

高效率 n-nc-Si : H/p-c-Si 异质结 太阳能电池*

张群芳 朱美芳[†] 刘丰珍 周玉琴

(中国科学院研究生院 物理科学学院, 北京 100049)

摘要: 采用热丝化学气相沉积技术(HWCVD),系统地研究了纳米晶硅层(尤其是本征缓冲层)的晶化度以及晶体硅表面氢处理时间对 nc-Si : H/c-Si 异质结太阳能电池性能的影响,通过 C-V 和 C-F 测试分析了不同氢处理时间和本征缓冲层氢稀释度对 nc-Si : H/c-Si 界面缺陷态的影响,运用高分辨透射电镜观察了不同的本征缓冲层晶化度的 nc-Si : H/c-Si 异质结太阳能电池的界面,优化工艺参数,在 p 型 CZ 晶体硅衬底上制备出转换效率为 17.27% 的 n-nc-Si : H/i-nc-Si : H/p-c-Si 异质结电池.

关键词: 纳米晶硅; 异质结; 太阳能电池; 热丝化学气相沉积 (HWCVD)

PACC: 7340L; 7360F; 8115H

中图分类号: O475 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)01-0096-04

1 引言

日本三洋公司发展了在掺杂的 a-Si : H 与 c-Si 之间插入一层 a-Si : H 本征薄层的异质结(hetero-junction with intrinsic thin-layer, HIT)太阳能电池,该电池既有晶体硅电池的高效率、高稳定的优势,又发挥了 a-Si : H 薄膜材料性能特点. 电池采用的晶体硅片厚度仅 $200\mu\text{m}$, 小于通常晶体硅电池的 $330\mu\text{m}$, 作为发射层的 a-Si : H 薄膜厚度也仅约 15nm . 而且制备过程中不存在高温过程, 能耗小, 工艺相对简单. 此外, HIT 电池还呈现比普通单晶硅电池好的温度特性, 在高温下有比较高的输出. 因此, HIT 电池作为高效率、稳定、低成本的太阳能电池, 越来越受到人们的重视, 已经成为太阳能电池的发展方向之一. 目前三洋公司产业化的 a-Si/c-Si HIT 电池效率可达到 19.5% ^[1]. Tucci 人^[2] 等制备的异质结太阳能电池效率已达 17.1% .

在以上 HIT 电池中, 一般采用非晶硅作为发射层和本征缓冲层, 电池通常具有较高的开路电压, 但降低了电流的收集. 为改善电流的收集, 我们采用纳米晶硅代替通常的非晶硅做发射极和本征缓冲层. 此外, 采用热丝化学气相沉积(HWCVD)技术来制备器件质量的纳米晶硅层. 与通常的 PECVD 技术相比, HWCVD 技术具有设备结构简单、成本低、气体利用率高、无离子轰击等特点^[3,4], 因此采用 HWCVD 技术制备异质结太阳能电池具有廉价高

效率的潜能.

本文采用 HWCVD 技术系统地研究了不同氢处理时间对晶体硅表面缺陷态的影响, 以及薄膜层, 特别是本征纳米晶硅缓冲层不同的晶化度对异质结太阳能电池性能的影响. 通过 HRTEM 观察了高氢稀释条件下缓冲层的外延生长, 分析了不同的缓冲层氢稀释度对太阳能电池界面的影响. 优化了异质结太阳能电池的工艺参数, 有效地提高了异质结太阳能电池短路电流.

2 实验

电池制备采用 HWCVD 技术, 钨丝(Ta)作为热丝, 本征层和掺杂层在同一腔体制备, 衬底是 p 型 CZ 晶体硅, 电阻率为 $3\sim 5\Omega\cdot\text{cm}$. c-Si 背面电极为 Al 背场接触, 薄膜沉积前分别用 HF 溶液和原子氢处理晶体硅表面. 发射极薄膜沉积参数为: 热丝温度 $T_f = 1800^\circ\text{C}$, 沉积气压 $P_g = 2\text{Pa}$, 衬底温度 $T_s = 250^\circ\text{C}$, 氢稀释度 $S_H = \text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{SiH}_4 + \text{PH}_3) = 90\%$, 掺杂浓度比 $R = \text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.5\% \sim 2\%$. 本征缓冲层沉积参数为: $T_f = 1800^\circ\text{C}$, $P_g = 2\text{Pa}$, $T_s = 250^\circ\text{C}$, $S_H = 0\sim 99\%$. 透明导电膜(ITO)通过真空蒸发法制备. 通过 C-V 和 C-F 测试研究了异质结界面缺陷态, 测量了不同沉积条件下 n-nc-Si : H/i-nc-Si : H/p-c-Si 异质结太阳能电池的量子效率和 J-V 曲线, 电池的 J-V 特性是在 AM1.5 为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 太阳模拟器照射下测得.

* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2000028208)及国家自然科学基金(批准号:60076004)资助项目

[†] 通信作者. Email: mfzhu@gucas.ac.cn

2006-06-27 收到, 2006-08-13 定稿

3 结果与讨论

在系统研究了 HWCVD 技术制备的掺杂纳米晶硅材料的性质之后,确定了器件质量 n 型纳米晶硅薄膜的沉积参数^[5],通过 C-V 和 C-F 测试研究了不同氢处理时间对太阳能电池界面缺陷态以及性能的影响,结果表明适当的表面处理是改善界面的关键技术之一,获得了合适的氢处理时间 t_H ^[6].

在上述基础上,进一步通过氢稀释度的改变来控制纳米晶硅层的晶化度,特别是缓冲层的晶化度,图 1 给出了不同的本征缓冲层氢稀释度下太阳能电

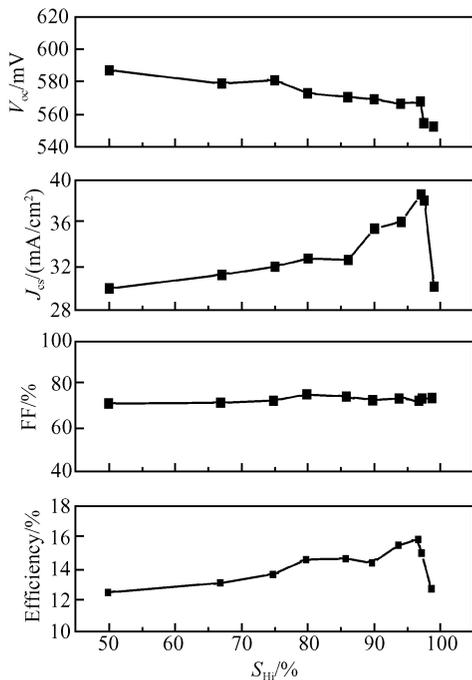


图 1 不同本征层氢稀释度条件下的电池性能参数

Fig.1 Performance of solar cells with varying hydrogen dilutions of intrinsic buffer layer

池的性能参数.一方面可看出,随着缓冲层氢稀释度的增加,太阳能电池的开路电压从 586mV 变化到 552mV,减少了约 4%.而短路电流随缓冲层氢稀释度增加较快,从 30mA/cm² 增加到 38mA/cm²,增大了 27%.然而当 $S_H > 97%$ 时,短路电流迅速减小.另一方面,还可看到填充因子不随缓冲层氢稀释度增加而变化.发射极的带隙宽度和掺杂水平是影响太阳能电池开路电压的重要参数.随着缓冲层氢稀释度的增加,薄膜层的晶化度提高,则发射极薄膜的掺杂效率随之提高,而能隙宽度减小.虽然提高掺杂效率可提高费米能级,但由于能隙宽度的减小,总体效果使开路电压随着缓冲层氢稀释度的增加而逐渐降低.薄膜晶化度提高,晶粒变大,载流子迁移率增加,有效改善了上电极对载流子的收集,从而提高了短路电流.对于 $S_H > 97%$ 时短路电流迅速下降,可能是由于高 S_H 时过量原子 H 的腐蚀作用,损害了表面,增加了界面缺陷态密度,使硅薄膜生长过程中易形成结构缺陷.这些缺陷态将成为载流子的复合中心,从而减小短路电流,对于这点深入的了解还有待于进一步研究.

