第41卷 第2期 太 阳 能 学 报 Vol. 41, No. 2
2020年2月 ACTA ENERGIAE SOLARIS SINICA Feb., 2020

文章编号:0254-0096(2020)02-0303-07

SHJ太阳电池叠层减反结构及光电性能研究

周 杰[1,2], 俞 健[2], 马忠权[1], 刘正新[2]

(1. 上海大学理学院, 上海 200444; 2. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 201800)

摘 要: 创新性提出低温退火下异质结(SHJ)太阳电池的叠层减反射结构。采用等离子体增强化学气相沉积技术在沉积金属电极后的SHJ太阳电池入光面依次沉积SiN_x和SiO_x薄膜,形成SiO_x/SiN_x/IWO三层减反射膜,则电极部分为SiO_x/SiN_x/Ag/IWO的叠层结构,经低温退火银浆穿透表面介电薄膜形成导电通路。结果表明,SiO_x/SiN_x/IWO叠层具有优异的光学透过性,并显著降低电池表面反射损失。与单层IWO薄膜相比,厚度分别为90、30、60 nm的SiO_x/SiN_x/IWO的三层减反射膜使平均反射率下降至5.9%,对应波段外量子效率显著提高,SHJ电池短路电流密度和转换效率分别提高1.22 mA/cm^{2}和0.96%,具有巨大的应用潜力。

关键词: 叠层减反射; 光电特性; 低温退火; SHJ电池

中图分类号: TM914.4+2 **文献标志码**: A

0 引 言

硅异质结(SHJ)太阳电池具有钝化效果好、开路电压高、转换效率高、温度系数低等优点,成为高效、低成本太阳电池的研发热点[1-3]。日本Kaneka公司将异质结技术与背接触结构相结合,研发的背接触异质结太阳电池转换效率达到26.6%,创造了晶体硅太阳电池领域新的世界纪录[4]。SHJ电池沉积非晶硅薄膜形成p-n结,沉积透明导电薄膜作为接触层和载流子传输层,造成入光面不可避免的光吸收损失及较大的光反射损失,限制了短路电流的进一步提高。近年来,国内外众多研究机构致力于研究SHJ电池中各种不同掺杂体系的In_2O_3基[5-6]和ZnO基[7]的TCO薄膜,以期获得光电性质优异的TCO材料,并取得了一系列的成果。

SiN_x薄膜作为一种常见的减反射材料,有着较高的光透过性,被广泛应用于扩散发射极电池的表面光管理。SHJ电池的低温工艺制程限制其退火温度不超过250 ℃,此温度下若直接将SiN_x薄膜沉积在TCO薄膜表面,则低温银浆无法穿透SiN_x介电层,导致电池的串联电阻增大,影响载流子的收集。目前少有异质结电池多层减反射的研究报道。文献[8]利用电子束蒸发的方式在SHJ电池的ITO薄膜表面沉积一层SiO_x薄膜,获得了一定的电流增益,却没有交代详细的实验过程。Herasimenka等[9]利用碱溶液腐蚀的方法在使SiO_x薄膜形成局部开口最终实现了SiO_x/ITO叠层减反射膜,提高了SHJ电池的短路电流,但工艺过程较为复杂。

本文创新性地提出一种低温退火下SHJ太阳电池的叠层减反射结构。非电极区域形成SiO_x/SiN_x/IWO三层减反射膜,电极部分为SiO_x,SiN_x/Ag/IWO的叠层结构,经低温退火银浆烧穿表面介电薄膜形成导电通路,工艺过程简单,同时减反射效果明显,获得了极大的电流增益。

1 实验过程

1.1 SiO_x、SiN_x薄膜的制备

传统晶硅电池制备SiO_x、SiN_x薄膜通常是在高温高压高功率等比较苛刻的条件下进行[10-11],生成的薄膜致密且拥有较高的折射率。本实验中考虑到SHJ电池所能容忍的温度限制,沉积温度控制在150 ℃以下,采用射频频率为13.56 MHz的等离子增强型化学气相淀积(PECVD)技术,以SiH_4和NH_3气体为原材料并加入H_2稀释制备SiN_x薄膜,以SiH_4和CO_2气体为原材料并加入H_2稀释制备SiO_x薄膜,通过调节反应气体浓度、射频功率、温度和工艺时间等来制备适宜折射率和厚度的SiO_x和SiN_x薄膜。利用美国J·A·Woollam Co. Inc.生产的M-2000分光椭偏仪(SE)测量薄膜的光学常数和厚度,利用Perkin-Elmer Lambda 950紫外、可见、近红外分

