

约 80nm 厚，且沉积条件保持一致，可以看出电阻的变化在误差范围内 (30~50Ω/□)，表明蒸发 ITO 重复性较好。

#### § 6.4.4 蒸发 ITO 与溅射 ITO 技术比较

蒸发的透明导电膜 ITO 作为太阳能电池的上电极，其对太阳能电池性能的影响直接反映在太阳能电池 J-V 特性的填充因子上，通过研究发现，蒸发的 ITO 应用到异质结太阳能电池中，可以得到较高的填充因子，说明蒸发 ITO 可以应用到异质结太阳能电池中，此外为了证明蒸发 ITO 的质量，我们比较了蒸发 ITO 材料与溅射 ITO 材料对太阳能电池性能的影响。

带有溅射和蒸发 ITO 的电池 J-V 特性如图 6.24 所示，可以发现，应用蒸发 ITO 的异质结太阳能电池，无论是开路电压还是短路电流都比溅射 ITO 太阳能电池的要大，通过采用蒸发 ITO，短路电流提高了 7%，开路电压提高了 9%，填充因子稍微有些减小，这是因为没有优化蒸发 ITO 的原因，上述结果表明了蒸发 ITO 材料的优点。

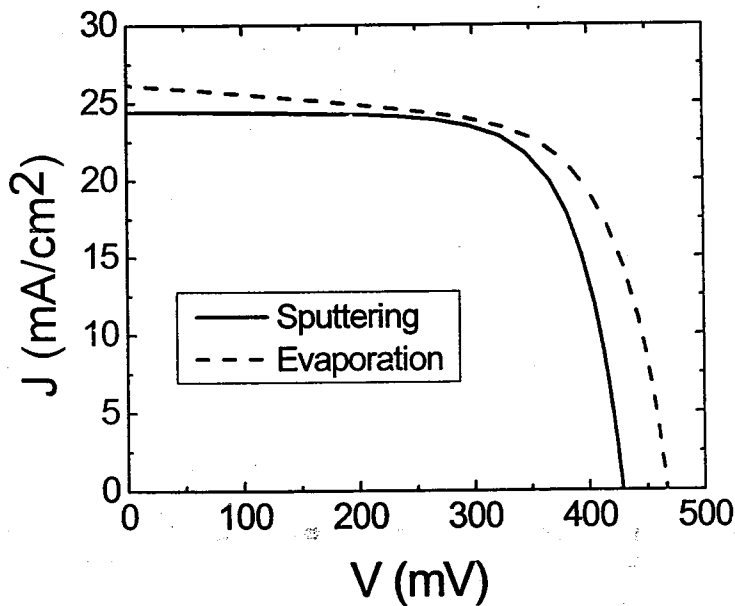


图 6.24: 溅射和蒸发 ITO 的比较

## § 6.5 不同条件下异质结太阳能电池的比较

### § 6.5.1 有 H 处理和不处理时太阳能电池比较

异质结太阳能电池实际上是界面器件，界面的好坏决定了太阳能电池的性能，而 H 处理可以改善界面，提高太阳能电池性能，有 H 处理和没有 H 处理情况下太阳能电池的性能如表 6.5 所示，可以看出尽管氢处理稍微减少了开路电压，然而氢处理有效地降低了界面缺陷态密度，改善了载流子输运，大大提高了短路电流。表 6.5 显示没有 H 处理时，短路电流仅  $25.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，经过合适的氢处理以后，短路电流提高到了  $39.41\text{mA}/\text{cm}^2$ ，提高了 56%，这说明氢处理的重要性，在制备太阳能电池过程中，合适的氢处理有助于改善提高太阳能电池性能。

表 6.5: H 处理和无 H 处理时太阳能电池性能比较

	Voc (mV)	Jsc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
H 处理	545	39.41	70.83	15.21
无 H 处理	581.8	25.3	74.69	11.01

