

非晶硅对 $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ 异质结太阳能电池器件的影响

陈 涛, 刘 玮, 戴小宛, 周志强, 何 青, 孙 云

(南开大学电子信息与光学工程学院, 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

摘 要: 室温下电子束蒸发沉积氧化钼(MoO_x)薄膜呈非晶态, 光学带隙约为 3.6 eV, 与单晶硅表面构成 $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ 异质结并具有钝化作用, 但明显低于 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 钝化。 $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{n}:\text{c-Si}/\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{n}^+:\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{Al}$ 太阳能电池结构, 既有晶硅前后表面钝化, 又增加了背电场层, 适当的 MoO_x 厚度可获得电池的最高效率(15.5%); 若取消晶硅表面 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 钝化, 与 HIT(heterojunction with intrinsic thinlayer) 电池类似, 硅的前表面复合增大, 电池效率降为 11.5%; 若取消背表面 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 钝化及背电场材料 $\text{n}^+:\alpha\text{-Si}:\text{H}$, 电池效率急剧下降到 8.3%, 这表明背表面钝化及背电场, 对 $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ 异质结太阳能电池特性具有更为重要的作用, 对高效器件制备具有一定指导意义。

关键词: 氧化钼; 晶硅异质结; HIT; 非晶硅钝化; 太阳能电池

中图分类号: O475

文献标识码: A

0 引 言

Fuhs 等^[1]采用 PECVD 设备沉积氢化非晶硅($\alpha\text{-Si}:\text{H}$)/ n-c-Si 异质结之后, 硅基异质结太阳能电池得到很大发展。三洋公司在 1991 年首次采用以本征氢化非晶硅($\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$)作为钝化层的 HIT(heterojunction with intrinsic thinlayer) 电池结构, 并在 2014 年制备出效率达到 24.7% 的 HIT 电池^[2,3]。此后人们一直在寻找合适的宽带隙材料替代 $\alpha\text{-Si}:\text{H}$, 以进一步提高电池短波响应。刘一鸣等^[4]采用 wxAMPS 仿真设计的化合物晶硅异质结(HCT)太阳能电池, 窗口层为 $\text{p}:\text{AlAs}$, $\text{n}:\text{GaP}$ 增加背电场, 代入转换效率 24.7% 的 HIT 电池完全拟合的 wxAMPS 仿真程序, 其电池效率超过 26%。

戴小宛等^[5]将 MoO_3 作为 PEDOT:PSS/硅异质结电池的减反材料, 发现也能提高电池 V_{oc} ; Ziegler 等^[6]采用 PE-ALD 方法制备出效率为 10.4% 的 MoO_x /晶硅异质结电池, 但由于未采用有效钝化手段, 其开路电压较低; Gerling 等^[7]采用热蒸发制备 MoO_x 的晶硅异质结太阳能电池效率达到 13.6%; Corsin Battaglia 等^[8]在 2014 年采用传统 HIT 电池结构, 由 MoO_x 为窗口层, 其电池效率达到 18.8%, 经过晶硅表面钝化优化后, 其效率达到 22.5%^[9], 短路电

流密度 J_{sc} 最高达到 38.60 mA/cm^2 , 比参考的 HIT 电池高约 1 mA/cm^2 。这些都显示了 MoO_x 在晶硅异质结电池中的应用前景。本文通过 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 对衬底进行有效钝化, 减小 $\text{n}:\text{c-Si}$ 界面处的悬挂键, 以减小该界面的光生载流子复合, 同时 MoO_x 作为发射极同 $\text{n}:\text{c-Si}$ 吸收层形成异质结, 比非晶硅具有更宽的带隙及好的透光率, 增加 $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ 器件的短路电流。用 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{n}^+:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 作为背场, 以减小界面复合并提高背界面电子收集能力。

1 实 验

1.1 MoO_x 与非晶硅薄膜制备

通过电子束蒸发工艺制备 MoO_x 薄膜, 电子束高压为 8 kV, 衬底温度为室温, 生长速率控制在 0.5 $\text{\AA}/\text{s}$ 以下。为保证薄膜均匀性, 衬底以 200 r/min 的速率进行旋转。非晶硅采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)沉积。