收稿日期: 2017-08-08

基金项目: 上海市青年科技英才扬帆计划(17YF1423000); 国家自然基金(61204005); 上海张江创新平台建设资金(ZJ2015-ZD-001)支持

通信作者: 刘正新(1967—), 男, 博士、研究员, 主要从事太阳电池材料和器件方面的研究。z.x.liu@mail.sim.ac.cn

光光度计测量薄膜透过率和反射率，利用透过率和反射率计算薄膜的吸收光谱。

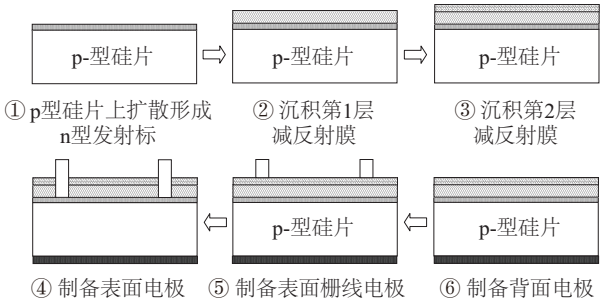
1.2 SHJ电池的制备

以n型(100)单晶、电阻率为1~6 Ω·cm的156 mm×156 mm硅片为衬底，利用碱性溶液制绒并且经过RCA标准清洗之后，利用PECVD设备在硅片正面分别依次沉积本征和p型非晶硅层，形成SHJ电池的发射极，背面依次沉积本征和n型非晶硅层形成背面场。然后利用反应等离子体沉积设备(RPD)，以质量分数为1 %的WO_3掺杂In_2O_3为靶材，在电池正反面掺杂的非晶硅表面依次沉积一定厚度的掺钨氧化铟(IWO)透明导电薄膜，沉积过程中基底温度始终保持在150 ℃。最后利用丝网印刷在正反两面制作银电极，经过150 ℃烘干和200 ℃进一步烧结后形成金属电极。利用*I-V*测试仪和量子效率测试系统测试SHJ电池在标准条件下(AM1.5)的电性能和光谱响应。

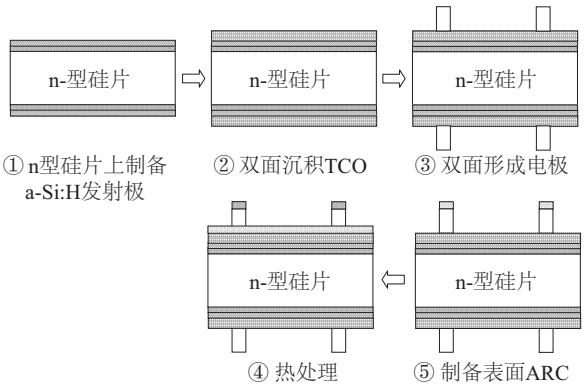
2 结果与讨论

2.1 SHJ电池表面的叠层减反射结构设计

传统晶体硅太阳电池通常在扩散p-n结形成后，在发射极表面沉积两层或多层具有一定折射率梯度的减反射薄膜，然后利用丝网印刷技术完成金属电极的制作，最后高温退火过程中银浆烧穿介电薄膜与基底形成良好的欧姆接触。但SHJ电池的退火温度不超过250 ℃，此方法会直接造成SHJ电池失效。在SHJ电池中，由于非晶硅薄膜横向导电性差，影响了载流子的传输与收集，故需沉积透明导电薄膜作为接触层、载流子传输层及减反射层来改善电池的电性能。在此基础结构上，本文利用丝网印刷技术先在透明导电氧化物(TCO)薄膜上沉积低温银浆，然后利用PECVD技术沉积减反射膜，则非电极区域形成了介电薄膜/IWO的叠层结构，电极部分为介电薄膜/Ag/IWO的三明治结构，在后续低温退火过程中，银浆穿透表面介电薄膜形成导电通路。不同电池叠层减反射的工艺流程如图1所示。



a. 晶体硅太阳电池叠层减反射结构设计



b. SHJ太阳电池叠层减反射结构设计

图1 2种电池的叠层减反射结构的工艺流程

晶体硅太阳电池和SHJ太阳电池

Fig. 1 Preparation processes of multilayer antireflection structures for conventional crystalline solar cell and SHJ solar cell

