

双纳米硅 p 层优化非晶硅太阳能电池

Optimization of Double Nanocrystalline Silicon p-layers for Amorphous Silicon Solar Cells

刘石勇, 曾湘波, 彭文博, 姚文杰, 谢小兵, 杨 萍, 王 超, 王占国

(中国科学院 半导体研究所材料科学重点实验室, 北京 100083)

LIU Shi-yong, ZENG Xiang-bo, PENG Wen-bo, YAO Wen-jie,

XIE Xiao-bing, YANG Ping, WANG Chao, WANG Zhan-guo

(Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

摘要: 采用等离子体增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 技术在高功率密度、高反应气压和低衬底温度下制备出不同氢稀释比 R_H 的硅薄膜。高分辨透射电镜 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 图像与拉曼谱显示在较高氢稀释比条件下生长的薄膜为纳米硅 (nanocrystalline silicon, nc-Si) 薄膜, 纳米硅颗粒尺寸约为 3~5nm。对不同氢稀释比下纳米硅薄膜光学带隙的变化趋势进行了研究。结果表明: 随着氢稀释比的增加, 纳米硅薄膜的光学带隙逐渐增加。提出采用双纳米硅 p 层结构改善非晶硅太阳能电池, 发现双纳米硅 p 层电池效率比单纳米硅 p 层的电池效率提高了 17%。

关键词: 纳米硅; 氢稀释比; 光学带隙

中图分类号: TK511 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)08-0005-03

Abstract: The plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system was used for fabricating the silicon films with different hydrogen dilution ratio (R_H) under the high power density, high pressure and low substrate temperature. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Raman spectroscopy indicated that the thin films were nanocrystalline silicon (nc-Si) films which contained nanocrystallites with grain size around 3-5nm. The effects of the R_H on the optical band gaps of the nc-Si thin films were studied. The results showed that the optical band gaps of the nc-Si thin films increased with the increased in the R_H . An double nc-Si p-layers structure was developed to improve the i/p interface in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) solar cells. The efficiency of the double nc-Si p-layers cell was improved by 17% compared its counterpart of the single nc-Si p-layer cell.

Key words: nanocrystalline silicon; hydrogen dilution ratio; optical band gap

纳米硅 (nanocrystalline silicon, nc-Si) 又称氢化纳米硅 (hydrogenated nanocrystalline silicon, nc-Si:H), 特指硅晶粒尺寸仅为数纳米的硅基薄膜。此时硅晶粒尺寸可以同其电子的德布罗意波长相比拟, 可以从中观测到明显的量子尺寸效应和量子输运现象。同非晶硅 (hydrogenated amorphous silicon, a-Si:H) 相比, nc-Si 具有较高的电导率、掺杂效率^[1]、较低的激活能以及光吸收系数, 这些特性得到了国内外众多研究小组的关注。现在, nc-Si 材料已经成功应用于太阳能电池中, 被用作硅基薄膜电池的 p 型窗口层^[2,3]。KITAO J^[4] 等研究发现 nc-Si 薄膜可通过控制沉积条件来调节光学带隙。

本工作研制 n-i-p 型 a-Si:H 太阳能电池, p 层采用宽带隙 nc-Si, 为了减小 i/p 界面处的能带失配, 降低空穴势垒, 在 a-Si:H 本征层 (intrinsic layer, i 层) 和 nc-Si p 型层中间插入带隙介于二者之间的 p 型 nc-Si 缓冲层, 实现带隙渐变过渡, 进而改进电池的性能。由于氢稀释比 (hydrogen dilution ratio, R_H) 对 nc-Si 薄膜光学带隙影响较大, 因此, 本工作研究了不同氢稀释比 R_H 下 nc-Si 薄膜的性质。发现随着 R_H 增加, nc-Si 薄膜的光学带隙逐渐增加。将不同 R_H 的 p 型 nc-Si 作 i/p 缓冲层与窗口层材料, 形成带隙过渡的双纳米硅 p 层结构, 与单纳米硅 p 层电池相比, a-Si:H 太阳能电池效率提高了 17%。

