

对硅薄膜型太阳能电池的一些思考

何宇亮^{1, 2, †} 丁建宁¹ 彭英才³ 高晓妮⁴

(1 江苏工业学院 常州 213164)

(2 南京大学物理系 南京 210093)

(3 河北大学电子信息工程学院 保定 071002)

(4 江苏大学微纳米研究中心 镇江 212013)

摘要 在当前迅速发展的绿色环保能源中,硅太阳能电池一直占据着首要地位.然而晶体硅太阳能电池(单晶硅和多晶硅)由于价格昂贵和材料短缺已不能满足绿色能源快速发展的需要.因此,薄膜型太阳能电池已经被视为今后发展的主要方向.非晶硅薄膜太阳能电池虽然在性能上还具有不少缺点,但随着薄膜沉积技术的改进以及膜本身质量的不断提高,它在太阳能电池领域中仍占有一席之地.多晶硅薄膜太阳能电池集晶体硅与非晶硅电池的优点为一体,也受到人们的关注.然而,后起之秀纳米硅薄膜太阳能电池,依靠其本身的优越性以及当前纳米技术的进展,将会成为一个新的亮点.

关键词 太阳能电池,非晶硅,纳米硅,纳米线,多晶硅

Novel aspects of silicon thin-film solar cells

HE Yu-Liang^{1, 2, †} DING Jian-Ning¹ PENG Ying-Cai³ GAO Xiao-Ni⁴

(1 *Institute of Technology of Jiangsu, Changzhou 213164*)

(2 *Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(3 *Department of Electronics and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002*)

(4 *Micro-Nano Research Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013*)

Abstract With the rapid development of green sources of energy, silicon solar cells are playing a very important role, but due to material shortages and the high price of cells based on crystalline and poly-crystal Si, they cannot satisfy the needs of green energy demand. Thus, thin-film solar cells are regarded as the main potential area for future development. Although amorphous silicon thin-film cells have several unfavorable characteristics, with the improvements in film-depositing techniques and the rising quality of the cells, they are becoming more and more significant in the solar energy field. Alternatively, poly-silicon thin-film solar cells possess the dual properties of crystalline silicon and poly-silicon solar cells, and so are also making their mark in this field. On the other hand, as nano-technology progresses, the more recently developed nano-silicon film solar cells will be a promising highlight with their inherent advantages.

Keywords solar cells, amorphous Si, nano-Si, nano-wire, poly-Si

1 引言

半导体太阳能电池是根据光生伏特效应把太阳光通过 P-N 结直接转换为电能的一种器件.随着科

技水平的提高,经过了半个世纪的努力,人们已把在 1954 年只有 5% 转化率的单晶硅太阳能电池转换效率

2008-05-25 收到

† 通讯联系人, Email: YLHE 2008@163.com

提高到目前的 ~24%。据报道,最近十年,我国太阳能电池的年平均增长率为 ~41.3%,到 2007 年,我国已经成为世界第一大太阳能电池生产国,且仍然以 ~50% 的年增长率在增长。

自上世纪 70 年代以来,英国人 W. E. Spear 等人^[1]使用辉光放电法制备出能进行磷、硼掺杂的非晶硅薄膜(a-Si:H),且制成 P-N 结非晶硅太阳能电池并首次问世^[2]。由于薄膜型太阳能电池在生产过程中耗电少,耗水少,所消耗的硅材料仅及晶体硅电池的 1/100,而且便于在玻璃、塑料、不锈钢薄片等廉价衬底上大面积制作,已经被认为是今后太阳能电池的主要发展方向,被称为“第二代太阳能电池”。今后几年它将以 ~15% 的年增长率增长着。大家知道,非晶硅薄膜对于可见光的吸收能力比单晶硅高 500 倍,电池工作层厚度仅有 1 μ m,还可根据需要制成大面积(1.0 \times 0.5m²),这些都是它的优势。虽然目前它的光电转换效率还不高,仅 5%—8%。但随着制膜技术的不断改善,在当前大力提倡发展薄膜电池的基础上,估计几年之后会有明显的改进,且提高的空间还很大。

为了改进第一代和第二代太阳能电池所存在的问题,不断降低成本和提高光电转换效率,人们一直对电池的转换机制和电池结构进行研究和改进。尤其近些年,国内外已提出所谓“第三代太阳能电池”。第三代太阳能电池是以提高电池性能、转换效率以及简化工艺流程、降低成本为目的而采用一些新结构的太阳能电池。如过去曾做过的叠层式太阳能电池。由于在太阳能电池结构中加入了不同的材料,其禁带宽度 E_g 不同,对太阳光吸收的频谱范围不同,从而扩大了对光的吸收强度,被认为是提高电池转换效率的最直接的方法。本文将简要介绍各种硅基薄膜太阳能电池的现状、存在的问题以及今后可能发展的一些设想。

2 非晶硅薄膜太阳能电池发展中存在的问题

自上个世纪 70 年代末实验室里研制出第一块小面积薄膜太阳能电池后,大家就认定这是太阳能电池发展的新方向,一直受到重视。由于非晶硅是非晶态材料,其结构是无序的,是处于亚稳态。另一方面,非晶硅薄膜中含有大量的氢,它与网络结构中的硅形成复杂的键合(SiH, SiH₂, SiH₃, ..., SiH_n)。这些键合是极不稳定的,在外界因素的作用下(如光照或受

