

掺硼和掺磷的氢化纳米硅薄膜及其应用于类叠层太阳电池的研究

孙月峰¹, 张维佳¹, 宋登元², 刘嘉¹, 张雷², 马强¹, 吴然嵩¹, 张冷¹

(1. 北京航空航天大学, 北京 100191; 2. 英利集团有限公司, 保定 071051)

[摘要] 采用射频等离子体增强化学气相沉积法, 制备了掺硼和掺磷的氢化纳米硅薄膜(nc-Si:H), 并将其应用于纳米硅薄膜类叠层太阳电池中。分析了薄膜样品的光学性能及表面形貌, 结果表明: P型掺硼纳米硅薄膜的光学带隙为 2.189 eV, 电导率为 8.01 S/cm, 霍尔迁移率为 0.521 cm²/(V·S), 载流子浓度为 9.61×10¹⁹/cm³; N型掺磷纳米硅薄膜的光学带隙为 1.994 eV, 电导率为 1.93 S/cm, 霍尔迁移率为 1.694 cm²/(V·S), 载流子浓度为 7.113×10¹⁸/cm³; 两者的晶粒尺寸都在 3~5 nm 之间, 晶态比都在 35%~45% 之间, 并且颗粒沉积紧密, 大小比较均匀。制备了大小为 20 mm×20 mm, 结构为 Al/AZO/p-nc-Si:H/i-nc-Si:H/n-nc-Si:H/p-nc-Si:H/i-nc-Si:H/n-c-Si/Al 背电极的纳米硅薄膜类叠层太阳电池, 通过 I-V 曲线测试, 其 V_{oc} 达到 544.3 mV, I_{sc} 达到 85.6 mA, 填充因子为 65.7%。

[关键词] RF-PECVD; 掺硼; 掺磷; 纳米硅薄膜; 类叠层太阳电池

[中图分类号] O484.4; TM914.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0005-04

The Research of Boron-doped and Phosphorus-doped Nanocrystalline Silicon Films and Application in Analogue Tandem Solar Cells

SUN Yue-feng¹, ZHANG Wei-jia¹, SONG Deng-yuan², LIU Jia¹, ZHANG Lei²,
MA Qiang¹, WU Ran-song¹, ZHANG Leng¹

(1. Beihang University, Beijing 100191, China; 2. YINGLI SOLAR, Baoding 071051, China)

[Abstract] Boron-doped and phosphorus-doped thin films (nc-Si:H) were deposited by RF-PECVD system and applied to fabricate analogue tandem solar cells. The optical performance and morphology of the thin film sample were analyzed. The results showed that the optical band gap, conductivity, hall mobility and carrier concentration of P-type nc-Si:H thin films were 2.189 eV, 8.01 S/cm, 0.521 cm²/(V·S) and 9.61×10¹⁹/cm³, respectively and those of N-type nc-Si:H thin films were 1.994 eV, 1.93 S/cm, 1.694 cm²/(V·S) and 7.113×10¹⁸/cm³, respectively. Nanocrystalline grain size was approximate 3~5 nm and crystal volume fraction was within 35%~45%. The grain deposition was density and it had more uniform size. The analogue tandem solar cells with the structure of Al/AZO/p-nc-Si:H/i-nc-Si:H/n-nc-Si:H/p-nc-Si:H/i-nc-Si:H/n-c-Si/Al were prepared in an area of 20 mm×20 mm and achieved the maximum open-circuit voltage V_{oc}, short-circuit current I_{sc} and fill factor of 544.3 mV, 85.6 mA and 65.7%, respectively.

[Key words] RF-PECVD; Boron-doped; phosphorus-doped; nanocrystalline silicon film; analogue tandem solar cell

纳米硅薄膜是由体积分数约 50% 的纳米尺寸 Si 晶粒和约 50% 晶粒之间的界面原子组成, 其厚度仅为几个原子层, 界面原子对薄膜的性质具有重要影响, 基于这一特点, 纳米硅薄膜不同于非晶硅薄膜和微晶硅薄膜^[1-3]。相对于非晶硅、微晶硅和多晶硅等薄膜材料, 纳米硅薄膜具有电导率高、光热稳定性好、光吸收能力强、光学能隙宽化、压阻系数大、光致发光以及量

子尺寸效应等特点, 因此纳米硅薄膜器件展现了十分广阔的应用前景^[4-7]。在光伏电池的应用方面, 纳米硅薄膜太阳能电池的理论极限效率可达 31.17%^[8], 且无 S-W 效应, 有望应用于太阳电池工业化大规模生产中。

