

CdS/p-Si异质结太阳能电池的制备与数值模拟

赵影文¹, 吴伟梁¹, 高 兵¹, 蔡 伦¹, 段春艳², 沈 辉^{1, 3}

(1. 广东省光伏技术重点实验室, 中山大学太阳能系统研究所, 中山大学物理学院, 广州 510006;

2. 佛山职业技术学院电子信息系, 佛山 528131; 3. 顺德-中山大学太阳能研究院, 佛山 528300)

摘 要: 采用物理气相沉积工艺制备了免掺杂的CdS/p-Si异质结太阳能电池,通过数值模拟对影响电池效率的主要因素如前电极、背电极功函数材料及前、后表面复合速率进行模拟分析和优化。实验结果表明,CdS薄膜呈现[111]晶向择优生长,具有良好的结晶性。60 nm厚的CdS薄膜在500~1100 nm波长范围内具有较高的光学透过率,与Si的接触电阻 $\rho_c=3.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 In_2O_3 薄膜的平均透过率和方阻分别为90.88 %和74.54 Ω/\square ,能有效收集载流子。经过工艺优化,在25 $^\circ\text{C}$,AM 1.5测试条件下,得到CdS/p-Si异质结太阳能电池(面积1 cm^2)效率为10.63%。数值模拟优化后,CdS/p-Si太阳能电池的理论最高效率(power conversion efficiency, PCE)可达到25.36%。

关键词: 异质结; 太阳能电池; 薄膜; 数值模拟; 效率

中图分类号: TK513.5

文献标识码: A

0 引 言

高效太阳能电池尤其是硅基异质结太阳能电池的研究引起业界的广泛关注。日本三洋公司在1991年首次将本征非晶硅用于非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池钝化层,制备出第1个效率为18.1%的HIT(heterojunction with intrinsic thinlayer)太阳能电池^[1],直至2014年,日本松下公司(已并购三洋)宣布HIT电池的转换效率最高可达25.60%^[2]。日本Kaneka公司在2016年将a-Si:H/Si异质结(HIT)太阳能电池的转换效率世界纪录刷新至26.33%^[3]。HIT太阳能电池在重掺杂的a-Si:H/Si界面制备一层本征非晶硅作为钝化层,有效降低了界面复合,提高开路电压较高(>745 mV)^[2];通过调节掺杂浓度使重掺杂的非晶硅薄膜与晶体硅之间的接触电阻较小。但在PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)制备掺杂非晶硅时的掺杂源(硼烷和磷烷)易燃易爆且有剧毒;非晶硅带隙较小(~1.7 eV)^[4],电池的短路电流密度较低;a-Si:H的掺杂效率低、

体区缺陷态密度高^[5]。所以须探索寻找一种新的半导体材料与硅形成异质结。

CdS属于宽带隙半导体材料(~2.42 eV)^[6],与a-Si:H薄膜相比透过率更高,光学寄生性吸收相对较小,可减少短路电流密度损失;CdS与p-Si能够形成诱导性p-n结。国际上对于CdS/p-Si异质结的研究主要集中于其材料特性如采用金属In对CdS进行掺杂^[7]、电池背面等离子体激活结构的光学性能提升以及纳米结构CdS在硅片表面的生长机理等方面^[8];针对电池器件研究相对较少,根据目前文献报道,在辐照度为45 mW/cm²的测试条件下,面积为0.16 cm²的电池最高转换效率为11.30%,缺乏对CdS/c-Si(p)太阳能电池的数值模拟;对CdS/c-Si(p)接触界面的光学与电学性能尚未形成系统研究^[9]。

本文采用低温、无毒、无污染物排放的物理气相沉积工艺,制备CdS/p-Si异质结太阳能电池,采用数值模拟分析CdS/p-Si异质结太阳能电池器件的电学性能。

收稿日期: 2017-03-27

基金项目: 高效新材料-晶硅异质结太阳能电池制备与性能研究(2014B050505010); 江苏省光伏科学与工程协同创新中心(SCZ1405500002)

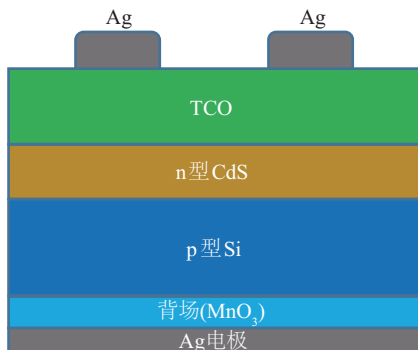
通信作者: 沈 辉(1956—), 男, 博士、教授, 主要从事晶体硅太阳能电池方面的研究。shenhui1956@163.com