温度影响)会发生不可逆转的变化,从而引起薄膜结构的变化,并造成器件的退化^[2]。如早年在 a-Si:H 薄膜电池中发现的 S-W 效应(光退变效应)就是长期以来阻扰 a-Si:H 电池发展的重要因素^[3],从而使人们对它的期望大大下降。因此,如何提高 a-Si:H 薄膜的结构稳定性,避免 S-W 效应的干扰,就成了一个改善 a-Si:H 薄膜太阳能电池性能至关重要的问题。

2.1 氢在硅薄膜中的重要作用

大家知道,氢在半导体材料中具有重要作用。尤其是从上世纪 60 年代出现非晶半导体后更是如此。1976 年, W. Paul 等人首先注意到氢对改善非晶半导体性能的重要作用^[4]。在使用低温等离子体辉光放电(PECVD)过程中,通过分解硅烷(SiH₄)生长成的 a-Si:H, μ c-Si:H 和 nc-Si:H 薄膜中含有一定比例的 H 原子。H 原子填补了薄膜中大量的悬挂键缺陷和位错,从而大大改善了薄膜材料的电子性质。在以高氢稀释硅烷沉积的 μ c-Si:H 和 nc-Si:H 薄膜中,生成的小晶粒(几个 nm 大小)被大量的 H 原子包裹着,起到了限制晶粒长大的作用。氢对薄膜结构的这些作用还直接影响到硅薄膜的电导率 σ 和光能隙 E_g^{opt} 的大小,尤其对改善晶粒间界区域的性质具有很大作用。然而,在网络结构中氢是一个易动元素,在受到外部环境的影响(如温度变化、光照、应力等)时,氢容易从网络格点中移动,或脱离格点位置,使饱和的 Si:H 键又恢复成为悬挂键。尤其是在光电器件中更是如此,被称为 S-W 效应(光致衰退效应)。这直接影响到光电器件的稳定性和使用。

经过长期的工作,人们认识到,适当地控制薄膜中的氢含量 C_H 是提高薄膜光热稳定性的一个极好的方法。在早期制成的 a-Si:H 膜中,含氢量是比较高的,达 15%—20%,因此就出现了氢不稳定的问题。通过改善工艺条件能大大地降低氢含量 C_H 。最近,国内外普遍认为,当膜中的 C_H 控制在 $C_H = 4\%—5\%$ 时为最佳。日本三洋公司曾报道使用含氢量较低的 a-Si:H 膜制作的太阳能电池明显地改善了电池的稳定性,并提高了电池的电参数。所以,进一步改进 a-Si:H 薄膜太阳能电池的稳定性并提高它的转换效率的关键在于 a-Si:H 薄膜材料本身质量的提高。因此,应该说在当前急速发展的太阳能电池工业中,非晶硅太阳能电池还将有它应有的地位,并且正在往更高的层次发展。

我们早期的工作还指出,在硅薄膜中,其光学能

隙 E_g^{opt} 值随着氢含量 C_H 的增大而单调下降(见图 1), 并得到经验公式^[5]:

$$E_g^{opt} = 2.098 - 1.556C_H. \quad (1)$$

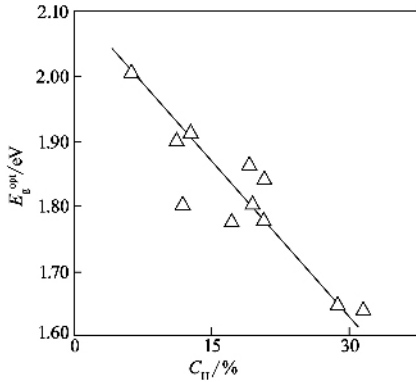


图1 非晶硅薄膜中 E_g^{opt} 与 C_H 的关系图

硅薄膜中的光学能隙 E_g^{opt} 在 2.1—1.4eV 之间, 并可随薄膜内晶态硅成分比 $X_{c,d}$ 及 C_H 值的不同, 通过工艺条件来选择. 无疑, 这是它的一个独特的优点.

2.2 a-Si:H 中添加小晶粒

在过去长达 20 年的研究过程中, 人们逐渐认识到 a-Si:H 薄膜微晶化, 即在 a-Si:H 无序网络结构中嵌入一定比例的小晶粒(晶态成分), 能明显提高非晶硅薄膜结构稳定性, 大大减弱 S-W 效应. 针对这一问题, 国内学者曾作出了大量有效的工作^[6,7].

硅薄膜的电导率是随着薄膜结构中晶态硅成分比 X_c 的增加而迅速增大的. 在这方面, 我们早期曾提出过一个经验公式^[6]:

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp(\beta \cdot X_c), \quad (2)$$

式中 $\sigma_0 = 6.5 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\beta = 35.5$. 固然, 薄膜中 X_c 值越大(可通过薄膜沉淀条件来控制), 薄膜的稳定性越好, 然而其电导率也随之增大, 从而使其光、暗电导比值 σ_p/σ_d 大大降低, 这又影响到太阳能电池的其他参数. 因此, 应该选用怎样一个 X_c 值是值得探讨的.