单结的纳米硅薄膜太阳电池只有一种光学带隙, 不能有效地利用太阳光的宽光谱, 造成紫外区和红外

[收稿日期] 2013-01-26; **[修回日期]** 2013-03-01

[基金项目] 863 计划资助项目(2012AA050304)

[作者简介] 孙月峰(1987—), 男, 山东德州人, 硕士生, 主攻光电材料及纳米硅薄膜太阳电池。

[通信作者] 张维佳(1957—), 男, 四川成都人, 博士生导师, 教授, 主攻光电材料及纳米硅薄膜太阳电池。

区白白浪费。而纳米硅的光学带隙处于 1.6 ~ 2.1 eV, 不同晶态比值和晶粒尺寸的硅薄膜具有不同的光学带隙值, 可将不同带隙的纳米硅薄膜进行组合, 用宽带隙的纳米硅薄膜制作顶电池, 用窄带隙的纳米硅薄膜制作底电池, 制成叠层电池, 从而最大限度地利用太阳光各个波段的能量, 提高太阳电池的光电转换效率。

笔者首先采用实验室自行研制的等离子体增强化学气相沉积系统 (RF-PECVD), 在清洗并腐蚀过的 N 型单晶硅上制备本征、掺硼的单结纳米硅薄膜太阳电池, 作为底电池, 然后在单结的基础上继续沉积一层薄膜的掺磷的氢化纳米硅薄膜, 再继续沉积本征、掺硼的单结纳米硅薄膜做为顶电池, 姑且称之为类叠层薄膜太阳电池结构, 目前还未见到关于这种纳米硅薄膜类叠层太阳电池的报道。

表 1 薄膜沉积的工艺参数

Tab. 1 The process parameters of thin film

薄膜	本底真空 /Pa	极板间距 /mm	射频功率 /W	衬底温度 /°C	压强 /Pa	反应气体流量/($\times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)			
						H ₂	SiH ₄	B ₂ H ₆	PH ₃
P 型	6×10^{-4}	35	100	200	35	3.33	0.42	0.01	
N 型	1×10^{-3}	35	100	210	400	1.67	0.50		0.17

2 纳米硅薄膜的光学性能及表面形貌分析

利用 UV-1601 型紫外-可见分光光度计测得纳米硅薄膜的透过率, 由 Dektak 6M 台阶仪测得薄膜的厚度, 根据 Tauc 作图法, 先由透过率谱求得薄膜的吸收系数 α , 再作 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 图, 求得光学带隙 E_{opt} 。图 1 为厚约 109.4 nm 的 P 型掺硼氢化纳米硅薄膜 (沉积 10 min) 和厚约 20.8 nm 的 N 型掺磷纳米硅薄膜 (沉积 13 min) 的光学带隙图。

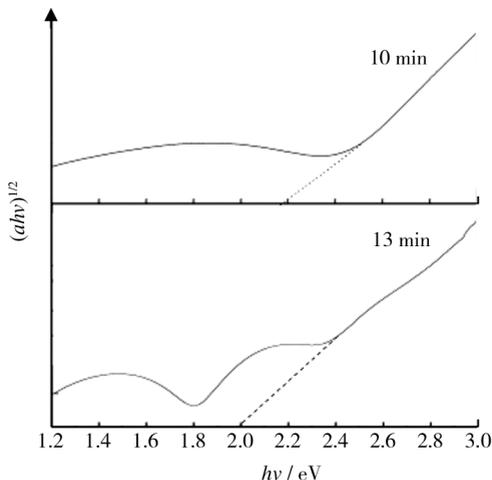


图 1 P 型和 N 型纳米硅薄膜的光学带隙图

Fig. 1 The E_{opt} of P-type and N-type nanosilicon thin films

1 薄膜沉积

纳米硅薄膜在多腔室的 RF-PECVD 系统中制得, 射频频率分别为 13.56 MHz 和 27.12 MHz, 系统最低本底真空度可达 6×10^{-4} Pa。气源采用高氢稀释的硅烷、硼烷和磷烷, 体积分数分别为 5%, 5% 和 0.5%。衬底采用 7101 载玻片和双面抛光单晶硅片, 在其表面分别同时沉积各种薄膜。

采用高氢稀释的硅烷生长纳米硅薄膜是硅烷在等离子体中分解产生氢化硅自由基, 继而在衬底表面进行迁移、分解、成核、生长以及脱氢等的复杂过程。通过对各个工艺的比较、分析和优化, 获得了具体的沉积工艺参数, 见表 1。