为了进一步了解不同晶化度的本征缓冲层对异质结界面结构的影响,我们通过高分辨率透射电镜观察了不同的缓冲层稀释度条件下的电池界面,如图 2 所示.在纯硅烷沉积条件下,可观察到非晶硅薄膜的生长,此时,尽管发射层 n 层采用较高的氢稀释度(约 90%),掺杂层和本征缓冲层仍然表现为非晶相.当 $S_H = 50%$ 时,晶体硅表面有部分外延生长,但是界面晶格匹配不完整.当 $S_H = 97%$ 时,观察到了比较完整的薄膜外延生长,界面比较平滑.低温下的外延生长是由于 HWCVD 过程中有高的原子氢密度,原子氢可以打断弱的 Si-Si 键,对晶格有弛豫作用,有利于薄膜的晶化^[7].

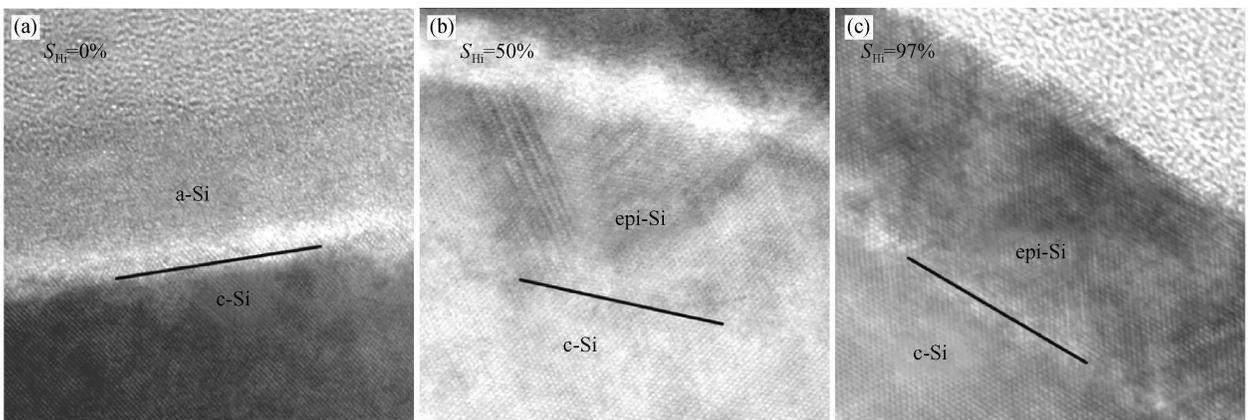


图 2 不同本征缓冲层氢稀释度电池样品的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of solar cells with different buffer layer hydrogen dilutions

表 1 给出了以上 TEM 研究中两个电池相应的性能参数,可以看到当采用非晶硅作为缓冲层时,尽管开路电压较高,但是非晶硅缓冲层限制了电流的收集,从而使得短路电流较低.而采用纳米晶硅缓冲层可以大大改善载流子的收集,提高太阳能电池的性能.缓冲层稀释度为 97% 的太阳能电池转换效率达 16.87%.

表 1 与 TEM 研究对应的电池性能参数

$S_{\text{H}}/\%$	V_{oc}/mV	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF/%	$\eta/\%$
0	567.2	30.47	75.19	13
97	562.2	38.44	78.07	16.87

不同缓冲层氢稀释度条件下太阳能电池的量子效率如图 3 所示.随着缓冲层氢稀释度从 50% 变化到 97%,蓝波段的吸收增加,这是由于比较好的外延生长降低了表面复合速率,从而使得太阳能电池短路电流大大增加,与上面的 $J-V$ 测试结果一致.图 3 还显示太阳能电池的红波段的吸收较低,这是由于太阳能电池表面反射较大且没有背场的缘故.

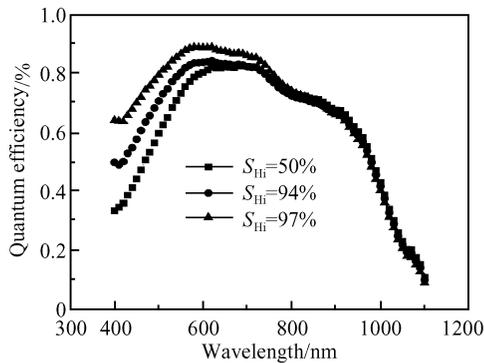


图 3 不同 i 层氢稀释度太阳能电池量子效率

Fig.3 Quantum efficiency for solar cells with different i layer hydrogen dilutions

通过优化器件制备的各工艺参数,得到了 17.27% 高效率(中国科学院电子工程研究所标准测试)的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池,面积为 1.2cm^2 ,其 $J-V$ 曲线如图 4 所示.