1 实验过程

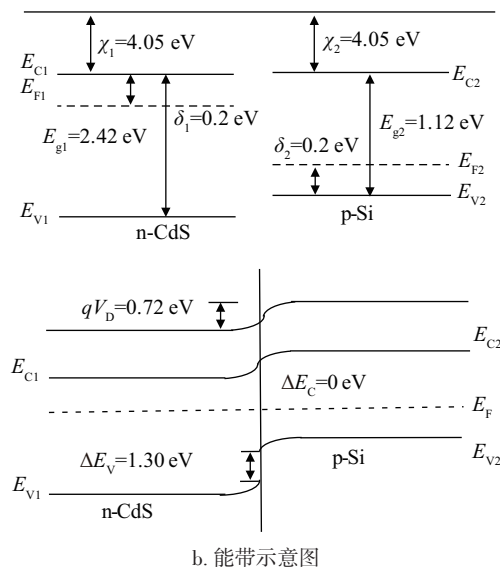
1.1 CdS/p-Si 异质结太阳能电池结构

CdS/p-Si 异质结太阳能电池的基本结构为 Ag/TCO/n-CdS/p-Si/MoO₃/Ag, 如图 1a 所示。其中, n 型 CdS 发射区主要吸收短波、中短波段的光, 硅基区主要吸收中长波段的光。金属电极导出电流。当太阳光从 TCO 层入射, 进入 CdS 发射区/硅基区被吸收后, 光生载流子在扩散作用的输运下运动到 p-n 异质结区, 在结区空间电场的作用下, 电子-空穴对分别向发射区和背场区漂移, 形成电流。

CdS/p-Si 异质结太阳能电池的能带结构如图 1b 所示, 图中 χ_1 、 χ_2 分别为 n-CdS 和 p-Si 的电子亲和能; E_{C1} 、 E_{C2} 为 n-CdS 和 p-Si 的导带位置; E_{F1} 、 E_{F2} 、 E_F 分别为 n-CdS 和 p-Si 的费米能级位置及两种半导体材料接触热平衡时的费米能级位置; E_{g1} 、 E_{g2} 为 n-CdS 和 p-Si 的禁带宽度, E_{V1} 、 E_{V2} 为 n-CdS 和 p-Si 的价带位置, δ_1 、 δ_2 为 n-CdS 和 p-Si 的功函数。当宽带隙的 n 型 CdS 与窄带隙的 p-Si 接触时, 界面会出现载流子的浓度差, 导致电子、空穴扩散形成空间电荷区即内建电场, 方向为 n 指向 p。此时, 接触面会在内建电场的作用下发生弯曲。总的弯曲量就是真空电子能级的弯曲量, 等于 2 种半导体的费米能级之差, 用 qV_0 表示。太阳电池的开路电压取决于 qV_0 的大小, 所以理论上 CdS/p-Si 的开路电压可以达到 0.72 eV。由于电子亲和能和 $\chi_1 = \chi_2 = 4.05 \text{ eV}$ [10], 所以导带带阶 $\Delta E_c = 0 \text{ eV}$, 即电子不存在势垒阻碍, 更易被收集及输运; 价带带阶 $\Delta E_v = 1.30 \text{ eV}$, 有利于减小空穴漏电流, 提升开路电压, 从而在能带匹配上, CdS 与 p-Si 能够形成较好的诱导性 p-n 结。



