

转换效率为 20% 的 μ gPE 硅 太阳电池研究

陈 文 浚

(机电部第十八研究所,天津, 300381)

1991年2月28日收到,同年5月30日修改定稿

高效硅太阳电池研究在最近几年里取得了重大进展。以低阻区熔硅单晶为基体,国外有几个研究小组先后报道了高于 20% 的光电转换效率。机电部十八所在这个领域所做的努力取得了相近的结果, 4cm^2 硅太阳电池的 AM1.5 效率已达到 20.3%。本文介绍了近期在电池结构设计及工艺上的改进。

PACC: 8630J; EEACC: 8420

引 言

由于单晶硅太阳电池在近期光伏能源,特别是空间能源系统中仍将起着主导作用,进一步提高硅太阳电池的光电转换效率一直是一项重要的研究课题。随着对硅太阳电池工作机理理解的加深和材料及器件工艺的进步,在过去的几年里高效硅太阳电池的研究取

得了突破性进展,澳、美、日等国的五个研究小组先后报道了高于 20% 的 AM 1.5 效率^[1-4]。机电部十八所在“七五”期间开展 PESC (Passivated Emitter Solar Cell) 新结构的研究,也取得了相近的结果。通过选择适当的基体材料、钝化发射区表面和栅线构型及双层减反射膜的最佳化设计^[5],具有抛光表面的 PESC 结构硅太阳电池 AM1.5 效率达 19% 以上^[6]。在近期工作中,通过改进发射区

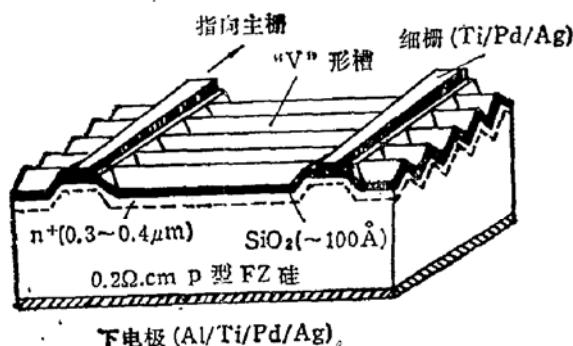


图 1 μ gPESC 结构示意图

杂质浓度分布及在光照表面引入“V”形槽微结构,实现了 μ gPESC (microgrooved PESC) 结构设计(见图 1),电池效率已达到 20.3%。本文将介绍最近的研究进展并讨论进一步提高电池效率的途径。

结构设计及工艺改进

1. 发射区杂质浓度再分布

在早期 PESC 结构研究中,磷扩散制结后,立即用热氧化法生长约 100 \AA 厚的二氧化

化硅钝化层，以降低发射区表面的复合速度。 $p-n$ 结深度控制在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右，以保证优良的短波响应。这种浅结设计从七十年代以来一直被认为是制备高效硅太阳电池的关键。但由此得到的 PESC 伏安特性的填充因数一直低于 0.81，比由理想二极管条件计算出的值 ($FF = 0.84$)^[7] 低约 4%。根据我们在文献[5]中的计算，其中约 2% 来自由串联电阻引起的焦尔损失。这表明，约有 2% 的损失来自非理想的结特性，在太阳电池等效电路中表现为并联电阻的分路效应。为此，我们采用了两次氧化工艺。在磷预沉积后进行第一次氧化，在高于磷扩散的温度下使扩散层内的磷杂质重新分布，向深处扩散并降低表面浓度。随后用氢氟酸去除表面氧化层，再进行第二次氧化，以形成厚度严格控制在 100 \AA 左右的二氧化硅钝化层。用扩展电阻法测定的发射区杂质浓度分布表明，在二次氧化后，结深增加到 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 至 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 。如图 2 所示。但图 3 所示的电池光谱响应测试结果仍显示出优良的短波响应。这是由于在发射区距表面 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上的很大范围内，杂质浓度下降，减轻了重掺杂效应，使少子扩散长度得到改善。在常规电池结构中，表面浓度的下降将会引起表面复合电流的增大，从而影响到对表层区光生载流子的收集，降低电池在短波范围内的光谱响应。而表面钝化措施抑制了表面复合的影响，从而保证了 PESC 结构在两次氧化后仍具有极优良的短波特性。事实上，杂质再分布工艺在一定程度上提高了电池的短路电流密度。