4 结论

研究了纳米晶硅尤其是缓冲层晶化度对太阳能电池性能的影响.发现随着缓冲层氢稀释度的增加,太阳能电池的开路电压稍有减小,而短路电流有明

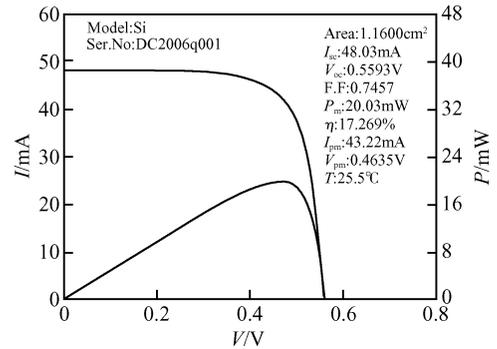


图 4 高效率异质太阳能电池 $J-V$ 曲线

Fig.4 $J-V$ curve of high efficiency heterojunction solar cell

显增加,填充因子不受影响.低温下的外延生长为我们提供了新的获得高效太阳能电池的技术路线.HRTEM 结果显示晶体硅的低温外延生长可以改善界面,从而提高太阳能电池的性能.通过优化各个沉积参数和工艺参数,在 p 型 CZ 晶体硅衬底上,获得了 17.27% 高效率的 n-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si 异质结太阳能电池.

致谢 感谢北京太阳能研究所许颖老师、南开大学赵颖老师和中国科学院电工研究所刘海涛老师在测试上的帮助.

参考文献

- [1] Taguchi M, Kawamoto K, Tsuge S, et al. HITTM cells-high-efficiency crystalline Si cells with novel structure. Prog Photovolt: Res Appl, 2000, 8: 503
- [2] Tucci M, De Cesare G. 17% efficiency heterojunction solar cell based on p-type crystalline silicon. J Non-Cryst Solids, 2004, 338~340: 663
- [3] Zhu M, Cao Y, Guo X, et al. Microstructure of poly-Si thin films prepared at low temperatures. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 62: 109
- [4] Heintze M, Zedlitz R, Wanka H N, et al. Amorphous and microcrystalline silicon by hot wire chemical vapor deposition. J Appl Phys, 1996, 79: 2699
- [5] Zhang Q, Zhu M, Liu F, et al. Properties of n-type $\mu\text{c-Si:H}$ films by cat-CVD for c-Si heterojunction solar cells. Thin Solid Films, 2006, 501: 141
- [6] Zhang Qunfang, Zhu Meifang. Influence of hydrogen treatment time on the performance of nc-Si:H/c-Si heterojunction solar cells in HWCVD process. PVSEC-15, Shanghai, 2005: 1170
- [7] Adams D P, Yalisove S M. Effect of hydrogen on surface roughening during Si homoepitaxial growth. Appl Phys Lett, 1993, 63(26): 3571

High-Efficiency n-nc-Si:H/p-c-Si Heterojunction Solar Cells*

Zhang Qunfang, Zhu Meifang[†], Liu Fengzhen, and Zhou Yuqin

(College of Physical Sciences, Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: High-efficiency n-nc-Si : H/p-c-Si heterojunction solar cells are fabricated by hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) at low temperatures. The effects of the crystalline fraction of nc-Si : H, especially in the buffer layer, and hydrogen treatment time on the performance of the solar cells are investigated. The interface between nc-Si : H and c-Si is examined by HRTEM. The influence of hydrogen dilution of the buffer layer on the structure of the interface is analyzed. By optimizing the deposition parameters, an nc-Si : H/c-Si heterojunction solar cell with $J_{sc} = 40.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 576.3 \text{ mV}$, $\text{FF} = 73.75\%$, and $\eta = 17.36\%$ has been achieved on CZ single crystalline silicon.

Key words: nano-crystalline silicon; heterojunction; solar cells; HWCVD

PACC: 7340L; 7360F; 8115H

Article ID: 0253-4177(2007)01-0096-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000028208) and the National Natural Science Foundation of China (No. 60076004)

[†] Corresponding author. Email: mfzhu@gucas.ac.cn

Received 27 June 2006, revised manuscript received 13 August 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics