

文章编号:0254-0096(2018)11-3069-07

硅异质结太阳电池窗口层性能研究及高效电池制备

谷士斌^{1,2}, 张 娟^{1,2}, 任明冲^{1,2}, 杨 荣^{1,2},
李立伟^{1,2}, 郭 铁^{1,2}

(1. 新奥光伏能源有限公司, 廊坊 065001; 2. 煤基低碳能源国家重点实验室, 廊坊 065001)

摘 要: 主要研究 a-Si:H(p) 作为电池的发射极和 ITO 作为电池载流子收集层的材料性能及结构对 HJT 电池性能的影响。通过调整 a-Si:H(p) 材料的掺杂浓度、材料厚度和 ITO 的氧气/氩气分压、功率等工艺参数, 获得工艺参数、材料性能和电池性能之间的关系。借助 a-Si:H(p) 和 ITO 工艺优化, 电池的填充因子 FF 达到 80.2%, 转换效率 E_{ff} 可达 23.05%。

关键词: HJT 太阳电池; ITO 薄膜; a-Si:H(p); 掺杂浓度; 电导率

中图分类号: TK513.5

文献标识码: A

0 引 言

高效硅异质结太阳电池(HJT)结合了晶硅和薄膜太阳电池的特点和优势,具有高效率、低衰减和高温、弱光发电能力强的优点^[1]。其结构对称、流程简洁,采用低温制造,适合用薄型硅片节省硅料。在现有硅高效电池技术中较好地兼顾了性能与成本因素^[2],因此受到光伏学术研究和产业界的广泛重视。该方向已成为光伏技术中发展最快、最具活力的研究领域之一^[3]。

由图 1 可看到,在 n 型衬底硅异质结电池(HJT)中氧化铟锡(ITO)和 a-Si:H(p)构成电池入光面的窗口层,对于 HJT 电池性能的影响存在很多相似之处,如需要高的透光性和导电性;且二者在结构上相互衔接具有紧密相关性,需要配合形成良好的

欧姆接触降低电池串联电阻,并且 ITO 与 a-Si:H(p) 之间的欧姆接触一般比 n 型非晶硅更难获得。

本文通过优化 a-Si:H(p)、ITO 材料以及 a-Si:H(p) 和 ITO 之间的界面,在确保各自具有优良透光、导电性的同时,a-Si:H(p)和 ITO 之间形成良好的欧姆接触,有效降低了电池的串联电阻 R_s ,提高了电池的 FF 。由于 a-Si:H(p)和 a-Si:H(i)的界面,需要具有低的掺杂浓度以降低光的吸收和减小 B 向 a-Si:H(i)层的扩散;因此,本文对 a-Si:H(p)与 a-Si:H(i)的界面进行工艺优化。本文采用优化的 a-Si:H(p)和 ITO 工艺,使电池的填充因子 FF 达到 80.5%,转换效率 E_{ff} 可达 23.1%,可为 HJT 电池研发和生产提供技术参考和借鉴。

1 实 验

电池采用 n 型直拉单晶(CZ)硅片制备,硅片尺寸 125 mm×125 mm,厚度 200 μm 。首先对硅片进行制绒清洗,获得低反射率、高洁净度的硅片表面,再用氢氟酸(HF)去除硅片表面氧化物。之后采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)在硅片的一面制备非晶硅本征层材料(a-Si:H(i))/a-Si:H(p),在硅片的另一面制备 a-Si:H(i)/非晶硅 n 型掺杂层

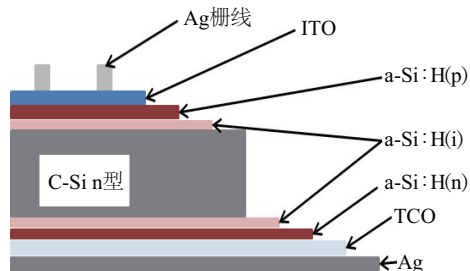


图1 HJT电池结构图

Fig. 1 Structure of HJT solar cell

收稿日期: 2016-07-18

通信作者: 杨 荣(1976—), 男, 博士、高级工程师, 主要从事太阳电池及集成应用技术方面的研究。yangrong@enn.cn

(a-Si:H(n))材料完成硅基薄膜层材料的制备。在氩气气氛下,采用直流磁控溅射法(DCMS)溅射陶瓷靶,在非晶硅膜上沉积 ITO 薄膜作为前电极,然后溅射背面 TCO 及金属 Ag 电极,正面 ITO 上进行丝网印刷制备银栅线电极,完成 HJT 电池制备。