1.2 器件制备

采用 250 μm , 电阻率为 1~3 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型直拉(100)晶向的硅片, 经 KOH 溶液抛光去除表面的机械损伤等缺陷, 四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液在 80 $^\circ\text{C}$ 水浴条件下制备金字塔结构以减小器件表面

反射,由 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3$ 比例(体积)为 1:1,质量浓度均为 3.8%的水溶液中在 80°C 下清洗, HF 溶液处理 2 min 去除表面氧化物。将清洗刻蚀后的硅片置于 PECVD 设备中沉积背场,由电子束蒸发沉积 MoO_3 薄膜,直流磁控溅射 ITO 薄膜,蒸发制备 Al 栅线电极和背面全覆盖 Al 电极。形成电池器件结构为: $\text{ITO}/\text{MoO}_3/\text{i-}\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{n-}\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{n}^+\text{-}\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{Al}$ 。

1.3 测 试

玻璃衬底上制备的 MoO_3 薄膜光学特性和结构特性分别由 UV-VIS-NIR 分光光度计(Cary5000)和 XRD(X-ray diffraction)表征,其厚度由电子束石英晶振膜厚仪在线监测和台阶仪(AmbiosXP-2)表征,制绒衬底表面形貌由 SEM(S-4800)表征,采用微波光电导方法($\mu\text{-PCD}$)的 WT-1200 确定衬底少子寿命。电池的器件参数在 SAN-EI XES-500T1(AAA 标准)模拟器下进行测量,采用 AM1.5 光谱及 100 mW 光强,室温下测试,光强由单晶硅标准电池标定,数据采集使用 Keythley 2400 数源表进行。在计算电池效率时,用 $\eta = V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF$ 计算,其中,为了减小晶硅的横向收集导致电流测量值偏大,文献[10]指出 J_{sc} 应为外量子效率(EQE)标定电流密度。

2 结果与讨论

2.1 MoO_3 薄膜性能表征

图 1 为玻璃衬底上通过电子束蒸发制备 400 nm 的 MoO_3 薄膜的 XRD 谱图,未见明显的衍射峰,表明所制备的 MoO_3 为非晶材料。

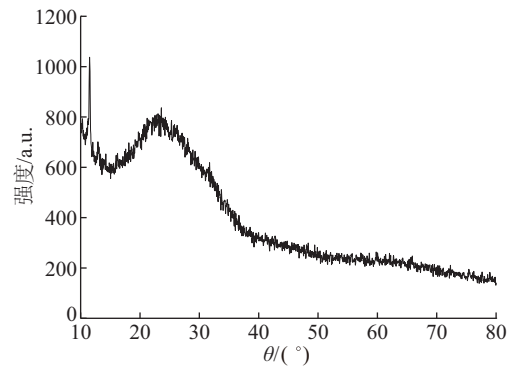


图 1 MoO_3 XRD 图

Fig. 1 XRD image of MoO_3

通过分光光度计和台阶仪分别得到 MoO_3 薄膜的透射和反射谱线以及膜层厚度,并计算膜层吸收系数、折射率以及光学带隙,图 2 表明,在可见光波段其折射率约为 1.7,与 ITO 折射率相近。因此,为了保证 ITO 的减反作用,ITO 厚度比 HIT 电池的 80 nm 要小,约 MoO_3 厚度。 MoO_3 光学带隙约为 3.6 eV,远高于非晶硅 1.7 eV 的光学带隙,有利于更多的短波段光子透过膜层进入衬底,从而提高器件短波响应。

2.2 MoO_3 与 a-Si:H 对 c-Si 的钝化

将同批硅片一半置于电子束设备中沉积不同厚度的 MoO_3 ,另一半置于 PECVD 设备中沉积 30 s 的 $\text{i-}\alpha\text{-Si}:\text{H}$ (约 5 nm),沉积条件如表 1 所示。再将其置于电子束设备也沉积不同厚度 MoO_3 。分别测试硅片少子寿命后,再将硅片置于真空腔室中(1×10^{-4} Pa) 200°C 条件下退火 30 min 后测试其少子寿命(τ),结果如图 3 所示。