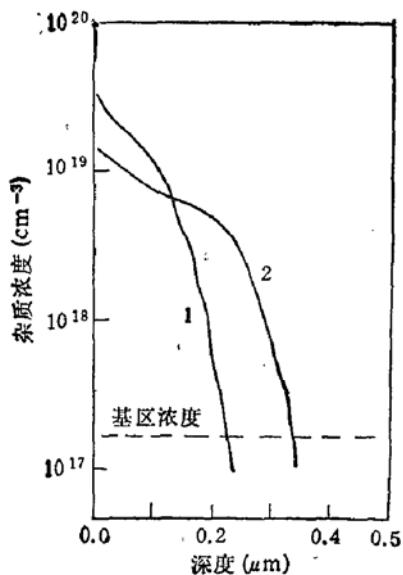


图 2 用扩散电阻法测定的发射区杂质浓度分布
1. 磷预扩散 2. 杂质再分布后

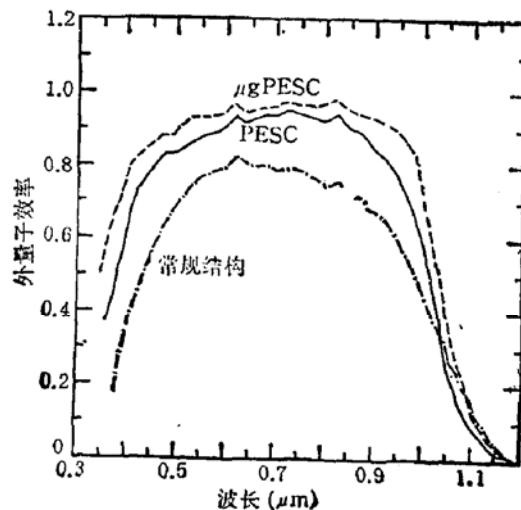


图 3 不同结构硅太阳电池的光谱响应

较深的发射区使电池的结特性得到改进，电池的填充因数稳定地从 0.80 左右提高到 0.82 左右，最高值达到 0.828，在国外同类电池研究结果中，仅次于澳大利亚新南威尔士大学 (UNSW) Green 小组报道的 0.829。

2. “V”形槽微结构

为了进一步减小硅太阳电池光照表面的光反射损失，七十年代在高效硅太阳电池的研制中引入了“绒面”刻蚀技术。即利用硅晶体在稀碱溶液中各晶向腐蚀速度不同的特

点，在硅表面刻蚀形成由(111)面构成、大小不一的“金字塔”状正方锥体结构。如图4*的电镜照片所示，“塔”高2至5微米。这一技术已广泛应用于硅太阳电池生产。但在PESC结构研究中，使用正胶光刻剥离(Lift-off)工艺制备电池的上电极栅线，金字塔型的正方锥体微结构使剥离较为困难，在工艺操作中容易损伤正方锥体的尖顶，使结特性变坏。在早期PESC结构研究中，我们使用了正方锥体表面微结构，从未获得理想结果。电池

填充因数低于0.80，重复性也较差。

μ gPESC结构用“V”形槽代替正方锥体表面微结构，较好地解决了正胶光刻制备电极栅线的工艺困难。图5*为“V”形槽的电镜显微照片。从光学角度来讲，“V”形槽结构与正方锥体结构的原理是相同的。如图6所示，硅太阳电池基体为沿(100)面切成的单晶硅片，“V”形槽由两个(111)面