实验中用到的测试设备和测试方法为:采用四探针测试仪(RTS-9 型双电测四探针测试仪)测试 ITO 薄膜的方块电阻;台阶仪(KLA, P-16+)测试 ITO 薄膜和 a-Si:H(p)材料的膜厚;分光光度计(Perkin Elmer, Lambda 750S)测试样品的透过率、反射率和雾度;a-Si:H(p)材料电导率采用光暗电导测试仪(Keithley 6517A)进行测试;太阳能模拟器(IV-Newport SJ)测试仪在标准测试条件下(AM 1.5, 100 mW/cm², 25 °C)测试电池的 I - V 曲线;量子效率测试仪(QE X7)测试光谱响应曲线;少子寿命测试仪(Sinton, WCT-120)测试电池的填充因子(FF),用来排除串联电阻对于电池填充因子的影响。

2 结果与讨论

2.1 a-Si:H(p)层材料

大量研究表明,a-Si:H(p)发射极对 HJT 太阳能电池的性能存在至关重要的影响。对于 a-Si:H(p)材料来说,不仅要求较低的光吸收系数以达到高的透光性,并且要求高的电导率以增加内建电场和减小串联电阻^[4,5]。a-Si:H(p)材料采用较高的掺杂和足够的厚度可形成较强的内建电场为电池提供足够的开路电压 V_{oc} ,但会增加对光的吸收,而造成电池短路电流密度 J_{sc} 降低。因此 a-Si:H(p)材料的性能和结构需要在电池制备中进行优化匹配,来获得最优的电池性能。

首先研究不同 a-Si:H(p)材料厚度对电池主要性能参数 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 、 Eff 的影响,试验了大范围的 a-Si:H(p)材料厚度区间。图 2 所示为 a-Si:H(p)材料厚度和电池主要性能参数的关系。较薄的 a-Si:H(p)材料无法为电池提供足够的内建电场,导致电池无法获得足够高的 V_{oc} ;随着 a-Si:H(p)厚度的增加,电池 V_{oc} 增加,当 a-Si:H(p)厚度达到一定值之后电池 V_{oc} 趋于饱和。由于随着 a-Si:H(p)厚度的增加,a-Si:H(p)对光的吸收增加,导致电池的 J_{sc} 线性降低。

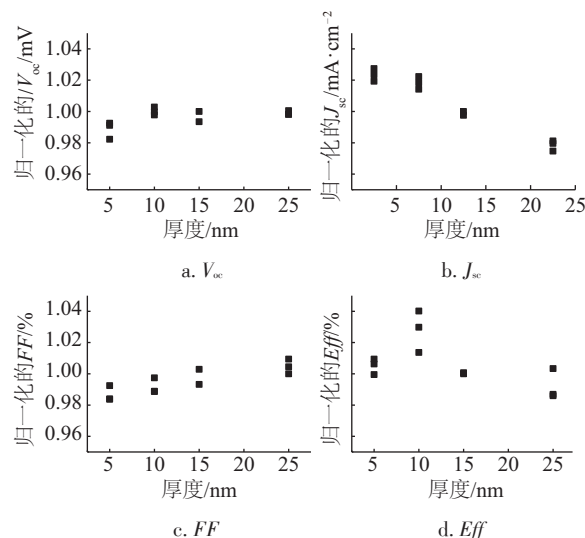


图2 a-Si:H(p)材料厚度和电池性能的关系

Fig. 2 Normalized V_{oc} , J_{sc} , FF , and Eff plotted as a function of a-Si:H(p) layer thickness

