

掺钨氧化铟薄膜厚度对异质结电池性能的影响

贺海晏, 郑佳毅, 单 伟, 王仕鹏, 黄海燕, 陆 川

(浙江正泰太阳能科技有限公司, 杭州 310053)

摘 要: 研究工业化反应等离子体沉积(RPD)设备制备的掺钨氧化铟(IWO)薄膜的厚度变化对薄膜光电性能和非晶硅/晶体硅异质结(SHJ)电池性能的影响。X射线衍射分析(XRD)分析表明,工业化设备制备的IWO薄膜在200℃退火后具有良好的结晶性。通过控制IWO薄膜的沉积时间,制备IWO薄膜厚度递增的一系列8英寸SHJ电池样品。研究发现随着IWO薄膜厚度增加,薄膜平均透率先增加后降低,方块电阻显著下降。当IWO薄膜平均厚度为82 nm时,SHJ电池转换效率最高达到21.87%,对异质结电池工业化生产具有指导意义。

关键词: 反应等离子体沉积; 掺钨氧化铟薄膜; 非晶硅/晶体硅异质结电池; 工业化生产

中图分类号: TK514

文献标识码: A

0 引 言

非晶硅/晶体硅异质结(SHJ)电池是目前地面高效太阳电池中效率最高的太阳电池,近年来在产业界得到广泛关注和研究,目前的效率记录已超过25.1%(面积151.9 cm²)^[1],但量产的大面积电池效率仍有较大提升空间。

SHJ电池最大的特点是在晶体硅和掺杂非晶硅之间加入一层高质量的本征非晶硅层,可对晶体硅表面的悬挂键进行有效钝化,降低异质结界面处的缺陷密度,减少光生载流子的表面复合损失,从而大幅提升太阳电池的转换效率。与传统晶硅电池相比,SHJ电池主要优点包括:结构对称、可双面发电;工艺温度低(低于250℃),无机械应力产生,可实现硅片薄型化的应用;光照稳定性好,无光衰现象;温度系数仅是传统晶硅电池的一半^[2]。SHJ电池优异的性能和潜在应用前景吸引了众多国内外学者及企业对其进行研究,目前主要工作集中在非晶硅薄膜的界面钝化和透明导电薄膜的设计研究^[3,4]。

SHJ电池结构中最关键的部分之一就是透明导电层,通过降低透明导电层的电阻和增加可见光-近红外光的透射,从而提升SHJ电池的光电转化效率。然而,目前几种应用于透明导电层的材料,诸

如:掺锡的氧化铟(In₂O₃:Sn,ITO)、掺氟氧化锡(SnO₂:F,FTO)和掺铝氧化锌(ZnO:Al,AZO)等均在近红外波段有自由载流子吸收的问题^[5],大大限制太阳电池在长波区域的光谱响应。与此同时,通常采用的提高载流子浓度来提高透明导电层电导率的方法,会导致透明导电膜的光学性能下降,为了解决这个矛盾,需采用提高载流子迁移率的方法来提高导电膜的电导率。与传统的ITO薄膜相比^[6],掺钨氧化铟(In₂O₃:W,IWO)薄膜具有更高的载流子迁移率,更好的高温稳定性和近红外波段的透光性,是非常有前景替代传统ITO薄膜的透明导电材料。

为了探讨IWO薄膜在工业化SHJ电池中的适用性和研究薄膜光电性能对电池转化效率的影响,该研究全程使用工业化生产设备制备一系列8英寸SHJ(面积242.84 cm²)太阳电池,并在已有的工艺优化条件下,通过调节IWO薄膜厚度,最终得到和现有工艺最佳匹配的透明导电层参数,实现电池转化效率21.87%。

1 实 验

1.1 基体制备

SHJ电池采用n型(100)单晶硅片(面积242.84 cm²)作为基体,利用湿化学RCA标准清洗法

去除硅片损伤层、制绒、圆化和清洗,形成洁净的硅绒面。一部分样品使用 1.1 mm 厚的钠钙玻璃 (10 cm×10 cm) 作为衬底,分别经过丙酮和乙醇超声清洗 15 min 后,再用去离子水清洗并烘干。

1.2 非晶硅薄膜沉积

SHJ 电池使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 设备在硅片正面和背面沉积本征非晶硅和掺杂非晶硅层,其中正面沉积 7 nm 本征非晶硅和 7 nm 的 n 型非晶硅;背面沉积 7 nm 本征非晶硅和 9 nm 的 p 型非晶硅,结构示意图如图 1 所示。

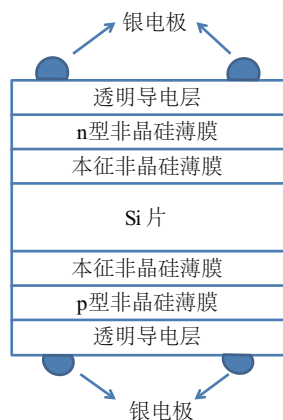


图1 非晶硅/晶体硅异质结电池结构示意图

Fig. 1 Sketch of SHJ cell structure

1.3 IWO 薄膜的制备

SHJ 电池使用反应等离子体沉积方法,在硅片正面和背面各沉积一层 IWO 薄膜,固定背面 IWO 薄膜厚度为 60 nm,调节正面 IWO 镀膜时间分别为 100、125、150、175 s,制作一系列样品。另有部分样品是直接在玻璃衬底上沉积 IWO 薄膜,控制镀膜时间分别为 100、125、150、175 s。生长 IWO 薄膜使用的是质量分数为 1% W 的掺 W_2O_3 的 In_2O_3 靶材(住友金属矿山株式会社),沉积气氛中的 O_2/Ar 比为 37%,压强为 0.35 Pa。

1.4 低温银浆印刷和烧结

使用低温银浆 (DD-1760L-359, 京都 ELEX 株式会社) 印刷电池的正面和背面,并在约 200 °C 低温烧结 30 min。

1.5 测试系统

IWO 薄膜利用小角 X 射线衍射 (帕纳科 X'Pert PRO, 荷兰) 进行物相分析; IWO 薄膜的厚度通

过扫描电子显微镜 (日立 S4800, 日本) 进行断面分析测定。IWO 薄膜的透射和反射光谱利用分光光度计 (帕金埃尔默 Lambda 750S UV/vis/NIR, 美国) 在波长范围 300~1500 nm 测定。IWO 薄膜的方块电阻是利用四探针测试仪 (CRESBOX) 进行测定,每个样品分别在中央和四周取 5 个位置测量。最终,SHJ 电池的 $I-V$ 特性曲线由稳态测量系统测定 (伟信 VS-6821, 中国),测试的是电池正面 (n 型)。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构特性

实际制作 SHJ 电池的过程中, IWO 薄膜的沉积过程无须衬底加热,而是在后续银浆低温烧结的同时对 IWO 薄膜进行退火晶化处理。为了模拟电池中 IWO 薄膜的退火过程,该研究在钠钙玻璃衬底上镀膜时间分别为 100、125、150、175 s 的 4 个样品,在大气环境下 200 °C 退火 30 min,并进行 XRD 测试,研究其结构组成。

如图 2 所示,对比刚沉积完的未退火 IWO 薄膜样品,4 个退火样品均呈现多晶态,各特征谱线均与方铁锰矿结构的 In_2O_3 晶体的标准衍射谱线相吻合,说明掺入 W 后,并未改变 In_2O_3 的晶体结构。但掺入 W 的 In_2O_3 薄膜的特征峰相较于 In_2O_3 晶体的特征峰往小 2θ 角度移动,随着沉积时间增加,薄膜中 (222) 择优晶向特征峰位置分别为 30.28°、30.36°、30.38°、30.26°,而未掺杂 In_2O_3 晶体的 (222) 特征峰位置为 30.58° (JCPDS no. 06-0416), In_2O_3 晶体特征峰位置出现低角度位移,说明随着 W 的掺入引起晶格畸变甚至是缺陷,使 In_2O_3 晶体的晶格应力发生变化,且随着薄膜生长时间的增加,即使掺杂浓度不变,