1 实验

不同氢稀释比的 nc-Si 薄膜采用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术在高功率密度 ($1\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)、高反应气压 (650Pa) 和低衬底温度 (70°C) 下制备。所用的衬底为透明玻璃、石英。玻璃衬底用于测试透射谱样品的制备,进而估算厚度与光学带隙;石英衬底用于测试拉曼谱以及激活能样品的制备。透射谱与拉曼谱测试的薄膜厚度约为 200nm。p 型窗口层放电气体为硅烷 (SiH_4)、氢气 (H_2) 和掺杂气体 (硼烷 ($1\% \text{B}_2\text{H}_6 + 99\% \text{H}_2$))。系列样品的氢稀释比 ($R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$) 分别为 33.3, 50, 66.7, 90.9 和 100。

通过高分辨透射电镜 (HRTEM) 表征薄膜的微结构。为了消除衬底对 p 层膜的影响,先在玻璃衬底上沉积 10nm 厚的本征 a-Si:H 膜,然后再沉积 15nm 厚的 nc-Si 薄膜。透射电镜样品通过氢氟酸腐蚀玻璃衬底样品,然后将氢氟酸腐蚀液滴在微栅上制得。HRTEM 由场发射枪透射电子显微镜 (JEOL JEM-2010F) 在 200kV 加速电压下测试。拉曼谱测试采用 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪,激发光波长为 514nm,功率密度为 $20\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

a-Si:H 电池沉积在不锈钢 (Stainless Steel, SS) 衬底上,结构为 SS/n-a-Si:H/i-a-Si:H/buffer-nc-Si:H/p-nc-Si:H/ITO。p 层、缓冲层采用上述 nc-Si 薄膜的沉积参数。电流密度-电压 (current density-voltage, J - V) 特性是在室温通过氙灯太阳光模拟器 $100\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下测量。

2 结果与讨论

图 1 为氢稀释比 $R_{\text{H}} = 66.7$ 的 nc-Si 薄膜的 HRTEM 图像。由 HRTEM 图可以清楚地发现不同结晶取向的纳米晶粒镶嵌在非晶硅母体中,晶粒大小为 $3 \sim 5\text{nm}$ 左右。右上角的电子衍射图像中的衍射斑点同样清楚地表明纳米晶粒的存在,弥散环为非晶成分的作用。由此说明在高功率密度 ($1\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)、高反应气压 (650Pa) 和低衬底温度 (70°C) 下生长的薄膜为 nc-Si 薄膜。

图 2 为氢稀释比 $R_{\text{H}} = 66.7$ 与 $R_{\text{H}} = 100$ 的 nc-Si 薄膜的拉曼谱。谱中纳米硅类横光学 (Transverse Optical, TO) 模晶相峰分别位于 515.2cm^{-1} 与 513.4cm^{-1} 。根据拉曼散射谱,nc-Si 的平均晶粒尺寸 d_{Raman} 可由式 (1) 估算:

$$d_{\text{Raman}} = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2} \quad (1)$$

式中: B 为常数,取其为 2.0cm^{-2} [5], $\Delta\omega$ 为纳米硅 TO

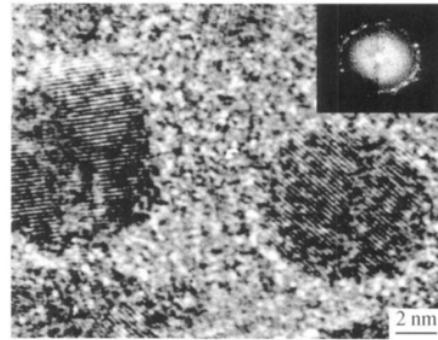


图 1 $R_{\text{H}} = 66.7$ 的 nc-Si 薄膜的 HRTEM 图像 (右上角插图为相应的电子衍射图像)

Fig. 1 HRTEM of the $R_{\text{H}} = 66.7$ nc-Si thin film (inserted is its electron diffraction image)

模峰值相对于晶体硅峰值 (520cm^{-1}) 的偏移量。计算得出 $R_{\text{H}} = 66.7$ 与 $R_{\text{H}} = 100$ 的 nc-Si 薄膜中的晶粒大小分别为 4.0nm 与 3.5nm。

