好, 如曲线 a 和 c, 以及曲线 b 和 d; 沉积之前先用氢等离子体处理了一下 TCO 表面, 之后不断辉, 引入硅烷和硼烷, 沉积 P- μ c-Si:H 层, 得到的电池性能要比没用氢等离子体处理的好, 如曲线 a 和 b, 以及曲线 c 和 d。前面文献[2]中所说的薄膜沉积的起始阶段形成疏松非晶硅层并没有影响。在微晶硅电池中, 用 p-a-SiC:H 层, 得到电池的 Voc 虽然比较大, 但是 Jsc 和 FF 很小, 电池的转换效率也小。

§ 6.2.2 TCO 表面 H 等离子体处理对电池性能的影响

从上面我们已经知道 TCO 和微晶硅 P 层之间有较好的欧姆接触特性。对 TCO 表面氢处理的目的是为了进一步改善 TCO/P 之间的接触特性, 提高电池的性能。本节进一步研究 TCO 表面 H 等离子体处理对器件性能的影响。

在这里所用的 TCO 是 SnO₂/ZnO 复合透明导电薄膜, TCO 表面氢处理的时间 0—40 秒, 如图 6.3 中所示, 电池厚度 $\sim 1\mu\text{m}$, 没有加 ZnO 背反射层, 背电极是 Al, 电池面积 0.253cm²。氢等离子体对 TCO 表面处理之后, 保持辉光连续, 引入硅烷和硼烷, 沉积双层结构的 P- μ c-Si:H 层。

由图看出, 随 TCO 表面氢等离子体处理时间的增加, 电池的开路电压 Voc 基本上保持不变; 对 TCO 表面氢处理时间从 0 秒增加到 20 秒, 电池的 Jsc 和 FF 随之增大, 氢处理时间超过 20 秒之后, Jsc 和 FF 反而减小了。

图 6.3 SnO_2/ZnO 表面氢处理对电池性能的影响

对 TCO 表面氢等离子处理时间不超过 20 秒时，氢等离子体的处理有助于对 TCO 表面进行清洁，可以改善 TCO 和 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层之间的接触；处理时间超过 20 秒之后，前面文献[2]中所说的薄膜沉积的起始阶段，形成疏松非晶硅层影响随之增大，因而电池性能变差。

综上，在沉积微晶硅薄膜太阳能电池之前对 TCO 表面作 20 秒的氢等离子体处理可以改善电池性能。

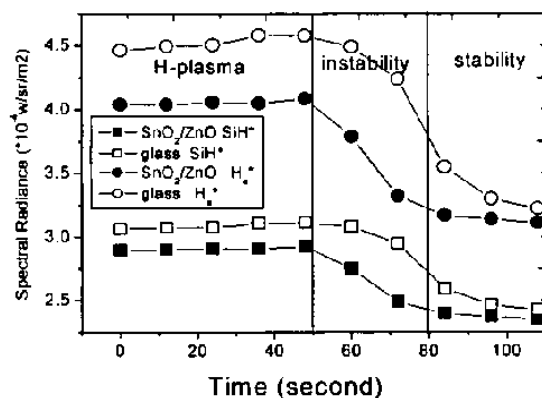
§6.2.3 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层沉积起始阶段等离子体 OES 谱变化

从氢等离子体处理到 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层的沉积转换过程中，等离子体辉光是连续的，因此存在一个等离子体辉光从不稳定到稳定的时间，如图 6.4 中的 50~80s 这段区间。测试方法如 §3.4 节中所述，当计算机向气体流量控制器发出 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层沉积条件的指令时，PR650 开始采样。

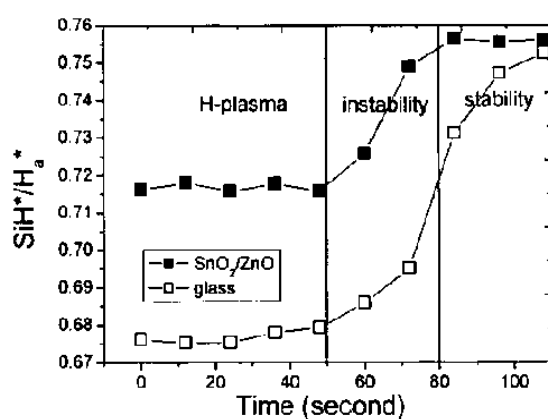
在氢等离子处理时，等离子体中的 SiH^* 和 Ha^* ，以及 SiH^*/Ha^* 都保持不变；随着沉积 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层的硅烷和硼烷被引入到反应室，不论是玻璃衬底还是导电衬底，等离子体中的 SiH^* 和 Ha^* 都随之减小，而 SiH^*/Ha^* 比值却增加，也就是说等离子体中 SiH^* 含量相对于 Ha^* 的含量在增多。

图 6.4 中还给出了不同衬底（玻璃和 SnO_2/ZnO 衬底）对等离子体的影响。玻璃衬底的氢等离子体辉光中 SiH^* 和 Ha^* 发光峰要比 SnO_2/ZnO 衬底的氢等离

子体中的大；但 SiH^*/Ha^* 比值前者比后者要小，前者的为 0.68 左右，后者的为 0.72 左右。在两个衬底上开始沉积 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层，随着时间的增加，100s 之后等离子体中 SiH^* 和 Ha^* 的含量，以及 SiH^*/Ha^* 比值都趋于一致。



(a) 等离子体中各个光发射峰的变化



(b) 等离子体中 SiH^*/Ha^* 比值变化

图 6.4 $\text{p-}\mu\text{c-Si:H}$ 层沉积起始阶段等离子体 OES 谱变化
(还给出了不同衬底, glass 和 SnO_2/ZnO 的影响)

50s 之前的等离子体 OES 光谱是氢等离子体的光发射谱,但是也存在 SiH^* 峰,这是由于先前附着在腔壁上的硅薄膜在氢等离子体下刻蚀出来而形成的^[8]。按照微晶硅沉积的化学输运模型^[9],氢等离子体处理导致化学输运,腔壁上先前沉积的硅薄膜被刻蚀下来,输运到衬底上,形成微晶硅薄膜。Kondo 等人在 1997 年发表文章^[10]指出没有化学输运源存在的氢等离子体处理只是发生

对非晶硅薄膜的刻蚀。因此，我们有理由相信，在这个阶段微晶硅薄膜（或者晶核）已经开始沉积，只是非常小。当用于沉积 $p-\mu c-Si:H$ 层的硅烷气体到达沉积腔室后，等离子体辉光开始发生变化，等离子体中大量的高能电子与 SiH_4 分子反应，经过各种初、次级的反应过程，产生各种带电离子、基团等产物，生长-刻蚀平衡向生长方向移动^[11]，氢等离子体对腔壁的刻蚀速率小于在腔壁上沉积的速率。等离子体中 SiH^* 和 Ha^* 强度都随着减小，而 SiH^*/Ha^* 比值增加。经过 30s 左右之后，等离子体辉光达到稳定， SiH^*/Ha^* 比值在 0.75 左右（如图 6.4 (b) 所示）。

对于不同衬底的影响，我们在先前从材料上已经观察到微晶硅在玻璃衬底上要比在导电衬底上容易晶化^[12]。从图 6.4 中可以看出，不同衬底对等离子体的不同影响，只是在 $p-\mu c-Si:H$ 层沉积开始一段时间里。也就是说材料生长初期不同，经过一段时间之后趋于相同，此时在衬底表面应该已经形成了一定厚度的 $Si:H$ 薄膜层，衬底对等离子体的影响已经被沉积的 $Si:H$ 所阻挡了，因此等离子体中 SiH^* 和 Ha^* 的含量，以及 SiH^*/Ha^* 比值都趋于一致。但是它们经历的这段不同变化过程，导致在 $p-\mu c-Si:H$ 层起始阶段晶化率不同，按照其它小组的研究经验^[13,14,15]，等离子体中 SiH^*/Ha^* 比值越小，越容易形成微晶硅，因而在玻璃衬底上比在导电衬底上先开始形成微晶硅。

§ 6.3 P/I 界面特性及其对电池性能的影响

在微晶硅薄膜太阳电池中， p 层薄膜结构或者 P/I 界面特性的改变会影响到后续沉积的微晶硅 I 层结构特性，甚至整个电池的特性。而且在微晶硅 I 层沉积过程中， $p-\mu c-Si:H$ 层中硼会扩散到 P/I 界面形成界面缺陷^[3]。由于微晶硅都是从非晶孵化层（厚度 $>10nm$ ）开始生长的，导致 p/I 界面结构非常复杂，受沉积条件和衬底材料的影响很大。从器件的角度来说，足够晶化率的 $p-\mu c-Si:H$ 层可以起到籽晶层的作用，可以使微晶硅 I 层中非晶孵化层的厚度减小^[16]。H 等离子体处理可以进一步促进微晶硅 I 层生长，从而改善电池中的 P/I 界面^[17]。

§ 6.3.1 $p-\mu c-Si:H$ 表面氢处理对电池特性的影响

在第五章，我们已经就 $p-\mu c-Si:H$ 层对电池 P/I 界面的影响做了研究，已经知道适用于微晶硅薄膜太阳电池的 $p-\mu c-Si:H$ 层晶化率在 25% 左右，在

这里引入氢等离子体处理, 研究其对 P/I 界面的影响。在 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层上沉积微晶硅 I 层之前, 先用氢等离子体对 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层的表面处理一下, 接着在不断辉光的情况下, 引入硅烷, 沉积微晶硅 I 层。氢等离子体对 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层表面的处理, 一方面除去表面上弱的 Si-Si 键等和表面沾污杂质、氧化层 (从掺杂层 p 反应室转移到微晶硅 I 反应室过程中, 样品表面受到的影响); 另一方面在生长表面形成更高密度的晶核^[17]。

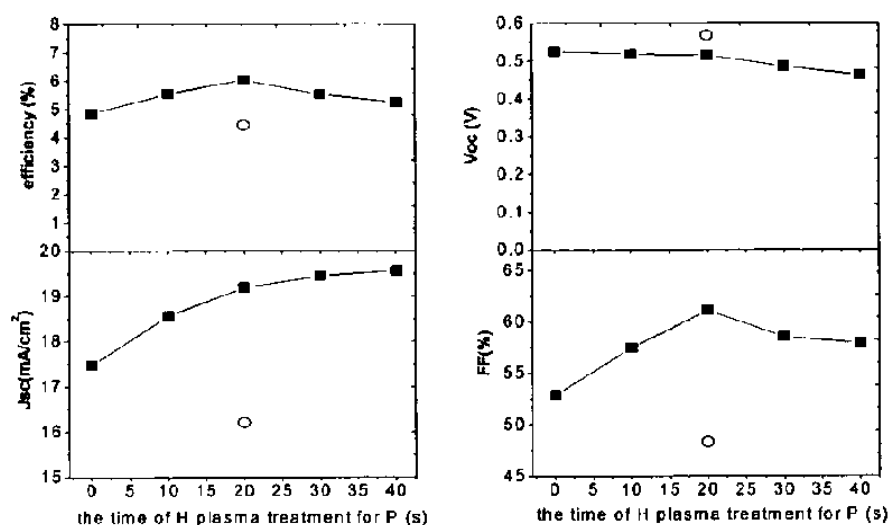


图 6.5 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 表面氢处理对电池性能的影响

(图中空心圆圈代表的是电池的 P/I 界面氢等离子体处理 20 秒之后断辉, 重新混气、再起辉沉积微晶硅 I 层)

图 6.5 中的 0 秒是没有氢处理的情况, 它的开路电压最高, 但是短路电流和填充因子最小。随着 P/I 界面氢等离子体处理时间的增加, 电池的开路电压 V_{oc} 减小; 短路电流 J_{sc} 增大, 填充因子 FF 先增加后减小; 最佳处理时间为 20 秒。图中空心圆圈是对 P/I 界面氢处理之后断辉, 重新混气, 再沉积微晶硅 I 层, 电池的开路 V_{oc} 最大, 接近 0.6V, 而短路电流密度 J_{sc} 和填充因子 FF 都很小。

§ 6.3.2 I 层沉积起始阶段的等离子体 OES 谱变化

如前面所述, 在氢等离子体对 $p-\mu c\text{-Si:H}$ 层表面处理到微晶硅 I 层沉积的过程中, 等离子体辉光是连续的。因此从氢等离子体到形成稳定的氢和硅