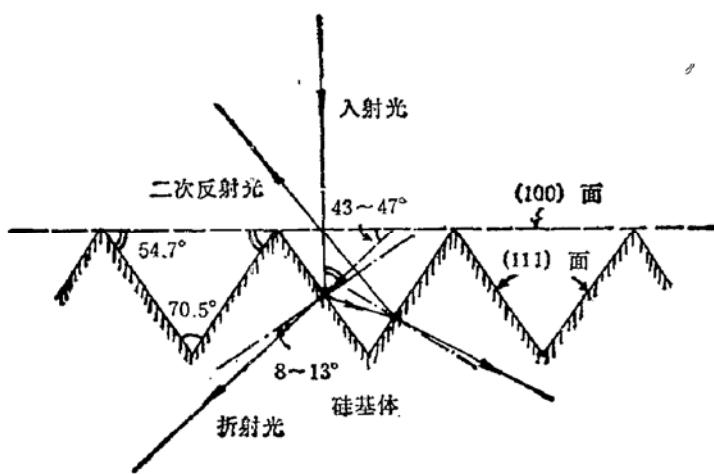


图6 “V”形槽结构光学原理图

构成，夹角约为 70.5° 。垂直于太阳电池基体的阳光，将以 54.7° 角，即(100)面与(111)面的夹角，入射到(111)面上。其反射光则将落到“V”形槽的另一个坡面上，经第二次反射才离开电池表面(极少部分光线可发生第三次反射)，从而使电池表面光反射损失减小，增加了电池对阳光的有效吸收。配合最佳化设计的双层减反射膜，这种表面结构可使硅太阳电池表面(非电极栅线覆盖部分)的残余光反射在很大的光谱范围内趋于零。

对于具有双层减反射膜的硅表面，当光线垂直入射时，反射率为^[10]

$$\begin{aligned} R = & [\{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\alpha_1 + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos 2\alpha_2 \\ & + 2r_1 r_3 \cos 2(\alpha_1 + \alpha_2) + 2r_1 r_2^2 r_3 \cos 2(\alpha_1 - \alpha_2)\} / \{1 + r_1^2 r_2^2 + r_1^2 r_3^2 \\ & + r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos 2\alpha_1 + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos 2\alpha_2 \\ & + 2r_1 r_3 \cos 2(\alpha_1 + \alpha_2) + 2r_1 r_2^2 r_3 \cos 2(\alpha_1 - \alpha_2)\}]. \end{aligned}$$

其中，

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \quad \alpha_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d_2$$

式中 n_0 、 n_1 、 n_2 和 n_3 依次分别为外界媒质(在我们的设计中为大气)、第一层及第二层介质膜和硅基体的折射率， d_1 与 d_2 分别为第一层和第二层介质膜的几何厚度。

对于所研究的具有“V”形槽表面结构的硅太阳电池，阳光以一定角度入射到“V”形槽的坡面上(如图6所示，第一次入射约为 54.7° ，第二次入射约为 15.8°)，在进入介质膜后，光的传播方向由折射角决定，不与各界面垂直。因此，各层介质膜引起的光程差及相

* 图4, 图5见图版1。

位差与垂直入射的情况不同,上述相位差 α 的表达式应改为:

$$\alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \sec \theta_1 \quad \alpha_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d_2 \sec \theta_2$$

这里 θ_1 和 θ_2 分别为光线在第一层介质膜和第二层介质膜中的折射角。对于第一次入射:

$$\theta_1 = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_1} \sin A_1\right)$$

$$\theta_2 = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_2} \sin A_2\right)$$

对于第二次入射:

$$\theta_1 = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_1} \sin A_1\right)$$

$$\theta_2 = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_2} \sin A_2\right)$$

如前所述, $A_1 \approx 54.7^\circ$, $A_2 \approx 15.8^\circ$.

如果分别用 $R_1(\lambda)$ 及 $R_2(\lambda)$ 表示“V”形槽第一次反射及第二次反射的反射率,则电池表面的残余反射系数可表示为:

$$R(\lambda) = R_1(\lambda) \cdot R_2(\lambda).$$

在设计计算中,我们改变前人把折射率做为常数处理的方法,用一个波长倒数函数模拟各项折射率的色散曲线,以便更准确地计算电池表面的反射光谱。折射率的模拟公式为:

$$n = A + B(1/\lambda)^c.$$

其中A、B、C对不同介质为不同常数。在 MgF_2/ZnS 双层膜系计算中,这些常数的取值列于下表。

表1 折射率色散曲线模拟公式中的常数值

介 质	A	B	C
硅 ($\lambda < 4700 \text{ \AA}$)	3.45	0.018	5.4
硅 ($\lambda \geq 4700 \text{ \AA}$)	3.45	0.10	3.1
硫化锌	2.11	0.12	1.3
氟化镁	1.39	0	—