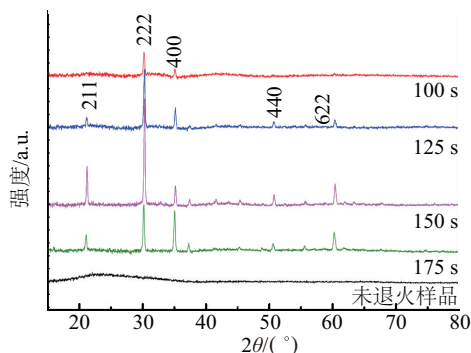


图2 不同镀膜时间的IWO薄膜退火后的X射线衍射图

Fig. 2 XRD of annealed IWO films with increasing deposition time

晶体内部的应力也先减小后增大,在镀膜时间为 150 s 时应力最小。目前少有针对 IWO 薄膜晶格应力变化的理论文章,但相关的对掺 Sn 的 In_2O_3 晶体微结构的分析显示,在 Sn 掺杂浓度较低时, In_2O_3 晶体内部存在压应力,导致 2θ 角度往低角度方向移动^[7,8]。此外随着沉积时间增加,薄膜的晶体取向也出现变化,虽然保持(222)方向的择优取向,但 $I_{(222)}/I_{(400)}$ 的比值先增加后显著减小,最后向(400)择优取向转变。薄膜中的平均晶粒尺寸 t 可通过德拜-谢乐公式估算:

$$t = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中, λ ——X 射线的波长; β ——(222)衍射峰的半高宽; θ ——对应的衍射角度^[9]。随着薄膜镀膜时间的增加,平均晶粒尺寸分别为 40、42、45、41 nm,镀膜时间为 150 s 时平均晶粒尺寸达到最大。

2.2 IWO 薄膜的厚度测定

SHJ 电池表面的绒面结构复杂,常用的测量膜厚的方法,如椭偏仪、台阶仪等无法进行准确表征。为了评估 IWO 薄膜在不同镀膜时间下的实际膜厚,将沉积完 IWO 薄膜的绒面硅片制成新鲜的断面样品在场发射电子显微镜下进行观测,如图 3 所示。从图 3 中可看到,硅片表面是高度为 0.5~2.5 μm 的金字塔绒面,且在金字塔顶部和底部均做了圆化处理,避免尖角和深沟造成镀膜不均匀性。图 3a~图 3d 分别对应 IWO 镀膜时间为 100、125、150 和 175 s 的 4 个样品(a、b、c 和 d 样品),每个样品均具有界面清晰的晶体硅和 IWO 膜层的断面结构,IWO 膜层呈现连续均匀覆盖的状态。利用 Image-pro 软件,每个样品取 50 个位置点量取 IWO 薄膜厚度,结果如图 3e 所示,a~d 这 4 个样品的平均厚度分别为 58 ± 2.1 、 67 ± 2.2 、 82 ± 1.9 和 95 ± 3.6 nm,平均生长速率分别为 0.58、0.54、0.55 和 0.54 nm/s,证明该研究使用的工业化 RPD 设备可实现 IWO 薄膜的均匀线性生长。

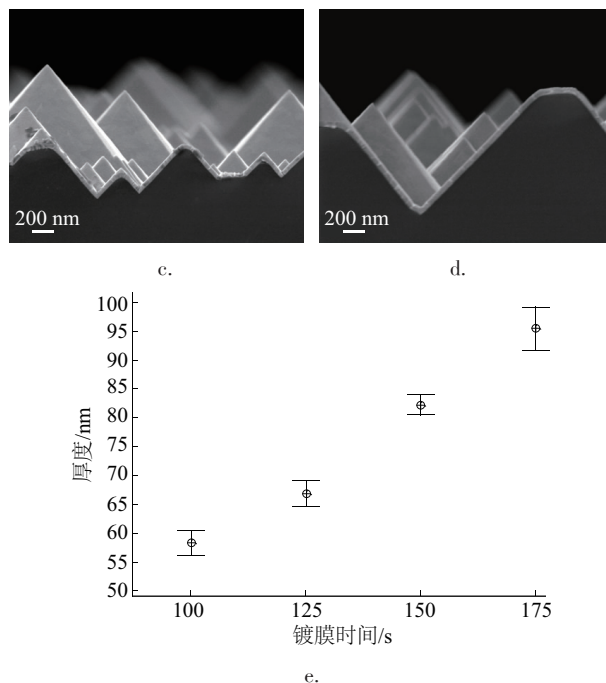
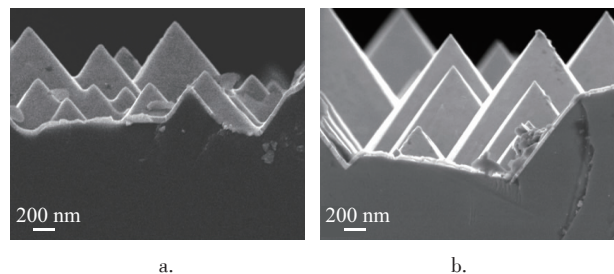