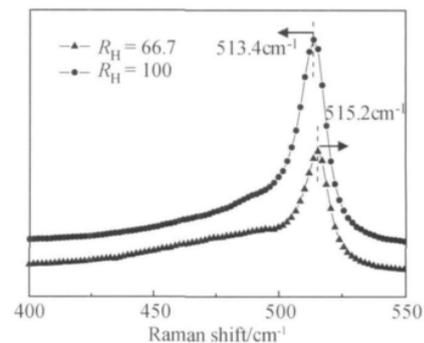


图 2 不同氢稀释比 R_{H} 下 nc-Si 薄膜的拉曼谱

Fig. 2 Raman spectra of the nc-Si thin films with different R_{H}

光学带隙通过 Tauc 作图法来估算。非晶硅为间接带隙材料,能带是抛物线形时,则有 Tauc 关系 [6]:

$$ah\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

式中: α 为吸收系数; h 为普朗克常数; ν 为频率; B 为常数,与材料性质有关; E_g 为光学带隙。通过测试玻璃衬底上 nc-Si 薄膜的透射谱,由透射谱推算得出 α 。然后画出 $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系曲线,图 3 为氢稀释系列 nc-Si 样品的 $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系图。对曲线进行线性拟合,与横坐标的截距即为 E_g 。nc-Si 薄膜的光学带隙随氢稀释比 R_{H} 的变化关系如图 4 所示。随着氢稀释比 R_{H} 从 33.3 增加到 100,nc-Si 薄膜的光学带隙逐渐增加。

能够使硅薄膜带隙展宽的物理机制有两种。一种是合金效应,例如在薄膜中掺碳或掺氮;另一种就是量子尺寸效应。而本文中的薄膜既没有掺碳也没有掺氮,因而排除了合金效应的可能,推测由于量子尺寸效

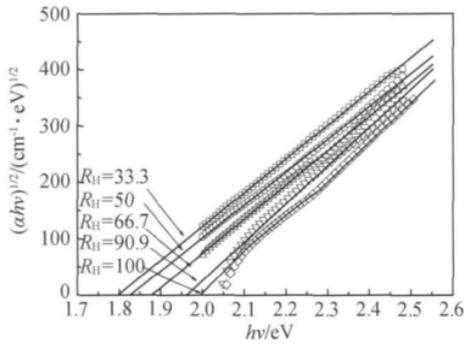


图3 氢稀释系列 nc-Si 样品的 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 关系曲线
Fig. 3 $(ah\nu)^{1/2}$ for nc-Si thin films with different R_H as a function of $h\nu$

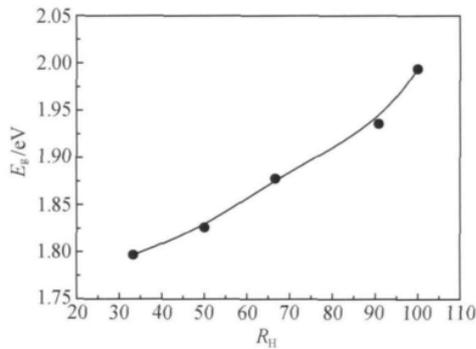


图4 nc-Si 薄膜的光学带隙 E_g 与氢稀释比 R_H 间的关系
Fig. 4 Variation of the optical band gap as a function of the hydrogen dilution ratio R_H in nc-Si thin films

应使材料中 nc-Si 相的带隙得到展宽。根据量子尺寸效应,当纳米颗粒越小时,材料的带隙展宽就越大。因而根据前面的结果推断:随着 nc-Si 薄膜中氢稀释比 R_H 的增加,薄膜中的纳米颗粒尺寸将减小。这是由于氢稀释比增加后,薄膜中成核数增加而导致小晶粒的形成^[7]。这与前面拉曼测试得到的晶粒大小的变化趋势相一致。

将不同氢稀释比 R_H 的 nc-Si 薄膜应用于 n-i-p 型 a-Si:H 太阳能电池中。由于 nc-Si p 层与 a-Si:H i 层间的带隙差别较大,在 i/p 界面处存在带隙不连续,这将严重影响电池的性能。众多研究小组采用掺碳非晶硅 (hydrogenated amorphous silicon carbide, a-SiC:H) 作为电池的 i/p 缓冲层或者 p 层材料^[8,9]。因为通过改变 a-SiC:H 沉积时碳的含量就可以很容易调节其带隙,使电池的 i/p 界面处能带缓慢过渡。但是 a-SiC:H 导电性差,同时掺碳将导致更多的杂质缺陷态,因而现在一些研究小组采用 nc-Si 作为 p 层材料^[2,3],但对 p 层采用 nc-Si 的太阳能电池的 i/p 界面缓冲层研究很少。