此方法巧妙地避开了晶硅电池中的高温烧结工艺的同时，又不会影响金属电极与IWO薄膜的接触，本文利用此方法研究异质结电池SiN_x/IWO叠层及SiO_x/SiN_x/IWO三层减反射薄膜。

2.2 SHJ电池叠层减反射结构的可行性

如图2所示，研究过程中设计了2种不同的叠层结构来印证：第1种方案，即在IWO薄膜上直接沉积SiN_x薄膜，再印刷银电极，得到Ag/SiN_x/IWO结构；第2种方案(图1b)，即电极部分得到SiN_x/Ag/IWO结构。2种电池均在200 ℃的温度下退火30 min，并测试其电性能。从图可知，第1种方案制备的SHJ电池的*I-V*曲线近似于“直线”，短路电流密度J_{sc}和填充因子*FF*较差，这说明绝缘的SiN_x薄膜影响了金属电极与IWO之间的接触，造成电池内部载流子收集过程受阻，极大地增加SHJ电池的串联电阻。若采用第2种方案适当改变金

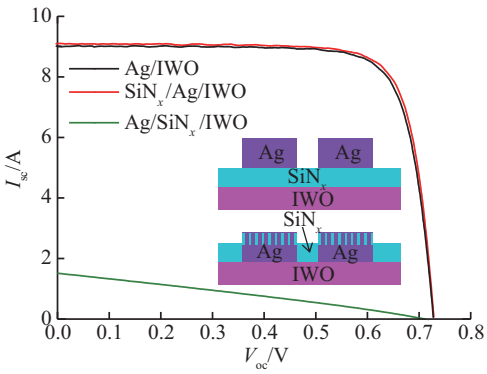
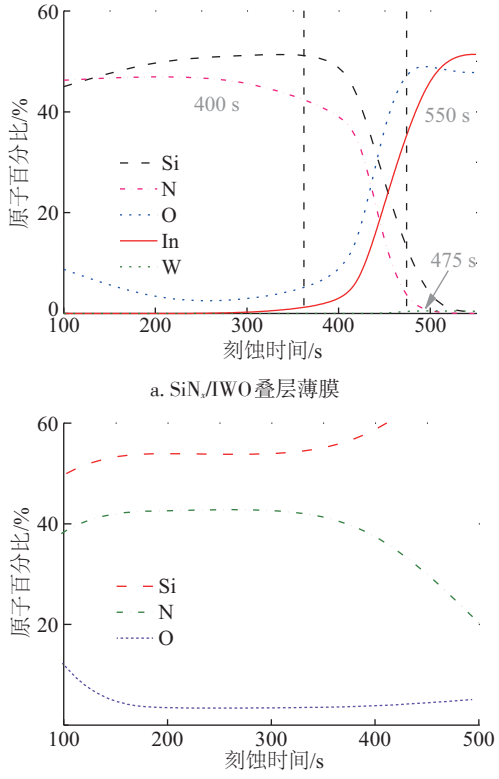


图2 2种减反射薄膜结构下的SHJ电池的*I-V*曲线

Fig. 2 *I-V* curve of SHJ solar cells under two anti-reflection structures

属电极和 SiN_x 薄膜沉积顺序，电池 *I-V* 曲线正常，J_{sc} 和 *FF* 较高，与单层 IWO 薄膜相比，由于 SiN_x 薄膜的导入降低了表面光反射使 SHJ 电池 J_{sc} 明显增加，验证了 SiN_x/Ag/IWO 结构的可行性。