图3 不同IWO镀膜时间的SHJ电池的断面结构图(a~d); 不同镀膜时间的IWO层厚度(e)

Fig. 3 SEM of SHJ cell's cross section with increasing IWO deposition time(a~d); IWO thickness with increasing deposition time(e)

2.3 IWO 薄膜厚度变化对光学性能的影响

IWO 薄膜的光学特性与其化学组成、结构以及厚度相关,为了研究 IWO 薄膜厚度对光学特性的影响,分别在玻璃衬底上制备镀膜时间分别为 100、125、150、175 s 的 4 个样品,并在退火处理后进行透过率测试。

图 4 为不同镀膜时间的 IWO 薄膜样品的透过率曲线。随着厚度的增加,IWO 薄膜的吸收边出现明显红移。IWO 薄膜的透射率 T 可由式(2)表示:

$$T = A \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

式中, A ——常数(在吸收边上, $A \approx 1$); α ——光学吸收系数; d ——薄膜厚度。而 In_2O_3 薄膜的光学禁带宽度与光学吸收系数的关系如式(3)所示:

$$(\alpha h\nu)^2 = A'(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中, A' ——常数; h ——普朗克常量; E_g ——光学禁带宽度。

通过拟合 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线外推可得到薄膜的光学禁带宽度值^[10],如图 4 中的嵌入图所示。可发现随着镀膜时间增加,薄膜厚度逐渐增

加,禁带宽度先从 3.78 eV 增加到 3.83 eV、3.84 eV,后又降低至 3.81 eV。从 2.1 节的 XRD 结果可知,随着镀膜时间从 100 s 增加,薄膜中的晶粒尺寸先增大,到 175 s 时,晶粒尺寸降低同时择优取向发生变化,而薄膜中的压应力则是随着膜厚增加先减小再增大,晶粒尺寸的增加、晶界的减少、薄膜内部应力的减小会利于薄膜中载流子浓度和迁移率的增加^[11,12]。根据 Burstein-Moss 移动理论^[13],光学禁带宽度会随着载流子浓度的增加而变大,因此随着镀膜时间增加,光学禁带宽度先增加后降低,在沉积时间为 150 s 时达到最高值。

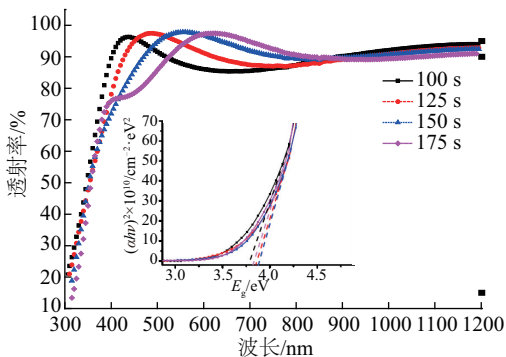


图4 不同镀膜时间的IWO薄膜样品的透过率曲线
Fig. 4 Optical transmission spectra for IWO films with increasing deposition time

4 种镀膜时间的薄膜样品在可见光 400~800 nm 波长范围、800~1200 nm 近红外波长范围以及在 400~1200 nm 波长范围内的平均透过率如表 1 所示,其中 150 s 镀膜时间的样品具有最佳的可见光和近红外透过率。

表1 不同镀膜时间的IWO薄膜样品的平均光学透过率
Table 1 Average optical transmittance of IWO thin films with increasing deposition time

波长范围/nm	平均光学透过率/%			
	100 s	125 s	150 s	175 s
400~800	88.5	90.5	81.6	90.2
800~1200	91.1	90.5	90.8	89.9
400~1200	89.0	88.9	89.5	88.5

2.4 IWO 薄膜的厚度变化对电学性能的影响

图 5 为 IWO 薄膜的方块电阻随着镀膜时间增加的变化情况,镀膜时间为 100、125、150 和 175 s 的薄膜对应的方块电阻值分别为 34.0、28.9、22.7 和

