

本征层工艺参数对微晶硅太阳能电池开路电压的影响

陈阳洋¹, 雷青松¹, 曾祥斌¹, 何俊刚¹, 薛俊明², 孙小虎¹

(1 华中科技大学 电子科学与技术系, 湖北 武汉 430074; 2 河北汉盛光电科技有限公司, 河北 衡水 053000)

摘 要: 采用甚高频等离子化学增强气相沉积系统(VHF-PECVD)制备器件质量级本征微晶硅薄膜, 研究薄膜的光电性质和结晶性质. 结果表明: 随硅烷浓度增加, 薄膜材料的光敏性增加, 晶化率减小; 辉光功率增加, 薄膜材料的光敏性减小, 晶化率增加. 将本征微晶硅薄膜应用到微晶硅薄膜太阳能电池中, 测试电池的 I-V 特性, 获得开路电压. 结果表明: 硅烷浓度增加, 电池的开路电压增加; 辉光功率增加, 电池的开路电压减小.

关键词: 微晶硅; 硅烷浓度; 辉光功率; 开路电压

中图分类号: TM914. 4

文献标识码: A

文章编号: 1000-7180(2013)08-0094-04

Influence of Deposition Characters of the Intrinsic Layers on the Open-circuit Voltage of Microcrystalline Silicon Solar Cells

CHEN Yang-yang¹, LEI Qing-song¹, ZENG Xiang-bin¹, HE Jun-gang¹,
XUE Jun-ming², SUN Xiao-hu¹

(1 Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2 Hisun PV TECH, Hengshui 053000, China)

Abstract: A series of intrinsic microcrystalline silicon thin films were deposited by VHF-PECVD technology at different silane concentration and plasma power. The photoelectric property and Raman crystallinity of these thin films were investigated. Results show that the photosensitivity increased and Raman crystallinity decreased as silane concentration increased. And the photosensitivity decreased and Raman crystallinity increased as plasma power decreased. The $i\text{-}\mu\text{c-Si:H}$ thin films were used in $\mu\text{c-Si}$ solar cells then the open-circuit voltages were acquired from I-V measurements. Experimental data show that the open-circuit voltage increase as silane concentration increased/plasma power decrease.

Key words: intrinsic microcrystalline silicon; silane concentration; plasma power; open-circuit voltage

1 引言

与传统的晶硅太阳能电池相比, 硅基薄膜太阳能电池具有成本低、工艺简单并且易于大规模生产的优势, 是太阳能电池领域重要的研究方向. 非晶硅薄膜材料($a\text{-Si:H}$)首先受到了重视并得到了迅速发展. 但非晶硅光学带隙在 1.7 eV 左右, 材料对太阳辐射光谱长波区不够敏感, 限制了其转换效率^[1]. 非晶硅材料存在光致衰减效应, 导致电池性能不稳定, 从而限制了其进一步应用^[2]. 为解决非晶硅电池存在的问题, 近年来人们开展了微晶硅电池的研究工作^[3]. 微

晶硅薄膜材料($\mu\text{c-Si:H}$)是由晶粒、非晶和晶粒边界组成的混合相, 相对非晶硅材料具有较高的有序性. 微晶硅光学带隙在 1.1 eV 左右, 其太阳光谱吸收范围可以拓展到红外区域^[1]. 用微晶硅材料制备的太阳能电池具有高效、稳定的特点, 并且可以与非晶硅电池构成叠层结构, 充分利用太阳光, 进一步提高电池效率^[4]. 开路电压 V_{oc} 是衡量电池性能的重要参数. 微晶硅电池的开路电压与本征 i 层带隙和材料微结构有直接关系. 微晶硅本征层材料晶化程度降低, 带隙变宽, 开路电压也越大. 相反微晶硅材料晶化程度增加, 带隙减小, 开路电压减小^[6-7]. 本文

通过改变本征层的工艺参数来制备本征微晶硅薄膜材料和微晶硅电池,研究微晶硅电池本征层工艺参数与开路电压之间的关系.