烷混合气体的等离子体存在一个过渡阶段，虽然这个时间对于整个微晶硅 I 层沉积时间来说非常短，但它处于 P/I 界面附近，因此它的影响也不容忽视。

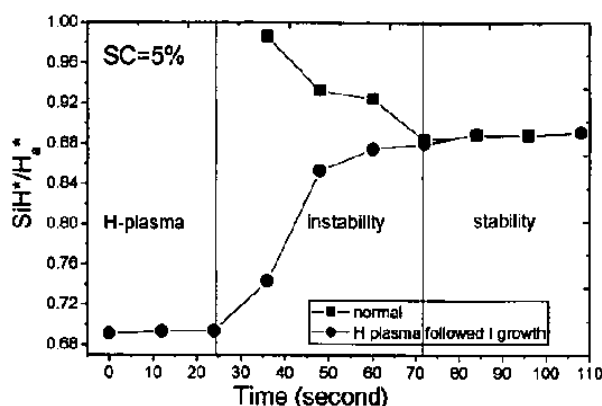


图 6.6 微晶硅 I 层沉积起始阶段等离子体 OES 谱

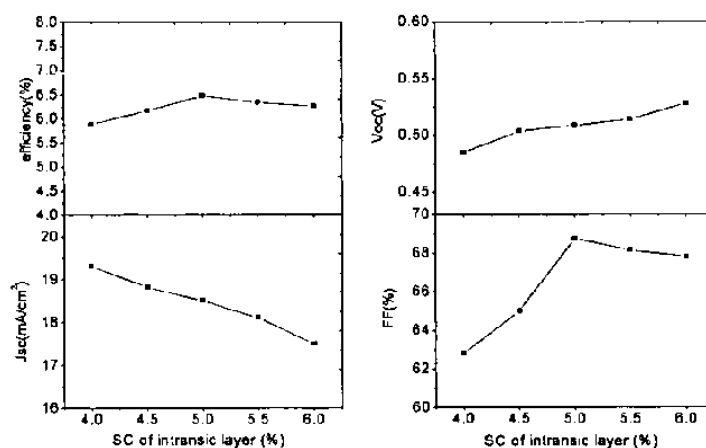
(■ normal 代表的是硅烷和氢气混气之后，在图中 30 秒处起辉，沉积微晶硅 I 层；●代表的是氢处理之后，不断辉，加入硅烷沉积微晶硅 I 层)

图 6.6 中，实心圆曲线是氢等离子体处理之后加入硅烷，沉积微晶硅 I 层起始阶段的 SiH*/Ha* 比值变化。前 24s 是氢等离子体的 OES 谱，其中存在 SiH* 是由于氢等离子体对 p-μc-Si:H 层和腔壁的刻蚀形成的，SiH*/Ha* 比值小于 0.7；24s 之后，随着硅烷进入反应腔室，SiH*/Ha* 比值增加；经过约 48s 的等离子体不稳定期之后，SiH*/Ha* 比值达到稳定，约 0.9 左右。

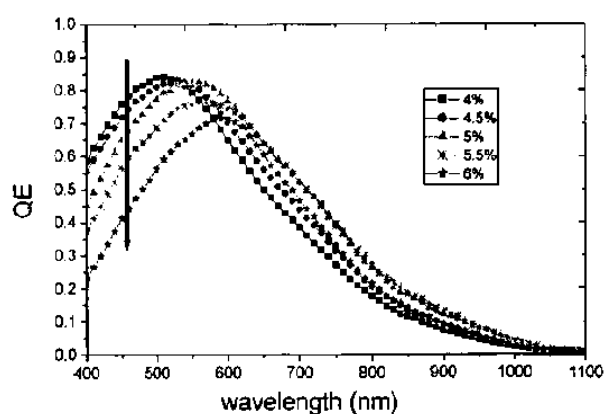
如果先用氢等离子对 p-μc-Si:H 层表面处理一下，接着关闭等离子体，重新对沉积微晶硅 I 层的源气体进行混气，然后再辉光，产生等离子体开始微晶硅 I 层沉积。这样做在开始阶段的等离子体变化如图 6.6 中的实心方块曲线。图中 30s 是其起始点，SiH*/Ha* 比值随着时间的增加从接近 1 开始减小，经过 36 秒后达到稳定，约为 0.9 左右。OES 谱研究发现，上述两种情况下，等离子体中的 SiH*/Ha* 比值最终都会趋于相同；但过程是不同的，结果造成在 P/I 界面附近形成的孵化层的厚度和结构也会不同^[10]。这样做还有一个影响就是前面的氢等离子体处理对生长表面的清洁功能也就失去了意义，如图 6.5 中的空心圆圈所示，电池的电流密度 J_{sc} 和填充因子 FF 都很小。因此在 P/I 界面采用氢等离子体处理，并且在保持辉光连续的情况下，加入硅烷沉积微晶硅 I 层对于提高器件性能是有利的。

§ 6.3.3 微晶硅 I 层的硅烷浓度 (SC) 对电池性能的影响

微晶硅材料结构存在着生长方向上的不均匀性, 即微晶硅在生长的初始阶段存在着非晶孵化层, 而且随厚度增加, 晶化逐渐加强。这一孵化层的存在将影响器件的性能, 足够晶化率的 $P-\mu c-Si:H$ 层可以起到籽晶层的作用, 减小 P/I 界面的非晶孵化层, 但是对 P/I 界面影响更大的是微晶硅 I 层本身的沉积条件。在这里我们主要考虑微晶硅 I 层硅烷浓度 SC 的影响, 其它的影响参见文献^[12]。电池厚度为 $\sim 1\mu m$, 微晶硅 I 层硅烷浓度 SC 从 4% 增加到 6%, 总流量为 100sccm。分别从电池的 N 和 P 层两侧测试电池的 Raman 谱, 采用波长为 632.8nm 的激光 (对于它的探测深度请看 § 3.3.1)。



(a) 微晶硅 I 层的硅烷浓度对电池性能的影响



(b) 电池 QE 随 I 层硅烷浓度 (SC) 变化

图 6.7 微晶硅 I 层的硅烷浓度 (SC) 对电池性能的影响

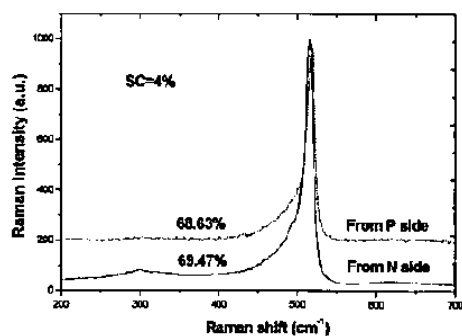
图 6.7 给出了 I 层硅烷浓度对电池性能的影响。随着微晶硅 I 层 SC 浓度的增加, 电池的开路电压 V_{oc} 增加, 短路电流密度 J_{sc} 减小, 填充因子 FF 先增大后减小, 如图 6.7(a) 所示。

随微晶硅 I 层硅烷浓度的增加, 电池的量子效率 QE 曲线峰值向长波方向偏移; 在短波长区域, QE 随硅烷浓度的增加而逐渐减小; 在长波区域先增加后减小, 如图 6.7(b) 所示。

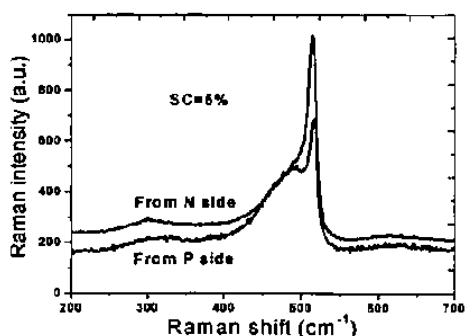
在 PIN 型电池中, 微晶硅 I 层是在 $P-\mu c-Si:H$ 层上沉积的, 微晶硅在沿生长方向上的微结构存在着不均匀性^[18], 从非晶孵化层开始, 晶化率随着厚度的增加而增大, 虽然 $P-\mu c-Si:H$ 层可以起到籽晶层的作用, 减小孵化层的厚度, 但是微晶硅 I 层本身的沉积条件对孵化层影响更大。

对于 4% 硅烷浓度制备的微晶硅电池, 分别从 P 和 N 层两侧测得电池的 Raman 谱相差不大, 在 520cm^{-1} 位置都有很强的晶化峰, 如图 6.8 (a) 所示。4% 硅烷浓度制备的 I 层晶化率较高, 再加上在 $P-\mu c-Si:H$ 层上沉积, 这时 P/I 界面的非晶孵化层厚度薄。

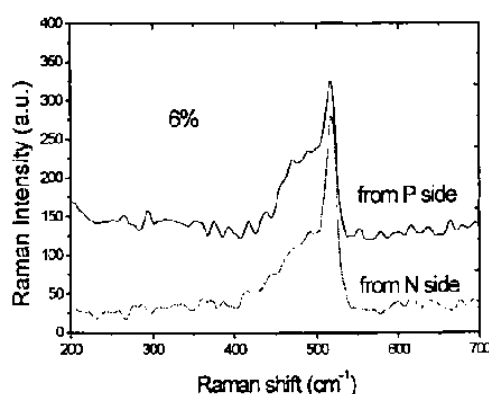
将硅烷浓度提高到 5%, 以同样的 P 和 N 层制备单结微晶硅电池, 进行 Raman 测试, 结果如图 6.8 (b) 所示。该 Raman 谱表明: SC 为 5% 的电池晶化率明显低于 SC 为 4% 的电池, 而且从电池 n 层一侧测试的结果和从 p 层测试的结果有很大的差别。从 N 层一侧所测晶化率远高于从 p 层一侧的结果。这说明此工艺条件下: 电池 P/I 界面存在着一定厚度的非晶孵化层。以上结果表明: 在微晶硅薄膜太阳电池其它沉积条件确定的条件下, I 层沉积条件的选择决定着电池的晶化率, 同时也是影响电池 P/I 界面孵化层厚度的重要因素。



(a) SC=4% 电池



(b) SC=5% 电池



(c) SC=6%电池

图 6.8 电池的 I 层硅烷浓度 (SC) 不同, 分别从 P 和 N 两侧测试的 Raman 谱

图 6.8(c) 是进一步提高微晶硅 I 层的硅烷浓度 (6%) 制备电池的 Raman 测试结果。从结果上可看出: 电池的晶化率进一步减小, 从 P 层一侧和 N 层一侧获得的 Raman 晶化率的差别进一步加大, 也就是说 P/I 界面非晶硅孵化层的厚度进一步增加。

随着微晶硅 I 层硅烷浓度的增加, 在 P/I 界面附近微晶硅 I 层的非晶孵化层厚度增加, 电池的光生载流子在界面处复合几率增大。对于 PIN 型电池, 光是从 P 层一侧进入的, 短波长主要在靠近 P/I 界面处附近被吸收, 因而受微晶硅孵化层影响很大^[19]。随着硅烷浓度的增加, 微晶硅 I 层的孵化层增厚, 导致了电池 QE 在短波长区域减小, 如图 6.7 所示。长波区域的光, 主要在微晶硅 I 层中被吸收, 受微晶硅 I 层本身的条件影响。对于硅烷浓度大于 5% 之后, 随硅烷浓度的增加, I 层非晶硅成分增多, QE 曲线在长波区域减小, 如图 6.7 中所示; 对于硅烷小于 5%, QE 曲线在长波区域随硅烷浓度的增加而增大, 我们认为这是微晶硅 I 层结构的改善所致。从先前的研究已经知道, 处于微晶非晶过渡区靠近微晶一侧的电池效率最好^[12], 也说明并不是晶化率越高越好。从图 6.6 中填充因子 FF 随硅烷浓度提高而增大, 我们可以知道并不是 P/I 界面附近的非晶孵化层减小了, 而是微晶硅 I 层本身得到了改善。

综上所述, 微晶硅 I 层硅烷浓度大, P/I 界面孵化层的厚度就大。要想降低 P/I 界面非晶孵化层的厚度, 适当降低硅烷浓度是有效的方法之一。

§6.4 非晶硅/微晶硅叠层太阳电池中的 NP 反向结研究

在非晶硅/微晶硅叠层太阳电池内部存在着 NP 反向结，有较弱的整流特性，对电流起着反向阻挡作用。NP 反向结还影响着叠层电池的开路电压 V_{oc} ，若叠层电池内部 NP 反向结接触不好，则光生电压降在内部 NP 反向结上，使叠层电池开路电压降低。同时，叠层太阳电池内部 NP 反向结对电池的热稳定性也有影响。因此，NP 反向结特性是影响非晶硅/微晶硅叠层太阳电池性能的一个重要因素。

§ 6.4.1 NP 反向结模型^[20]

对于 NP 反向结的电流输运机制，Fonash 等人^[21]认为单元电池之间的电流输运不能以电阻或者二极管模型来描述，而是表现出“隧道结”特征。因此 NP 反向结也称之为隧穿结。如图 6.9 所示载流子在 X 结处的复合由以下两个步骤构成：

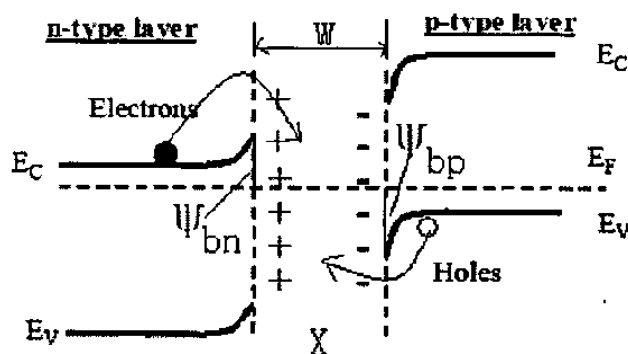


图 6.9 叠层电池中 NP 反向结处的能带示意图

X 为隧道结，由 n 层和 P 层分别构成， ψ_{bn} 和 ψ_{bp} 分别为 n、p 层与 X 处相接触处的导带和价带与 X 层费米能级之差

① n 层和 p 层形成的偶极子场使 n 层中的电子和 P 层中的空穴向 X 处移动，载流子克服势垒 ψ_{bn} 和 ψ_{bp} 的过程为热发射过程；

② 载流子在 X 处的复合过程是一个多重隧道复合过程。

对于步骤①而言，电子和空穴的热发射几率分别为：

$$T_n \sim AT^2 \exp(-q\psi_{bn}) [\exp(qV/KT) - 1] \quad (6.1)$$

$$T_p \sim AT^2 \exp(-q\psi_{bp}) [\exp(qV/KT) - 1] \quad (6.2)$$

其中 A 为 Richardson 常数, V 是 N 和 P 层形成的偶极场电势。显然, ψ_{bn} 和 ψ_{bp} 的减小, 对 T_n 和 T_p 是有利的, 可使热发射为下一步的多重隧道复合过程提供足够的电子和空穴。而另一方面, 偶极势的形成对这一发射过程也是有利的, 所以应提高 N 层和 P 层的掺杂浓度以形成较高的偶极势。