由于特别薄的材料电导率很难准确测量,因此制备较厚的不同电导率的 a-Si:H(p)材料,并测试其和 ITO 材料之间的接触电阻。由图 3 可看出,随着 a-Si:H(p)材料电导率的提高,接触电阻明显降低。由于电池中的 a-Si:H(p)材料较薄,只有几纳米,随着 a-Si:H(p)材料厚度的增加,材料的中程有序性会增加从而使其电导率提高,改善了 a-Si:H(p)和 ITO 的接触电阻,从而提升电池的 FF 。因此,a-Si:H(p)材料需要一个适中的厚度才能使 HJT 电池的转换效率达到最优。在本实验中,a-Si:H(p)厚度为 10 nm 时,电池获得最优的转换效率。

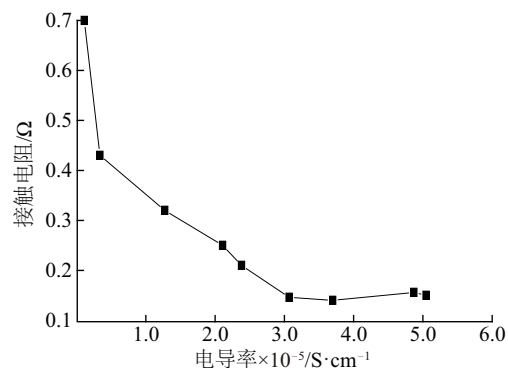


图3 a-Si:H(p)材料电导率和接触电阻的关系

Fig. 3 Contact resistance plotted as a function of a-Si:H(p) layer conductivity

通常 a-Si:H(p)材料的电导率由有效掺杂浓度决定,a-Si:H(p)材料的电导率可反映材料的有

效掺杂浓度。实验中采用 1% 氢气稀释的三甲基硼(TMB)作为掺杂源。从图 4 可看出,随着 TMB/SiH₄ 比值的增加,a-Si:H(p)材料的电导率明显增加,说明在此 TMB/SiH₄ 比值变化范围内,有效掺杂随 TMB 的增加而提升。

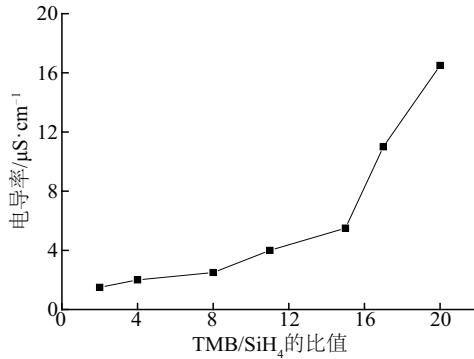


图4 a-Si:H(p)材料的电导率和TMB/SiH₄比值的关系

Fig. 4 Conductivity of a-Si:H(p) layers plotted as a function of TMB/SiH₄ ratio

图 5 为 a-Si:H(p)层材料电导率和电池的主要性能参数的关系。从图 5 可看出,随着 a-Si:H(p)层材料电导率的增加,电池的 V_{oc} 先增后降, J_{sc} 降低, FF 先增加后趋于饱和,导致电池 Eff 先增后降。随着 a-Si:H(p)层材料电导率的增加,TMB 的掺杂浓度增加,对光的吸收增加,从而导致电池的 J_{sc} 降低;当 a-Si:H(p)电导率较低时,a-Si:H(p)和 ITO 不能形成良好的欧姆接触,导致电池 FF 较低;随着电导率的增加,a-Si:H(p)和 ITO 接触会明显改善,因此电池 FF 获得大幅提升;但当 a-Si:H(p)已经足够同 ITO 形成良好的欧姆接触后,电导率的进一步提高对 R_s 下降贡献幅度变小,因此 FF 提升的幅度也变小甚至趋于饱和。当 a-Si:H(p)掺杂浓度较低时,在电池内部不能形成足够强的内建电场,无法取得较高的电池 V_{oc} ,当掺杂浓度过高时,硼(B)的扩散会破坏 a-Si:H(i)材料的钝化效果,同时 a-Si:H(p)材料自身的缺陷也会增加,导致电池的 V_{oc} 降低。因此,a-Si:H(p)材料适中的掺杂对 V_{oc} 最为有利。a-Si:H(p)随着掺杂浓度的提高对光的吸收也会增加从而导致电池 J_{sc} 的下降。