在之前的研究结果中[12]，利用扫描电子显微镜（SEM）分析了叠层结构的微观特性。低温浆料中存在纳米尺寸银颗粒，电极的表面积大，在退火过程中，有机溶剂的不断挥发、银颗粒逐渐融合，很薄的介电薄膜覆盖在上面时，纳米银颗粒穿透介电薄膜，形成导电通路。为探究低温沉积的介电薄膜物性变化，利用 X 射线光电子能谱分析（XPS）技术分析纵向元素分布情况，各元素在不同的刻蚀深度下的相对含量如图 3 所示。从图 3a 可看出随着刻蚀时间的增加，Si 元素和 N 元素含量降低，In、O 元素含量升高，从 475 s 开始出现少量 W 元素。反常的是在前 400 s 刻蚀过程中 O 元素一直占据着一定的比例，说明薄膜已经由制备初期的 SiN_x 材料转变成 SiO_xN_y 材料，而 O 元素可能来源于空气或衬底 IWO 薄膜内部的氧扩散。为排除 IWO 薄膜的影响，图 3b 为直接在 Si 衬底表面沉积 60 nm SiN_x 薄膜，测试不同深度下的元素比例。在前 400 s 时间内 Si 元素和 N 元素含量一直保持稳定，在 400 s 以后开始刻蚀至 SiN_x/Si 界面乃至衬底处，Si 元素逐渐增多，N 元素减少，与图 3a 一致的是，材料内部始终存在一定比例的 O 元素，因此实验证明了 SiN_x 薄膜中的 O 来自于空气。这是因为低温制备的 SiN_x 薄膜极为疏松，内部富含多孔，空气中的氧气和水汽通过微孔洞进入到材料内部，将 N—Si—H 键氧化成更加稳定的 Si—O—H 或 Si—O—Si 键，与廖文翔等[13]的研究结果一致；同时也从侧面解释了 SiN_x/Ag/IWO 叠层结构的导电通路的形成。



a. SiN_x/IWO叠层薄膜

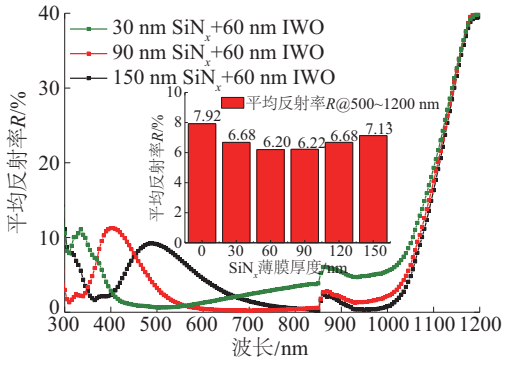
b. SiN_x单层

图3　不同刻蚀时间下 SiN_x/IWO 叠层薄膜和 SiN_x 单层中各元素相对原子百分比

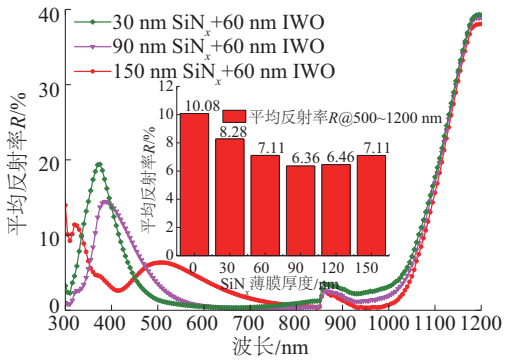
Fig. 3　Relative atomic percent distribution under different etching time of SiN_x single layer and SiN_x/IWO stacks

2.3　叠层薄膜的光电性质

为将反射和吸收损失降到最低，对于 SiN_x/IWO 双层减反射薄膜，在折射率一定的情况下薄膜的厚度起着至关重要的作用。由于 IWO 薄膜兼具电流传输层和减反射层的作用，过多地降低 IWO 薄膜的厚度会影响电池性能，故 IWO 厚度可调范围是有限的。本文在实验中分别研究了 IWO 薄膜厚度为 60 和 80 nm 的条件下，进一步沉积厚度为 30~150 nm 的 SiN_x 薄膜时表面反射率的变化。如图 4a 和图 4b 所示，2 个图中曲线的趋势基本上是一致的，随着 SiN_x 薄膜的厚度的增加，反射率趋近于零的点逐渐右移至长波长。当 IWO 薄膜的厚度为 60 nm 时，在未沉积 SiN_x 薄膜之前，500~1200 nm 波段内的平均反射率超过 10%，短波段和近红外波段内的反射率偏高，随着 SiN_x 薄膜厚度的增加，短波段凸起的反射峰逐渐向长波长移动，近红外波段的反射率得到改率，整体平均反射率随着 SiN_x 薄膜后的增加出现先减小后增加的现象，当沉积的 SiN_x 薄膜厚度为 90 nm 时，平均反射率（*R*）降到最低为 6.36%。当 IWO 薄膜的厚度为 80 nm 时，短波段区域的反射率较高，其余波段的反射率相比 60 nm IWO 薄膜略低，随着 SiN_x 薄膜厚度的增加，短波段内的反射率强度逐渐降低且不断向长波长移动，当 SiN_x 薄膜厚度为 60 nm 时，平均反射率最低为 6.2%，此时继续增加 SiN_x 薄膜的厚度，将会导致形成较差的蓝光响应。因此对于 SiN_x/IWO 双层减反射，SiN_x 和 IWO 薄膜的最佳厚度分别为 60 和 80 nm。