步骤②描写的多重隧道复合过程可由隧道复合几率和一般空间电荷区中的复合几率来共同表征。

若 X 处深能级复合中心 E_t 的浓度为 $N(E_t)$, 载流子寿命为 τ , V_{dn} 和 V_{dp} 分别为 X 处 N 层和 P 层半导体的扩散势, 则能量为 E 的载流子的隧道复合几率分别为:

$$R_{tn} \sim N(E_t)f(E_t)/\tau_{tn} \quad (6.3)$$

$$R_{tp} \sim N(E_t)f(E_t)/\tau_{tp} \quad (6.4)$$

其中

$$\tau_{tn} = \tau_{on} \exp[2(E_c - E)^{3/2} / 3E_{oon}^{1/2} V_{dn}], \quad E_{oon} = h/2[N_{dn}/M_n^* \epsilon_{sn}]^{1/2} \quad (6.5)$$

$$\tau_{tp} = \tau_{op} \exp[2(E_v - E)^{3/2} / 3E_{oop}^{1/2} V_{dp}], \quad E_{oop} = h/2[N_{dp}/M_p^* \epsilon_{sp}]^{1/2} \quad (6.6)$$

这里 N_{dn} 和 N_{dp} 分别为 n 和 p 型半导体中的掺杂浓度, M_n^* 和 M_p^* 为电子和空穴的有效质量, ϵ_{sn} 和 ϵ_{sp} 则表征了 N 和 P 型半导体材料的介电常数。同时, 一般的复合过程导致的载流子复合几率为:

$$R_m = W / \tau_{on} \exp(-qE_{sn}/2KT) [\exp(qV/2KT) - 2] \quad (6.7)$$

$$R_{tp} = W / \tau_{op} \exp(-qE_{sp}/2KT) [\exp(qV/2KT) - 2] \quad (6.8)$$

为实现载流子在 NP 反向结处的有效复合, 应使 X 层中具有如下的条件:

- i) 较高的深能级浓度;
- ii) 较低的载流子寿命;
- iii) NP 界面处较窄的能隙;
- iv) 较高的掺杂浓度等。

综上所述, 从上面的简单模型分析可以得到如下一些结论:

- ① 叠层太阳能电池中, 单元电池之间的电荷交换过程是复合的过程;
- ② 单元电池接触区复合效率的改善可以增加叠层电池的转换效率;
- ③ 在单元电池 N 和 P 层之间区域插入像氧化物层、金属层等材料, 或者重掺杂

半导体材料，可以提高叠层太阳电池的性能：

- ④ 将 n 层和 P 层的能隙进行梯度化调整，可以有效地改善叠层太阳电池中 NP 反向结性能。

在非晶硅/微晶硅叠层太阳电池中，NP 隧穿结采用的都是微晶硅，这可以使它们之间形成欧姆接触。

以下结合器件作分析研究时，主要考虑隧穿结中顶电池N层和底电池P层厚度对电池特性的影响。在薄膜电池中，N层和P层都是非常薄的，厚度在15~30nm之间变化，对于精确的确定它们的厚度非常困难，因此在这里我们采用沉积时间的变化来表示厚度的变化。

§ 6. 4. 2 顶电池N层厚度对电池性能的影响

我们固定其它条件不变，只是改变非晶硅顶电池N层的厚度，做了三个顶电池，n层沉积时间分别是20分钟，17分钟，15分钟。将三种电池同时放入cluster系统沉积微晶硅底电池，其中P- μ c-Si:H层的沉积是7分钟，得到叠层电池的性能变化如图6. 10所示。

从图6. 10看出，我们知道，叠层电池的开路电压 V_{oc} 和填充因子FF随非晶硅顶电池N层厚度的增大先增大后又减小；短路电流密度 J_{sc} 随N层厚度的增大而增大，其原因在于薄膜的电导率是随厚度的增大而有一个增大的过程^[2]，同时NP反向结特性在一定范围内随厚度增加而改善。叠层电池的效率在顶电池N层厚度从15分钟到17分钟有个很大的增加，而17分钟之后变化不明显。

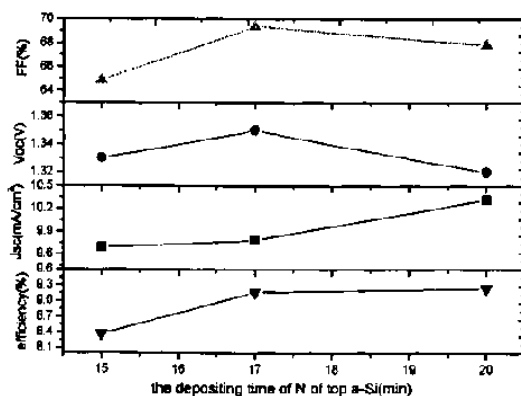


图6. 10顶电池N层厚度对非晶/微晶叠层电池性能的影响

按照 § 6. 4. 1 中NP结的隧穿结模型，N层沉积时间从15分钟增加到17分钟时，

随着N层厚度的增加,从公式(6.7)和(6.8)可以知道NP结中的复合几率增大,因而非晶硅/微晶硅叠层电池的 J_{sc} 随之增大;但是N层厚度进一步增加,带来的不利影响是相当于在非晶硅/微晶硅叠层电池之间加入一个串联电阻,NP结反向压降增大,导致了电池 V_{oc} 和FF的降低。

综上所述,非晶硅顶电池N层沉积时间为17分钟时,厚度约25nm,薄膜叠层电池的性能最好。

§ 6.4.3 底电池P层厚度对电池性能的影响

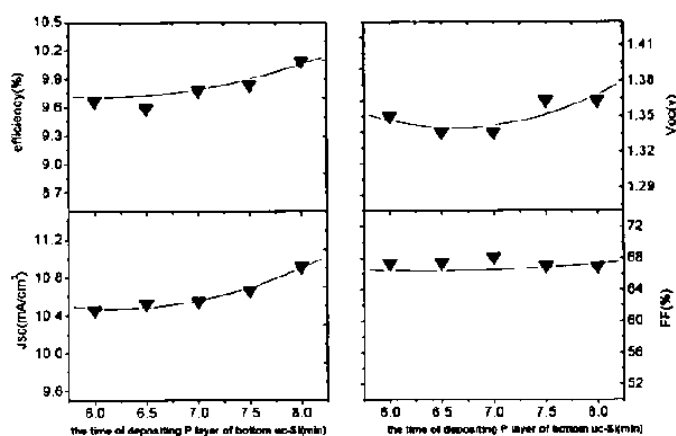


图6.11 底电池P层厚度对非晶/微晶叠层电池性能的影响

非晶硅顶电池N层沉积时间为17分钟,改变微晶硅底电池P层的厚度(以沉积时间来表示),得到一组非晶硅/微晶硅叠层电池。图6.11给出了光照条件下,叠层电池随微晶硅底电池P层厚度的变化曲线。在我们实验的范围中,叠层电池的填充因子(FF)随P层厚度的增加,基本保持不变;而开路电压 V_{oc} 和短路电流密度 J_{sc} 随P层厚度的增加而增大;电池效率因而也随P层厚度的增加而增大。

在我们这儿的实验中,P层的厚度增加还是一直有利于微晶硅底电池内建电场的提高,因而即使P层的沉积时间达到了8分钟,叠层电池的 V_{oc} 还是增大。按照NP隧穿结模型推算,在P层厚度进一步增加,达到一定值之后,非晶硅/微晶硅叠层电池的 V_{oc} 和FF应该减小。

在我们这个实验中,结合图6.10和图6.11,我们可以得出这样的结论,非晶硅顶电池的N层沉积时间17分钟,厚度约25nm,微晶硅底电池的P层沉积时间7分钟,厚度约27nm,非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的效率最大。

§ 6.4.4 NP隧穿结氢等离子体处理对电池性能的影响

叠层电池的顶电池和底电池是在不同系统中制备完成的, 故在制备底电池之前, 对已经制备完成并暴露过大气的顶电池表面进行 H 等离子体处理很有必要的。这里分别对不做 H 处理、40 秒 H 处理和 60 秒 H 处理的非晶硅/微晶硅叠层电池的电池性能进行了比较, 结果表明, 60 秒 H 处理的叠层电池性能最好, 40 秒 H 处理的次之, 不做 H 处理的叠层电池性能最差 (如图 6.12)。

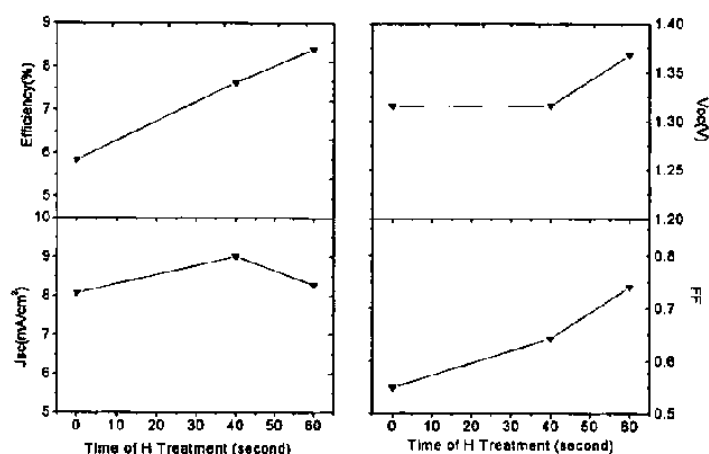


图 6.12 顶电池表面 H 等离子体处理对非晶硅/微晶硅叠层电池性能的影响

由图 6.12 可知, 随着氢处理时间由 0 秒增加到 60 秒, 叠层电池的开路电压、填充因子和效率都有所增加 (图中短路电流的不同是因为顶电池的厚度不同而引起)。

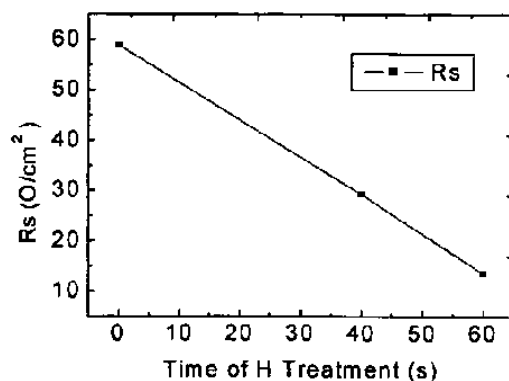


图 6.13 叠层电池的串联电阻随 H 处理时间的变化

为研究 H 等离子体处理改善叠层电池性能的原因, 这里还测量了叠层电池的串联电阻 (R_s) 随 H 等离子体处理时间的变化, 如图 6.13 所示, 随着氢处理时间由 0 秒增加到 60 秒, 叠层电池的串联电阻线性减小, 这正是图 6.12 所示叠层电池性能随氢处理时间改善的原因。串联电阻的改善来源于氢等离子体对顶电池表面氧化层的刻蚀作用^[22, 23]。

这组叠层电池的非晶顶电池制备之后, 在大气环境中经过比较长的时间之后, 在另外一套系统中制备微晶硅底电池, 并不是我们现在所用的 cluster 多功能沉积系统。在我们现在所用的这套系统也得到相同的规律, 只是非晶顶电池制备之后, 转入这个系统, 电池接触空气的时间少, 因而氢处理的时间少, 20 秒就足够。因此, 本文后面所讨论的叠层电池都对顶电池做 20 秒的氢等离子体处理。

§ 6.5 小结

在本章中, 主要叙述了太阳能电池中的界面问题, 包括单结微晶硅薄膜太阳能电池的 TCO/P、P/I 界面, 以及非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池中的 N/P 反向结。ZnO 和 p- μ c-Si:H 层之间是欧姆接触, 沉积 p- μ c-Si:H 层之前先进行 20" 的氢处理可以钝化 ZnO 中的缺陷, 改善方块电阻。氢等离子体处理之后, 不断辉加入硅烷、硼烷气体直接沉积双层结构的 p- μ c-Si:H 层。光发射谱 (OES) 观测到在这个过程中, 等离子体中的各个发光峰随硅烷浓度的增大而减小, 经过 30 秒钟的不稳定期后, 达到稳定, 等离子体中 SiH*/Ha* 比值在 0.75 左右。TCO 衬底与 glass 衬底对等离子体辉光的影响不同, 在氢等离子体中 glass 衬底的 SiH* 和 Ha* 发光峰强度要比 TCO 衬底的都大, 但是 SiH*/Ha* 比值要小。随着硅烷等气体的加入, SiH* 和 Ha* 的绝对值都减小, 而 SiH*/Ha* 比值都变大, 它们最后都趋于一致。

对 P/I 界面进行 20 秒的氢处理, 可以改善界面特性, 虽然电池的开路电压会稍微的有所下降, 但是短路电流密度和填充因子都可以获得大幅度的提高。氢处理之后, 保持辉光连续, 紧接着沉积微晶硅 I 层, 起始等离子体中 SiH*/Ha* 比值小应对减少孵化层有利。微晶硅 I 层的沉积条件决定了其本身的结构和光电特性, 也影响 P/I 界面的特性, 采用合适的硅烷浓度, 既可以获得高质量的微晶硅 I 层材料, 也可以获得好的 P/I 界面。