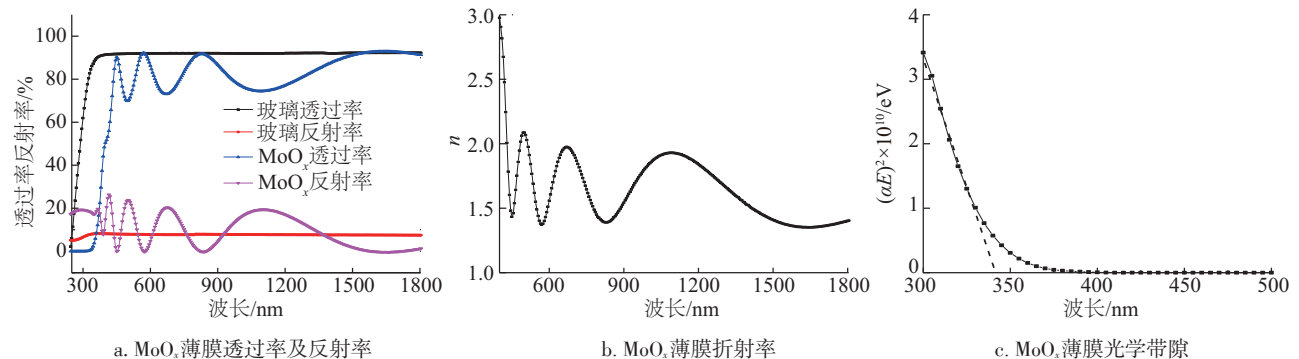


图 2 MoO_3 薄膜的光学参数(a)透反射、(b)折射率、(c)根据吸收系数计算带隙

Fig. 2 The optical parameters of MoO_3 (a) Transmission and reflection of MoO_3 and glass substrate. (b) The refractive index of MoO_3 . (c) Calculate the band gap of MoO_3 via the slope of $(\alpha E)^2$ and wavelength

表1 α -Si:H 沉积条件
Table 1 Depositional condition of α -Si:H

薄膜	H ₂ /sccm	SiH ₄ /sccm	PH ₃ /sccm	压强/Pa	温度/K	时间/s	功率/W	电导率/S·cm ⁻¹
i:α-Si:H	15	15	0	67	423	30	3	1×10 ⁻⁷
n ⁺ :α-Si:H	60	0.7	1	333	473	350	9	1.44

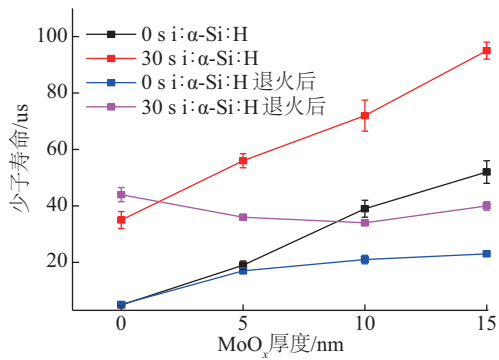


图3 MoO_x厚度、 α -Si 钝化、退火等对硅片少子寿命影响
Fig. 3 The τ of the wafer with different thickness of MoO_x,
i:α-Si:H before and after annealing

随着 MoO_x厚度的增加,硅片少子寿命 τ 逐渐增加。但未经 α -Si:H 钝化的硅片少子寿命较低,表明 MoO_x对硅片钝化效果与 α -Si 相比较差。经 200 ℃ 真空退火 30 min,大大降低了 MoO_x厚度对少子寿命的影响,有 i:α-Si:H 钝化的硅片基本不再受 MoO_x厚度的影响,但其少子寿命仍明显高于仅由 MoO_x钝化的硅片。与 HIT 电池相比,200 ℃真空退火 30 min 未必是该异质结最好的退火条件,温度和

时间均需优化,尚不能得出退火后的结论,需继续深入探讨不同退火条件对异质结的影响。

2.3 不同结构电池对比

采用 1%的 TMAH 溶液在 80 ℃水浴条件下对吸收层表面进行刻蚀,制备的表面绒面陷光结构如 4 所示,其金字塔大小在 1~10 μm 之间,且覆盖完全。图 5 器件结构意义为:电池 1 与电池 2 采用 10 nm MoO_x,电池 1 未在硅片背界面沉积背场材料,电池 2 未在硅片前表面沉积 i:α-Si:H,电池 3~5 的区别在于电池 3 采用 10 nm MoO_x,而电池 4 采用 5 nm MoO_x,电池 5 采用 20 nm MoO_x。