2 微晶硅太阳能电池技术基础与实验参数

2.1 微晶硅太阳能电池技术基础

相比传统的射频等离子化学气相沉积(RF-PECVD),采用甚高频等离子增强化学气相沉积(VHF-PECVD)制备薄膜材料能提高薄膜的沉积速率,并降低反应离子对薄膜的轰击作用.微晶硅薄膜材料的性能与VHF-PECVD制备工艺密切相关,其中重要的工艺参数有硅烷浓度、辉光功率、反应压强和衬底温度等.本文在固定反应压强和衬底温度的基础上,研究硅烷浓度和辉光功率对本征微晶硅材料和微晶硅电池开路电压的影响,并获得最佳的工艺参数.

2.2 实验参数

本征微晶硅薄膜材料与微晶硅电池均采用VHF-PECVD制备,等离子激发频率为40 MHz,功率馈入采用平板电容耦合方式,电极面积为11.5 cm×11.5 cm,上下电极间距为2 cm.系统的本底真空为10⁻⁵ Pa.用质量流量计分别控制各反应气体的

流量,反应过程中总气流量固定在150 sccm.通过改变蝶阀位置使腔室反应压力固定在107 Pa.

制备微晶硅薄膜所用衬底为Corning7059玻璃.为防止薄膜晶化率过高使薄膜附着力不好,Corning玻璃用5%的氢氟酸刻蚀10分钟.用热蒸发法在薄膜材料上制作间距为0.05 cm的矩形铝电极,用Keithley6517电流计测量材料的光、暗电流,光电流的测量在AM1.5的条件下进行,通过计算可获得材料的光、暗电导率.采用德国Bruker公司生产的拉曼光谱仪(VERTEX70)对材料进行Raman衍射谱的测试,以了解材料的晶化程度.采用Origin对各个样品的拉曼谱进行三峰拟合,晶化率(X_c)计算公式为 $X_c=(I_{520}+I_{510})/(I_{520}+I_{510}+I_{480})$.

制备微晶硅电池所用衬底为glass/textured SnO₂,为防止SnO₂在高氢环境下被还原,沉积之前在SnO₂上溅射一层ZnO₂(~60 nm).微晶硅电池的p、i、n层沉积参数见表1.电池结构为glass/SnO₂+ZnO/p- μ c-Si:H/i- μ c-Si:H/n- μ c-Si:H.用蒸铝法获得面积为0.196 cm²的电池,电池的开路电压 V_{oc} 在25℃室温,1.5 AM(100 mW/cm²)光照条件下,通过测试电池的I-V特性获得.

表 1 微晶硅电池的沉积条件

	Silane Concentration/%	Dosage Concentration/%	Substrate Temperature/℃	Power/W	Time/min
p	0.8	0.4 (borane)	170	40	3
i			250		
n	1.9	0.4(phosphine)	250	20	15

3 结果和讨论

3.1 硅烷浓度对开路电压的影响

沉积材料所用的硅烷浓度(silane concentration)是影响材料性能的重要参数.实验中保持VHF-PECVD的沉积功率(30 W)和衬底温度(250℃),用不同的硅烷浓度,分别制备一组微晶硅薄膜材料,所有材料厚度均在1 000 nm左右.这组材料的光电性质如图1所示.从图中可以看出随硅烷浓度的增加,材料的光、暗电导率(Photo/Dark Conductivity)均有下降趋势,并且暗电导率对硅烷浓度的变化非常敏感.硅烷浓度从4%上升到6%时,暗电导从10⁻³ S/cm降到10⁻⁸ S/cm量级,光敏性从接近于1上升到10⁵量级.根据Vetterl等人得出的结果^[8]:微晶硅薄膜的暗电导率随晶化率的降低而降

低,光敏性随晶化率的降低而增加.因此图1中暗电导率随硅烷浓度的增加而降低,可能是硅烷浓度改变薄膜的晶化率所致^[6].