在非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池中, 顶电池的 N 层和底电池的 P 层形成 NP 隧

穿结, 实现欧姆接触的顶电池n层和底电池p层都是微晶硅, 调整它们的厚度可以改善NP隧穿结特性。在这里非晶硅顶电池的N层厚约25nm, 微晶硅底电池的P层厚约27nm, 非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的效率最大。对NP界面进行20秒的氢处理, 可以减小微晶硅N层在大气下形成的氧化层, 有利于改善电池中的电流, 提高电池效率。

参考文献:

- [1] V.P. Afanasjev, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, "Fabrication of a-Si:H/nc-Si multilayer films using layer by layer technique and their properties", Journal of Non-Crystalline Solids 299 - 302 (2002), P1070 - 1074
- [2] Hiroyuki Fujiwara, Michio Kondo, and Akihisa Matsuda, "Interface-layer formation in microcrystalline Si:H growth on ZnO substrates studied by real-time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Vol. 93, No. 5, (2003), P2400-2409
- [3] Yoshiyuki Nasuno, Michio Kondo and Akihisa Matsuda, "Formation of interface defects by enhanced impurity diffusion in microcrystalline silicon solar cells", APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 81, No. 17, (2002), P3155-3157
- [4] H. Tasaki, W. Y. Kim, M. Hallerdt, "Computer simulation model of the effects of interface states on high-performance amorphous silicon solar cells", J. Appl. Phys., 63 (1988), P550-560
- [5] J.K. Rath, R.E.I. Schropp, "Incorporation of p-type microcrystalline silicon films in amorphous silicon based solar cells in a superstrate structure", Solar Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) P189-203
- [6] Marko Topič, Franc Smole, and Jofe Furlan, "effect of μ c-Si p-layer on p-I-n a-Si:H solar cell performace", 25th PVSC, (1996), P1109-1112
- [7] Steven S. Hegedus, "Effect of plasma and thermal annealing on optical and electronic properties of SnO₂ substrates used for a-Si solar

- cells”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOL. 92, No. 1, (2002), P620-626
- [8] R. Rizzoli, C. Summonte, J. Pla, “Ultrathin μ -Si films deposited by PECVD”, Thin Solid Films 383 (2001) P7-10
- [9] Veprek, Sarott, Iqbal, “effect of grain boundaries on the raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon”, Phys. Rev. B 36 (1987) P3344-3350
- [10] K. Saitoh, M. Kondo, M. Fukawa, et.al., role of the hydrogen plasma treatment in layer-by-layer deposition of microcrystalline silicon, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) P3403-3405
- [11] C. R. Wronski, R. W. Collins, L. Jiao, et.al. “Stable a-Si:H Based Multijunction Solar Cells with Guidance from Real Time Optics— Annual Report, Phase 1 17 July 1998—16 October 1999” 2000 年8月
- [12] 张晓丹 博士毕业论文, “器件质量级微晶硅薄膜及高效微晶硅太阳电池制备的研究”, (2005)
- [13] H. Seitz, S. Bauer, R. O. Dusane, B. Schroder, “Influence of atomic hydrogen on the growth kinetics of a-Si:H films and on the properties of silicon substrates”, Thin Solid Films 395, (2001), P116-120
- [14] Luc Feitknecht, Johannes Meier, Pedro Torres, et.al., “Plasma deposition of thin film silicon: kinetics monitored by optical emission spectroscopy”, Solar Energy Materials & Solar Cells 74, (2002), P539-545
- [15] Guo Lihui, Lin Rongming, “Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure”, Thin Solid Films 376 (2000), P249-254
- [16] Jiang-Huai Zhou, Kazuyuki Ikuta, Tetsuji Yasuda, et.al., “Growth of amorphous-layer-free microcrystalline silicon on insulating glass substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett. 71 (1997), P1534-1536
- [17] U. Das, A. Bozsai and A. Madan, “Dominant Effect of p/i Interface

- on Dark J-V Characteristics in p-i-n Nano-crystalline Si Solar Cells”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 808 © 2004 Materials Research Society, A9.45.1
- [18] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等, “微晶硅薄膜纵向不均匀的Raman光谱和AFM研究”, 人工晶体学报, vol.33, No.6, (2004/12), P960-964
- [19] Oliver Vetterl, Ph.D. thesis, “on the physics of microcrystalline silicon thin film solar cells---from the material to devices with high conversion efficiencies”, (2001), P64
- [20] 王广才, “高效率高稳定非晶硅基叠层太阳电池的研究”, 博士毕业论文, (2003)
- [21] Hou, J.Y., J.K.Arch, S.J.Fonash, S.Wiedeman, M.Bennett, “An examination of the ‘tunnel junctions’ in triple junction a-Si:H based solar cells: modeling and effects on performance”, Proc. 22nd IEEE PVSEC, USA, (1991), P1260-1264
- [22] S Forment, M Biber, R L Van Meirhaeghe, et.al., “Influence of hydrogen treatment and annealing processes upon the Schottky barrier height of Au/n-GaAs and Ti/n-GaAs diodes”, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004), P1391 - 1396
- [23] Young-Bae Park and Shi-Woo Rhee, “Effect of hydrogen plasma precleaning on the removal of interfacial amorphous layer in the chemical vapor deposition of microcrystalline silicon films on silicon oxide surface”, Appl. Phys. Lett. 68 (16), (1996), P2219-2221

第七章 非晶硅/微晶硅叠层太阳电池性能改善的研究

§ 7.1 引言

非晶硅和微晶硅具有不同带隙（分别为 $\sim 1.7\text{eV}$ 和 1.2eV ），以非晶硅为顶电池，微晶硅为底电池，构成的非晶硅/微晶硅叠层太阳电池，将光谱响应长波限从目前非晶硅太阳电池的 $0.75\mu\text{m}$ 扩展到 $1.1\mu\text{m}$ ，提高了太阳光谱利用率^[1, 2, 3]。

非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的制备过程，相对于单结电池来说要复杂得多。要获得稳定、高效的叠层电池，结构优化设计，以实现电流匹配是研究的重点。在我所近三十年非晶硅材料与器件研究经验基础上，通过优化顶电池和底电池的电流匹配，在很短的时间内获得了高效率的非晶硅/微晶硅叠层太阳电池和组件。

§ 7.2 电池沉积工艺过程描述

在这里首先对叠层电池中非晶硅顶电池和微晶硅底电池各自的沉积工艺过程作一简单描述。

§ 7.2.1 非晶硅顶电池

非晶硅/微晶硅叠层太阳电池中的非晶硅顶电池是由我所的七室线列式沉积系统制备的，沉积频率为 13.56MHz ， SnO_2 衬底绒度为 13% ，电池的各层简单描述如下：

- P-a-SiC:H 层，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 ；
- I-a-Si:H，是电池的本征层，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，在这里分别沉积 25 分钟、20 分钟、17 分钟和 15 分钟，吸收层的厚度约为 $200\sim 400\text{nm}$ ；
- N 层掺杂剂是磷烷（ PH_3 ），通过对硅烷浓度的调节，可以实现微晶硅或者非晶硅的沉积，沉积温度 170°C 。

§ 7.2.2 微晶硅底电池

非晶硅顶电池制备完成之后，在真空条件下自然冷却到室温，然后取出放入多功能沉积系统——cluster（在 § 2.4 中描述）中沉积微晶硅底电池，

各层分别描述如下:

- P- μ c-Si:H 层, 硅烷浓度小于 1%, 掺杂剂是硼烷(B_2H_6), 沉积频率 60MHz, 反应气压 0.7Torr;
- I- μ c-Si:H 层, 沉积频率 60MHz, 反应气压 0.5Torr, 它的厚度也是通过控制沉积时间来实现;
- n-a-Si:H, 掺杂剂是磷烷(PH_3), 沉积频率 13.56MHz。

§ 7.3 顶电池和底电池间的电流匹配

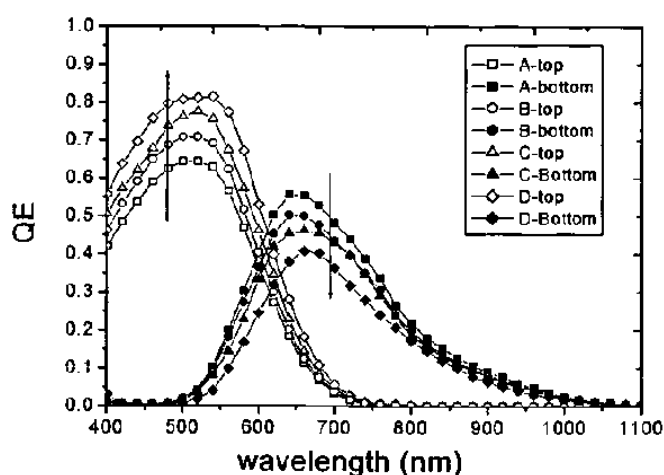
§ 7.3.1 非晶硅顶电池厚度的影响

如 § 2.6.2 中所述, 对于叠层太阳能电池来说, 如何匹配单元电池的光生电流就显得十分重要。而沉积条件和掺杂层结构固定的情况下, 光生电流的匹配就是电池本征层厚度的匹配。

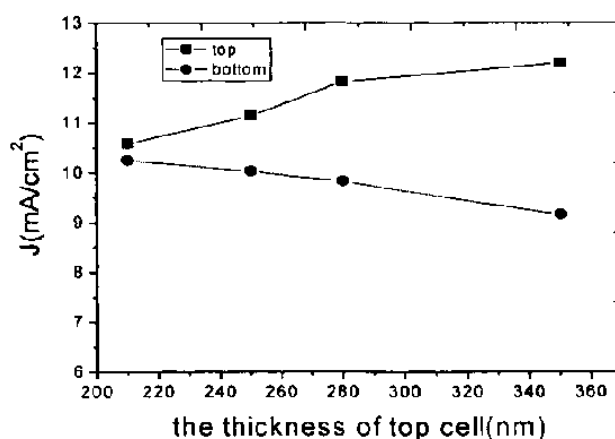
在这里, 我们首先研究非晶硅顶电池厚度对叠层电池的影响。叠层电池中底电池厚度固定不变, 为 $1.5\mu m$, 顶电池厚度从 210nm-350nm 变化, 如表 7.1 所示。

表 7.1 顶电池不同厚度底电池相同

	A	B	C	D
Top thickness	210nm	250nm	280nm	350nm
Bottom thickness	$1.5\mu m$			



(a) 叠层电池 QE 随顶电池厚度变化



(b) 从 QE 积分获得的顶电池和底电池电流变化

图 7.1 叠层电池中各子电池电流密度随顶电池厚度变化趋势

图 7.1 (a) 给出了这组电池的量子效率 (QE) 曲线, 随着非晶硅顶电池厚度的增加, 顶电池的 QE 响应增大, 而底电池的 QE 响应减小。对 QE 进行积分就可以得到叠层电池中各子电池的光生电流, 如图 7.1 (b) 所示。随着顶电池吸收层厚度的增加, 顶电池的电流密度线性增大, 但是透过顶电池达到微晶硅底电池的光子数减小, 因而底电池产生的光生电流密度随之减小。叠层电池的电流密度是由两个串联子电池中电流密度小的一个决定的。在这组叠层电池中, 电流密度受制于微晶硅底电池产生的光生电流。而微晶硅底电池产生的光电流大小, 取决于非晶硅顶电池对光透过的大小以及底电池吸收层的厚度, 所以在这里叠层电池的电流密度与底电池电流变化一致, 随顶电池厚度的增加而减小。

用于叠层电池中的顶电池开路电压均为 $\sim 0.89\text{eV}$, 底电池的开路电压 $\sim 0.5\text{eV}$, 叠层电池的开路电压应大于 1.3V , 实验中获得的叠层电池开路电压在 $1.3\text{—}1.4\text{eV}$ 之间, 随着顶电池厚度的增加而减小, 如图 7.2 所示。

由于叠层电池中顶电池和底电池的光生电流不匹配, 分别从顶电池和底电池产生的光生载流子在叠层电池的 NP 结区不能完全复合^[4], 因而导致了叠层太阳能电池的填充因子变差, 非晶硅本征层越厚, 顶电池与底电池的光生电流匹配越差, 因而叠层电池的 FF 也越差 (如图 7.2 所示)。非晶硅顶电池厚 210nm 时, 叠层电池的填充因子 FF 也不高, 不到 60% , 主要的原因在于这组