早期, 在我们所测出的硅薄膜电导率随其晶态成分百分比 X_c 的实际曲线中(见图 2), 发现有两个转折点: 当 $X_c < 30\%$ 范围, 硅薄膜电导率的变化还不明显, 即其电导率仍保持很低的数值 $\sigma_d < 10^{-7} - 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 以致其 σ_p/σ_d 值仍比较高, 硅薄膜的光敏特性是好的. 然而有了一定量的晶态成分后(小晶粒), 薄膜的光、热稳定性大大提高, 熟知的 S-W 效应几乎趋于零, 被认为是用来制作太阳能电

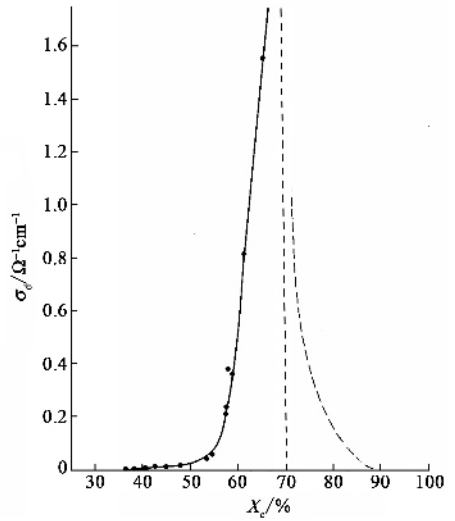


图2 室温电导 σ_d 随着 X_c 的变化

池的好材料. 而当 $X_c > 30\%$ 时, 其电导率开始陡然升高, 致使材料的光敏特性大大下降. 为了反映在 $20\% < X_c < 30\%$ 这一区域内硅薄膜的这种性能, 学术界曾把它称为“多相非晶硅薄膜”(multi-phase amorphous films). 在这一相变区, 多相非晶硅薄膜还具有下列一些特殊性能:

载流子的迁移率和寿命的乘积 $\mu\tau$ 值是反应硅材料太阳能电池性能好坏的一个重要参数, 它反映了材料的输运特性. 郝会颖和孔光临等人^[9]曾测量过 $\mu\tau$ 随晶态硅成分比值 X_c 的变化, 如图 3 所示.

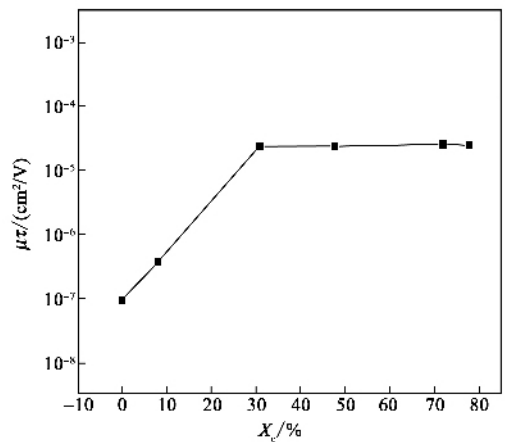


图3 硅薄膜 $\mu\tau$ 值随 X_c 的变化

当 $X_c = 31\%$ 时 $\mu\tau$ 值呈现出极大, 这时材料的 $\mu\tau$ 值比通常 a-Si:H 膜的 $\mu\tau$ 值高出 2—3 个数量级, 且随着 X_c 的继续增大趋于饱和. 这说明 a-Si:H 薄膜经过第一个相变点后进入一种优化状态, 这对制作非晶硅薄膜太阳能电池是有利的. 刘湘娜和何宇亮等人的工作也指出^[10], 当 $X_c = 30\%$ 时, 该薄膜对太

阳能弱光部分的吸收有最大值,这无疑对提高电池的效率是有益的(见图4)。

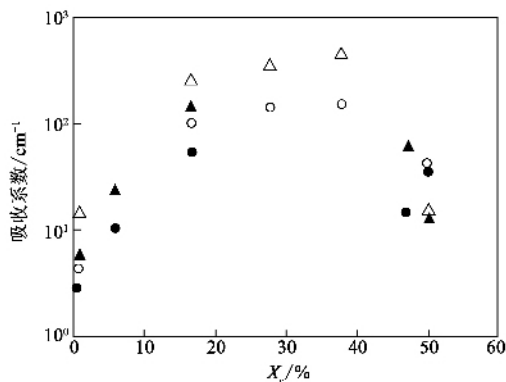


图4 硅薄膜弱吸收系数随 X_c 的变化

3 多晶硅薄膜太阳能电池^[11]

理论和实验研究都表明,多晶 Si 薄膜电池集晶体 Si 和 a-Si:H 薄膜电池的优点于一体,可对太阳光能进行有效的吸收,而且具有与晶体 Si 电池一样的光电稳定性,其电池效率无明显衰减,制作成本也远低于晶体 Si,被认为是高效率 and 低能耗的理想光伏器件材料。因此,如何制作高效率、低成本和长寿命的多晶 Si 薄膜太阳能电池,目前已成为全世界科学家共同感兴趣的课题。