综合 J_{sc} 、 FF 、 V_{oc} 随 a-Si:H(p)材料电导率的变化关系,需要一个适中的掺杂浓度才能使 HJT 电池的转换效率达到最优,在本研究中 a-Si:H(p)材料

的电导率最优范围为 $1.4 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

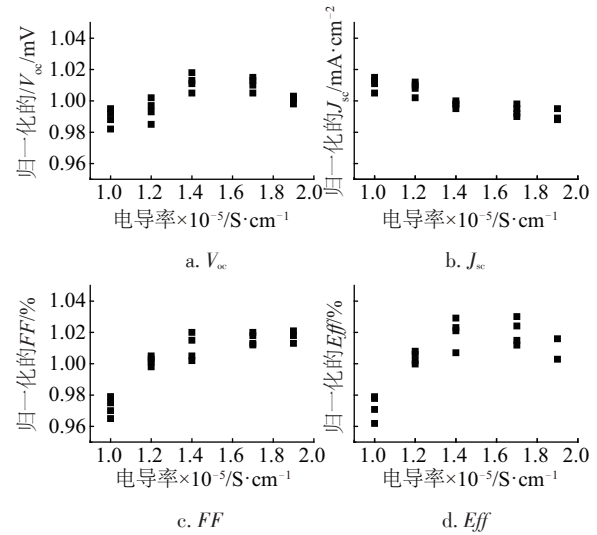


图5 a-Si:H(p) 材料电导率和电池性能关系

Fig. 5 Normalized V_{oc} , J_{sc} , FF , and Eff plotted as a function of a-Si:H(p) layer conductivity

2.2 ITO材料

TCO 薄膜具有禁带宽度大和导电性能好的特性,并且在可见光波长范围内具有良好的透过率,已在太阳电池领域得到广泛关注、研究和应用^[6,7]。在 HJT 电池中最常采用的 TCO 材料为氧化铟锡(ITO)。ITO 材料在 HJT 电池中至关重要,主要体现在以下几方面:1)透光性,降低材料光的吸收,使更多的光透过,被 HJT 电池吸收^[8];2)导电性,将电池产生的电流输送到电池的栅线电极上,完成电池的电流收集并尽可能降低损耗;3)减反射作用,减少 HJT 电池表面反射,从而提高电池的 J_{sc} ^[9];4)接触性能,ITO 与 a-Si:H(p)、银栅线形成良好的欧姆接触,降低接触电阻^[10],从而降低 HJT 电池的串联电阻,提高电池的 FF 。因此,在高效的 HJT 电池中,要求 ITO 材料不仅同时具备低电阻率和高透过率这一对矛盾的属性,还要与 a-Si:H(p)和银栅线形成良好的欧姆接触。

由于 O₂/Ar 对于 ITO 材料的光学特性和电学特性都非常敏感^[11,12],本文研究不同 O₂/Ar 流量比这一关键工艺参数对 ITO 材料性能的影响。从图 6 可看出,O₂/Ar 流量比值明显影响 ITO 材料的方块电阻 R_s 、载流子浓度 n 和霍尔迁移率 μ 。当 O₂/Ar 流量比值从零增加到 15%,随着氧浓度的增加,材料

的方块电阻从 $16 \Omega/\square$ 增至 $116 \Omega/\square$, 载流子迁移率从 $12 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 增至 $38 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$; 但载流子浓度从 $10.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 降至 $0.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。当 O_2/Ar 流量比值增加时, ITO 材料中间隙氧原子数量增加, 由于间隙氧原子可捕获电子, 从而导致 ITO 材料中载流子浓度下降, 而载流子浓度下降带来了载流子迁移率的增加, 对导电性具有部分补偿作用, 因此电阻率随 O_2/Ar 流量比值的增加速度并不像载流子浓度下降那样快。