20.7 Ω/\square ,呈明显下降趋势,而方块电阻的降低有利于降低太阳电池的串联电阻,从而提高转换效率。

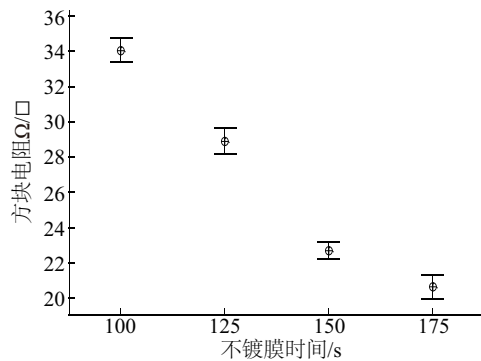


图5 不同镀膜时间的IWO薄膜的方块电阻值
Fig. 5 Square resistance of IWO films with increasing deposition time

2.5 IWO 薄膜厚度变化对电池性能的影响

如表 2 所示,随着镀膜时间增加,IWO 厚度分别为 58 ± 2.1 、 67 ± 2.2 、 82 ± 1.9 、 95 ± 3.6 nm 所对应的电池效率分别为 21.16%、21.6%、21.87%、21.35%。其中,镀膜时间为 150 s 的电池样品具有最高的短路电流 I_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、填充因子 FF 和转换效率 Eff 值。结合上文的测试数据可以发现,随着 IWO 镀膜时间从 100 s 增加到 175 s,薄膜厚度均匀增大,薄膜方块电阻持续下降,光透射率先增大后减少。镀膜时间为 150 s 时,IWO 薄膜的方块电阻值最小,光透射率最高,因此对应的 SHJ 电池具有最高的短路电流 I_{sc} 、填充因子 FF 和转换效率值 Eff 。当镀膜时间达到 175 s 时,IWO 薄膜的厚度继续增大导致光透射率下降明显,虽然电阻值降低但入射光的损失更为显著,因此 I_{sc} 和 Eff 也随之显著下降,更直观的 I - V 曲线如图 6 所示,IWO 厚度变化对电池电学性能有明显的调节作用。

表2 不同IWO镀膜时间的SHJ电池的电性能数据
Table 2 I - V test results of SHJ cells with increasing IWO deposition time

时间/s	I_{sc}/A	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA\cdot cm^{-2}$	$FF/\%$	$Eff/\%$
100	9.27	0.73	38.50	75.70	21.16
125	9.28	0.73	38.52	77.10	21.60
150	9.31	0.73	38.64	77.78	21.87
175	9.19	0.73	38.15	77.16	21.35

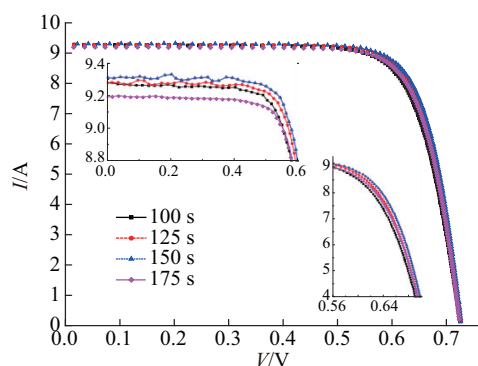


图6 不同IWO镀膜时间的SHJ电池的*I-V*测试曲线

Fig. 6 *I-V* curves of SHJ cells with increasing IWO deposition time

3 结 论

为了推进非晶硅/晶体硅异质结电池的工业化生产制造,全部使用工业化生产设备,在已有工艺条件下,通过控制透明导电层 IWO 薄膜的镀膜工艺时间来控制 IWO 薄膜厚度。研究 IWO 薄膜结晶性质、光学性质和电学性质随着厚度增加的变化规律,以及 IWO 薄膜厚度对异质结电池的电学性质的影响。XRD 测试结果显示,退火后的 IWO 薄膜具有良好的结晶性。随着 IWO 薄膜平均厚度从 58、67、82 nm 到 95 nm 逐渐增加,薄膜在 400~1200 nm 波长范围内的平均透过率分别为 89.0%、88.9%、89.5%和 88.5%。薄膜的方块电阻随着厚度增加而显著下降,平均值分别为 34.0、28.9、22.7、20.7 Ω/\square ,对应的异质结电池平均转化效率分别为 21.16%、21.6%、21.87%、21.35%。在该研究的工艺条件下,IWO 薄膜平均厚度为 82 nm 时,方块电阻最低,光透过率最高,SHJ 电池转换效率可达到 21.87%。