但是,限于工艺技术的不完善和加工设备的限制,目前多晶 Si 薄膜太阳能电池的转换效率还不够高,尚有许多问题急待解决。一般而言,采用增大晶粒尺寸以增加载流子迁移率,进行表面和体钝化以减少载流子的复合中心,制作绒面结构以提高光的吸收效果,设计 P-I-N 结构以增加光收集效率,改进电池结构以谋求最大输出功率,是改善多晶 Si 薄膜太阳能电池效率的几项重要工艺措施。

3.1 增大薄膜中晶粒尺寸

众所周知,多晶 Si 薄膜是由许多大小不等且具有不同结晶取向的晶粒组成的膜层结构。在晶粒与晶粒之间存在着大量无序的界面或晶界。由于在晶界中存在着悬挂键、杂质或缺陷产生的复合中心,因而会大大降低太阳能电池的转换效率。近年的研究指出,进一步增大晶粒尺寸是一种制备优质多晶 Si 薄膜的有效工艺措施。因为增大晶粒尺寸,一方面会增加载流子的扩散长度,有效地使迁移率和电导率进一步增加;另一方面,晶粒尺寸的增加又可以使晶界面积减少,通过钝化晶界和使晶粒具有择优取向,有

效地避开因晶界对载流子复合所造成的不利影响,从而提高了少数载流子的寿命。为了实现大晶粒和高质量多晶 Si 薄膜的生长,人们已发展了多种工艺方法。另一种是利用不同的化学气相沉积方法(如 PECVD, HWCVD),通过控制薄膜自身的成核过程,在衬底上直接形成大晶粒多晶 Si 薄膜。

3.2 合理进行表面钝化

众所周知,表面钝化在改善半导体器件的电学特性方面起着重要作用。换言之,采用有效的表面钝化方法,可以显著提高各种半导体器件的电学性能。对于多晶 Si 薄膜太阳能电池而言,表面钝化也是一种不可缺少的工艺步骤。前已说明,存在于多晶 Si 薄膜晶粒间界中的悬挂键和缺陷态,会在晶粒间界处引入缺陷能级。由于它们可以与晶粒之间发生电荷交换,起着一种有效的复合中心作用,因而会使多晶 Si 薄膜的载流子寿命和迁移率大大降低,从而严重影响薄膜的太阳能电池的转换效率。使其同时达到表面钝化和减少表面反射的效果,其中 SiN_x 就是一种典型的表面钝化层。

另一种是采用原子 H 的引入,使其饱和多晶 Si 薄膜中晶粒间界的悬挂键等缺陷,通过减少界面复合中心以达到提高载流子寿命的目的。在半导体器件钝化保护方面,作者想向读者介绍一种新型的半绝缘钝化保护膜。常用的氮化硅(Si_3N_4)钝化保护膜在硅器件钝化保护方面已经起到了主要的作用,并正在被广泛使用。但是从电导特性看,它是属于绝缘体,其电阻率 $\rho > 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此,具有一种绝缘性材料不可避免的弱点,如在外电场的作用下,绝缘体材料内部将会感生出一定数量的感应电荷。如果用绝缘性薄膜做硅器件的钝化保护膜,则膜中的感应电荷将对器件表面造成干扰,使表面漏电增大,并造成器件表面性能的不稳定。因此,在半导体工艺方面又曾提过一种半绝缘体钝化保护膜,如掺氧或掺氮多晶硅钝化保护膜及非晶硅钝化保护膜。早期,作者曾使用高质量非晶硅半绝缘体($10^8 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)用做硅器件的钝化保护,曾取得较好的效果^[12,13]。如果把这种非晶硅钝化保护技术使用到太阳能电池结构中去,其意义是新颖的。这不仅做到了整个太阳能电池结构是“全硅”型的,而且这一钝化层还起到了电池板对入射光的辅助吸收和抗反射的作用,岂不一举两得。

4 纳米硅薄膜太阳能电池^[11]

4.1 纳米硅薄膜的特殊性能

使用半导体工艺中常规薄膜沉淀技术 PECVD 方法,在严格控制工艺条件下制成的纳米硅薄膜(nc-Si:H)是由几个 nm 大小的细微晶粒组合形成的一种新型硅薄膜^[14].薄膜的组分是:大量的微小晶粒占总体积百分比~50%,另外~50%是由小晶粒中间无序状态的硅原子构成,各晶粒之间界面层厚度为2—4个原子层.具有高电阻的界面层对纳米硅的性质有重要作用,首先它使仅几个纳米大小的晶粒处于高电阻层的包围下,从而使这些大量的小晶粒变成为量子点(QD),使纳米硅薄膜的物性发生了质的变化.纳米硅薄膜中电子的传导机制变成了在热激发扶助下电子隧穿过晶间势垒的量子传输机制(HQD),不再像单晶硅半导体中载流子的热激发传输特性^[15].通常半导体材料的电导随温度的变化是指数上升的,即温度的微小变化能引起电导率的陡升,而在纳米硅薄膜中,由于载流子的输运是由量子隧穿的强弱决定的,这就使其电导特性随温度的变化大大减弱.因此,使用纳米硅材料制成的各种器件(如二极管、传感器、太阳电池等)的温度稳定性特别好^[16].这对今后聚光型太阳电池系统是有利的.