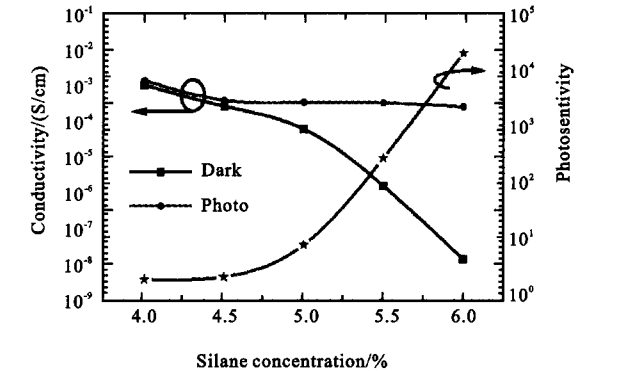


图 1 光电导、暗电导和光敏性随硅烷浓度的变化

为进一步说明硅烷浓度对晶化率的影响,采用拉曼光谱仪这组材料进行分析,结果如图2所示.硅

烷浓度为 4% 时材料在 520 cm^{-1} 处有明显的单晶峰. 硅烷浓度达到 4.5% 时, 在单晶峰的左侧开始出现“肩膀”, 这表明材料中已具有一定的非晶成分. 硅烷浓度达到 5% 时, 已出现非常明显的 480 cm^{-1} 非晶峰, 材料中非晶成分较多. 硅烷浓度达到 5.5% 时, 单晶峰消失, 只有 480 cm^{-1} 非晶峰, 材料中主要为非晶相. 这说明随硅烷浓度的增加, 材料的晶化程度逐渐减小, 与图 1 中暗电导的变化相符合. 根据微晶硅生长的“选择性氢刻蚀”模型^[9]: 氢原子在沉积过程打断弱 Si-Si 键, 留下强 Si-Si 键联网形成有序的单晶结构. 硅烷浓度增加, 反应前驱物增加而氢原子含量减少, 氢原子对 Si-Si 键的刻蚀速率跟不上 Si-Si 成键速率, 使得材料中的无序结构增加, 因此材料中非晶成分增加. 图中有一点需要说明: 拉曼谱对应的峰位相对于单晶硅的峰位 520 cm^{-1} 均有些平移, 这可能是晶粒尺寸效应^[10]或者材料中的应力引起^[11].

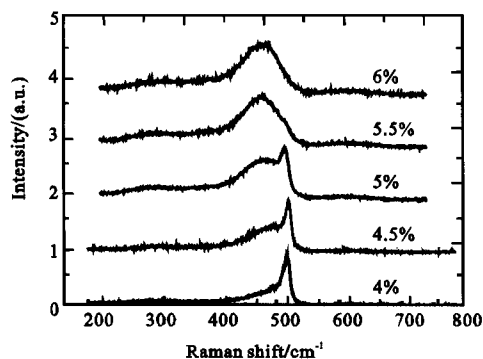


图 2 不同硅烷浓度制备的本征微晶硅材料的拉曼谱

用上述本征微晶硅材料制备微晶硅电池, 本征层厚度 $1\ 000\text{ nm}$, 测量微晶硅电池的开路电压. 硅烷浓度、本征材料的晶化率和电池开路电压之间的关系如图 3 所示. 可以看到电池的开路电压随本征层材料晶化率的增加而减小. 本征层硅烷浓度为 5.5% 时, 材料的晶化率几乎为 0, 此时电池的开路电压达到最大. 随着硅烷浓度的减小, 材料的晶化率增加, 电池的开路电压随之下降. 晶化率在硅烷浓度为 4% 时达到最大值, 开路电压也降到最低点. 根据 Kiess 的理论分析^[7], 电池的开路电压与本征材料的带隙有关, 带隙越大, 开路电压越高. 微晶硅本征层的晶化程度增加, 带隙减小, 开路电压也随之减小. 因此要获得较高的开路电压, 可以适当增加硅烷浓度, 降低晶化率, 但过低的晶化率会使得短路电流密度降低, 从而整体上影响电池的效率. $I-V$ 测试结果表明, 当硅烷浓度为 4.5% 时, 电池的效率最高, 为 4.35%.