a. 60 nm



b. 80 nm

图4 在厚度为60和80 nm IWO表面沉积不同厚度SiN_x薄膜后的表面反射光谱

Fig. 4 Reflectance of SiN_x with different thickness deposited on IWO films with thickness of 60 and 80 nm

为进一步探索降低SHJ电池表面光学反射的可能性，在SiN_x/IWO双层减射薄膜的基础上导入SiO_x/SiN_x/IWO多层薄膜。SiN_x薄膜的折射率为1.75，SiO_x薄膜的折射率为1.46，介于空气和SiN_x薄膜之间，满足多层减反射膜的设计要求。对于三层减反射薄膜，在全谱波长范围内存在3个极小值点，而且极小值点附近的反射率较低，因此全光谱的反射率有望进一步降低。表1对比了80 nm IWO、60 nm SiN_x/80 nm IWO、90 nm SiO_x/30 nm SiN_x/60 nm IWO叠层在5个不同波段下平均反射率。与单层IWO薄膜相比，双层和三层减反射膜反射率降低的波段主要分布在300~400 nm及600~1100 nm这2个波段内。其中短波段SiN_x/IWO和SiO_x/SiN_x/IWO叠层的平均反射率分别降低了6.3%和10.08%。近红外波段内经过优化后分别降低至2.22%和2.13%，最终SiO_x/SiN_x/IWO三层减反射膜在整个可见光光谱范围内平均反射率由7.94%降至5.57%，表现出较好的减反效果。

表1 单层、双层和三层减反射膜厚度最佳时在不同波段下的平均反射率

Table 1 Average reflectance of single ARC layer (SARC), double ARC layers (DARCs) and triple ARC layers (TARCs) with optimized thicknesses under various wavelength

波长范围/nm	300~400	400~500	500~600	600~1100	300~1200
SARC/%	13.47	2.11	0.75	4.43	7.94
DARCs/%	7.17	8.59	1.60	2.22	6.56
TARCs/%	3.39	4.7	1.18	2.13	5.57

分别在玻璃衬底上沉积单层IWO薄膜以及SiO_x/SiN_x/IWO三层薄膜，利用分光光度计测试其透射和吸收光谱，如图5所示。在IWO薄膜表面叠加30 nm SiN_x和90 nm SiO_x后，吸收曲线与单层IWO薄膜基本重合；同时400~1200 nm波段内的透过率明显改善，局部波段透过率超过90%，经计算，该波段内的平均透过率高达87%，大大提高了电池正面的透光性。这些结果表明沉积的SiN_x和SiO_x薄膜具有低吸收、高透过的特性。

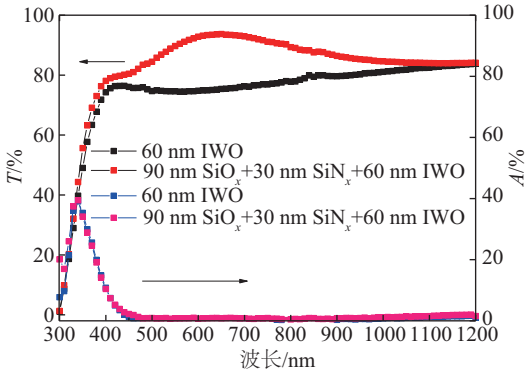


图5 IWO和SiO_x/SiN_x/IWO叠层薄膜的透射、吸收光谱

Fig. 5 Transmittance and absorption spectra of IWO single layer and SiO_x/SiN_x/IWO stacking layers