在光学特性方面,由于材料结构的变化,使纳米硅薄膜材料的光学能隙 E_g^{opt} 发生相应的变化.从而使它对光吸收能力增强,图5为各种硅薄膜光吸收系数随光波长的变化实验曲线,它表明,在主要太阳能光谱范围内,nc-Si:H的吸收为最高.

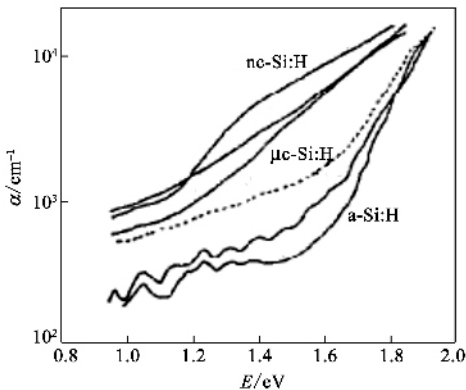


图5 硅薄膜的光吸收曲线

图6为使用各种不同理论模型计算出来的不同晶粒大小所对应的 E_g^{opt} 值^[17],它表明,硅膜中所含

晶粒尺寸越小,其光能隙越大,显示出含有不同 X_c 和 d 值的硅薄膜具有不同宽度的光能隙 E_g^{opt} 值.这就有可能使我们用不同的工艺手段来掌握nc-Si:H膜的结构并调整它对不同太阳光谱的吸收.无疑,这是纳米硅薄膜太阳能电池的一种特殊功能.

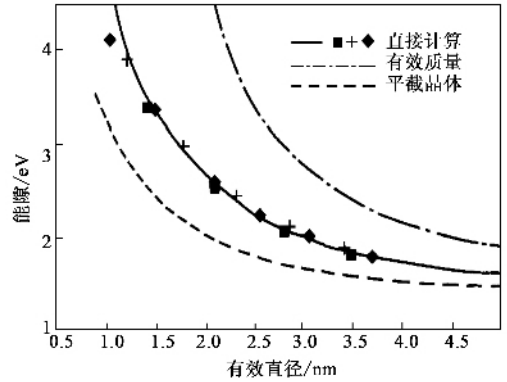


图6 由各种不同理论模型计算出的光学能隙随平均晶粒尺寸的变化

4.2 纳米硅薄膜的主要优点

经过前面的分析使我们认识到,在太阳电池领域中,后来居上的将是属于纳米硅薄膜太阳电池.这是由于在太阳能利用方面纳米硅薄膜具有下列一些比非晶硅更好的优势:

(1)纳米硅薄膜具有比非晶硅薄膜更宽广的光能隙,其 E_g^{opt} 值在1.4—2.4eV范围,并可通过改变工艺条件调节 X_c 、 d 及 C_H 值来选定.所以它对太阳能光谱的吸收范围更宽,有利于提高电池的效率.

(2)纳米硅薄膜具有比非晶硅薄膜高出数百倍的电子迁移率.这样可以使它具有更高的 $\mu\tau$ 值,使它对光生载流子具有更高的收集效率,能产生更高的短路光电流 J_{sc} .

(3)最近美国 Los Alamos 国家实验室发现,在纳米硅太阳电池中,曾出现一个光子可以激发多个载流子的“多重激发”过程.这将使太阳电池的输出电流增大.这是其他太阳电池中不曾出现过的事.

(4)由于在纳米硅薄膜中含有~50%体积比的晶态成分(X_c).这就大大提高了薄膜材料的光热稳定性.早在10多年前我们就曾指出,在纳米硅薄膜中基本上不存在S-W现象^(5,6),这已被国内外大量的实验所证实.

(5)研制纳米硅太阳电池板的工艺手段及基本设施与非晶硅太阳电池相容,有利于制成a-Si:H/nc-Si:H叠层电池,发挥它们的各自特性.

最近,以nc-Si:H膜为有源区的太阳电池研究

取得了一些进展. Yue 等人^[18]采用 a-Si:H 膜和 nc-Si:H 膜制作了三结太阳能电池,由于这种电池结构能够把不同禁带宽度的材料有效地组合在一起,提高了光谱响应范围,同时又减少了电池的光致衰退效应,从而获得了 13.2% 的较高转换效率.而 Raniero 等人^[19]以 nc-Si:H 膜为本征层制作了纳米结构太阳能电池,获得了 0.95V 的开路电压,14.96mA/cm² 的短路电流和 9.52% 的转换效率.

5 提高和改善硅薄膜太阳能电池的途径

一切材料都是由晶格原子按一定规则有序或无序排列组成的.而自由电子或光生电子-空穴在材料中的运动必然要同这些晶格原子发生碰撞而交换能量.另外,材料中还具有各种不同类型的缺陷,对光生载流子的运动造成阻力.因此,我们要想进一步提高光电转换效率,首先要做的事是使太阳能电池板吸收光能尽可能多地进入光电转换过程,同时尽量减少光热过程的发生.要做到这一点,应该从事下列几方面的研究:

(1) 不断提高薄膜的质量.尤其是在使用低温等离子体沉积技术中如何通过人为的控制等离子体的密度以及成膜的细微过程(表面反应、脱氢过程等)是至关重要的.近年来,国内外已有不少研究单位使用甚高频(VHF)等离子体技术成膜,它在提高薄膜生长速率及改善有效掺杂方面已取得明显成效^[20].陈光华等在 MW-CVD 成膜过程中在衬底板下面附加一块磁铁,能使等离子体在衬底片附近更加均匀和集中,并有效地改善了膜的质量^[21].我们在沉积纳米硅薄膜过程中,与 RF 射频电源并联附加一直流(D.C.)偏压,能有效地控制晶粒的成核密度.显然,射频频率、电场和磁场对等离子体的性质是起作用的,并直接影响到生成膜的质量.