叠层电池中非晶硅顶电池的 N 层是非晶硅，它与底电池的微晶硅 P 层之间的接触不是欧姆接触，因而影响了电池的 FF。

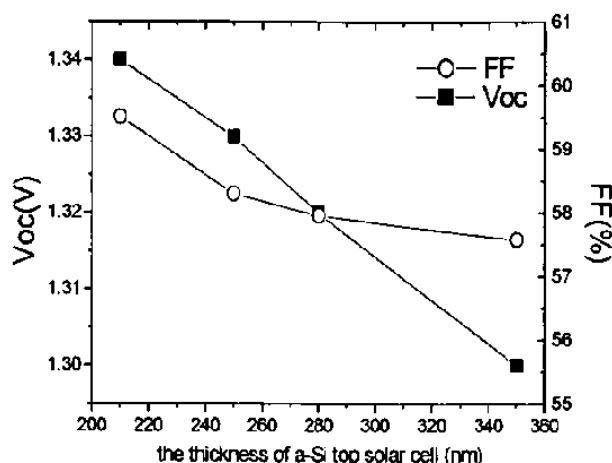


图 7.2 叠层电池 Voc 和 FF 随顶电池厚度的变化趋势

在第六章中我们已经叙述了微晶硅 N 层对叠层电池的重要性以及 NP 形成欧姆接触的意义。但是微晶硅 N 层对非晶硅顶电池的影响不容忽视，微晶硅 n 层直接用于非晶硅太阳电池中，电池的填充因子并没有得到改善。微晶硅 N 层和非晶硅 I 层之间形成异质结，界面复合将加大，从而抑制电池开路电压和填充因子的提高^[5]。如何才能解决 NP 隧穿结形成欧姆接触，同时微晶硅 N 层又不至于影响非晶硅顶电池的性能呢？经过优化，顶电池的 N 层采用双层结构，先沉积一层 N 型非晶硅层，之后再以加大氢稀释率沉积一层 N 型微晶硅层，整个 N 层的厚度在 30nm 左右。

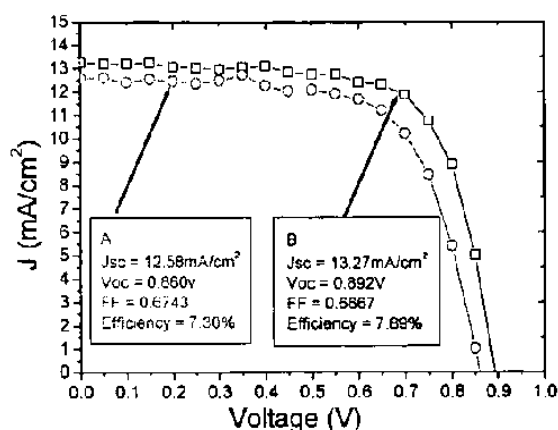
§ 7.3.2 非晶硅顶电池进一步优化

非晶硅顶电池透光性决定了微晶硅底电池获得的光子数量，要使底电池获得更多的光子数，顶电池需要增大光学带隙同时厚度减薄。同时对于叠层电池来说，顶电池的电流还不能减小太多，应该尽可能的高，这样叠层电池的电流才能大。在其它条件不变的情况下，沉积顶电池本征层采用的硅烷浓度从 20% 降低到 15%，可以稍微提高光学带隙以及稳定性^[6]。表 7.2 给出了优化前后非晶硅顶电池本征层硅烷浓度的变化。

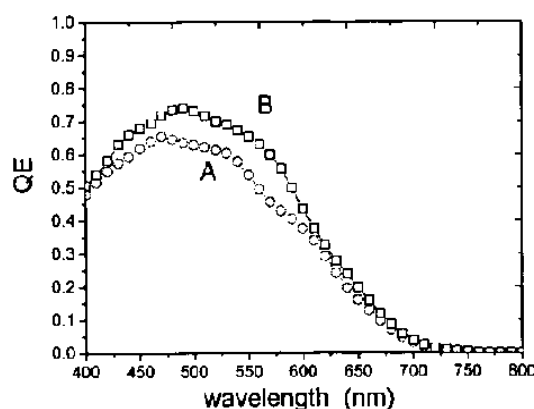
表 7.2 优化前后非晶硅顶电池本征层硅烷浓度变化

	编号	SC (%)	Thickness (nm)
优化前	A	20	~250
优化后	B	15	~250

非晶硅顶电池的 N 层采用非晶硅/微晶硅双层结构, 非晶硅本征层厚度均约为 250nm, 其它的条件都一样。两个电池光照下的 J-V 特性曲线如图 7.3(a) 所示, 由于顶电池 N 层的第二层是微晶硅 N, 所以光照下电池有一点电流收集效应。经过优化后, 非晶硅本征层的硅烷浓度从 20% 降低到 15%, 电池的短路电流密度和开路电压都得到了提高。



(a) 非晶硅顶电池 J-V 特性



(b) 优化前后电池的量子效率 (QE)

图 7.3 非晶硅顶电池优化前后特性曲线特性 (A 是优化之前, B 是优化之后, 电池面积为 0.253cm^2)

图 7.3(b)给出了这两个电池的量子效率 (QE) 曲线。两个电池对太阳光谱的吸收在波长 700nm 之后迅速减小到 0; 波长小于 600nm 时, 优化之后电池的 QE 响应要比优化之前大。

§ 7.3.3 微晶硅底电池厚度的影响

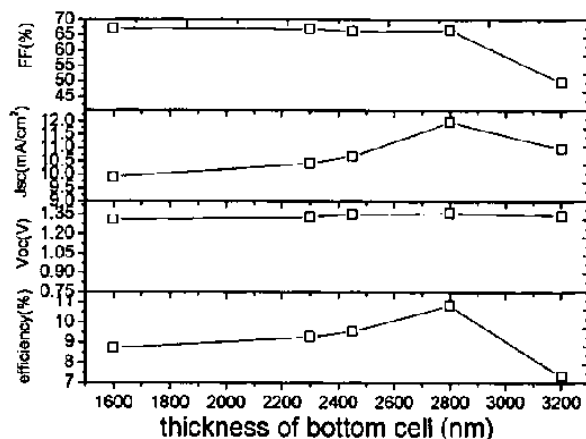


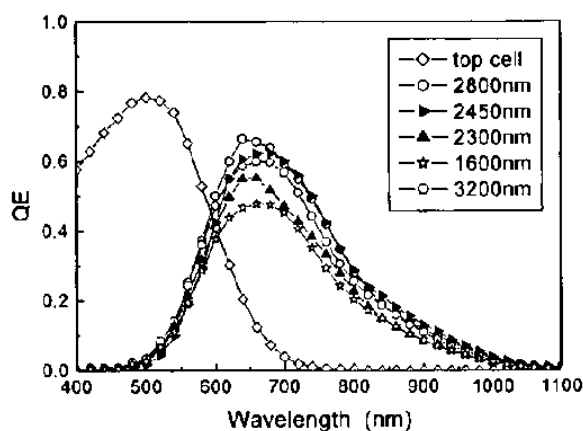
图 7.4 非晶硅/微晶硅叠层电池特性随底电池厚度变化

采用上节中所述的优化之后的非晶硅顶电池, 制备不同厚度微晶硅底电池, 如 § 6.4.4 节中所述。在沉积底电池前先对顶电池的微晶硅 N 层表面氢处理 20 秒, 以改善 NP 隧穿结界面。微晶硅底电池厚度对叠层电池的影响如图 7.4 所示。厚度小于 2.8 μm 时, 随着微晶硅底电池厚度的增大, 叠层电池的 FF 变化很小; 而 J_{sc} 增加, 电池转换效率也随之增加。底电池厚度大于 2.8 μm 之后, 电池的 FF, J_{sc} 和效率都减小了。而在整个实验范围中电池的开路电压保持不变。

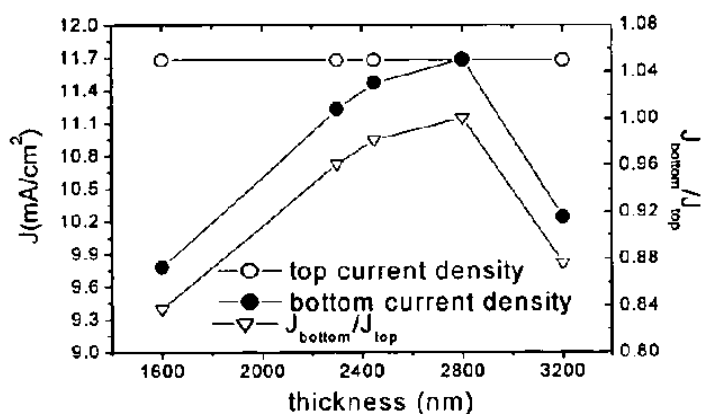
为了分析叠层电池中非晶硅顶电池和微晶硅底电池之间电流的匹配情况, 测试了它们 QE, 如图 7.5(a) 所示。从 QE 曲线上可以清楚的看到, 随着微晶硅底电池厚度增加, 底电池的 QE 增大。对它们的 QE 曲线进行积分就得到它们各自的光生电流密度, 如图 7.5(b) 所示。

从图 7.5 (b) 可以比较清楚地看出叠层电池中非晶硅顶电池和微晶硅底电池的电流匹配情况。在非晶硅顶电池厚度为 250nm 情况下, 底电池厚 2800nm 左右时, 顶电池和底电池匹配最佳, 叠层电池的输出特性最好。对于微晶硅底电池厚度 3200nm 时的 QE 曲线反而减小了的原因, 有可能是由于微晶硅 I

层厚度的增加,复合增加,使光生载流子收集效率减小,同时复合增加造成的。



(a) 不同厚度底电池的 QE 曲线



(b) 从 QE 积分获得的叠层电池中顶电池和底电池的电流密度

图 7.5 叠层电池 QE 受底电池厚度变化的影响

如 § 3.2.4 节中所述,测非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的量子效应 (QE) 时,分别采用 650nm 和 500nm 波长的偏光短路底电池和顶电池,从而获得顶电池和底电池各自的光谱响应,将两个子电池的光谱响应叠加在一起就是整个叠层电池的 QE。没有偏光时,叠层电池对任何波长光的响应由两个子电池中响应低的那一个决定,这样的光谱响应称之为叠层电池暗态光谱响应 (dark spectral response)^[6]。对于工作正常的叠层电池,在任何波长暗态光谱响应应该等于两个子电池中响应最小的一个,呈三角形。如果电池中的泄漏电流很大,会表现在三角形暗态曲线变形^[7]。

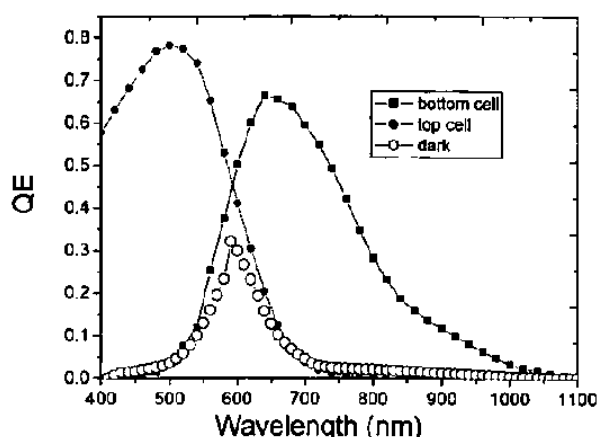


图 7.6 叠层电池光照 QE 和暗态 QE
(顶电池厚 250nm, 底电池厚 2800nm)

图 7.6 给出了顶电池 250nm, 底电池 2800nm 厚叠层电池的暗态 QE 曲线。为了作比较, 还将光照 QE 曲线同时画于图中。叠层电池的暗态光谱响应曲线呈三角形, 分别同光照下两个子电池中响应小的一个重合, 电池中的漏电流很小。但是在波长 600nm 附近存在偏差, 说明电池中 NP 隧穿结还需要进一步的优化处理。

§ 7.4 背反射电极的影响

常用的背反射电极是 ZnO 与 Ag 或 Al 或者 Ag+Al 组合, 背反射电极对器件的性能有重要的影响^[8], 同时背反射电极的使用也可以在很大程度上减薄电池吸收层的厚度。特别是对于非晶硅/微晶硅叠层太阳电池来说, 为了使微晶层尽可能的吸收从顶电池透射过来的光, 底电池的厚度要尽可能大, 才能产生足够的光生电流。使用背反射电极之后, 可以增大光在电池中的光程, 从而可以减小电池的厚度。

非晶硅/微晶硅叠层电池中背反射电极主要在于增加微晶硅底电池在波长 600nm—1100nm 光谱范围的吸收, 它的原理如图 7.7 所示。

假设有某一个波长的光 λ ,

$$\text{如果 } 2 \times n_2 \times d = (2 \times K + 1) \times \lambda / 2$$

那么, 反射增强;

如果 $2 \times n_2 \times d = 2K\lambda/2$

那么，反射减弱；

其中， $K=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ， d 是 ZnO 反射层厚度， n_2 是 ZnO 的折射率。

当 $K=0$ 时，

$$d = \lambda / (4 \times n_2)$$

ZnO 的折射率是 2.0，光波长为 800nm 时， d 的值为 100nm。

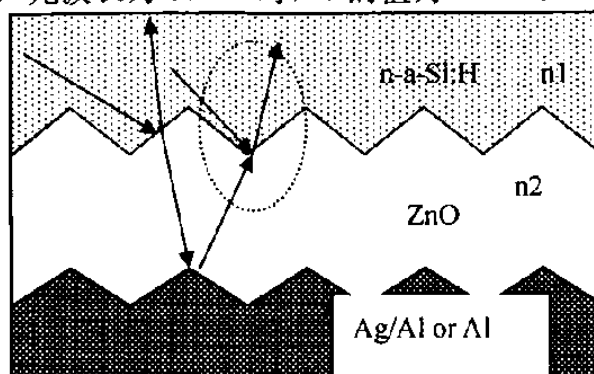
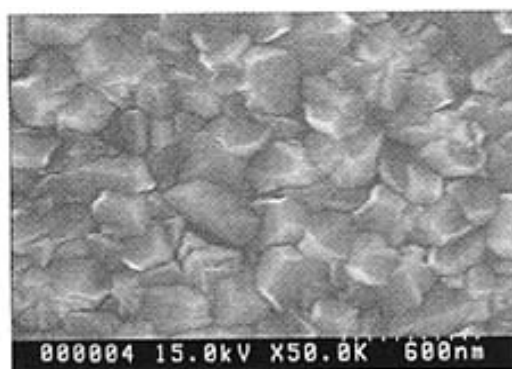