a. 结构示意图



b. 能带示意图

图 1 CdS/p-Si 异质结太阳能电池结构与能带示意图

Fig. 1 Structure and energy-band diagram of CdS/p-Si heterojunction solar cell

1.2 CdS/p-Si 异质结太阳能电池的制备过程

先用标准 RCA 工艺清洗电阻率为 $1 \sim 3 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度为 $210 \mu\text{m}$, 面积为 1 cm^2 , 晶向 $[100]$ 的 p 型抛光单晶硅片。然后通过真空热蒸发工艺在常温和真空度为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、速率为 2 \AA/s 的条件下, 在 p 型抛光单晶硅片上制备 60 nm 厚的 CdS 薄膜并形成 CdS/Si 异质结。蒸发材料采用粉末状的 CdS, 纯度为 99.999% 。随后在 CdS 薄膜上采用真空热蒸发或磁控溅射工艺沉积透明导电氧化物 (TCO) 薄膜。在电池背面采用真空热蒸发工艺蒸镀粉末状 MoO₃ 高功函数材料, 诱导形成高表面载流子浓度的 p+ 层, 使 Ag-Si 形成欧姆接触, 降低接触电阻和界面复合, 增强空穴的传输, 提高电池填充因子和开路电压。最后, 分别在电池的正面和背面采用真空热蒸发工艺沉积 Ag 电极。

电池制备过程中采用 4 种不同工艺的 TCO 薄膜, 如 In₂O₃、AZO/Ag/AZO、AZO:H 和 AZO。通过在真空条件下蒸发钢粒并通入 O₂ 制备 In₂O₃ 薄膜, 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时退火, 以提高薄膜的结晶性及导电性。采用磁控溅射工艺制备 AZO/Ag/AZO、AZO:H 和 AZO 这 3 种薄膜。所用靶材为 AZO (ZnO:Al) 和 Ag 靶, 纯度为 99.95% 。其中 AZO:H 薄膜制备时通入一定量的 H₂, 通过控制 H₂ 的流量提高薄膜导电性 [11]。

衬底温度分别为常温、250 和 250 °C。在 3 种磁控溅射工艺过程中,通过控制时间的长短得到与 CdS 薄膜匹配的双层膜最佳表面减反效果及低方阻、高透过的 TCO 薄膜厚度。TCO 薄膜的主要作用是提高载流子的横向传输能力,使载流子能更有效被金属电极收集。实验过程中,CdS 薄膜同时被沉积在硅片和玻璃衬底上,以便对其结构及形貌,光学和电学性能进行测试表征。

2 结果与分析

2.1 薄膜性能研究

2.1.1 结构与形貌

图 2 为采用真空热蒸发工艺蒸镀在硅片衬底上的 CdS 薄膜的 X 射线衍射(XRD)及玻璃衬底上的拉曼(Raman)光谱图。

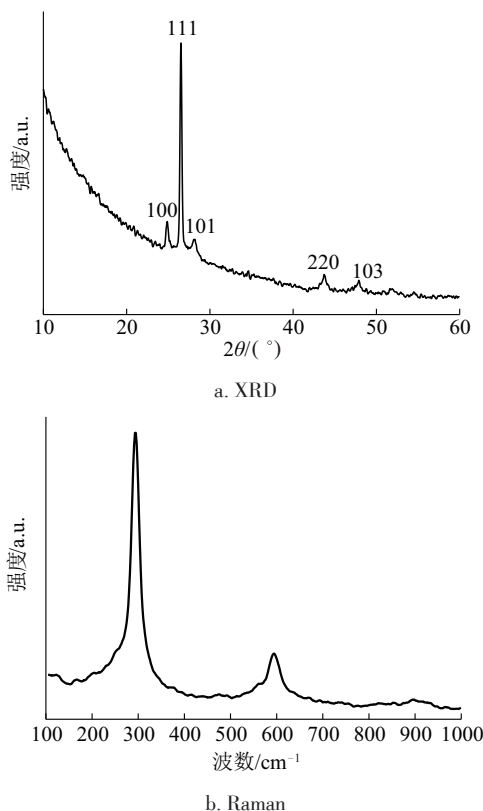


图2 CdS薄膜的X射线衍射(XRD)及拉曼(Raman)光谱图
Fig. 2 X-ray diffraction & Raman spectra patterns of CdS film

由图 2a 可见 CdS 薄膜属于立方和六方混合结构,主要呈现立方结构的[111]晶向择优取向生长,其他晶面生长较弱,说明此晶面的表面能密度较

低,导致其他晶面的生长受到抑制^[12]。强峰位置出现在 $2\theta=26.508^\circ$,与标准卡片中峰位所对角度 $2\theta=26.506^\circ$ 基本一致。由图 2b 可见,薄膜的纵光学声子峰分别位于 300 cm^{-1} (1LO)和 600 cm^{-1} (2LO),此实验结果与文献报道 CdS 的拉曼光谱一致^[13]。