(2) 自组织生长技术的引用^[22]

近来,在太阳能电池结构中,对极薄层薄膜的生长(几纳米至几十纳米)引起重视.例如,在电池的 PIN 结构中,有时为了提高光的吸收率及增强薄膜内电子激发过程,需要把 P 层或 N 层做得很薄(~20nm),这就给工艺生长增加了一定的难度.另一方面,在新型太阳能电池结构中,正在把带有纳米晶粒的新结构引进来.在这些新颖结构中,人为控制晶粒的有序排列及其大小是非常需要做的事,而晶粒尺寸的大小是直接决定薄膜禁带宽度 E_g 的.

在控制表面薄层的晶粒(量子点)密度、大小及

其有序排列方面,一种叫做自组织生长技术(self-organized growth)受到了很大的重视.它是把固体表面上具有一定能量的价键状态作为反应活性位置或优先成核中心,并以此为前提.例如采用浓度为 0.1% HF 对热生长的 SiO₂ 表面进行化学腐蚀,以形成 Si-OH 键终端的 SiO₂ 活性表面,然后在 LPCVD 工艺中自组织生长出具有表面密度为 10¹¹/cm²,大小仅 ~2nm 的 Si 纳米小晶粒(量子点).使用这种方法要依靠 SiH₄ 气体分子的热分解反应,在其 Si-O-Si 键终端 SiO₂ 表面上能自组织生长成单层、双层以至多层的纳米硅量子点.使用自组织生长技术沉积薄膜的主要优点是,适宜在大面积基片上生长量子点.只要合理地控制生长温度、反应气压以及沉积时间,便可实现在基片上的超薄薄膜的生长.作者认为,一旦把该项技术应用到太阳能电池结构中,定会有惊人的效果.

(3) 新结构叠层薄膜太阳能电池的设计

不同类型的薄膜材料对光波的吸收范围不同.因此选用多种具有不同 E_g 值的材料构成叠层式薄膜太阳能电池就可以将不同波段的太阳光尽可能多地吸收并直接激发出光生电子-空穴对,尽可能多地造成光电流,这是提高电池转换效率的最直接的办法.据估计,这种属于第三代太阳能电池的叠层式薄膜电池的光电转换效率将能达到 ~40%.

利用硅薄膜材料的不同结构,从 a-Si:H → μ c-Si:H → nc-Si:H,能使它具有一系列不同的禁带宽度 E_g .通过工艺条件,可以使硅薄膜的有效禁带宽度在 1.5→2.4eV 范围内变化.在 P-I-N 太阳能电池的结构中,如果我们有意识地将 I 层薄膜厚度拉宽,并在薄膜沉积过程中,通过控制各种工艺参数,使它分成具有不同 E_g 值的 3 个子层 N₁, N₂, N₃,如图 7 所示.这样就形成了具有同质结构的多层膜太阳能电池.这种电池结构是在 PECVD 成膜过程中一气呵成的,在现有工艺中是可以实现的.

多年前,我们曾设计过一种结构并在工艺中实现过^[23].利用该电池结构的各种参数,对图 7 所示的 P-I-N 型变能隙太阳能电池进行了 AMPS 软件模拟,得出电池的基本参数是: $J_{sc} = 24.06 \text{ Ma/cm}^2$, $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$, $FF = 87.9\%$ 以及转换效率 $\eta = 22.13\%$.模拟结果表明,纳米硅变能隙太阳能电池的各种参数与单一的非晶硅太阳能电池相比,电池的性能确实有了明显的改善.这不仅是由于纳米硅薄膜对太阳光谱的吸收范围扩大了,更是由于该薄膜呈现出量子尺寸效应.通过人为改变工艺参数,使 I 层具有不同

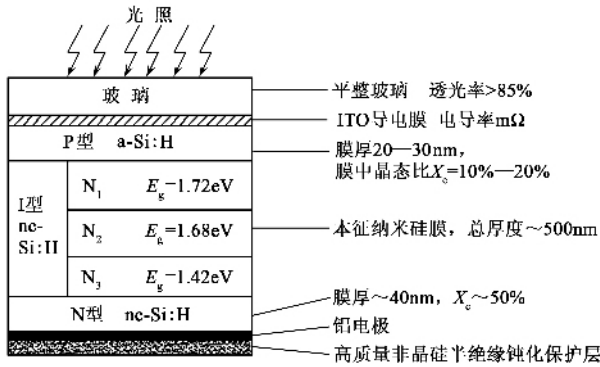


图7 第三代叠层式纳米硅太阳能电池示意图

E_g 值的子层 N_1, N_2, N_3 , 从而实现了太阳能光谱分区被吸引, 让入射光子更多地直接转变成光生电子-空穴对, 达到提高太阳能电池转换效率的目的. 无疑, 如果我们进一步改进纳米硅薄膜质量, 选用更加合理的电池结构, 我们国内也能在不久以后赶上并超过 30% 的电池转换效率的.