由于硅片不具有透光性, ITO 材料的透光性一般在超白玻璃上沉积 ITO 薄膜进行测试。但玻璃和硅片的光学系数和材料结构存在较大差异, 相同工艺的 ITO 材料可能表现出不同的性质和趋势, 而导致分析出现较大偏差, 类似现象已有不少文献报道^[13, 14]。因此本文未给出材料的光学特性, 直接采用电池中 J_{sc} 表征。

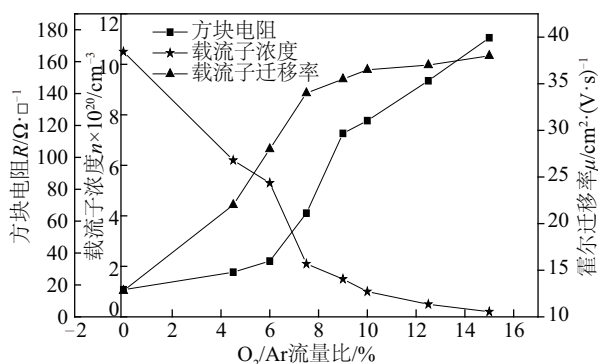


图6 O_2/Ar 流量比和直流溅射 ITO 薄膜方块电阻 R 、载流子浓度 n 和载流子迁移率 μ 的关系

Fig.6 Sheet resistance R , carrier concentration n , and carrier mobility μ of DC sputtered ITO films plotted as a function of O_2/Ar ratio

图 7 给出 O_2/Ar 流量比变化对电池各个主要性能参数的影响。随着 O_2/Ar 流量比的增加, 电池的 J_{sc} 呈上升趋势, 但是 O_2/Ar 流量比增大到一定程度后变化不再明显。这主要是由于 ITO 的透过率变化造成的影响, 在 O_2/Ar 流量比增大时 ITO 会随之明显增加随后达到饱和状态。电池的 FF 随 O_2/Ar 流量比的增加呈下降趋势, 主要是 ITO 材料的方块电阻增大导致的。在本文实验中, 平衡 ITO 材料的光学性能和电学性能发现 O_2/Ar 流量比值在 5%~10% 时, 电池性能最优。

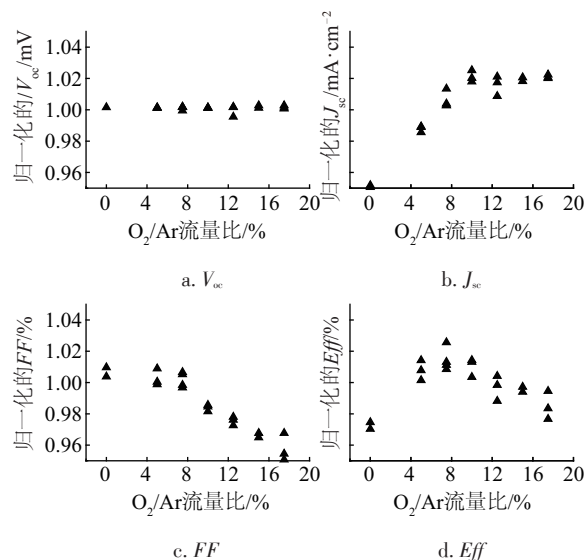


图7 O_2/Ar 流量比和电池性能的关系

Fig.7 Normalized V_{oc} , J_{sc} , FF , and E_{ff} of HJT plotted as a function of O_2/Ar ratio of DC sputtered ITO films

2.3 a-Si:H(p) 工艺优化

根据 a-Si:H(p) 和 ITO 材料的优化结果, 为进一步提高 HJT 电池的 FF 和 E_{ff} , 将 a-Si:H(p) 与 a-Si:H(i)、ITO 界面进行优化是必要的^[15]。a-Si:H(p) 界面优化包含: 1) a-Si:H(p) 和 a-Si:H(i) 的界面, 需要具有较低的掺杂浓度, 以降低光的吸收、减小 B 向 a-Si:H(i) 层的扩散; 2) a-Si:H(p) 和 ITO 的界面, 需要较高的掺杂浓度, 与 ITO 材料形成良好的欧姆接触, 同时提供足够的发射极电荷量, 以保证场钝化效果及电池开路电压。