从常温下在抛光硅片上热蒸发沉积的 CdS 薄膜的 SEM 形貌(图 3)可看出 CdS 薄膜的晶粒大小较均匀,连续且致密,可以形成高质量的 p-n 结,有利于电池稳定性的提高。图 3 是热蒸发沉积的 CdS 薄膜的扫描电镜(SEM)形貌。

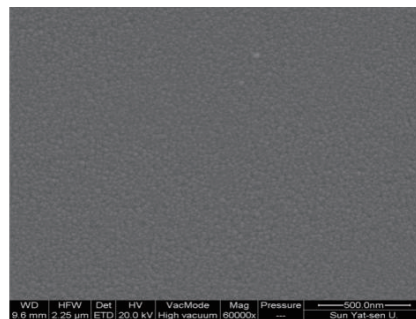


图3 CdS薄膜的SEM图

Fig. 3 Scanning electron microscope (SEM) patterns of CdS thin film

结果表明,通过真空热蒸发工艺可在抛光硅片上制备出结晶性好、质量高的 CdS 薄膜。

2.1.2 光学与电学特性

通过玻璃衬底上 60 nm 厚 CdS 薄膜的透过率曲线(图 4a)可看出在 500~1100 nm 波长范围内, CdS 薄膜具有较高的光学透过率,但短波范围内的光学透过率较低。CdS 作为一种重要的 II-VI 族直接带隙半导体化合物,室温下禁带宽度为约 2.42 eV, 500 nm 波长之前的光易产生寄生性吸收,导致光学透过率较低。

以 500 nm 的银层作为电极,在 p-Si 上沉积 CdS 薄膜,然后采用 TLM (transmission line method)^[14]法对 60 nm CdS 与 Si 接触面的 $I-V$ 及接触电阻进行测试。 $I-V$ 测试显示,电流电压曲线呈直线状(图 4b),表明为欧姆接触。图 4c 表示的是一个线的拟合过程,通过拟合计算可得接触电阻 $\rho_c=3.1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。结果表明 n-CdS/p-Si 的接触电阻较大,后期需要通过优化实验降低接触电阻,提高填充因子,进而提高电池的效率。

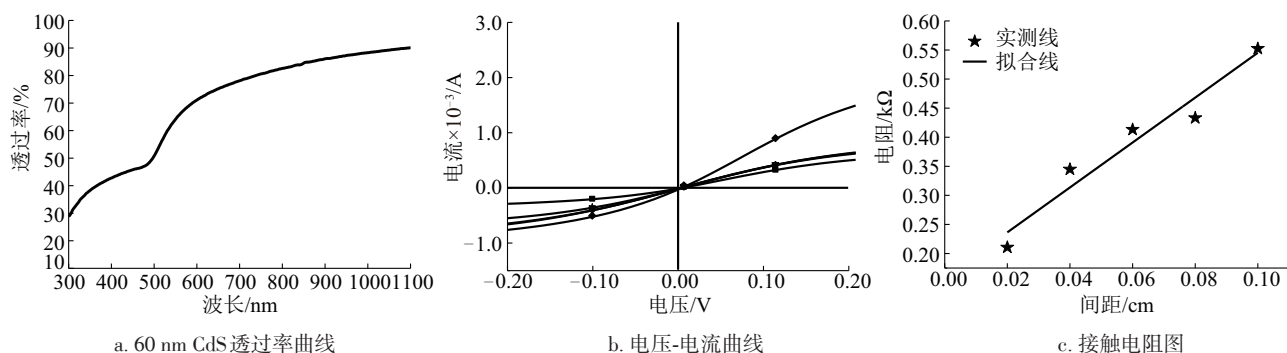
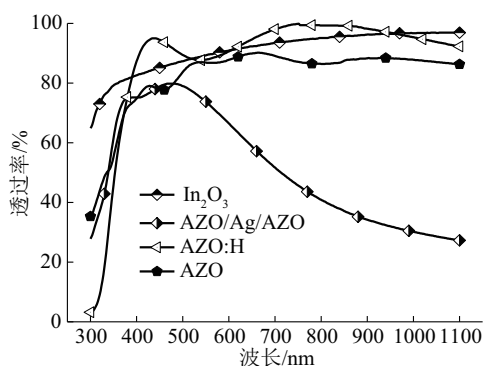