基于前面对 nc-Si 薄膜氢稀释比 R_H 的研究结果,

采用不同氢稀释比 R_H 的 nc-Si 作为 p 型 i/p 缓冲层与 p 层,提出使用双 nc-Si 层结构来改进 a-Si:H 太阳能电池的性能:用 $R_H=66.7$ 的 nc-Si 薄膜作为 i/p 缓冲层; $R_H=100$ 的 nc-Si 薄膜作为 p 层。这样插入的 $R_H=66.7$ 的 nc-Si 缓冲层的带隙 (1.88eV) 处于 $R_H=100$ 的 nc-Si p 层带隙 (1.99eV) 与 a-Si:H i 层带隙 (1.75eV) 之间,一定程度上能够减小 i/p 界面处的能带不连续,降低界面的空穴势垒,起到缓冲层的作用。相比未加 nc-Si 缓冲层的单 nc-Si p 层电池效率 6.34% (开路电压 $V_{oc}=0.864V$, 短路电流密度 $J_{sc}=10.68mA \cdot cm^{-2}$, 填充因子 FF (fill factor)=0.687), 采用双 nc-Si p 层结构后,电池效率增加到 7.44% ($V_{oc}=0.896V$, $J_{sc}=11.71mA \cdot cm^{-2}$, FF=0.709), 提高了 17%。两个电池的 J-V 曲线如图 5 所示。

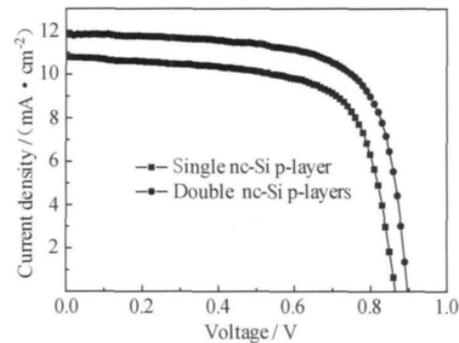


图5 单 nc-Si p 层与双 nc-Si p 层的 a-Si:H 太阳能电池的 J-V 曲线

Fig. 5 J-V characteristics of the a-Si:H solar cells with a single nc-Si p-layer or double nc-Si p-layers

3 结论

(1) HRTEM 图像显示,尺寸约为 3~5nm 的纳米晶粒镶嵌在非晶硅母体中,说明在高功率密度 ($1W \cdot cm^{-2}$)、高反应气压 (650Pa) 和低衬底温度 ($70^\circ C$) 下生长的薄膜为 nc-Si 薄膜。

(2) nc-Si 薄膜的光学带隙随氢稀释比 R_H 的增加而增加。

(3) 双 nc-Si 层结构使 a-Si:H 太阳能电池的性能得到改进,电池效率相比单 nc-Si p 层电池提高了 17%。

参考文献

[1] SALEH R, NICKEL N H. Raman spectroscopy of B-doped microcrystalline silicon films[J]. Thin Solid Films, 2003, 427(1): 266-269.

4 结论

(1) 电化学噪声图谱能直观反映 12Cr1MoV 在含不同浓度 Cl⁻ 的 0.5mol/L NaHCO₃ 溶液中的不同腐蚀阶段的电化学噪声特征。点蚀诱导期和点蚀发展期的电位噪声信号特征明显不同。随着 Cl⁻ 浓度增大, 在点蚀诱导期内电位波动峰幅度增大, 形核率 λ 增大, 点蚀诱导期时间跨度 t 减小。极化实验和微观分析结果能够辅助电化学噪声分析。

(2) 在含不同浓度 Cl⁻ 的 0.5mol/L NaHCO₃ 溶液中, Cl⁻ 和 HCO₃⁻ 的竞争吸附造成 12Cr1MoV 腐蚀产物膜的破坏和修复, 这对应于电位噪声信号的突然下降和缓慢上升。而点蚀的发展是由于 HCO₃⁻ 的消耗造成的。