由于在 a-Si:H(p) 掺杂浓度优化时, a-Si:H(p) 掺杂浓度较高时已经和 ITO 材料形成了良好的欧姆接触, 可以保证场钝化效果及电池开路电压, 本文不再继续优化该界面。在 a-Si:H(p) 和 a-Si:H(i) 的界面优化的过程中, 采用 TMB/ SiH_4 来表示材料的掺杂浓度。

从图 8 可看出, 中等程度掺杂的 a-Si:H(p) 界面工艺可提升电池的 FF , 而 V_{oc} 、 J_{sc} 与底层掺杂浓度依赖关系微弱, 因此 FF 主要决定了电池转换效率的趋势。本文实验中 a-Si:H(p) 界面工艺的掺杂浓度在 4%~8% 范围内, 电池性能最佳。

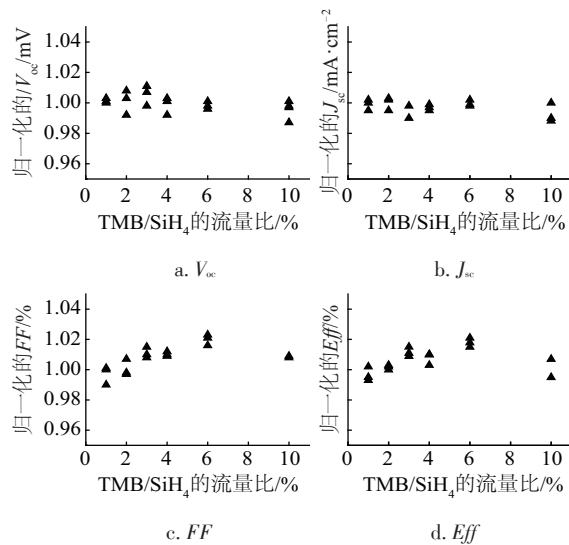
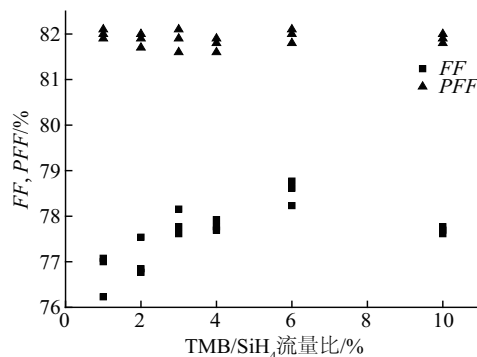


图8 a-Si:H(p)掺杂浓度和电池性能的关系

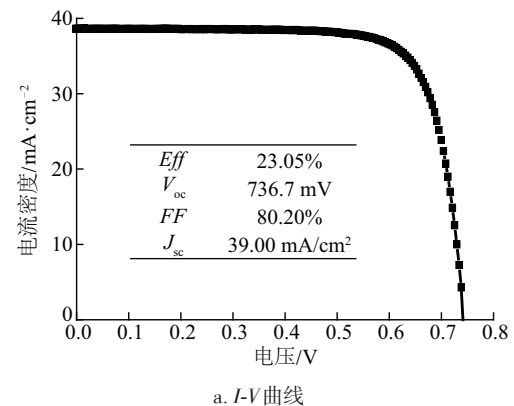
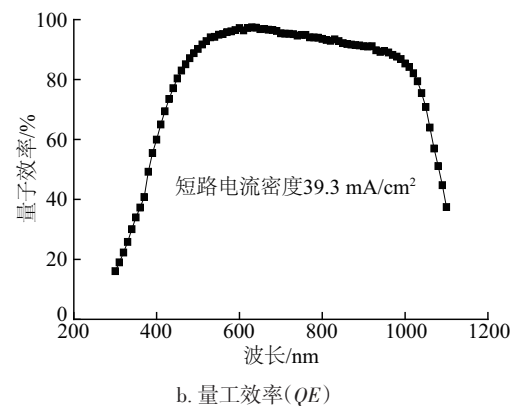
Fig. 8 Normalized V_{oc} , J_{sc} , FF , and Eff of HJT cells plotted as a function of TMB/SiH₄ ratio of a-Si:H(p)