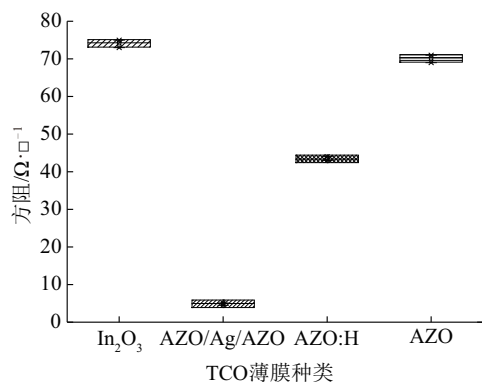
图4 CdS薄膜的透过率曲线及60 nm CdS与硅的接触电阻图

Fig. 4 Transmittance curve of CdS film and contact resistivity patterns of 60 nm CdS and Si

图5a为不同类型的TCO薄膜在300~1100 nm波长范围内的光学透过率曲线。 In_2O_3 、AZO/Ag/AZO、AZO:H、AZO薄膜的平均光学透过率分别为90.88%、51.34%、88.45%、82.64%，且 In_2O_3 的透过率最高。 In_2O_3 、AZO/Ag/AZO、AZO:H、AZO薄膜的(图5b)



a. 透过率曲线



b. 不同TCO膜的方阻图

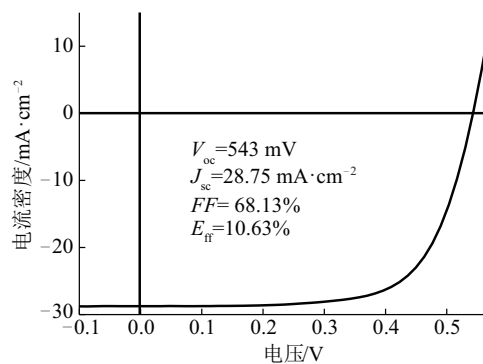
图5 同类型的TCO薄膜的透过率曲线与方阻图

Fig. 5 Transmittance curve and sheet resistance patterns of TCO film by different process

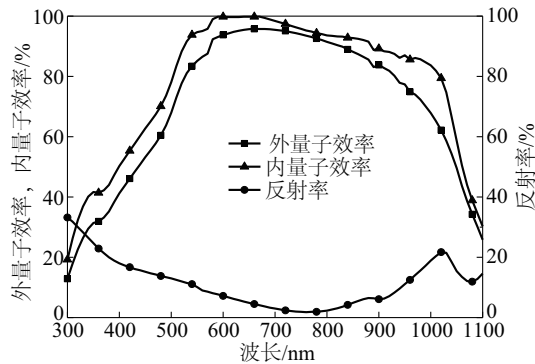
平均方阻值分别为74.54、4.91、43.37、70 Ω/\square 。综合分析光学透过率和方阻值可知,采用真空热蒸发工艺制备的 In_2O_3 薄膜是最适合CdS/p-Si异质结太阳能电池的透明导电氧化物。

2.2 电池性能研究

在25 $^{\circ}\text{C}$, AM 1.5的标准测试条件下,得到面积为1 cm^2 的Ag/ In_2O_3 /n-CdS/p-Si/ MoO_3 /Ag结构的异质结太阳能电池J-V曲线(图6a)。该电池的短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、填充因子FF和电池效率 E_{ff} 分别为28.75 mA/cm^2 、543 mV、68.13%和10.63%。由此太阳能电池的内、外量子效率及反射图谱(图6b)可见,在波长300~500 nm之间,外量子效率较低,主要因为电池表面未做制绒处理,反射率较高,光学损失严重;CdS薄膜对短波段的太阳光寄生性吸收较严重;CdS薄膜材料内部本身具有很多体缺陷,容易成为载流子对的复合中心,导致电池的“蓝光响应”较差。



a. J-V曲线



b. 内、外量子效率和反射图

图6 CdS/c-Si 异质结太阳能电池的 J - V 曲线与内、外量子效率和反射图Fig. 6 J - V curve and EQE 、 IQE 、reflectance patterns of CdS/p-Si heterojunction solar cell