由此得到的 $n(\lambda)$ 结果,在 4000 \AA 至 11000 \AA 范围内与文献报道的值^[9,10]相差在1%以内。

图7绘出了具有“V”形槽表面微结构及 MgF_2/ZnS 双层减反射膜的 $\mu gPESC$ 反射光谱的计算结果(实线),并与实测结果(虚线)及具有同样双层减反射膜的抛光面PESC的计算结果做了比较。可以看出,在相当大的光谱范围内,实测反射系数都高于计算结果。在 9500 \AA 以前的可见光区及近红外区,偏差较小。除了测试误差外,造成偏差的原因之一是由于“V”形槽刻蚀工艺限定,实际测试样品的表面并非100%“V”形槽化,仍

留有约 10% 的(100)面平台。另一个原因是实际获得的 MgF_2 及 ZnS 的折射率值(在 6280 \AA 分别为 1.37 及 2.33)略低于设计计算中的设定值。在 10000 \AA 以后的较长波红外区,由于硅的吸收系数明显下降,部分红外光可穿透被测试的硅片,实际接收到的反射信号更多的是来自硅片样品的背表面,使测试结果远远高出计算结果。

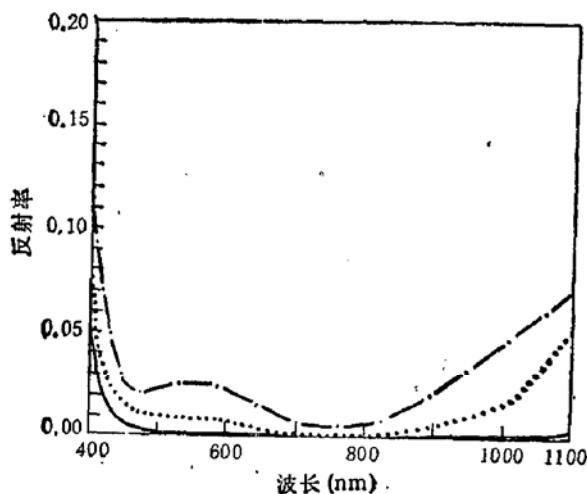


图 7 具有 $1020\text{ \AA} MgF_2/600\text{ \AA} ZnS$ 双层减反射膜的 $\mu gPESC$ 表面反射光谱计算结果(实线)与实测结果(虚线)及抛光面 PESC 计算结果(点划线)的比较

表面的反射损失实际趋于零。

另一方面,以第一次入射为例,由于阳光以 54.7° 角入射到(111)面上,进入硅基体的光将发生折射,如图 6 所示。光的波长越短,硅的折射率越高,折射角越小。在硅太阳电池具有响应的光谱范围内,折射角为 $8-13^\circ$ 。因此,光在硅基体中的传播方向将与(100)面成一定角度。随着波长由短到长,这个夹角从约 43° 增大到约 49° 。这种折射效应使光子的吸收更靠近太阳电池的光照面,光生载流子更易于被 p-n 结所收集。从光生载流子收集效率提高的角度来讲,这种效应相当于基区少子扩散长度等效地增大了。增大的倍数等于上述折射光与(100)面夹角的余割值,在短波端约为 1.46,在长波端约为 1.33。但是,由于长波光是在距 p-n 结较远的深度上被吸收,这种折射效应将主要改进电池在长波范围内的响应。

二次入射效应及折射效应分别改进了硅太阳电池对光的有效吸收及对光生载流子的有效收集。两个因素都提高了 $\mu gPESC$ 的短路电流密度,与抛光面 PESC 相比,提高约 6%。典型参数列于表 2。

表 2 $\mu gPESC$ 与 PESC 结构短路电流密度的比较 ($AM1.5, 100\text{ mw/cm}^2$)