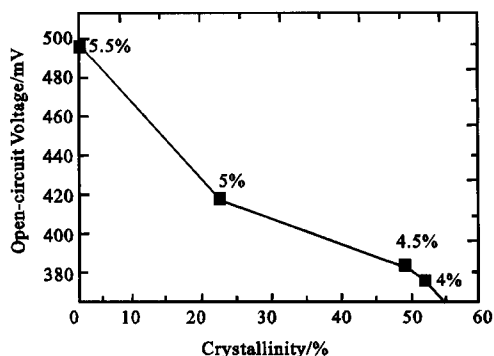


图 3 硅烷浓度、本征材料晶化率和电池开路电压的关系

3.2 辉光功率对开路电压的影响

辉光功率 (Plasma Power) 是微晶硅生长过程中重要的工艺参数之一. 实验固定硅烷浓度为 4.5%, 衬底温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 通过改变辉光功率获得一组本征微晶硅材料. 图 4 所示为这组材料的光暗电导和光敏性随辉光功率的变化, 所有材料厚度均在 $1\ 000\text{ nm}$ 左右. 图中可以看到随着辉光功率的增加微晶硅薄膜的光、暗电导均有先增加、后减小的趋势, 而光敏性一直在减小. 综合分析图 1 和图 2 可知光敏性随晶化率的增加而降低, 因此图 4 中光敏性的改变可能与材料晶化率的增加有关.

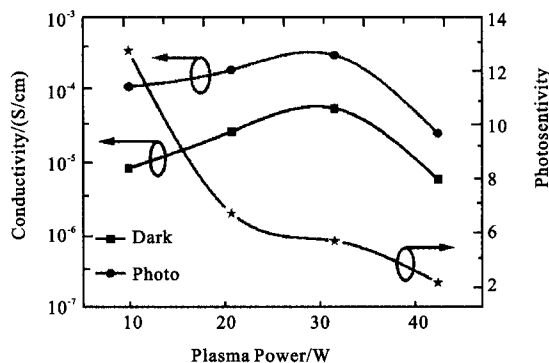


图 4 光电导、暗电导和光敏性随辉光功率的变化

为研究辉光功率对材料晶化率的影响, 用拉曼光谱仪对这组材料进行分析, 结果如图 5 所示. 可以看到所有薄膜材料在 520 cm^{-1} 处均有明显的单晶峰.

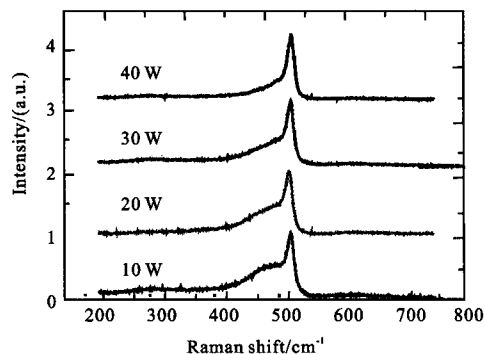


图 5 不同辉光功率下制备的本征微晶硅材料的拉曼谱

辉光功率为 10 W 时,材料在 480 cm^{-1} 处有较明显的非晶峰“肩膀”,说明材料中有一定的非晶成分.随着辉光功率的增加,肩膀逐渐变小,材料的非晶成分逐渐降低,晶化程度逐渐增加.功率达到 40 W 时,非晶“肩膀”已不明显,材料的晶化程度达到最大.辉光功率的增加使氢气分解更充分,等离子体中氢原子数量增多,对硅膜中的弱键刻蚀效果增强使材料有序度增加,表现为晶化率增加.

用上述本征微晶硅薄膜材料制备一组微晶硅电池,其中本征层厚度 1 000 nm.本征层硅烷浓度晶化率和电池的开路电压的关系如图 6 所示.随着辉光功率的增加,薄膜的晶化率随之增加,从 29% 上升到 54%.微晶硅电池的开路电压呈下降趋势,从 422 mV 下降到 396 mV.根据 3.1 节中的分析,微晶硅电池的开路电压随本征层的带隙的减小而减小,辉光功率增加本征层材料晶化率增加,带隙减小,电池的开路电压减小.因此可以通过适当地降低本征层的辉光功率来提高电池的开路电压,但辉光功率偏小会使材料非晶成分增加,短路电流密度降低,从而降低电池效率. I - V 测试结果表明,辉光功率为 30 W 时,电池效率最高.