2.3 模拟过程

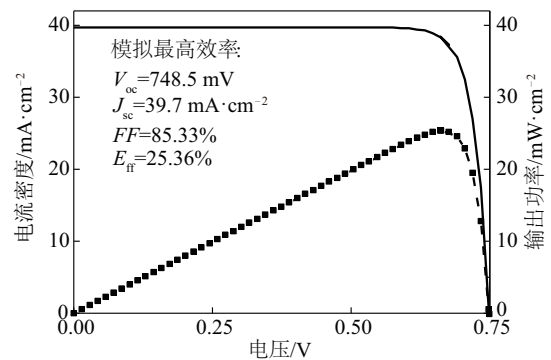
采用 AFORS-HET (automat for simulation of heterostructures)^[15] 软件,在 25 °C, AM 1.5 的标准测试条件的光源下,对该 CdS/p-Si 异质结太阳能电池进行数值模拟,相关参数如表 1 所示。

表1 CdS/p-Si 太阳能电池模拟所用各层具体参数

Table 1 Specific parameters of each layer of simulation by using CdS/p-Si solar cell

参数	n-CdS	p-Si
厚度/ μm	0.06	210
介电常数	8.9	11.9
电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	50	1111
空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	20	421.6
受主掺杂浓度/ cm^{-3}	0	7.17×10^{15}
施主掺杂浓度/ cm^{-3}	6×10^{18}	0
禁带宽度/eV	2.42	1.12
前、后表面复合速率/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	1000	1000
导带有效状态密度/ cm^{-3}	1.5×10^{18}	2.80×10^{19}
价带有效状态密度/ cm^{-3}	1.8×10^{19}	1.04×10^{19}
电子亲和势/eV	4.05	4.05
电子热速率/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	1×10^7	1×10^7
空穴热速率/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	1×10^7	1×10^7
俄歇电子复合系数/ $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	0	2.2×10^{-31}
空穴电子复合系数/ $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	0	9.9×10^{-32}
带间复合系数/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	0	0

在不考虑 CdS 体缺陷和前后电极界面的理想条件下,分别对电池前电极、背电极功函数及前后表面复合速率等影响太阳能电池效率的主要因素进行优化,最终取各层材料参数如表 1 所示,模拟得到 CdS/p-Si 异质结太阳能电池的最高效率达 25.36%,其 J - V 曲线如图 7 所示。获得较高 J_{sc} 的原因是电池表面未考虑反射及 CdS 材料的寄生性吸收,使 2 种材料对光的吸收作用更强。同时异质结材料之间的费米能级差使得内建电场增大, V_{oc} 变大。器件整体串联电阻的忽略使得 FF 为较高值 85.33%。通过分析,理论模拟在一定可控因素内可以为实验提供正确的指导方向。

图7 CdS/p-Si 异质结太阳能电池的模拟 J - V 曲线Fig. 7 Simulation J - V curve of CdS/p-Si heterojunction solar cell

3 结 论

采用物理气相沉积工艺制备免掺杂的 CdS/p-Si 异质结太阳能电池,通过数值模拟优化,得到理论最高效率。主要结论如下:

1) 采用真空热蒸发工艺制备出结晶性好、结构致密的 CdS 薄膜,在 500~1100 nm 波长范围内具有较高的光学透过率,接触电阻 $\rho_c = 3.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。探究不同种类 TCO 对电池性能的影响,得出 In_2O_3 是最佳 CdS/p-Si 异质结太阳能电池的 TCO 薄膜。

2) 在 25 °C, AM 1.5 的标准测试条件下,面积为 1 cm^2 的 $\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{n-CdS}/\text{p-Si}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 结构的异质结太阳能电池 η 为 10.63%, V_{oc} 为 543 mV、 J_{sc} 为 $28.75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 FF 为 68.13 %。

3) 通过对电池前电极、背电极材料功函数及前、后表面复合速率进行模拟优化,得到理论最高效率为 25.36%。

后期可以通过钝化、掺杂等技术手段降低界面复合、提高 CdS 薄膜导电性、降低 CdS 与硅的接触电阻等,进一步提高电池效率。

[参考文献]

- [1] 沈文忠, 李正平. 硅基异质结太阳能电池物理与器件[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [1] Shen Wenzhong, Li Zhengping. Physics and devices of silicon heterojunction solar cell[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [2] Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T, et al. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2014, 4(6): 1433—1435.
- [3] Ledinský M, Paviet-Salomon B, Vetushka A, et al. Profilometry of thin films on rough substrates by Raman spectroscopy[R]. Scientific Reports, 2016-06, Article number: 37859.
- [4] Kabir M I, Amin N, Zaharim A, et al. Effect of energy bandgap of the amorphous silicon carbide (a-SiC:H) layers on a-Si multijunction solar cells from numerical analysis[A]. NOLASC'09 Proceedings of the 8th WSEAS international conference on Non-linear analysis, non-linear systems and chaos[C], La Laguna, Spain, 2009.
- [5] Varache R, Kleider J P, Gueunier-Farret M E, et al. Silicon heterojunction solar cells: Optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation[J]. Materials Science & Engineering B, 2013, 178(9): 593—598.
- [6] Jassim S A-J, Rashid Ali Zumaila A A., Abdella Ali Al Waly G. Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films deposited by thermal evaporation[J]. Results in Physics, 2013, 3: 173—178.
- [7] Moussa M E, Feteha M Y, Hassan M F M. Gamma irradiated CdS(In)/p-Si heterojunction solar cell[J]. Renewable Energy, 2001, 23(3-4): 361—367.
- [8] Ghosh B, Ghosh D, Hussain S, et al. Inclusion of nano-Ag plasmonic layer enhancing the performance of p-Si/CdS solar cells[J]. Physica Status Solidi (A) Applications and Materials, 2014, 211(4): 890—900.
- [9] Hayashi T, Nishikura T, Nishimura K, et al. P-Si/n-CdS heterojunction solar cells[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1989, 28 (Part 1, No.7): 1174—1177.
- [10] Huang Sheng, Luo Wenjun, Zou Zhigang. Band positions and photoelectrochemical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by the ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(23): 235108.
- [11] Chen W L, Shen G S, Wu Z, et al. Optimizing transparent conductive Al-doped ZnO thin films for SiN_x[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(7): 7566—7572.
- [12] 邵秋萍, 张 华, 门传玲, 等. 热蒸发法制备硫化镉(CdS)多晶薄膜及性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(2): 28—30.
- [12] Shao Qiuping, Zhang Hua, Men Chuanling, et al. Characterization of polycrystalline CdS thin films prepared by thermal evaporation[J]. Materials review, 2013, 27(2): 28—30.
- [13] Kumar P, Saxena N, Chandra R, et al. Nanotwinning and structural phase transition in CdS quantum dots[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 584.
- [14] Reeves G K, Harrison H B. Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements[J]. IEEE Electron Device Letters, 2005, 3(5): 111—113.
- [15] Yang Lifei, He Fengqin, Zheng Lu, et al. AFORS-HET simulation study of HIT solar cells: Significance of inversion layer[A]. 2016 China Semiconductor Technology International Conference(CSTIC)[C], Shanghai, 2016.

PREPARATION AND NUMERICAL SIMULATION OF CdS/p-Si HETEROJUNCTION SOLAR CELL

Zhao Yingwen¹, Wu Weiliang¹, Gao Bing¹, Cai Lun¹, Duan Chunyan², Shen Hui^{1,3}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Photovoltaic Technology, Institute for Solar Energy Systems,

School of Physics, Sun Yat-Sen University(SYSU), Guangzhou 510006, China;

2. Electronic Information Department, Foshan Polytechnic, Foshan 528131, China;

3. Shunde-SYSU Institute for Solar Energy, Foshan 528300, China)

Abstract: In this paper, undoped CdS/p-Si heterojunction solar cell was prepared by physical vapor deposition, and we make a numerical simulation to analysis and optimise for important factors, which can effect efficiency of solar cell. the factors are work function of materials of the front, back electrode and the front, back surface recombination. The results of experiment indicated that the CdS films have a $[111]$ preferential orientation with good crystallinity. 60 nm CdS thin films has high optical transmittance in 500-1100 nm wavelength range and ρ_c of $3.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ can be obtained for CdS/p-Si contact with 60 nm CdS layer. What's more, In_2O_3 film can be seen that average transmittance and sheet resistance were 90.88% and $74.54 \Omega/\square$ respectively, which can collect carrier effectively. After all kinds of optimizations, under the condition of 25 °C, AM 1.5, the PCE of 10.63% can be possessed for CdS/p-Si heterojunction solar cell (the area of cell is 1 cm^2). The simulation results show that CdS/p-Si solar cell possesses the highest power conversion efficiency (PCE) of 25.36% after a variety of optimizations.

Keywords: heterojunction; solar cell; thin films; numerical simulation; efficiency