电池编号	电池结构	短路电流密度	提高百分比
913	PESC	35.9 mA/cm^2	
0G2	$\mu gPESC$	38.0 mA/cm^2	5.8%

与文献中通常所报道的方法不同,我们采用低温 CVD 二氧化硅膜作“V”形槽的刻蚀掩模。掩模图形为与<110>向平行或垂直的条栅。硅片表面在二氧化硅条栅的保护下,用稀碱溶液(KOH 或 $NaOH$)进行腐蚀。腐蚀液温度用恒温水浴控制。腐蚀时间由“V”形槽顶端剩余宽度而定。当“V”形槽腐蚀到底时,跨度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$,深约 $14\text{ }\mu\text{m}$ 。

为了减小由发射区薄层电阻引起的串联电阻，“V”形槽走向与电流收集细栅垂直。发射区薄层的截面积因此而增大 $\sqrt{3}$ 倍，使由薄层电阻构成的串联电阻从原来的约 $20\text{ m}\Omega^{\text{[3]}}$ 减小到约 $12\text{ m}\Omega$ 。另外，为了不使细栅线随“V”形槽上下起伏而增加长度，在栅线所在位置上，“V”形槽中断，留有 $30\text{ }\mu\text{m}$ 宽的平台（见图1及图5）。

在 μgPESC 结构研究中还建立了一种特殊的电镀控制工艺，使电流收集细栅的宽度及厚度在电镀后，由远主栅端向近主栅端逐渐增大（见图1），从而使细栅的横截面积随着它所收集到了光生电流的增加而增大。这项改进使由细栅引起的串联电阻，在不增加栅线阴影面积的前提下由约 $60\text{ m}\Omega^{\text{[3]}}$ 降至约 $40\text{ m}\Omega$ 。

3. 实验结果

μgPESC 结构的研究是在 $0.15\text{--}0.35\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 的P型区熔硅单晶基体上进行的。尽管工艺还没有最佳化，电池的开路电压还没有达到以前PESC的最好水平， 4 cm^2 电池的AM1.5效率已达到20%。表3列出了由两种不同基体材料所获得的电池性能参数。其中 $0.19\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 硅单晶由联邦德国瓦克公司提供， $0.15\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 硅单晶由长沙京湘硅公司提供。都是用多步区熔法制备的，器件工艺后基体少子扩散长度为 $150\text{--}170\text{ }\mu\text{m}$ 。

表3 μgPESC 与PESC性能参数的比较
(电池面积: 4 cm^2 , 测试条件: AM1.5, 100 mW/cm^2 , 25°C)

电池编号	基体电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	电池结构	开路电压 (mV)	短路电流密度 (mA/cm^2)	填充因数 (%)	效率 (%)
7D2-1	0.19	PESC	658	34.7	79.9	18.2
913		PESC 改进工艺	656	35.9	82.1	19.3
0G2		μgPESC	649	38.0	82.3	20.3
7D1-U2	0.15	PESC	650	33.6	79.7	17.4
9F1		PESC 改进工艺	645	34.6	82.4	18.4
0H1		μgPESC	645	37.2	82.8	19.9

讨 论

μgPESC 结构使大面积硅太阳电池的转换效率第一次突破20%，但在性能改进上仍有很大余地。进一步提高电池效率的途径包括：

提高基区少子寿命并防止器件工艺引起的衰降，进一步减小表面复合的影响，将可以进一步提高电池的短路电流密度。对于 $0.2\Omega\cdot\text{cm}$ 及 $0.4\Omega\cdot\text{cm}$ 的区熔硅，已分别有寿命高于 $160\text{ }\mu\text{s}^{\text{[1]}}$ 及 $300\text{ }\mu\text{s}^{\text{[4]}}$ 的报道，比几年前的寿命水平高5—10倍。由此获得的短路电流密度可高达 40 mA/cm^2 以上^[1]。