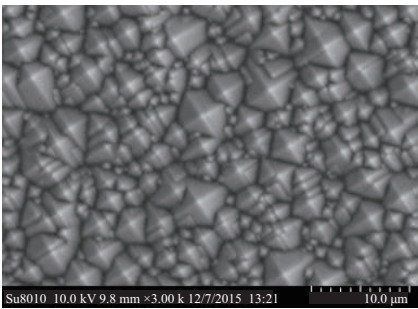


图4 制绒衬底SEM图
Fig 4 SEM image of textured silicon wafe

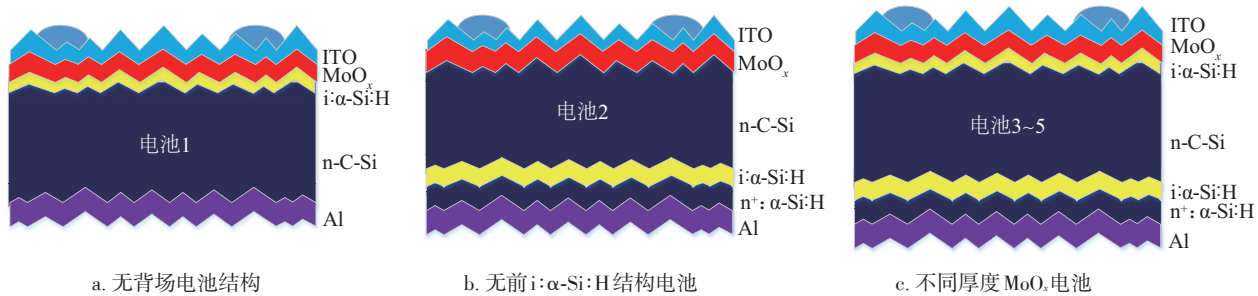


图5 器件结构图
Fig. 5 The structure of solar cells

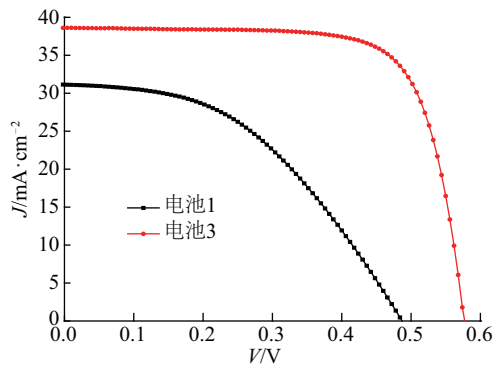
图 6 给出了不同器件结构的 J - V 以及 EQE 曲线对比。表 2 给出了电池的输出参数。由图 6a 可知,电池 1 的 η 仅为 8.3%,其 J_{sc} 与填充因子均较低。这主要是因为电池 1 器件结构中无背场,降低了器件背部收集电子的能力,背界面复合加剧,硅衬底与铝的

接触电阻明显高于重掺杂的 n 型非晶硅与铝的接触电阻,串联电阻增加,这一点同样可从图 6d 的 EQE 结果中看出,电池 1 的整体响应较电池 3 低。

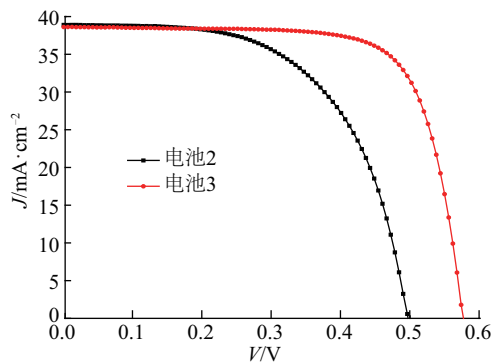
图 6b 所示,电池 2、3 的 η 分别为 11.5%和 15.6%。这主要是由于电池 2 器件结构中缺少前

$\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$, 对于吸收层的前表面钝化较差, 前表面复合速率比电池 3 大, 因此其 V_{oc} 与 FF 均较低。但由于无 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 的光吸收, 其电流比电池 3 稍大, 通过 EQE 分析发现电池 2 电流的提升主要还是由于短波段量子效率的提高。