将SiO_x/SiN_x/IWO三层减反射膜应用到SHJ电池中，测试电池的外量子效率曲线，如图6所示。由图6可见反射率降低的波段与电池的外量子效率提高的波段一一对应。沉积SiO_x和SiN_x薄膜后由于表面反射率的进一步降低，300~400 nm以及500~1100 nm波段内的光谱响应得到明显改善，其中500~1100 nm波段内整体外量子效率超过0.9。经*EQE*曲线计算得到，SHJ

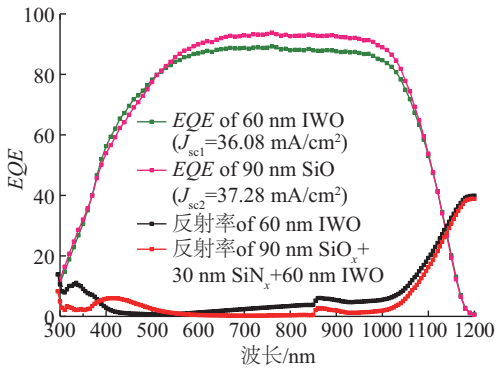


图6 沉积IWO单层薄膜以及SiO_x/SiN_x/IWO三层薄膜SHJ电池的外量子效率曲线

Fig. 6 *EQE* curves of SHJ solar cells with 60 nm IWO single layer and SiO_x/SiN_x/IWO stacking layers

电池的短路电流密度 J_{sc} 提高了 1.2 mA/cm^2。

固定 IWO 和 SiN_x 薄膜厚度分别为 60 和 30 nm，沉积不同厚度的 SiO_x 薄膜，研究 SHJ 电池的电学参数随着沉积的 SiO_x 薄膜的厚度的变化情况，如图 7 所示。