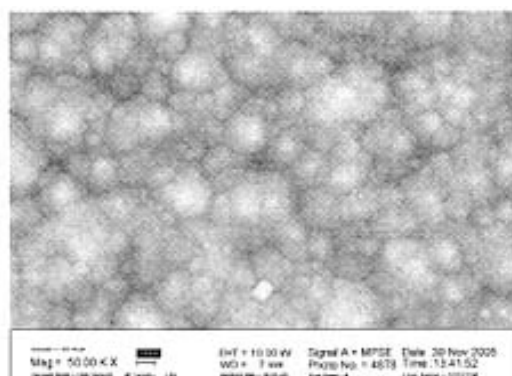
图 7.7 背反射原理

背反射 ZnO 层用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 技术制备在电池上，而不用溅射方法在电池上制备，主要是考虑到溅射时离子轰击对电池的影响，轰击会使电池的填充因子变差^[9]。

用于非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的透明导电前电极是绒度为 13% 的 SnO_2 衬底，其表面形貌如图 7.8 (a) 所示，表面都呈“四面体”型结构。非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池在 SnO_2 衬底上沿着垂直于表面的方向生长^[10]，随着薄膜厚度的增加，表面形貌被改变。



(a) 13% 绒度的 SnO_2 的 SEM 图



(b) 非晶/微晶叠层电池背面 SEM 图

图 7.8 SnO_2 衬底和非晶硅/微晶硅叠层电池的 SEM 图

沉积之后的表面形貌如图 7.8(b) 所示，与 7.8 (a) 比较可以看到， SnO_2 表面的棱角的形貌在叠层电池表面变成了球状，但是叠层电池表面依旧维持了 SnO_2 衬底的峰—谷绒面结构。这种保留的绒面形成了电池的陷光结构，增加了电池中的光程。

ZnO 背反射层利用光学的干涉原理^[11]，提高反射效率，同绒面陷光结构配合使用，提高非晶硅/微晶硅叠层电池对光的吸收，同时还可以使微晶硅底电池厚度比原来减小 200nm 左右。 ZnO 背反射层的影响如图 7.9 所示，相同的非晶硅/微晶硅叠层太阳电池，一个采用了 ZnO 背反射层，一个没有，测试它们的 QE，可以看到 ZnO 背反射层使叠层电池在长波区域响应增大，而在短波区域则没有变化。

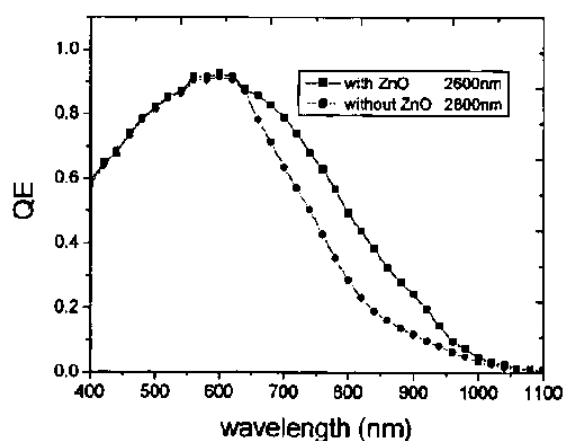


图 7.9 ZnO 背反射层对电池性能的影响

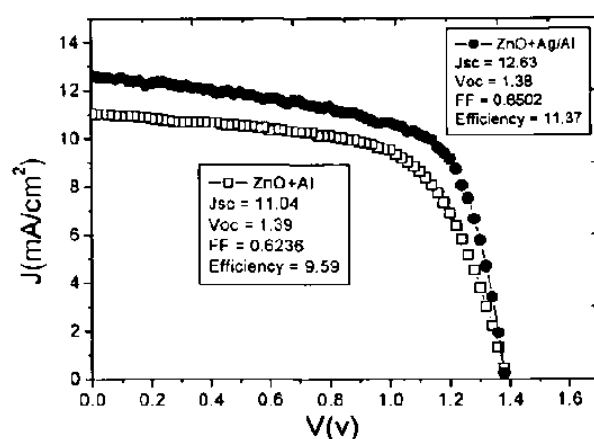


图 7.10 不同背反射电极对应的电池 J—V 曲线

图 7.10 给出的是 ZnO 加不同金属背反射电极对叠层电池的影响。图中空心曲线采用的是 ZnO/Al 背反射电极，这是我们所得最普遍的组合方式。主要是考虑到成本的问题；图中实心曲线采用的是 ZnO/Ag/Al 复合背反射电极。由于 Ag 对光的反射高于 Al 的，因此有更多的光被反射回到电池中，因而叠层电池的电流密度更大。

§ 7.5 非晶硅/微晶硅叠层电池光照稳定性

图 7.11 给出了非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池光照 1000 小时的变化曲线（已经归一化），衰退率小于 10%。

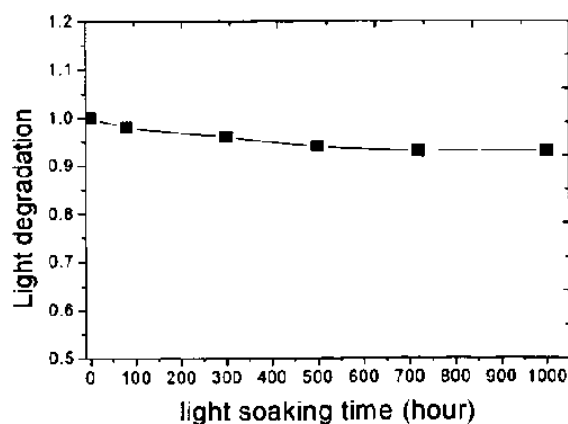


图 7.11 非晶硅/微晶硅叠层电池光致衰退曲线

§ 7.6 非晶硅/微晶硅叠层电池组件的研究

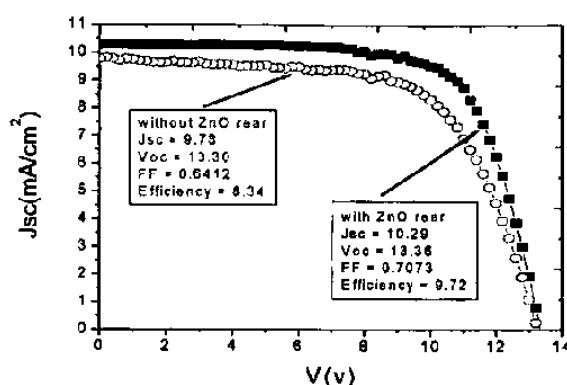


图 7.12 非晶硅/微晶硅叠层电池组件的光照 J-V 曲线
(○没有 ZnO 背反射层；■ZnO 背反射层)

非晶硅/微晶硅叠层电池组件结构示意图如图 2.11 所示,在 § 2.6.3 中叙述了制备流程。图 7.12 给出了非晶硅/微晶硅叠层组件光照 J-V 曲线,图中同时给出了 ZnO 背反射层的影响,ZnO 背反射层的引入使非晶硅/微晶硅叠层组件的 FF 从 0.6412 提高到 0.7073,电流密度从 $9.78\text{mA}/\text{cm}^2$ 提高到 $10.29\text{mA}/\text{cm}^2$ 。金属背电极采用的是 Al,如果采用 Ag/Al 组合相信效率还可以获得进一步的提高。

§ 7.7 小结

在本章中,叙述了非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池以及组件。非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池不但可以扩大太阳光谱的利用范围(从 $0.75\mu\text{m}$ 扩展到 $1.1\mu\text{m}$),而且电池的光照稳定性好。要获得高效率的叠层太阳能电池,电流匹配是需要首先解决的问题,对于薄膜太阳能电池来说,电流匹配就是电池吸收层厚度的匹配。MOCVD 技术制备的绒面 ZnO 作为背反射层,可以增加电池的光吸收的同时减小电池的厚度。通过一系列的优化,非晶硅顶电池的厚度为 250nm ,微晶硅底电池的厚度 2800nm ,顶电池的 N 层采用非晶硅和微晶硅双层结构,采用 ZnO/Ag/Al 背反射电极,获得效率 11.37%, ($V_{oc}=1.38$, $J_{sc}=12.63$, $FF=0.6502$)。面积 $10 \times 10\text{cm}^2$ 非晶硅/微晶叠硅层组件效率为 9.72% ($V_{oc}=13.36\text{V}$, $J_{sc}=10.29\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF=0.7073$)。

参考文献:

- [1] R. B. Bergmann, J. H. Werner “The future of crystalline silicon films on foreign substrates” Thin Solid Films 403-404 (2002) P162-169
- [2] J. Meier, S. Dubail, R. fluckiger, et al., “intrinsic microcrystalline silicon - a promising new thin film solar cell material” Proc. of the 1st WCPEC (Hawaii, USA, 1994) P409-412
- [3] B. Rech, H. Wagner, “potential of amorphous silicon for solar cells”, Appl. Phys. A 69 (1999), P155-167
- [4] F. A. Rubinelli, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, “microcrystalline n-I-p tunnel junction in a-Si:H/a-Si:H tandem cells”, Journal of applied physics, Vol. 89, No. 7, (2001), P4010-4018
- [5] 王广才, “高效率稳定非晶硅基叠层太阳能电池的研究”, 博士毕业论文, (2003), P45
- [6] 张世斌, “氢化非晶/纳米晶相变硅薄膜的研制和特性分析”, 博士毕业论文, (2002)
- [6] J. Löffler, A. Gordijn, R. L. Stolk, et al., “Amorphous and ‘micromorph’ silicon tandem cells with high open-circuit voltage”, Solar Energy Materials & Solar Cells 87 (2005), P251 - 259
- [7] R. L. Stolk, H. Li, C. H. M. van der Werf, “IMPROVEMENT OF THE TUNNEL-RECOMBINATION JUNCTION IN N-I-P MICROMORPH TANDEM SILICON SOLAR CELLS WITH HOT-WIRE DEPOSITED ABSORBER LAYERS”, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France
- [8] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner, “Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics”, Solar Energy Materials & Solar cells, 62, (2000), P97-108
- [9] 张晓丹 博士毕业论文, “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”, 2005年
- [10] Ying Zhao Akira Yamada Makoto Konagai “Microcrystalline silicon films and solar cells prepared by Photo-CVD on Textured SnO₂ Glass with High Haze Factor” Jpn J. Appl. Phys. Vol. 41(2002) P6417-6420
- [11] 赵成美, 丁兰英, 编著, “干涉与衍射”, 科学出版社, (1991), P140

第八章 总结和展望

§ 8.1 论文总结

论文主要包括三部分：第一部分叙述了 P 型微晶硅薄膜材料的沉积工艺和材料特性研究；第二部分叙述了 P 型微晶硅薄膜材料在薄膜微晶硅单结太阳能电池中的应用，以及界面特性研究；第三部分叙述了薄膜非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的研究工作，包括 NP 结特性。

1、P 型微晶硅薄膜材料的沉积工艺和特性研究

以硅烷 (SiH_4) 和氢气 (H_2) 为反应气体，硼烷 (B_2H_6) 为掺杂剂，采用其高频等离子增强化学气相沉积技术 (very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, VHF-PECVD, 频率为 60MHz) 系统研究了 P 型微晶硅薄膜材料的沉积工艺和材料特性，及其采用光发射谱技术 (optical emission spectra, OES) 研究其生长动力学过程。

随着氢稀释率 ($R = \text{H}_2 / \text{SiH}_4$) 的增加，硅薄膜材料从非晶相向微晶相转变；氢稀释进一步增加，材料的晶化率进一步增大，晶粒尺寸减小。未掺杂的微晶硅薄膜材料由于受氧有关杂质的影响，材料中的费米能级向导带偏移，而呈弱 n 型，因而未掺杂微晶硅薄膜材料的暗电导率比本征材料要高，可以达到 10^{-3} S/cm 量级；硼烷的掺杂可以使材料中的费米能级从向导带偏移拉回到带隙中央，进一步增大硼烷掺杂浓度 ($\text{B}_2\text{H}_6 / \text{SiH}_4$)，费米能级向价带偏移，薄膜材料呈 P 型，暗电导率迅速增大，大于 1 S/cm 。硼掺杂带来的一个主要不利因素是硼会抑制材料的晶化，因此控制硼烷掺杂浓度是获得高晶化率和高电导率的 P 型微晶硅薄膜材料的一个研究课题。等离子体功率增加的影响与增加氢稀释的影响一致，随着功率的增加薄膜材料的晶化率增大，沉积速率也增大；但是功率的增大带来对薄膜生长表面轰击增大的影响，从而导致薄膜中空洞的增多，薄膜材料的致密性减小。提高薄膜的沉积速率还可以通过提高反应气压来实现，但是反应气压的提高会使等离子体中形成对薄膜结构和光电特性都有不利影响的高硅烷聚合物的几率增加。同时，反应气压提高还会使薄膜材料从微晶相向非晶相转变，这时需要提高等离子体功率来抑制这种转变。