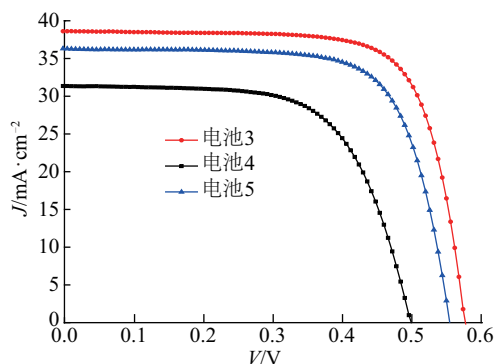
通过对器件内部前表面以及背场的详细研究, 明确了器件性能提高的瓶颈, 为提高器件开路电压, 结合前人研究经验, 在 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 薄膜上通过电子束蒸发工艺制备了不同厚度的 MoO_x 薄膜, 其器件结果如图 6c 所示。电池 4 器件结构中由于 MoO_x 较薄, 在制绒面上覆盖不全, 异质结面结构不完整, 致使 V_{oc} 、 J_{sc} 大幅下降, 电池效率仅为 9.7%。而电池 5 由于沉积 MoO_x 层过厚, 导致其串联电阻较大, 降低



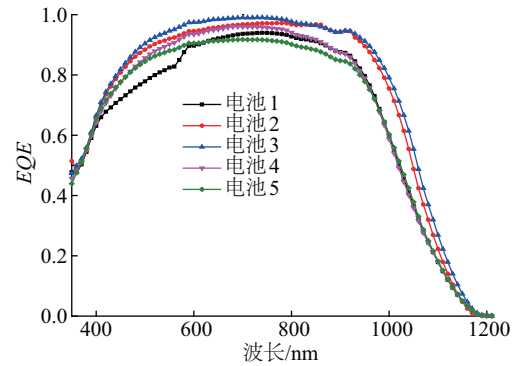
a. 电池 1、电池 3 输出对比度



b. 电池 2、电池 3 输出对比度



c. 电池 1、电池 3 输出对比度



d. 电池量子效果对比度

图 6 不同器件结构电池输出对比(电池 1~5)

Fig. 6 The output of solar cell with different structure

了晶硅对短波光的吸收, 从而降低了 FF 与 J_{sc} , 其 η 为 13.8%, 从图 6d 中也能发现电池 5 的 EQE 整体较低, 因此短路电流也较电池 3 低。

表 2 不同器件结构电池输出参数表

Table 2 The output parameters of the cells with different structure

电池	V_{oc}/mV	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
电池 1	500	31.6	52.5	8.3
电池 2	508	38.7	58.5	11.5
电池 3	580	38.5	69.4	15.5
电池 4	484	31.5	63.6	9.7
电池 5	548	36.8	68.4	13.8

4 结 论

由电子束蒸发沉积 MoO_x 为非晶态, 光学带隙约为 3.6 eV, 室温下沉积在 c-Si 制绒表面构成 $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ 异质结并具有钝化作用, 随着厚度增加硅表面少子寿命呈线性增长, 在真空下 200 °C 退火 30 min, 其少子寿命随厚度略有增长, 但大大降低了增长幅度。在 $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ 之间插入 $\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 钝化层, 晶硅表面少子寿命明显提高, 而且随着 MoO_x 厚度增加也有线性增加的特性。经 200 °C 真空退火 30 min, MoO_x 厚度变化对晶硅表面少子寿命几乎未增长, 但仍明显高于 MoO_x 钝化。由此表明, $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ 对于 c-Si 表面比 MoO_x 具有更好的钝化作用。

实验结果表明, 采用结构为 $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{n}:\text{c-Si}/\text{i}:\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{n}^+:\alpha\text{-Si}:\text{H}/\text{Al}$ 的太阳电池, 既有晶硅前后表面 $\alpha\text{-Si}$ 钝化, 又增加了背电场层 $\text{n}^+:\alpha\text{-Si}:\text{H}$, 光生载流子在输运中的复合最小, 电池效率最高达到