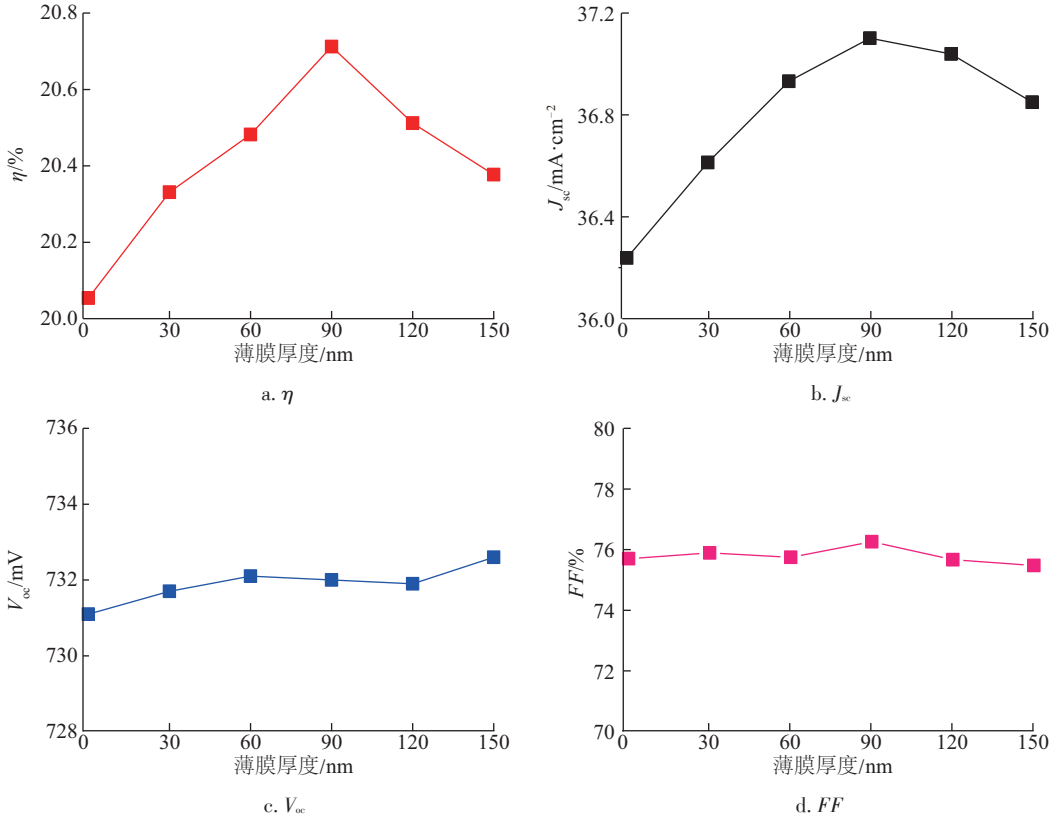


图7　沉积不同厚度SiO_x薄膜SHJ电池的电学参数的变化

Fig. 7　Variation of electrical parameters of SHJ cells deposited with different thickness SiO_x films

由于低温退火的影响，非晶硅薄膜的质量以及金属电极和 IWO 薄膜的接触得到改善，因此开路电压 V_{oc} 和填充因子 *FF* 呈现递增的趋势。当 SiO_x 薄膜从 0 逐渐增至 90 nm 时，电池表面的反射率不断降低，短路电流密度 J_{sc} 从 36.24 mA/cm^2 增至 37.10 mA/cm^2，净增加了 0.86 mA/cm^2；然而当其厚度继续增加时，减反射效果开始变差，同时也增加了银浆穿透介电层的难度，影响了测试过程中探针与电极间的接触，从而短路电流和填充因子开始下降。通过对 SiO_x/SiN_x/IWO 叠层的沉积条件及厚度的不断优化，最终发现，当在 60 nm IWO 薄膜表面先后沉积厚度分别为 30 和 90 nm 的 SiN_x 和 SiO_x 薄膜时，SHJ 电池转换效率 *Eff* 最佳为 20.71%的电池，相比未沉积之前，效率增益达到 0.96%，电池 *I-V* 曲线如图 8 所示。

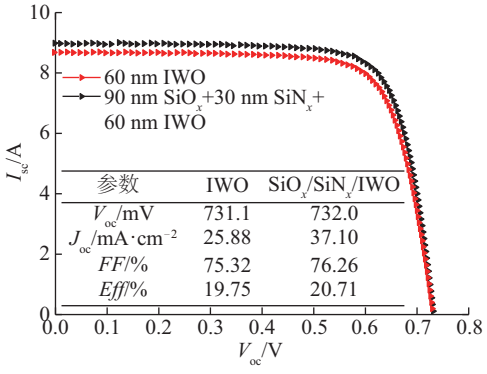


图8　在AM1.5标准条件下SHJ电池的*I-V*特性曲线和电池的性能参数

Fig. 8　*I-V* curves and parameters of SHJ cells under AM1.5 standard conditions

3　结　论

利用等离子体化学气相沉积技术在 SHJ 电池的 Ag 栅线和 IWO 薄膜表面沉积 SiO_x 和 SiN_x 薄膜，经低温退火处理后银浆穿透表面的介电薄膜，得到 SiO_x/SiN_x/IWO 叠层减反射结构，本文重点研究了该结构的表面减反射效果以及对 SHJ 电池性能的影响。实验结果表明：SiO_x/SiN_x/IWO 叠层薄膜实现了更宽范围的增透

效果,同时降低了 IWO 材料的寄生光吸收损失。当在 60 nm IWO 薄膜表面沉积 30 nm SiN_x 薄膜和 90 nm SiO_x 薄膜时,500~1200 nm 波段内的平均反射率降低至 5.99%。相比未处理之前,电池开路电压和填充因子均有提高,同时短路电流密度增加了 1.22 mA/cm^2,电池效率增加 0.96%。此方法简单可行,不仅显著降低了 SHJ 电池的光学损耗,同时低温退火工艺还可以改善电池的钝化效果和接触特性,因而电池效率得到进一步提升。

[参考文献]

[1] TAGUCHI M, KAWAMOTO K, TSUGE S, et al. HITTM cells- high- efficiency crystalline Si cells with novel structure[J]. Progress in photovoltaics: research and applications, 2000, 8(5): 503-513.

[2] MISHIMA T, TAGUCHI M, SAKATA H, et al. Development status of high- efficiency HIT solar cells [J]. Solar energy materials and solar cells, 2011, 95 (1): 18-21.