为进一步解释 FF 变化的原因,对电池进行 PFF 测试,测试结果如图 9 所示。从图 9 可看到, a-Si:H(p)和 a-Si:H(i)的界面工艺掺杂浓度变化对电池的 PFF 影响很小,但 a-Si:H(p)界面材料掺杂浓度过小时,电池的 FF 会明显降低,这表明影响主要来自串联电阻的增加:a-Si:H(p)界面掺杂太低,向本征方向靠近时,可等效于本征层的厚度在增加,载流子通过本征层的输运会变差,导致电池串联电阻增高,从而使 FF 降低。当 a-Si:H(p)界面掺杂太高时,也不利于电池获得高的 FF ,这可能是由于 a-Si:H(p)材料中硼向 a-Si:H(i)扩散比较明显和 a-Si:H(p)材料的缺陷较多导致的。

图9 a-Si:H(p)界面工艺中TMB/SiH₄和HJT电池中 PFF 和 FF 之间的关系Fig. 9 PFF and FF of HJT solar cells vs TMB/SiH₄ ratio of the a-Si:H(p) layer

2.4 电池性能

采用优化 a-Si:H(p)和 ITO 工艺组合,制备的 HJT 电池经电子工业集团第 18 研究所(天津 18 所)测试的电池性能如图 10 所示。电池的 Eff 达到 23.05%,电池的 V_{oc} 达到 736.7 mV, FF 达到 80.2%, J_{sc} 为 39.00 mA/cm²。

a. I - V 曲线b. 量子效率(QE)图10 采用优化的a-Si:H(p)和ITO工艺的HJT电池 I - V 曲线和 QE Fig. 10 I - V and QE characteristics of an HJT solar cell fabricated with the ITO/a-Si:H(p) optimizing

同时对该电池进行了量子效率(QE)测量,积分电流为 39.3 mA/cm²。由于 QE 测试的光斑较小无法考虑电池主栅线遮挡对于电流的影响,因此 QE 测试积分电流略高于电池的 J_{sc} 是合理的。

电池的 QE 在短波段光谱响应较低,可见在入光面还具有一定的优化空间,比如优化丝网电极结构、采用透光性能更优的 TCO 材料等。

3 结论

硅异质结电池光入射端的 a-Si:H(p)层及 ITO 材料对电池性能至关重要,二者对电池性能影响相

似,并且紧密联系和相互关联。本文研究了非晶硅 p 层电导率、厚度及 ITO 材料溅射氧分压对于各自材料性质以及电池性能的影响,指出适中的工艺条件才能获得最优的电池效率。

a-Si:H(p)层采用相同掺杂浓度时,选择材料必须在 J_{sc} 和 FF 之间进行平衡才能获得最优的电池性能;为突破这一限制,本文对 a-Si:H(p)、a-Si:H(i) 的界面和 a-Si:H(p)、ITO 的界面分别进行优化,使电池的 J_{sc} 和 FF 都获得相应的提升。采用优化的 a-Si:H(p)和 ITO 制备工艺组合,获得了 23.1% 的电池效率。

致 谢:实验过程中赵 鑫、王智坚、刘 颖、李伟杰、温寒冰、田小让、侯洪涛提供了极大帮助,衷心感谢。

[参考文献]

- [1] Gogolin R, Turcu M, Ferré R, et al. 730 mV bifacial screen-printed a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: Open-circuit voltage and fill factor effects from a-Si:H layer thickness and front metallization[A]. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition[C], Paris, 2013.
- [2] Descoeudres A, Holman Z C, Barraud L, et al. >21% efficient silicon heterojunction solar cells on n- and p-Type wafers compared[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2013, 3(1): 83—89.
- [3] Zhu Feng, Zhao Ying. P-n-c-Si:H film materials and its application in microcrystalline silicon solar cells[J]. Journal of Optoelectronics Laser, 2004, 15(4): 381—384.
- [4] Zhong Lizhi, Zhang Weijia. Measurement and study on optical properties of nano-crystalline silicon films[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2005, 26(4): 327—334.
- [5] Prabhakar T, Dai L, Zhang L, et al. Effects of growth process on the optical and electrical properties in Al-doped ZnO thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(8): 083702—083702-7.
- [6] Joachim M, Bernd R, Jiri S, et al. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells[J]. Solar Energy, 2004, 7(6): 917—930.
- [7] Agashe C, Kluth O, Schpe G, et al. Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications[J]. Thin Solid Films, 2003, 442(1): 167—172.
- [8] Hirahara N, Onwona-Agyeman B, Nakao M, et al. Preparation of Al-doped ZnO thin films as transparent conductive substrate in dye-sensitized solar cell[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(6): 2123—2127.
- [9] Yin Wanjian, Dai Lingling, Zhang Lin, et al. Stability transparency and conductivity of Mg_{1-x}Zn_xO and Cd_{1-x}Zn_xO: Designing optimum transparency conductive oxides[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(2): 023707—023707-6.
- [10] Lee Y J, Park H, Ju M, et al. Improvement of haze ratio of DC (direct current)-sputtered ZnO:Al thin films through HF (hydrofluoric acid) vapor texturing[J]. Energy, 2014, 66(2): 20—24.
- [11] 丁 宇, 蒋百灵, 田亚萍, 等. 氧气流量对磁控溅射 AZO 薄膜光电性能的影响[J]. 西安理工大学学报, 2011, 27(3): 306—310.
- [11] Ding Yu, Jiang Bailing, Tian Yaping, et al. Influence of oxygen flux on optoelectronic properties of AZO films deposited by magnetron sputtering method[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2011, 27(3): 306—310.
- [12] 齐晓光, 雷青松, 杨瑞霞, 等. 用于 HIT 太阳能电池的非晶硅薄膜制备与性能研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(11): 2230—2235.
- [12] Qi Xiaoguang, Lei Qingsong, Yang Ruixia, et al. Study on preparation and properties of a-Si:H thin films for HIT solar cells[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(11): 2230—2235.
- [13] Balestrieri M, Pysch D, Becker J P, et al. Characterization and optimization of indium tin oxide films for heterojunction solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(8): 2390—2399.
- [14] Chen M, Pei Z L, Sun J, et al. Comparison study of ITO thin films deposited onto different substrates at room temperature[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(2): 99—101.
- [15] 于化从, 杨 红, 王克俭, 等. p/i 界面的缓变层对大面积(2790 cm²) a-Si:H 太阳能电池性能影响的研究[J]. 太阳能学报, 1997, 18(4): 421—427.
- [15] Yu Huacong, Yang Hong, Wang Kejian, et al. Study on the influence of composition graded layer at p/i hetero interface on the performance of flarge area (2790 cm²) a-Si:H solar cell[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 1997, 18(4): 421—427.

IMPROVEMENT OF ITO/LAYERED a-Si:H(p) FILM STACK FOR SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

Gu Shibin^{1,2}, Zhang Juan^{1,2}, Ren Mingchong^{1,2}, Yang Rong^{1,2}, Li Liwei^{1,2}, Guo Tie^{1,2}

(1. ENN Solar Energy Co., Ltd., Langfang 065001, China;

2. State Key Laboratory of Coal-based Low Carbon Energy, Langfang 065001, China)

Abstract: This work focuses on the development of integrated front side film stack containing a-Si:H(p) film as the emitter and ITO film as the carrier collection layer in n-type silicon heterojunction (HJT) solar cells. Doping concentration and thickness of a-Si:H(p) films, and O₂/Ar flow ratio of DC sputtered ITO films were varied to obtain improved single layer properties. A combined ITO/layered a-Si:H(p) was then developed and optimized to improve performance of HJT solar cells. As a result, fill factor higher than 80.2 % and conversion efficiency of 23.05 % have been achieved in this work.

Keywords: HJT solar cell; ITO films; a-Si:H(p); doping density; conductivity