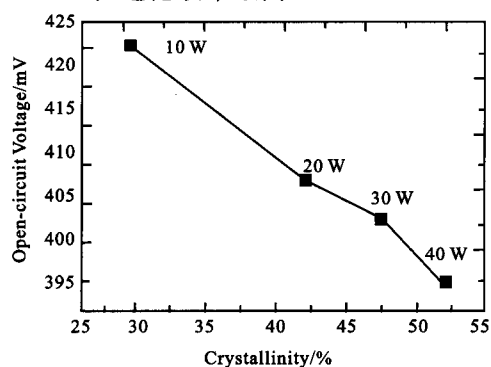


图 6 辉光功率、本征材料晶化率和电池开路电压的关系

3.3 微晶硅电池

当本征层硅烷浓度 4.5%,辉光功率 30 W 获得的电池效率最高,达到 4.35%,对应的本征层晶化率为 49%,其 I - V 曲线如图 7 所示.由上述实验结果得知,电池的开路电压和短路电流对本征层晶化率的要求是相互矛盾的.因此在制定本征层工艺参数的时候,需要综合考虑本征层晶化率对这两个参数的影响.

4 结束语

采用甚高频等离子增强化学气相沉积技术,分别改变硅烷浓度和辉光功率制备本征微晶硅材料.薄膜的光电性能和 Raman 谱测试结果表明,微晶薄

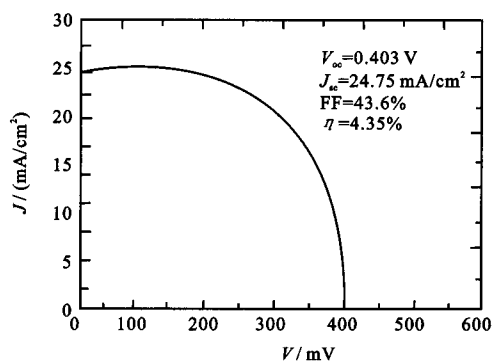


图 7 微晶硅单结电池 I - V 曲线

膜晶化率随硅烷浓度的增加而降低,随辉光功率的增加而增加.将薄膜应用于微晶硅电池中,电池开路电压随本征层晶化率的增加而减小.在硅烷浓度 4.5%,辉光功率 30 W 的条件下,获得电池最高效率为 4.35%,对应开路电压为 403 mV,晶化率为 49%.

参考文献:

- [1] Vetterl O, Finger F, Carius R, et al. Intrinsic microcrystalline silicon; a new material for photovoltaics[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 62(1-2): 97-108.
- [2] Staebler D L, Wronski C R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si[J]. Applied Physics Letters, 1977, 31(4): 292-294.
- [3] Hamakawa Y. A technological evolution from bulk crystalline age to multilayers thin film age in solar photovoltaics[J]. Renewable Energy, 1998, 15(1-4): 22-31.
- [4] Kupich M, Grunsky D. Preparation of microcrystalline single junction and amorphous-microcrystalline tandem silicon solar cells entirely by hot-wire CVD[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 81(1): 141-146.
- [5] Droz C, Vallat-Sauvian E, Bailat J, et al. Relationship between raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 81(1): 61-71.
- [6] 朱峰, 张晓丹, 赵颖, 等. 硅烷浓度对本征微晶硅材料的影响[J]. 半导体学报, 2004, 25(12): 1624-1627.
- [7] Kiess H, Rehwald W. On the ultimate efficiency of solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1995, 38(1-4): 45-55.
- [8] Vetterl O, Jana T, Ray S, et al. Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002(2): 299-302.

(下转第 102 页)

发平台进行,用户通过该平台上的 4×4 键盘进行系统输入,通过 GPIO 口进行输出.布线成功后,将生成的 bit 文件下载到 XILINX SEED XDTK V5 FPGA 开发平台上,并连接 D/A 转换器和低通滤波器.本设计中的目标频率是 400 kHz 的高频信号,用示波器观测实验波形如图 7 所示.测试过程中,波形形状良好,未出现明显失真.由于滤波整形电路存在高频耦合通路,产生线间串扰,对滤波效果形成了不利影响,因此滤波器设计必须满足频带宽,截止特性好和抗干扰特性强等特性.