[3] TAGUCHI M, YANO A, TOHODA S, et al. 24.7% record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer[J]. IEEE journal of photovoltaic, 2014, 4(1): 96-99.

[4] YOSHIKAWA K, KAWASAKI H, YOSHIDA W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photo conversion efficiency over 26%[J]. Nature energy, 2017, 2(5): 17032-17040.

[5] KOIDA T, FUJIWARA H, KONDO M. Reduction of optical loss in hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells by high mobility hydrogen-doped In_2O_3 transparent conductive oxide[J]. Applied physics express, 2008, 1(4): 041501-041503.

[6] LU Z D, MENG F Y, CUI Y F, et al. High quality of IWO films prepared at room temperature by reactive plasma deposition for photovoltaic devices[J]. Journal of physics D: applied physics, 2013, 46(7): 075103.

[7] ZHUA H, HÜPKESA J, BUNTEA E, et al. Novel etching method on high rate ZnO:Al thin films reactively sputtered from dual tube metallic targets for silicon-based solar cells[J]. Solar energy materials and solar cells, 2011, 95(3): 964-968.

[8] ZHANG D, DIGDAYA I A, SANTBERGEN R, et al. Design and fabrication of a SiO_x/ITO double-layer anti-reflective coating for heterojunction silicon solar cells [J]. Solar energy materials and solar cells, 2013, 117 (14): 132-138.

[9] HERASIMENKA S Y, DAUKSHER W J, BOCCARD M, et al. ITO/SiO_x:H stacks for silicon heterojunction solar cells[J]. Solar energy materials and solar cells, 2016, 158(1): 98-101.

[10] 刘志平, 赵谡玲, 徐征, 等. PECVD沉积氮化硅膜的工艺研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(1): 54-59.
LIU Z P, ZHAO S L, XU Z, et al. Study on the preparation of SiN_x film by PECVD[J]. Acta energiae solaris sinica, 2011, 32(1): 54-59.

[11] CHEN X Y, XUE W J, BAN W Z, et al. Influence of the chemical composition in SiN_x films on silver paste contact formation at silicon surface[J]. Solar energy, 2016, 126: 105-110.

[12] YU J, ZHOU J, BIAN J T, et al. Improved opto-electronic properties of silicon heterojunction solar cells with SiO_y/tungsten doped indium oxide double anti-reflective coatings[J]. Japanese journal of applied physics, 2017, 56(8S2): 08MB09.

[13] LIAO W S, LIN C H, LEE S C, et al. Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature[J]. Applied physical letters, 1994, 65(17): 2229-2231.

RESEARCH ON TRIPLE-LAYER ANTI-REFLECTION STRUCTURES AND OPTO-ELELCTRONIC PROPERTIES OF SHJ SOLAR CELL

Zhou Jie[1,2], Yu Jian[2], Ma Zhongquan[1], Liu Zhengxin[2]

(1. *College of Science*, *Shanghai University*, *Shanghai* 200444, *China*;
2. *Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology*, *Chinese Academy of Sciences*, *Shanghai* 201800, *China*)

Abstract: This paper fabricated triple-layer anti-reflection structures on silicon heterojunction solar cell under low temperature annealing process. After finishing printing metal electrodes, SiN_x and SiO_x films were deposited on the top of SHJ solar cell to form SiO_x/SiN_x/IWO triple layers anti-reflection coatings. The region where electrode is located composes by SiO_x/SiN_x/IWO stacks. Thus, silver paste fully burn through dielectric layers during the low temperature annealing process to form conductive path. The results show that SiO_x/SiN_x/IWO stacks have excellent optical transmittance and can effectively decrease the reflection loss from the front of SHJ solar cell. Compared to single layer IWO film, SiO_x/SiN_x/IWO with the thicknesses of 90、30 and 60 nm achieved the lowest average reflectance of 5.9% at wavelength of 500-1200 nm and the quantum efficiency is significantly improved. The short circuit current density (J_{sc}) of SHJ solar cell is increased by 1.22 mA/cm^2, which results in an improvement of solar cell efficiency about 0.96%. The SiO_x/SiN_x/IWO stacks show great potential for industrial application.

Keywords: triple-layer antireflection; photoelectric characteristics; low-temperature annealing; SHJ solar cell