15.5%;若增加发射极 MoO_x 厚度,不仅减少了短波光的吸收,而且增加了串联电阻,使电池各参数均有降低,电池效率为 13.8%;若 MoO_x 厚度过薄,由于晶硅表面织构化有一定的粗糙度,将导致薄膜覆盖不全,异质结界面结构不完整,致使 V_{oc} 、 J_{sc} 大幅下降,电池效率仅为 9.7%,由此表明发射极 MoO_x 厚度对电池性能具有较大影响,可优化一最佳值。若晶硅前表面取消 a-Si:H 钝化,除了增加对短波光的吸收使 J_{sc} 提高外,硅的前表面复合增大,电池的 V_{oc} 与 FF 均较低,电池效率为 11.5%;若取消晶硅背表面 a-Si:H 钝化及背电场材料 $n^+:\text{a-Si:H}$,电池效率急剧下降到 8.3%,这表明 $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ 异质结电池背表面钝化及背电场,对电池器件的转换效率的贡献更为重要。

【参考文献】

- [1] Fuhs W, Niemann K, Stuke J. Heterojunctions of amorphous silicon and silicon single crystals[J]. American Institute of Physics, 1974, 20(1): 345—350.
- [2] Wakisaka K, Taguchi M, Sawada T, et al. More than 16% solar cells with a new ‘HIT’ (doped a-Si/nondoped a-Si/crystalline Si) structure[A]. Conference Record of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference[C], Las Vegas, USA, 1991, (2): 887—892.
- [3] Taguchi M, Yano A, Tohoda S, et al. 24.7% Record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2013, 4(1): 96—99.
- [4] Liu Yiming, Sun Yun, Liu Wei, et al. Novel high-efficiency crystalline-silicon-based compound heterojunction solar cells: HCT (heterojunction with compound thin-layer) [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(29): 15400—15410.
- [5] Dai Xiaowan, Tao Chen, Cai Hongkun, et al. Improving performance of organic-silicon heterojunction solar cells based on textured surface via acid processing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(23): 14572—14577.
- [6] Ziegler J, Mews M, Kai K, et al. Plasma-enhanced atomic-layer-deposited MoO_x , emitters for silicon heterojunction solar cells[J]. Applied Physics A, 2015, 120(3): 811—816.
- [7] Gerling L G, Mahato S, Morales-Vilches A, et al. Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 145(2): 109—115.
- [8] Battaglia C, De Nicolas S M, De Wolf S, et al. Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(11): 113902—113905.
- [9] Geissbühler J, Werner J, Nicolas S M D, et al. 22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(8): 1433—1435.
- [10] 戴小宛. 硅基异质结太阳能电池制备及其特性研究[D]. 天津: 南开大学, 2016.
- [10] Dai Xiaowan. Research of silicon heterojunction solar cells, fabrication and characterization [D]. Tianjin: Nankai University, 2016.

INFLUENCE OF AMORPHOUS SILICON TO $\text{MoO}_x/\text{n-c-Si}$ SOLAR CELL

Chen Tao, Liu Wei, Dai Xiaowan, Zhou Zhiqiang, He Qing, Sun Yun

(Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology and Tianjin Key Laboratory of Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The 3.6 eV band gap amorphous MoO_x deposited via e-beam evaporation at room temperature can passivate the silicon surface, though the effect is worse than $\alpha\text{-Si:H}$. We get a power conversion efficiency (η) of 15.5% solar cell with the structure of $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{i-}\alpha\text{-Si:H}/\text{n-c-Si}/\text{i-}\alpha\text{-Si:H}/\text{n}^+:\alpha\text{-Si:H}/\text{Al}$, which has a proper MoO_x thickness and can enhance the front surface passivation and get a back surface field. Without the front $\alpha\text{-Si:H}$, the recombination becomes serious and the η of cell is 11.5%, which is similar with HIT solar cell; without the back field, the η of cell reduces to 8.3%, which suggests that the rear $\text{i-}\alpha\text{-Si:H}$ and $\text{n}^+:\alpha\text{-Si:H}$ is more important to the solar cell. This work is instructive to high conversion efficiency solar cell.

Keywords: MoO_x ; SHJ; HIT; $\alpha\text{-Si:H}$ passivation; solar cells