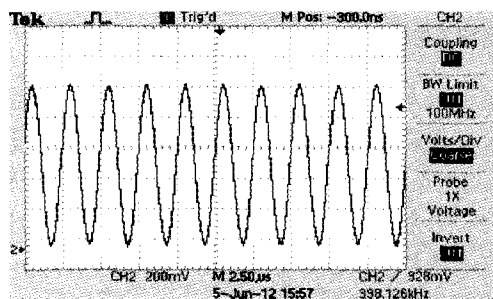


图 7 示波器观测的实验波形

5 结束语

本文从方便用户使用,提高人机交互性方面出发,旨在建立一种用户能随意更改目标频率,能在不同的 FPGA 平台上实现基于 DDS 技术的高频信号发生器的 IP 核设计方法.本文首先深入剖析了以直接数字频率合成技术(DDS)为基础的波形信号发生器工作原理和设计过程,然后在 XILINX SEED XDTK V5 FPGA 实验平台上对此 IP 核进行验证.系统硬件除需外加滤波整形电路外,其余部分均可在 FPGA 实验平台上集成开发,系统软件可在 ISE 下编写,实现数据信息处理和控制操作等功能.

但是,该设计方法还存在缺陷.例如由于 streamlined 除法器只能进行整数除法运算,并且运算结果的准确性受到除数的大小的影响,只能很好地实现以 M 为单位的高频信号.

参考文献:

- [1] 沈志,王宏远.无相位截断误差的 DDS 设计实现[J]. 微电子学与计算机,2011,28(3):70-72.
- [2] 施羽暇,吕威,李一晨.基于 DDS 技术的正弦信号发生器设计[J]. 信息技术,2007,31(1):14-16.
- [3] 魏东梅.基于 FPGA 的 DDS 设计[J]. 计算机技术与发展,2006(16):29-31.
- [4] 梁观平,刘胜,甘志银,等.基于 FPGA 实现专用 DDS 电路的研究[J]. 计算机与数字工程,2007,38(6):73-75.
- [5] 雷立云.基于 FPGA 的 DDS 研究与设计[J]. 计算机与数字工程,2008,36(8):174-176.
- [6] 高士友,胡学深,杜兴莉,等.基于 FPGA 的 DDS 信号发生器设计[J]. 现代电子技术,2009,32(16):35-37.
- [7] 张浪. DDS IP 核设计及其在信号发生器中的应用[J]. 信息化研究,2010,36(10):46-48.
- [8] 周殿凤,王俊华.基于 FPGA 的 32 位除法器设计[J]. 信息化研究,2010,36(3):26-28.
- [9] 刘福奇,刘波. Verilog HDL 应用程序设计实例精讲[M]. 北京:电子工业出版社,2009.
- [10] 董国伟,李秋明,赵强,等.基于 FPGA 的直接数字频率合成器的设计[J]. 仪器仪表学报,2006,27(6):877-879.

作者简介:

万志江 男,(1989-),硕士研究生.研究方向为嵌入式系统设计和计算机体系结构.

(上接第 97 页)

- [9] Fang M, Chevrier J B, Drevilion B. In situ investigation of the growth of microcrystalline silicon obtained by alternating deposition and hydrogen-etching sequences[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991(2):137-138.
- [10] Veprk S, Sarott F A, Iqbal Z. Effect of grain boundaries on the raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon[J]. Physical Review B, 1987,36(6):3344-3350.
- [11] Paillard V, Puech P, Cabarrocas P R. Measurement of

stress gradients in hydrogenated microcrystalline silicon thin film using Raman spectroscopy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002(2):299-302.

作者简介:

陈阳洋 男,(1985-),硕士.研究方向为硅基太阳能电池.
曾祥斌 男,(1962-),教授.研究方向为太阳能电池、纳米材料与器件、新型显示技术等.