(4) 不断引进新的纳米技术

随着纳米技术的不断发展, 不断有一些新的设计引到太阳电池中来. 最近美国的 L. Tsakalakos 等人提出了一种具有硅纳米线结构的太阳电池^[24]. 它是在不锈钢薄衬底上溅射一层 100nm 厚的 Ta_2N 薄膜, 用做生长纳米线时的背电池. 随后使用常用的 CVD 法生长长度约为 $16\mu m$ 、直径为 $109 \pm 30nm$ 的 P 型硅纳米线阵列. 这个阵列再在 $800^\circ C$ 干氧环境下氧化成一层 SiO_2 绝缘层. 随后, 将具有硅纳米线阵列的样品在 PECVD 系统中沉积 $\sim 40nm$ 厚的 n 型 a-Si:H (或 nc-Si:H) 膜, 造成光伏 P-N 结. 做成 P-N 结后再溅射 $\sim 200nm$ 厚的透明导电膜 (ITO). 然后做上梳状电极. 这种新型结构的硅纳米线太阳电池具有比体硅太阳电池更高的光吸收率, 在整个光谱范围内, 光的反射率下降了 1—2 个数量级. 初制成的这种新型结构太阳电池性能与体硅电池可以相比.

最近 M. A. Green 在“21 世纪太阳能新技术”专辑中著文指出: 在第三代新型太阳电池中, 对全硅层电池采用 0 维/一维/二维/三维串联结构, 能利用薄层中的量子限制效应, 扩大硅的能隙宽度, 从而提高其工作效率.

6 小结

综观进入 21 世纪近 10 年来, 由于全世界对绿色能源的急需, 太阳电池领域的进展是惊人的. 我

国是一个穷油国家, 我们需力争在太阳能领域成为一个能源大国.

在薄膜太阳电池中, 非晶硅、微晶硅、纳米硅以及多晶硅, 各具有自己的特色. 如何利用它们的各自优点构成叠层式薄膜电池已成为必由之路. 最近南开大学光电子研究所孙福河、张晓丹等撰文指出^[25] 采用 VHF-PECVD 法制出的微晶硅太阳电池转换效率为 4.7%, 而非晶硅/微晶硅叠层电池的效率可达 8.5%. 这就是证明. S. Guha 等人过去几年使用 a-Si:H 为顶层, 其光能隙为 1.8eV, $\mu c-SiGe:H$ 合金为中间层, 其光能隙为 1.6eV 和 $\mu c-Si:H$ 为底层, 其光能带隙为 1.4eV, 制成了 9 层三结结构的串联电池. 电池效率达到 14.6%, 其稳定值为 13%, 而在薄膜沉积过程中, 不断改变氢稀释比, 提高了 nc-Si:H 生成膜的质量, 使它在沿着薄膜生长方向变得均匀, 这样做出来的单结电池结构的效率也达到了 13.5%^[26].

所以, 只要我们不断探讨和改善工艺手段并改进电池结构, 薄膜电池的性能还具有很大的提高空间. 最近, 网上不断有报道, 在国外使用纳米硅先进技术已使电池效率提高到了 30.6%—31%, 并预计还能达到 40%, 这些都是令人感到兴奋的好消息. 另外, 作者还认为, 在第三代叠层式太阳电池的发展中, 硅材料仍然具有它的优势.

参 考 文 献

[1] Spear W E, Lecomber P G. Pil. Mag, 1976, 33 : 935
 [2] 何宇亮, 陈光华, 张仿清. 非晶态半导体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1989
 [3] Staebler D L, Crandall R S, Williams. Appl. Phys. Lett., 1981, 39 : 733
 [4] Paul W, Lewis A J. Solid State Commun., 1976, 20 : 969
 [5] He Y L, Yin C Z et al. J. Appl. Phys., 1994, 75 : 797
 [6] Liu X N, Xu M D. Chin. Phys. Lett., 1986, 3 : 73
 [7] Qin G G, Kong G L. Phil. Mag. Lett., 1988, 57 : 117
 [8] 何宇亮, 韦亚一等. 固体电子学研究与进展, 1997, 17 : 193
 [He Y L, Wei Y Y et al. Research & progress of SSE Solid State Electronics, 1997, 17 : 193 (in Chinese)]
 [9] 郝会颖, 孔光临等. 物理学报, 2005, 54 : 3327 [Hao H Y, Kong G L et al. Acta Physica Sinica, 2005, 54 : 3327 (in Chinese)]
 [10] 刘湘娜, 何宇亮等. 物理学报, 1993, 42 : 1979 [Liu X N, He Y L et al. Acta Physica Sinica, 1993, 42 : 1979 (in Chinese)]
 [11] 彭英才, 姚国晓, 马蕾等. 微纳电子技术, 2008, 45 : 187 [Peng Y C, Yao G X, Ma L et al. Micronanoelectronic Technology, 2008, 45 : 187 (in Chinese)]