从图 1 可以得知, P 型纳米硅薄膜的光学带隙约为 2.189 eV, 高于非晶硅薄膜的光学带隙 (2.0 eV), 通过 HMS3000 型霍尔效应测试仪测试, 其电导率约为 8.01 S/cm, 已经达到 10^0 量级, 其霍尔迁移率为 $0.521 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$, 载流子浓度为 $9.61 \times 10^{19} / \text{cm}^3$; N 型纳米硅薄膜的光学带隙约为 1.994 eV, 测得其电导率为 1.93 S/cm, 霍尔迁移率为 $1.694 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{S})$, 载流子浓度为 $7.113 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 。宽光学带隙、高电导率的 P 型纳米硅薄膜能增强太阳电池表面可见光的透过率, 增加太阳电池 P-N 结形成的内建电势场, 减小太阳电池的内电阻; N 型纳米硅薄膜的光学带隙较低, 适用于纳米硅叠层太阳电池^[9]。

利用 HR800 型三光栅光谱仪测试上述两种薄膜的拉曼散射谱, 如图 2 所示。对拉曼散射谱进行 Gauss 函数曲线拟和, 计算薄膜的晶粒尺寸和晶态比^[7]。P 型掺硼纳米硅薄膜的晶粒尺寸为 3.551 nm, 晶态比为 39.387%; N 型掺磷纳米硅薄膜的晶粒尺寸为 3.122 nm, 晶态比为 42.254%。这两种薄膜样品的晶态峰都在 $508 \sim 518 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 且晶粒尺寸为纳米级, 可以证明是纳米硅薄膜。

通过 XE-100E 型原子力显微镜 (AFM) 对上述两种薄膜的表面形貌进行表征, 如图 3 和图 4 所示。可以看出, P 型和 N 型纳米硅薄膜的颗粒沉积均较为紧密, 大小比较均匀, 排列趋于整齐; 此外, N 型纳米硅薄膜相对于 P 型纳米硅薄膜, 上下起伏较小, 排列更为紧

密,这也与前面的拉曼散射谱分析结果相对应。

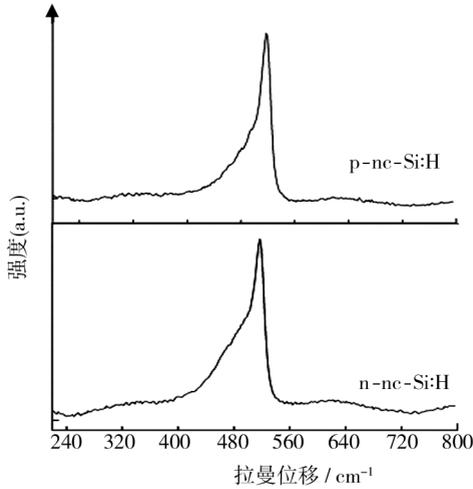
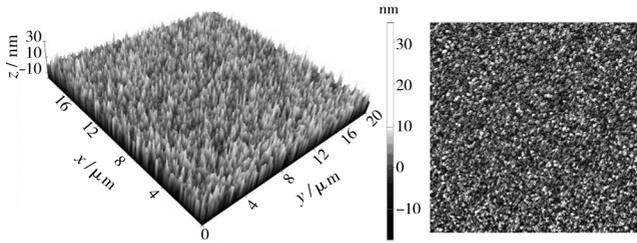


图 2 P型和N型纳米硅薄膜的拉曼散射谱

Fig. 2 Raman spectra of P-type and N-type nanosilicon thin films

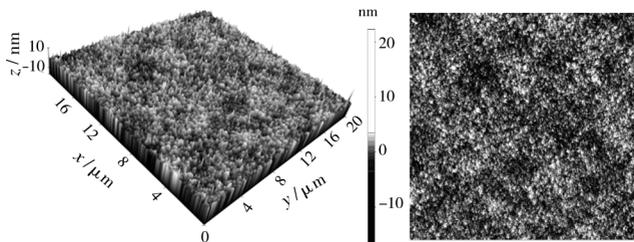


a 3D视图

b 平面扫描视图

图 3 P型纳米硅薄膜的 AFM 照片

Fig. 3 The AFM of P-type nanosilicon thin film



a 3D视图

b 平面扫描视图

图 4 N型纳米硅薄膜的 AFM 照片

Fig. 4 The AFM of N-type nanosilicon thin film

通过以上分析认为,制得的 P 型纳米硅薄膜具有高的电导率和宽的光学带隙,适合在硅薄膜太阳能电池窗口层中应用,制得的 N 型纳米硅薄膜也性能良好。笔者采用相同的沉积工艺参数,将其应用于纳米硅薄膜类叠层太阳能电池中。