OES 只能探测到等离子体中发光的粒子基团，我们所用的测试仪器测量的光

谱范围是 380nm 到 780nm, 在这个范围中我们可以观测到 SiH^* (412nm), H_β^* (486nm), H_α^* (656nm) 和 H_γ^* (602nm), 其中 H_α^* 是不发光的原子氢的产生伴随物, 而原子氢对薄膜晶化有重要的影响。增大氢稀释率、等离子体功率和减小反应气压都可以使等离子体中的原子氢的含量增加, 而 SiH^* 的含量减小, 因而薄膜材料的晶化率得到提高。作为掺杂剂的硼烷对等离子体中原子氢的影响不是线性的, 而是等离子体中原子氢和 SiH^* 等的含量随硼烷掺杂浓度的增加先增大, 硼烷掺杂浓度超过一定值之后反而减小了, 而 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 的比值随硼烷掺杂浓度的增大而线性减小。

通过 OES 对沉积过程的观测以及薄膜材料的微结构和光电特性研究, 确定了获得高透过率和高电导率的 P 型微晶硅薄膜材料的条件。获得了厚度小于 30nm 时电导率大于 10^{-2}S/cm , 光学带隙大于 2.0eV, 激活能小于 0.06eV, 可见光区透过率大于 80% 的 p- $\mu\text{c-Si:H}$ 。提出了双层结构的 P 型微晶硅薄膜, 使薄膜厚度不增加的情况下, 通过控制作为籽晶层的第一层的厚度, 使微晶硅薄膜的晶化率从 ~20%, 提高到 ~50%。为 P 型微晶硅薄膜材料在薄膜太阳能电池、TFT、AM-OLED 等中的应用提供了可能。

2、P 型微晶硅薄膜材料在微晶硅单结太阳能电池中的应用

微晶硅薄膜单结太阳能电池的结构为: glass/TCO/p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si:H}$ /n-a-Si:H/Al, 其中未掺杂层 (i layer) 采用 VHF-PECVD 低反应气压技术制备; 非晶硅 N 层采用 RF-PECVD 技术制备; TCO 是透明导电氧化物薄膜, 采用绒面结构以增大未掺杂层对光的吸收, 实验中采用了两种 TCO, 一种是 SnO_2/ZnO 复合绒面薄膜, 另外一种是用酸腐蚀形成绒面的 ZnO 薄膜。

微晶硅沉积都是从非晶相开始的, 经历成核、连接、合并, 到微晶硅体层的生长, 也就是在微晶硅沉积的起始阶段存在一定厚度的孵化层, 而孵化层对薄膜太阳能电池有很不利的影响, 特别是影响电池的 P/I 界面特性。如果存在籽晶层 (seed layer), 微晶硅的孵化层的厚度就可以大大缩短。在上面提到的这种太阳能电池结构中, P 型微晶硅层对在它上面沉积的未掺杂微晶硅层就起到了籽晶层作用, P 型层晶化率的高低影响了在它上面沉积的微晶硅的孵化层的厚度, 一定的晶化率有助于孵化层厚度的减小。

通过优化各种条件, 加上 ZnO 背反射层, 得到了转换效率为 9.19% 的微晶硅薄膜单结太阳能电池 ($V_{oc}=0.550\text{V}$, $J_{sc}=26.53\text{mA/cm}^2$, $FF=0.6296$)。

3、非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的研究

薄膜非晶硅/微晶硅叠层太阳电池比薄膜非晶硅/非晶硅叠层电池的光致衰退(SW效应)要小很多,同时可以将电池的太阳光谱响应从 $0.75\mu\text{m}$ 扩展到 $1.1\mu\text{m}$,对太阳光的利用率大大提高。非晶硅/微晶硅叠层电池的结构为:glass/ SnO_2 /p-a-SiC:H/i-a-Si:H/n- $\mu\text{c-Si:H}$ /p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si:H}$ /n-a-Si:H/Al,其中非晶硅顶电池是在另外一个系统——七室线列式沉积系统——中采用RF PECVD技术制备的。

在薄膜非晶硅/微晶硅叠层电池中,NP反向结(也称隧穿结)对电池的特性有重要的影响。研究了N层和P层厚度对NP反向结特性的影响,确定了它们各自的最佳厚度,分别为25nm和27nm。对NP界面进行20秒的氢处理,可以减小微晶硅N层在大气下形成的氧化层,有利于改善电池中的电流,提高电池效率。最后研究了ZnO背反射层的影响,ZnO背反射层可以提高叠层电池的光的吸收。

对于非晶硅/微晶硅薄膜叠层电池来说,电流匹配主要是电池吸收层厚度的匹配。通过研究,初步确定了非晶硅顶电池的厚度为250nm,微晶硅底电池的厚度2800nm,顶电池的N层采用非晶和微晶硅双层结构(改善NP结隧穿特性,同时不影响非晶硅顶电池)。采用ZnO背反射层,小面积非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的效率为11.37%,($V_{oc}=1.38\text{v}$, $J_{sc}=12.63\text{ mA/cm}^2$, $FF=0.6502$); $10\times 10\text{cm}^2$ 非晶硅/微晶硅叠层组件的效率为9.72% ($V_{oc}=13.36\text{v}$, $J_{sc}=10.29\text{ mA/cm}^2$, $FF=0.7073$)。

§ 8.2 展望

光伏技术正越来越受到世界各国的关注,微晶硅电池是国际公认的硅薄膜电池的下一代技术。本论文在“973”项目的支持下,开展了VHF-PECVD方法制备微晶硅材料和器件,以及非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的研究。经过五年的辛苦努力工作,获得了长足的进展。随着研究工作的不断深入,一些深层次的问题逐渐显露出来,不论是理论上还是工艺上,还存在许多有待改进的地方。

1、P/I界面的进一步改善

在微晶硅薄膜太阳电池中,P/I界面的影响因素是非常复杂的,包括p- $\mu\text{c-Si:H}$ 层、i- $\mu\text{c-Si:H}$ 层等各种因素,在这里只是做了部分的研究,诸如P层和I层之间的连续性问题、P层中晶粒尺寸的影响等等还需要进一步的探讨。在

不久的将来，单结微晶硅薄膜太阳电池的效率将超过 11%，而这除了需要采用更好的绒面 ZnO 薄膜衬底之外，电池各层材料和界面特性进一步得到改善也是必须的。

2、内建电场的研究

从电池上对掺杂层、微晶硅 I 层的厚度等优化的最终目的在于调节电池的内建电场，提高对光生载流子的抽取效率。对它的研究，应更进一步的了解微晶硅的输运机理，更深入了解微晶硅微结构的影响。

3、太阳电池的模拟研究

从理论上对太阳电池进行模拟，通过理论和实验相结合的方法对工艺参数进行择优选择，缩短研制周期，提高研究速度。

4、非晶硅/微晶硅叠层太阳电池的进一步研究

目前非晶硅/微晶硅叠层薄膜太阳电池的效率接近了 12%，但是进一步提高的空间还很大。对 NP 隧穿结的进一步优化，以及 ZnO interlayer 的使用有助于效率的进一步提升。

攻读博士学位期间发表及即将发表的论文

- 1、朱锋，张晓丹，赵颖，魏长春，孙建耿，新华，“硅烷浓度对本征微晶硅材料的影响”，半导体学报，Vol. 25, No. 12, (2004/11) P1700-1703 (EI 收录)
- 2、朱锋，赵颖，张晓丹，魏长春，孙建，任慧智，熊绍珍，耿新华，“P-n_c-Si 薄膜材料及其在微晶硅薄膜太阳能电池上的应用”，“光电子·激光”，Vol. 15, No. 4, (2004) P381-384 (EI 收录)
- 3、朱锋，赵颖，张晓丹，孙建，魏长春，任慧智，耿新华，“从P-a-SiC H到P- μ c-Si H过程中材料特性的变化”，“人工晶体学报” Vol. 33, No. 2, (2004) P152-155 (EI 收录)
- 4、朱锋，魏长春，张晓丹，高艳涛，孙建，王岩，韩晓艳，赵颖，耿新华，“P 型微晶硅材料以及在薄膜太阳能电池上的影响”，功能材料与器件学报，(2005) Vol. 11, No. 4, P423-426 (EI 收录)
- 5、朱锋，魏长春，张晓丹，孙建，王岩，赵颖，耿新华，“微晶硅沉积的射频等离子体光发射谱”，太阳能学报，(2005) Vol. 26, No. 5, P621-625
- 6、朱锋，周祯华，熊绍珍，吴春亚，李洪波，麦耀华，薛俊明，耿新华，“复合绒面透明导电薄膜研究”，“太阳能学报”，Vol. 24, No. 3, (2003) P344-347 (EI 收录)
- 7、朱锋，薛玉明，孙建，赵颖，耿新华，“绒面ZnO透明导电薄膜”，“人工晶体学报”，Vol. 33, No. 3, (2004) P419-421
- 8、朱锋，“未来的清洁能源——硅基薄膜太阳能电池”，世界产品与技术, 2003年08期 P43-45
- 9、朱锋，“用于3D-ROM的Si薄膜二极管技术”，世界产品与技术, 2003年10期 P61-62
- 10、朱锋，赵颖，魏长春，张晓丹，高艳涛，孙建，王岩，宋红，耿新华，“VHF—PECVD制备高性能P型微晶硅薄膜”，光电子·激光，已录用
- 11、朱锋，赵颖，魏长春，等，“薄膜非晶/微晶叠层电池中NP隧穿结的影响”，人工晶体学报，即将发表
- 12、朱锋，魏长春，赵颖，耿新华，“气压和硅烷浓度对P型微晶硅薄膜的影响”，材料研究学报，即将发表

- 13、张晓丹, 朱锋, 赵颖, 薛俊明, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 “VHF-PECVD 制备微晶硅材料及电池的初步研究” 太阳能学报 2004, 25(6) : 789-793 (EI 收录)
- 14、张晓丹, 朱锋, 赵颖, 侯国付, 魏长春, 孙建, 张德坤, 任慧智, 薛俊明, 耿新华, 熊绍珍, “气压对VHF-PECVD制备的 μ c-Si:H薄膜特性影响的研究”, 人工晶体学报, (2004), Vol. 33, No. 3, P414-418 (EI收录)
- 15、Zhang Xiao-dan, Zhu Feng, Zhao Ying, et. al., “Microcrystalline silicon Materials and Solar Cells Prepared by VHF-PECVD”, Semiconductor Photonics and Technology, Vol. 10, No. 3, (2004) P186-189
- 16、Xiao-dan Zhang, Ying Zhao, Feng Zhu, Chang-chun Wei, Chun-ya Wu, Yan-tao Gao, Jian Sun, Guo-fu Hou, Xin-hua Geng and Shao-zhen Xiong , “A combinatorial analysis of deposition parameters and substrates on performance of μ c-Si:H thin films by VHF-PECVD”, Applied Surface Science , 2005, 245(1-4):1-5 (SCI收录)
- 17、张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 吴春亚, 高艳涛, 侯国付, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, “VHF-PECVD 低温制备微晶硅薄膜的拉曼散射光谱和光发射谱研究”, 物理学报, Vol. 54, No. 1, (2005/1), P445-449 (SCI+EI 收录)
- 18、Zhang Xiao-Dan, Zhao Ying, Zhu Feng, Sun Jian, Wei Changchun, Hou Guofu, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen “Fabrication of High Growth Rate Solar-Cell-Quality μ c-Si:H Thin Films by VHF-PECVD”, Chinese Physics, 2004, 13 (8): 1370-1374 (SCI 收录)
- 19、张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 高艳涛, 孙建, 侯国付, 薛俊明, 张德坤, 任慧志, 耿新华, 熊绍珍, “纯化器对 VHF-PECVD 制备的不同结构硅薄膜特性的影响”, 人工晶体学报, Vol. 33, No. 6, (2004/12), P892-897 (EI 收录)
- 20、张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 吴春亚, 高艳涛, 孙建, 侯国付, 耿新华, 熊绍珍, “微晶硅薄膜纵向不均匀的Raman光谱和APM研究”, 人工晶体学报, vol. 33, No. 6, (2004/12), P960-964 (EI收录)
- 21、张晓丹, 赵颖, 朱锋, 侯国付, 等, “VHF-PECVD 低温高速生长的硅薄膜材料特性研究”, 光电子·激光, Vol. 15, No. 5, (2004) P507-511 (EI 收录)
- 22、杨恢东, 吴春亚, 朱锋, 麦耀华, 张晓丹, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍, “射频辉光放电硅烷等离子体的光发射谱研究”, 光电子·激光, (2003), Vol. 14, No. 4 P375-379 (EI收录)

- 23、张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 麦耀华, 高艳涛, 孙建, 耿新华, 熊绍珍,
“采用喇曼散射和光热偏转谱法研究微晶硅薄膜结构”, 光电子·激光 Vol. 16,
No. 2, (2005/2) P167-170 (EI 收录)
- 24、张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 麦耀华, 高艳涛, 孙建, 耿新华, 熊绍珍,
“二次离子质谱深度剖面分析氢化微晶硅薄膜中的氧污染”, 物理学报,
Vol. 54, No. 4, (2005/4), P1895-1898
- 25、张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 高艳涛, 孙建, 侯国付, 薛俊明, 耿新华,
熊绍珍, “VHF-PECVD 制备微晶硅材料及电池”, 半导体学报, Vol. 26, No. 5,
(2005/5), P952-957
- 26、高艳涛, 张晓丹, 朱锋, 赵颖, “硅烷浓度对沉积微晶硅太阳能电池的影响”,
材料研究学报, 已录用
- 27、张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 王岩, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 “甚
高频等离子体增强化学气相沉积制备微晶硅太阳能电池的研究” 物理学报,
Vol. 54, No. 4, (2005/4), 1899-1902 (SCI 收录)
- 28、张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 耿新华, 熊绍珍 “微晶硅薄膜的
制备及结构和稳定性研究” 物理学报, Vol. 54, No. 8, (2005/8) (SCI 收
录)
- 29、张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, “本征微
晶硅薄膜和微晶硅电池的制备及其特性研究”, 人工晶体学报,
Vol. 34, No. 2, (2005/4), P297-300 (EI 收录)
- 30、张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 “VHF-PECVD
制备微晶硅薄膜及其微结构表征研究” 人工晶体学报, Vol. 34, No. 3, (2005/6)
(EI 收录)
- 31、张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 侯国付, 薛俊明, 张德坤,
任慧志, 耿新华, 熊绍珍, “VHF-PECVD 制备不同氢稀释条件下硅薄膜特性分
析”, 人工晶体学报, Vol. 34, No. 1, (2005/2), P56-59 (EI 收录)
- 32、张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, “VHF-
PECVD 制备不同衬底温度微晶硅薄膜结构研究”, 电子学报, Vol. 33, No. 5,
(2005/5), P920-922 (SCI 收录)
- 33、张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, “微晶硅
太阳能电池”, 半导体学报, Vol. 26, No. 8, (2005/8), P1582-1585