- [12] 何宇亮,孙明浩等. 固体电子学研究进展,1989,9:64
[He Y L, Sun M H *et al.* Research & progress of SSE Solid state Electronics, 1989 9 64(in Chinese)]
- [13] He Y L. Solid State Electronics, 1989, 32 : 355
- [14] 何宇亮,刘湘娜等. 中国科学(A辑),1992,9:995[He Y L, Liu X N *et al.* Science in China(series A), 1992, 9 995 (in Chinese)]
- [15] He Y L, Hu G Y *et al.* Phys. Res. B, 1999, 59 : 15352
- [16] 何宇亮. 微纳电子技术, 2002, 1 : 33[He Y L. Micronano-electronic Technology, 2002, 1 33(in Chinese)]
- [17] Chen X Y, Shen W Z *et al.* Nanotech., 2006, 17 : 595
- [18] Yue G Z, Yan B J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88 : 263507
- [19] Raniero L Ferreira I *et al.* J. Non-Crystal Solids, 2006 352 1945
- [20] 张晓丹,张发荣,赵颖等. 半导体学报, 2007, 28 : 209
[Zhang X D, Zhang F R, Zhao Y *et al.* Journal of Semiconductors, 2007 28 209(in Chinese)]
- [21] 陈光华. 真空科学与技术, 2004, 24 : 33[Chen G H. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2004 24 33 (in Chinese)]
- [22] 彭英才,赵新为. 科技进展 2002, 24 : 74[Peng Y C, Zhao X W. Progress in Science & Technology, 2002, 24 74(in Chinese)]
- [23] 予化丛,崔容强等. 第八届全国光伏会议论文集. 深圳, 2004, 第194页[Yu H C, Cui R Q *et al.* Proceedings of the 8th China Photovoltaic Conference, Shenzhen, 2004, 194(in Chinese)]
- [24] Tsakalakos L, Balch J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2007, 91 : 233117
- [25] 孙福河,张晓丹等. 半导体学报, 2008, 29 : 855[Sun F H, Zhang X D *et al.* Journal of Semiconductors, 2008 29 855(in Chinese)]
- [26] S. Guha. J. Yang. J. Von. Crystalline Solids, 2006, 352 : 1917



· 物理新闻和动态 ·

对高频声子的探测

晶体中的原子在其平衡点附近的摇晃会产生振动波,即声子.声子能在固体中传播声、热能和其他形式的能量,测量声子的性质可以提供有关晶体的结构以及原子间相互作用的各种信息.声子的性质一般是利用与光子的声-光相互作用来测定的.但当声波的波长小到只有原子间距的大小时,就很难利用声-光作用来探测声子了.因此,尽管有许多科学家都认为,在固体中已激发出了高频声子,但却无法用直接或间接的方法来精确地测定它们.

现在有两个研究组在原子尺度上来研究这个问题.一个研究组来自美国 Michigan 大学的 M. Trigo 教授,他们对镓锗砷化物与铝砷砷化物两层的交界处射入 50fs 的激光束,这两种砷化物层只有几个原子的厚度,是一种纳米量级的超晶格结构,同时将超晶格结构安置在作为基底的磷化砷晶体上.由于这两种砷化物层在吸收光能时具有不同的效率,所以激光束可以激发出特殊的达到太赫兹频率的声子,它们表现为在每一对层中的两层将不断地做相互接近又相互分开的交替运动.研究者的第二步是利用 X 射线来测定声子向基底传播时的形态,因为在基底内超晶格中的声子都转化成具有相同太赫兹频率的声子,其波长接近于超晶格对层的厚度,而这种频率的声子是不可能直接用光波来激发的.当声子通过基底时,就能干扰基底原子的结构,这时就可用 X 射线来测量.他们用 100ps 的 X 射线快速地拍摄下基底原子结构的变化,但不能完全记录下基底原子的瞬态变化,而只能利用定时方法得到一系列 X 射线的衍射斑图,这些结果与计算机模拟的预测相一致(Phys. Rev. Lett., 4 July 2008).

另一个研究组是由美国利弗莫尔国家实验室的 E. Reed 博士所领导,他们利用激光脉冲在砷化镓与砷化铝晶体的交界处产生一个激波,在激波边缘生成太赫兹频率的声子并进入砷化铝晶体内部.由于砷化镓与砷化铝都是压电晶体,当晶体在压缩和伸张时就会产生一电流,但在晶体内部由于瞬间的膨胀与收缩相互抵消,因而不产生电流,但声子在交界处通过时,两种压电晶体的响应不同就会有电流产生,这时安置在几毫米处的传感器就能测试到该电流引起的电场,因为只能在声子通过交界处时测试电场,所以一定要使用对于时间具有高分辨率的探测传感器.他们在用几百万个原子作模拟时,常常可以看到在激波冲击后出现高频声子,但在实验时却很难探测到(Phys. Rev. Lett., 11 July 2008).

这两个研究组的工作各有所长. E. Reed 研究组的实验可以提供一条新的研究道路,特别是在原子尺度范围内的激波物理,而 M. Trigo 研究组的工作是需要获得高强度的 X 射线设备来进一步研究纳米量级上的热传导.总之,他们的工作为纳米结构、薄膜物理以及在高分辨率的时空范围测定材料界面的性质开拓了新的道路.

(云中客 摘自 Physical Review Letters, 14 July 2008)