3 类叠层太阳电池的研制

太阳能电池采用纳米硅/晶体硅异质结的结构,具体如图 5 所示。衬底采用 250 μm 厚的 N 型(100)面双面抛光单晶硅片,电阻率为 1 ~ 10 Ω · cm。实验时,先

用玻璃刀把圆形硅片划分为 20 mm × 20 mm 的方形硅片,再利用 RCA 清洗方法对硅片进行清洗,并进行绒面的腐蚀^[10],然后进行背电极的制备。采用热蒸发法制备 Al 背电极薄膜和 Al 栅极薄膜,厚度均约为 500 ~ 800 nm;采用 H₂ 流量 3.33 × 10⁻⁶ m³/s、SiH₄ 流量 0.42 × 10⁻⁶ m³/s、衬底温度 200 °C、压强 35 Pa 的工艺参数制备本征纳米硅薄膜,作为缓冲层;采用表 1 中的工艺参数,制备宽光学带隙、高电导率的 P 型纳米硅薄膜作为窗口层,制备 N 型纳米硅薄膜形成 pn 结;采用磁控溅射设备制备高品质的 AZO 减反射膜^[11]。减反射膜的高透过率有利于电池吸收更多的入射光子,提高电池效率;低电阻率有利于电池收集载流子,提高填充因子。

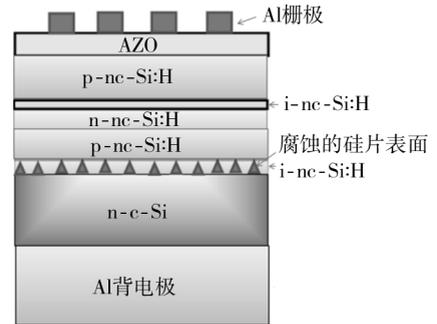
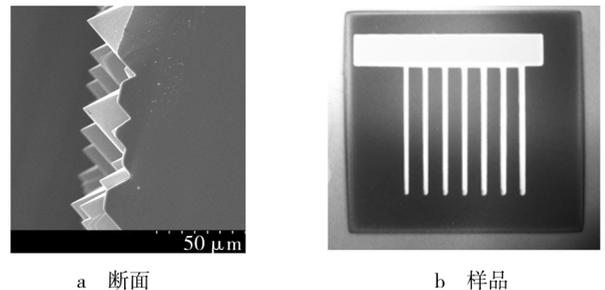


图 5 类叠层太阳电池结构简图

Fig. 5 Schematic diagram of analogue tandem solar cell

图 6 中可以观察到腐蚀形成的“金字塔”绒面结构,尺寸大小均匀、适度,可以有效减少入射光的光学反射损失,增大电池的光生电流。右图为太阳能电池的实际样品图,面积 20 mm × 20 mm,薄膜颜色较为均匀。



a 断面

b 样品

图 6 类叠层太阳电池的断面 SEM 和样品图

Fig. 6 The SEM and sample chart of analogue tandem solar cell

对制备的电池样品进行性能测试,*I-V* 曲线测试在中科院电工所国家太阳能电池测试中心进行,结果如图 7a 所示。测得开路电压为 544.3 mV,短路电流为 85.6 mA,填充因子为 65.7%,转化效率为 7.6%。图 7b 是单结纳米硅薄膜电池的测试结果,开路电压为 520 mV,短路电流为 101.77 mA,填充因子为 51.52%,转化效率为 6.816%。