- 34、张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, “VHF—PECVD 制备微晶硅材料的均匀性及其结构特性的分析”, 液晶与显示, Vol.20, No. 2, (2005/4), P99-102
- 35、张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, “高速微晶硅材料的制备及其特性分析”, 真空科学与技术学报, Vol.25, No. 4, (2005/7、8), P275-277
- 36、张丽珠, 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 高艳涛, 耿新华, 熊绍珍, “VHF—PECVD 制备硅薄膜的光发射谱在线监测研究”, 光电子技术, Vol. 24, No. 4, (2004/12), P230-233
- 37、杨恢东, 吴春亚, 李洪波, 麦耀华, 朱锋, 周祯华, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍, “VHF 等离子体光发射谱(OES)的在线监测”, 物理学报, (2003), Vol. 52, No. 9 P2324-2330,
- 38、高艳涛, 张晓丹, 赵颖, 孙建, 朱锋, 魏长春, “激发频率对 VHF-PECVD 制备微晶硅材料性能的影响”, 物理学报, 已录用
- 39、王岩, 韩晓艳, 任慧志, 侯国付, 郭群超, 朱锋, 张德坤, 孙建, 薛俊明, 赵颖, 耿新华, “相变域硅薄膜材料光稳定性”, 物理学报, 已录用
- 40、薛俊明, 麦耀华, 赵颖, 张德坤, 韩建超, 侯国付, 朱锋, 张晓丹, 耿新华, “薄膜非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的研究”, 太阳能学报, Vol. 26, No. 2, (2005), P166-169
- 41、Zhu feng, Zhao ying, Wei changcun, Zhang xiaodan, Gao yantao, Sun jian, Geng xinhua, “A wide band gap Boron-doped microcrystalline silicon film obtained with VHF glow discharge method”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 872 @2005/3 materials Research Society, J15.5.1
- 42、Feng Zhu, Ying Zhao, Changchun Wei, Xiaodan Zhang, Yantao Gao, Xinhua Geng, “The effect of P layer’ s crystallization on microcrystalline silicon solar cell” 20th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, barcelona, June, 2005, 3DV.3.6
- 43、Feng Zhu, Changchun Wei, Ying Zhao, Xiaodan Zhang, Yantao Gao, Xinhua Geng, “The diagnosis of VHF plasma during depositing p-uc-Si:H film”, 20th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, barcelona, June, 2005, 3DV.3.9

- 44、Zhu feng, Zhao ying, Wei changcun, Zhang xiaodan, Gao yantao, Sun jian, Geng xinhua, "The application of p- μ c-Si layers in micromorph solar cells and modules", PVSEC-15, (2005/10), shanghai, P855-857
- 45、Zhu Feng, Zhao Ying, Hou Guofu, Zhang Xiaodan, Gao Yantao, Wei ChangChun, Sun Jian, Wang Yan, Song hong, Geng Xinhua, "The influence of hydrogen dilution and plasma power on P- μ c-Si:H", 21ICANS, (2005/9), Lisbon, Portugal, TP1.9
- 46、Feng Zhu, Xiaodan Zhang, Ying Zhao , ChangChun Wei, Jian Sun, Huizhi Ren, Yan Wang, Hong Song, Xinhua Geng, "The Study of P- μ c-Si:H Thin Film Material by VHF-PECVD ", 19th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, France, June, 2004.
- 47、朱锋, 张晓丹, 赵颖, 任慧志, 孙建, 张德昆, 熊绍珍, 耿新华, "P- μ c-Si 薄膜材料及其在微晶硅薄膜太阳能电池上的应用" 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) P128-131
- 48、朱锋, 魏长春, 张晓丹, 孙建, 高艳涛, 赵颖, 耿新华, "高电导率 P 型微晶硅薄膜材料", 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11) P754-757
- 49、Xinhua Geng, Feng Zhu, Guofu Hou, Xiaodan Zhang, Yan Wang, Hong Song and Ying Zhao, "THE EFFECT OF DOPED LAYERS ON THE CHARACTERISTICS OF μ c-Si SOLAR CELLS" 19th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, France, June, 2004,
- 50、张晓丹, 朱锋, 侯国付, 熊文娟, 孙建, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍, "VHF-PECVD 沉积微晶硅薄膜的电学特性和结构特性研究", 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) P114-117,
- 51、Wei Changchun, Zhu Feng, Zhao Ying, Xu Buheng, Chen Xinliang, Gao Yantao, Su Jian, Zhang Xiaodan, Ren Huizhi, Xue, Junming, Geng Xinhua, "The Effect of ZnO/Metal Back Reflector on Thin Film Micromorph Solar Cell", PVSEC-15, (2005/10), shanghai, P1150-1151
- 52、X. D. Zhang, F. Zhu, Y. Zhao, J. Sun, C. C. Wei, G. F. Hou, X. H. Geng, S. Z. Xiong, "Deposition Parameters Optimization of Hydrogenated Microcrystalline Silicon for Application to Solar Cells", Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand, 2004 LP1-031

- 53、Yan Wang, Xiaoyan Han, Feng Zhu, Guofu Hou, Huizhi Ren, Kunde Zhang, Junming Xue, Jian Sun, Ying Zhao, Xinhua Geng, "light induced degradation of microcrystalline silicon solar cells", 21ICANS, (2005/9), Lisbon, Portugal, TP1.19
- 54、Zhao Ying, Zhang Xiaodan, Zhu Feng, Gao Yantao, Wei Changchun, Xue Junming, Ren Huizhi, Zhang Dekun, Hou Guofu, Sun Jian, Geng Xinhua, "Fabrication of High Efficiency a-Si:H/ μ c-Si:H Tandem Solar Cell Modules", PVSEC-15, (2005/10), shanghai, P65—68
- 55、Xiaodan Zhang, Ying Zhao, Feng Zhu, Changchun Wei, Chunyu Wu, Yantao Gao, Jian Sun, Guofu Hou, Xinhua Geng, Shaozhen Xiong, "EFFECT OF SUBSTRATE AND TEMPERATURE ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF MICROCRYSTALLINE SILICON THIN FILM FOR SOLAR CELLS "19th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, France, June, 2004,
- 56、侯国付, 张晓丹, 朱锋, 任慧智, 赵颖, 耿新华, "氢稀释对硅基薄膜光电性能及微结构的影响", 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) P118-121,
- 57、X. D. Zhang, Y. Zhao, Y. T. Gao, F. Zhu, C. C. Wei, J. Sun, G. F. Hou, X. H. Geng, S. Z. Xiong, "influence of front electrode and back reflector electrode on the properties of microcrystalline silicon solar cells", 21ICANS, (2005/9), Lisbon, Portugal, FO1.6
- 58、Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Gao Yantao, Zhu Feng, Wei Changchun, Sun Jian, Chen Xinliang, Wang Yan, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen, "Fabrication of Device-quality μ c-Si:H Thin Films and High Efficiency μ c-Si:H Solar Cells", PVSEC-15, (2005/10), shanghai, P780—781
- 59、Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Gao Yantao, Zhu Feng, Wei Changchun, Sun Jian, Chen Fei, Geng Xinhua, Xiong Shaozhen, "The Role of Oxygen in the Structural Properties of Microcrystalline Silicon Thin Films", PVSEC-15, (2005/10), shanghai, P949—950
- 60、X. D. Zhang, Y. Zhao, Y. T. Gao, F. Zhu, C. C. Wei, J. Sun, X. H. Geng, "Analysis

- of Structural Properties of Microcrystalline Silicon Thin film for Solar Cells Using X-Ray Diffraction”, 20th European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, barcelona, (2005/6), 3DV.3.13
- 61、张晓丹, 高艳涛, 赵颖, 朱锋, 魏长春, 孙建, 周子彬, 何青, 刘芳芳, 耿新华, 熊绍珍, “微晶硅薄膜的制备及其结构的 X-Ray 衍射分析”, 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11) P750—753
- 62、张晓丹, 赵颖, 高艳涛, 朱锋, 魏长春, 孙建, 周子彬, 侯国付, 耿新华, 熊绍珍, “衬底温度对微晶硅薄膜结构的影响及其稳定性研究”, 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11) P144—147
- 63、Gao Yantao, Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Sun Jian, Zhu Feng, Wei Changchun, Wang Yan, Han XiaoYan, “Fabrication of Relatively High Growth Rate Microcrystalline Silicon Thin Films and Its Application in Solar Cells”, PVSEC-15, (2005/10), shanghai, P939—940
- 64、王岩, 侯国付, 任慧志, 管志云, 朱锋, 郭群超, 薛俊明, 孙建, 赵颖, 耿新华, “微晶硅电池稳定性研究” 2004 年中国太阳能学会学术年会, 深圳, (2004/11) P746—749
- 65、任慧智, 孙建, 郭群超, 侯国付, 薛俊明, 张德坤, 朱锋, 耿新华, “uc-SiC:H 太阳能电池窗口材料的研究”, 2003 年中国太阳能学会学术年会, 上海 (2003/10) P132 135

致 谢

感谢我的导师耿新华教授！耿老师丰富的科学知识，敏锐的学术思想和为人师表的学者风范，求真务实的科研作风，诲人不倦的教学态度，兢兢业业的敬业精神，科研工作的忘我精神以及严谨的治学作风和身体力行的治学态度，令我终生难忘！耿老师分析问题具体、详细、周到，对研究方向和研究方式高瞻远瞩，使我的研究工作少走了很多弯路。

感谢赵颖教授对我悉心指导和大力帮助！赵颖教授是我硕士时期的导师，在硕士期间就给了我很大的指导帮助，在我读博士期间赵老师具体指导我的研究工作。赵颖老师在实验设备方面的渊博知识以及对工作的孜孜不倦精神给我留下了深刻的印象。我能够进入硅基薄膜太阳能电池研究领域，特别是微晶硅薄膜材料和电池的 VHF-PECVD 技术沉积这一研究领域并取得一点成绩，离不开赵老师的具体指点和帮助！

感谢熊绍珍教授，一丝不苟的对待研究问题，寻根问底，心直口快，毫无保留的说出自己的观点，让我受益非浅。也非常感谢吴春亚教授、李娟博士给予的帮助指导。

感谢黄旭东副所长、胡景康老师和张素玲会计在科研和生活上对我的关怀、照顾，事无巨细、高度负责给我们提供后勤保障。

与薛俊明博士的探讨使我受益很多，特别是在非晶硅 N 材料的研究阶段，他的见解和建议使我节省了很多时间。感谢任慧智老师、张德坤老师、侯国付博士、张建军博士、齐庆师傅一组提供了高质量的非晶硅顶电池，非晶硅/微晶硅叠层电池效率才能获得好的结果。感谢孙建老师的辛勤工作，早来晚走，急人所急，为人着想，对工艺精益求精、一丝不苟。

同魏长春老师、王勇彤师傅、王砚峰师傅一起工作，在实验和生活上得到了很大的帮助，非常感谢他们。

非常感谢张晓丹博士和高艳涛同学，他俩侧重研究微晶硅本征层材料，对工作认真、细心，高度的负责，为项目以及我论文的完成作了很大的贡献。也感谢周子斌、郭群超、陈飞和王辉他们的帮助。

感谢王岩、韩晓艳的帮助，在测试上同王岩的讨论使我获得了很多深入的认识微晶硅材料和电池特性。

感谢徐步衡和陈新亮提供的 ZnO 背反射层，使电池效率更上一层楼。

感谢麦耀华师兄给予的指点帮助。

也感谢孙云教授以及 GIS 组在测试方面提供的无私帮助，特别是李德林教授、何青老师、刘芳芳老师。

还应当提及已经毕业的王凯杰、管智赞、熊文娟、刘金彪、刘佳宇等人，和他们共同工作的日子里，我们彼此间融洽的配合，使工作的进展更为顺利。

我很庆幸和宋红、李伟、薛玉明、王岩组成的光电子所 2003 级博士班，尽管共处的日子短暂，但我们彼此之间的情谊给三年的学习生活带来了更多的舒心与快乐。

感谢所有我认识和认识我的人士给与我的帮助和鼓励。

最后，我要把本论文献给我的妻子朴英美以及我们的父母、兄长和姐姐们。三年来，他们的辛勤劳动与默默支持，是我完成三年的博士学习阶段并取得一定成绩的动力。

朱 锋

2006 年 3 月 10 日于南开园