在PESC结构中，由于发射区暗电流分量比常规结构下降两个数量级，降到 $5\times 10^{-14}\text{ A/cm}^2$ 左右^[5]，基区暗电流分量重新成为限制电池开路电压的主导因素。如图8所示计算结果^[5]所表明的，当基区少子扩散长度远大于基区宽度时，基区暗电流分量主要由表面复合分量构成。钝化基区表面，即电池的背表面，降低表面复合速度，缩小电池背面金

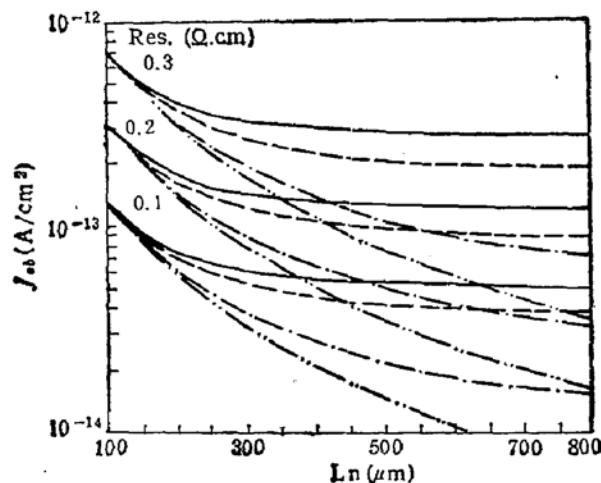


图 8 基区暗电流分量 J_{ob} 与基区少子扩散长度 L_n 及表面复合速度 S_b 的函数关系

$$W_b = 280 \mu\text{m}$$

$$S_b: \quad \text{--- } 10^6 \text{ cm/s} \quad \text{--- } 10^3 \text{ cm/s} \quad \text{--- } 10^2 \text{ cm/s} \quad \text{--- } 10 \text{ cm/s}$$

属接触面积，可将基区暗电流分量抑制在 10^{-14} A/cm^2 数量级，电池开路电压则可接近或超过 $700 \text{ mV}^{(11)}$ 。

作者感谢联邦德国 Wacker 公司的 D. Hilmreich 博士及长沙京湘硅公司罗守礼等同志为本项研究提供低阻区熔硅单晶，并感谢中国科学院半导体所虞嘉峰和杨丽卿同志协助 CVD 二氧化硅膜和扩展电阻测试，感谢美国太阳能研究所 (SERI) K. Emery 博士提供光谱响应测试。参加本项研究的还有季凤海、陈剑辉和罗荣萱等同志。

参 考 文 献

- [1] M. A. Green, et al., Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Las Vegas, Nevada, p. 39 (1984).
- [2] Photovoltaic Insider's Report, July, 1986.
- [3] Photovoltaic Insider's Report, Oct., 1986.
- [4] T. Umematsu et al., Digest of the 3rd International Photovoltaic Sciences and Engineering Conference, Tokyo, Japan, p. 71 (1987).
- [5] 陈文浚等,电源技术,1,1(1988).
- [6] 陈文浚,太阳能学会,1989年年会,武汉.
- [7] C. T. Sah, Solar Cell, 17, 1(1986).
- [8] M. A. Green, et al., Rec. 8th European Community Photovoltaic Sciences and Engineering Conference, p. 164 (1988).
- [9] G. E. Jellison and R. F. Wood, Solar Cell, 18, 93 (1986).
- [10] H. Hovel, Solar Cells, Academic Press (1975).
- [11] A. W. Blackers, et al., Digest of the 4th International Photovoltaic Sciences and Engineering Conference, Sydney, Australia, p801 (1989)

20% Efficient Microgrooved Passivated Emitter Silicon Solar Cell

Chen Wenjun

(Tianjin Institute of Power Sources P. O. Box 277, Tianjin 300381, China)

Abstract

Significant increase in efficiency of silicon solar cells has been achieved in recent years and several groups have reported efficiency greater than 20% with low resistivity FZ silicon as substrates. TIPS's efforts have resulted in similar improvement. Recent work on structure design and cell processing is described by which efficiency as high as 20.3% (AM1.5, 25C°) is achieved for 4 cm² silicon solar cell.

PACC: 8630J; EEACC: 8420