[参考文献]

- [1] Adachi D, Hernández J L, Yamamoto K. Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107 (23): 233506—233508.
- [2] 张群芳,朱美芳,刘丰珍. 高效薄膜硅/晶体硅异质结电池的研究[J]. *太阳能*, 2006, (4): 40—41.
- [2] Zhang Qunfang, Zhu Meifang, Liu Fengzhen. Research on high-efficiency amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells[J]. *Solar Energy*, 2006, (4): 40—41.
- [3] 曾祥斌,鲜映霞,文西兴,等. nc-Si/c-Si 异质结太阳能电池优化设计分析[J]. *太阳能学报*, 2014, 35(9): 1561—1567.
- [3] Zeng Xiangbin, Xian Yingxia, Wen Xixing, et al. Optimization design and analysis of nc-Si/c-Si heterojunction solar cells[J]. *Acta Energaie Solaris Sinica*, 2014, 35(9): 1561—1567.
- [4] Valla A, Carroy P, Ozanne F, et al. Understanding the role of mobility of ITO films for silicon heterojunction solar cell applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157: 874—880.
- [5] Anna Selvan J A, Delahoy A E, Guo S, et al. A new light trapping TCO for nc-Si: H solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90 (18-19): 3371—3376.
- [6] 任丙彦,刘晓平,许 颖,等. HIT 太阳能电池中 ITO 薄膜的结构和光电性能[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(5): 504—507.
- [6] Ren Bingyan, Liu Xiaoping, Xu Ying, et al. Structural and photoelectric property of ITO thin films for HIT solar cells [J]. *Acta Energaie Solaris Sinica*, 2007, 28 (5): 504—507.
- [7] Pramod N G, Pandey S N, Sahay P P. Sn-doped In_2O_3 nanocrystalline thin films deposited by spray pyrolysis: Microstructural, optical, electrical, and formaldehyde-sensing characteristics [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(6): 1035—1043.
- [8] Adurodiya F O, Izumi H, Ishihara T, et al. Effects of stress on the structure of indium-tin-oxide thin films grown by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2001, 12 (1): 57—61.
- [9] Gupta R K, Ghosh K, Mishra S R, et al. Structural, optical and electrical characterization of highly conducting Mo-doped In_2O_3 thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(13): 4018—4023.
- [10] Shinde V, Gujar T, Lokhande C, et al. Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 96(2): 326—330.
- [11] Ma Quanbao, Ye Zhizhen, He Haiping, et al. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive ZnO: Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 304(1): 64—68.

- [12] Agashe C, Kluth O, Hüpkes J, et al. Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(4): 1911—1917.

- [13] Park S M, Ikegami T, Ebihara K, et al. Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(3): 1522—1527.

DEPENDENCE OF SILICON HETEROJUNCTION CELL'S PROPERTIES ON THICKNESS OF TUNGSTEN-DOPED INDIUM OXIDE FILM

He Haiyan, Zheng Jiayi, Shan Wei, Wang Shipeng, Huang Haiyan, Lu Chuan

(*Chint Solar(Zhejiang) Co., Ltd., Hangzhou 310053, China*)

Abstract: Tungsten-doped indium oxide (IWO) thin films were prepared by industrial reactive plasma deposition (RPD) system, and the dependence of optical and electric properties of IWO films and amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction (SHJ) solar cell on IWO thickness were studied. X-ray diffraction analysis shows the IWO thin films have good crystallinity after 200 °C annealing. A series of 8-inch SHJ cells were prepared via controlling the IWO deposition time. It was found that the average transmittance of IWO films first increased and then decreased with the increasing IWO thickness, while the square resistance of IWO films decreased with the increasing IWO thickness. When the thickness of IWO thin film was 82 nm, the efficiency of SHJ cell achieved the highest value of 21.87%.

Keywords: reactive plasma deposition; tungsten-doped indium oxide thin films; amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cell; industrial produce