参考文献

- [1] 戴起勋. 金属材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 155—156.
- [2] BERTOCCI U, HUET F. Noise analysis applied to electrochemical systems[J]. Corrosion, 1995, 51(2): 131—144.
- [3] IVERSION W P. Transient voltage changes produced in corroding metals and alloy[J]. Electrochem Soc, 1968, 115(6): 617—624.
- [4] 王志武, 原素芳. 黄铜腐蚀速度与 Cl⁻ 浓度的关系[J]. 材料保护, 2004, 37(10): 50—52.
- [5] MAGAINO S I, KAWAGUCHI A, HIRATA A, et al. Spectrum

(上接第 7 页)

- [2] GUHA S, YANG J, NATH P, et al. Enhancement of open circuit voltage in high-efficiency amorphous-silicon alloy solar-cells[J]. Applied Physics Letters, 1986, 49(4): 218—219.
- [3] HU Z H, LIAO X B, DIAO H W, et al. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(9): 1900—1903.
- [4] KITAO J, HARADA H. Absorption coefficient spectra of mc-Si in the low-energy region 0.4–1.2eV[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2001, 66(1): 245—251.
- [5] HE Y L, YIN C Z, CHENG G X, et al. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films[J]. Journal of Applied Physics, 1994, 75(2): 797—803.
- [6] TAUC J, GRIGOROV R, VANCU A, et al. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Physica Status Solidi, 1966, 15(2): 627—631.
- [7] KIM S K, PARK K C. Effect of H₂ dilution on the growth of low temperature as-deposited poly-Si films using SiF₄/SiH₄/H₂ plasma[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(10): 5115—5118.
- [8] KIM W Y, TASAKI H, KONAGAI M, et al. Use of a carbon-

analysis of corrosion potential fluctuations for localized corrosion of type 304 stainless steel[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(12): 2993—2997.

- [6] DONG Ze-hua, GUO Xing-peng, ZHENG Jia-sheng, et al. Investigation on inhibition of CrO₄²⁻ and MoO₄²⁻ ions on carbon steel pitting corrosion by electrochemical noise analysis[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(4): 395—400.
- [7] 董泽华, 郭兴蓬, 郑家燊, 等. 用电化学噪声研究 16Mn 钢的亚稳态孔蚀特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 195—198.
- [8] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 47—50.
- [9] 陈学群, 孔小东, 杨思诚. 硫化物夹杂对低碳钢孔蚀扩展的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(2): 65—73.
- [10] CHENG Y F, WILMOTT M, LUO J L. Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements [J]. Corrosion Science, 1999, 41(7): 1245—1256.
- [11] 胡刚, 许淳淳, 池琳, 等. HCO₃⁻/CO₃²⁻ 浓度对 X70 管线钢钝化行为的影响[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(3): 43—47.
- [12] 李金波, 郑茂盛. Cl⁻ 对 N80 油套管钢钝化膜半导体性能的影响[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(11): 1325—1328.

收稿日期: 2010-12-08; 修订日期: 2011-05-24

作者简介: 田志强(1984—), 男, 博士研究生, 从事船用材料的腐蚀与防护研究, 联系地址: 湖北省解放大道 717 号海军工程大学理学院化学与材料系(430033), E-mail: tianzq2009@hotmail.com

alloyed graded-band-gap layer at the p/i-interface to improve the photocharacteristics of amorphous-silicon alloyed p-i-n solar-cells prepared by photochemical vapor-deposition[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61(8): 3071—3076.

- [9] OGAWA S, OKABE M, ITOH T, et al. Amorphous Si_{1-x}C_x: H films prepared by hot-wire CVD using SiH₃CH₃ and SiH₄ mixture gas and its application to window layer for silicon thin film solar cells[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(5): 758—760.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB202604); 国家自然科学基金资助项目(60576036); 中国科学院知识创新工程重要方向资助项目(1KG CX2-YW-383-1)

收稿日期: 2010-12-13; 修订日期: 2011-05-21

作者简介: 刘石勇(1981—), 男, 博士研究生, 从事硅基薄膜太阳能电池 i/p 界面研究, 联系地址: 北京市中国科学院半导体研究所材料科学重点实验室(100083), E-mail: liushiyong@semi.ac.cn

通讯作者: 曾湘波(1964—), 女, 副研究员, 从事低维硅基光伏材料及器件研究, 联系地址: 中国科学院半导体研究所材料科学重点实验室(100083), E-mail: xbzeng@semi.ac.cn