对比可知,与单结太阳能电池相比,类叠层电池的

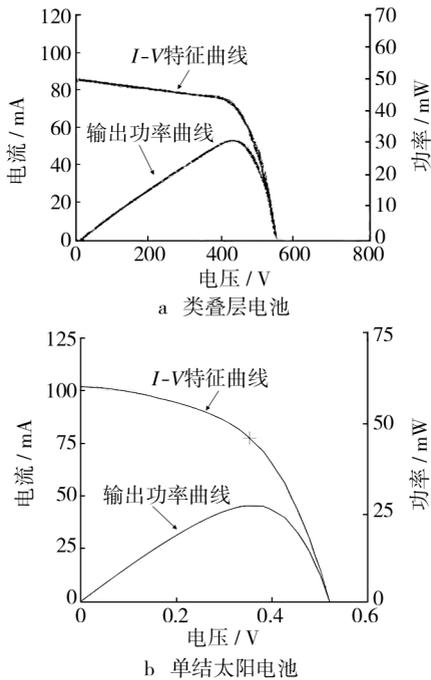


图7 电池的I-V曲线

Fig. 7 The I-V curve of solar cell

路电压、填充因子、转化效率都有所提高,而短路电流降低,这正是叠层太阳电池相对于单结太阳电池的普遍特征。归其原因可能是:一方面,顶电池的n层相对较薄,并且载流子浓度比较低,仅为 $7.113 \times 10^{18} / \text{cm}^3$,而底电池的p层相对较厚,并且载流子浓度比较高,为 $9.61 \times 10^{19} / \text{cm}^3$,顶电池和底电池相结合的界面只能形成N/P隧道结,这是形成叠层太阳电池的关键所在;另一方面,由于顶电池的n层和i层都很薄,并且n层载流子浓度低,因此顶电池和底电池的p层合起来可以等效为单节太阳电池中的p层,这样一来,上述类叠层结构也可以视为单结太阳电池结构,其中极薄的n层减少反向漏电流,使开路电压达544.3 mV,比纯单结520 mV的开路电压有所提高。笔者所制备的电池既具有叠层结构电池的性能,又具有单结结构电池的性能,因此将此结构称之为类叠层薄膜太阳能电池结构。

图7反映出,该类叠层电池的串联电阻比较小,使得填充因子较大。多带隙的纳米硅叠层能更有效地利用太阳光谱,使转化效率提高。

4 结语

笔者采用RF-PECVD法制得了掺硼和掺磷的氢化纳米硅薄膜,并将其应用于纳米硅薄膜类叠层太阳电池中。所制备的P型和N型纳米硅薄膜性能良好,对研究纳米硅太阳电池有指导意义。

纳米硅叠层太阳电池的电池效率比单节太阳电池有所提高,可以更好地吸收不同波长的太阳光,是以后薄膜太阳电池的研究重点。但需指出的是,现制备出的类叠层电池中各层薄膜厚度不均匀,薄膜缺陷较多,光生载流子复合增加,使得短路电流降低。下一步工作中需继续优化工艺参数,降低薄膜缺陷,制备出更优异类叠层太阳电池。

[参考文献]

- [1] SINGH S, KUMAR S, DWIVEDI N. Band Gap Option of p-i-n Layers of a-Si:H by Computer Aided Simulation for Development of Efficient Solar Cell [J]. *Solar Energy*, 2012, 86: 1470—1476.
- [2] 韦亚一, 郑国珍, 何宇亮. PECVD法生长的nc-Si:H膜电导率的研究[J]. *功能材料*, 1994, 25(6): 525—528.
- [3] LING Z P, GE J, MUELLER T, et al. Optimisation of p-doped $\mu\text{c-Si:H}$ Emitter Layers in Crystalline-amorphous Silicon Heterojunction Solar Cells [J]. *Energy Procedia*, 2012, 15: 128—138.
- [4] 刘明, 何宇亮, 江兴流. 纳米硅薄膜的光致发光特性[J]. *物理学报*, 1998, 47(5): 864—870.
- [5] TAKAGI H, OGAWA H, YAMAZAKI Y, et al. Quantum Size Effects on Photoluminescence in Ultrafine Si Particles [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 2379.
- [6] HE Yu-liang, LIU Xiang-na, WANG Zhi-chao, et al. Study of Nanocrystalline Silicon Films [J]. *Science in China A*, 1992, 9: 995—1001.
- [7] 钟立志, 张维佳, 崔敏, 等. 纳米硅薄膜光学性质的测定与研究[J]. *半导体光电*, 2005, 26(4): 327—334.
- [8] 胡志华, 廖显伯, 曾湘波, 等. 纳米硅(nc-Si:H)晶体硅(c-Si)异质结太阳电池的数值模拟分析[J]. *物理学报*, 2003, 52(1): 217—224.
- [9] 郭立强, 杨继昌, 丁建宁, 等. 纳米硅薄膜太阳电池优化研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2012.
- [10] 贾士亮, 张维佳, 刘浩, 等. 纳米硅薄膜太阳能电池的绒面结构研究[J]. *电子元件与材料*, 2009, 28(3): 30.
- [11] 林军, 张维佳, 杨东杰, 等. 高品质AZO制备及其在硅基薄膜太阳电池中的应用[C]//2011中国功能材料科技与产业高层论坛论文集(第二卷). 2011: 670—674. (余不详)