### § 6.5.2 不加缓冲层和加缓冲层太阳能电池比较

太阳能电池性能同样受到太阳能电池结构的影响，图 6.25 比较了不同氢处理时间条件下有缓冲层和无缓冲层时太阳能电池的短路电流，可以看到，缓冲层的

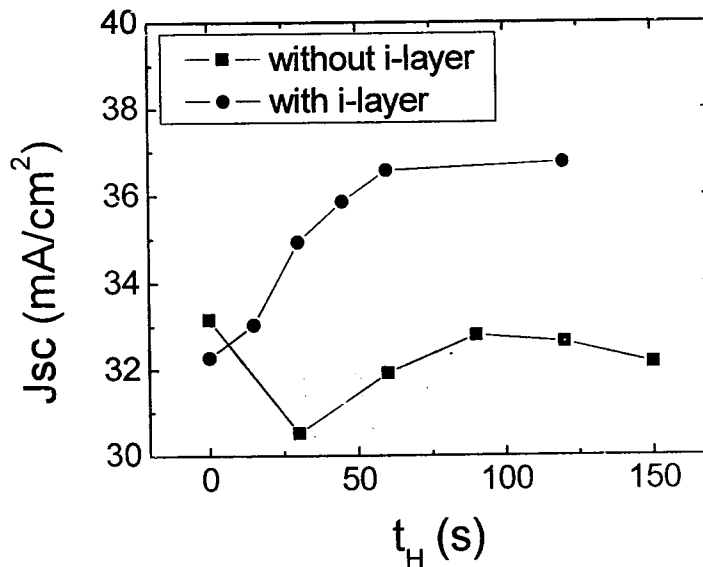


图 6.25: 有缓冲层与没有缓冲层太阳能电池 Jsc 比较

插入有效地钝化了界面,减小了载流子在界面的复合,提高了短路电流。有缓冲层和没有缓冲层太阳能电池性能比较如表 6.6 所示,可以看到缓冲层的插入,不仅提高了短路电流,而且使得开路电压填充因子也增加了,因此提高了转换效率,说明为了获得高效率异质结太阳能电池,必需使用本征缓冲层去钝化异质结界面。

表 6.6: 有缓冲层与没有缓冲层太阳能电池性能比较

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
无缓冲层	549.2	24.39	71.92	9.63
有缓冲层	553.8	33.53	76.63	14.23
无缓冲层	568.9	30.52	70.1	12.17
有缓冲层	575.5	34.94	73.22	14.72

### § 6.5.3 采用 n+层和不采用 n+层太阳能电池性能比较

在晶体硅太阳能电池中,采用重掺杂 n+层可以有效地降低界面复合,从而提高太阳能电池性能,因此我们在异质结太阳能电池中也采用 n+层,以期达到提高性能的目的,不同 n+层厚度条件下太阳能电池性能参数如表 6.7 所示,可以看到,使用 n+层以后,有效地提高了开路电压和短路电流,填充因子也得到改善,从而使得效率提高。不同 n+层厚度太阳能电池量子效率如图 6.26 所示,可以看到在 n+层厚度为 6nm 时,在光谱范围内吸收最大,短路电流也最大,与 J-V 结果一致,而  $D_{n+}=6\text{nm}$  时,转换效率却只有 14.91%,这是因为还没有优化其他参数的原因,n+层参数的优化还有待于进一步研究。

表 6.7: 不同 n+层厚度太阳能电池性能比较

$D_{n+}$ (nm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
0	551.5	34.81	73.21	14.32
3	573.3	30.08	74.9	15.21
6	544.3	35.9	70.24	14.91
10	533.1	26.53	68.2	9.76

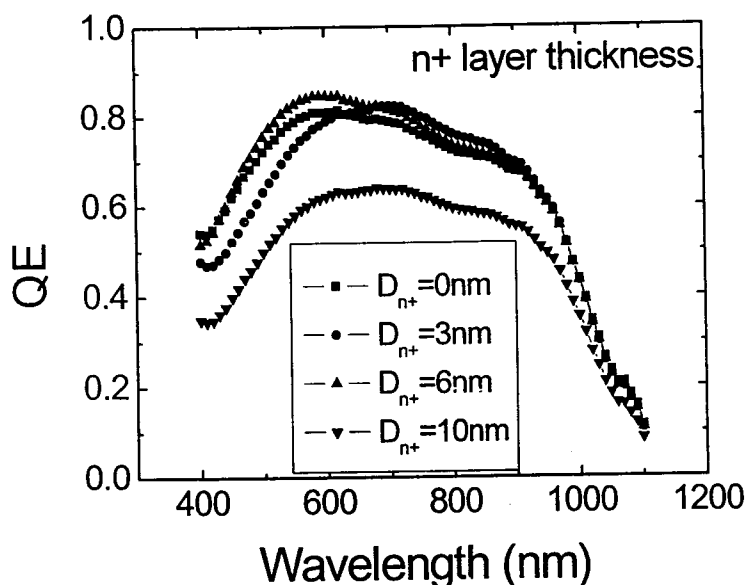


图 6.26: 不同 n+ 层厚度太阳能电池 QE 曲线

#### § 6.5.4 不同背电极的太阳能电池比较

太阳能电池的每一层都至关重要，电极和半导体的接触好坏同样会影响太阳能电池的性能，为此我们比较了不同背电极太阳能电池的性能。表 6.8 给出了应用 Al 背电极和 Ti-Ag 背电极时太阳能电池的性能参数比较，发现采用 Al 背电极的短路电流比采用 Ti-Ag 背电极的要高，可能是由于 Al 背电极能够达到较好的欧姆接触，减少了接触电阻，提高了短路电流。

表 6.8: Al 背电极和 Ti-Ag 背电极太阳能电池性能比较

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
Ti-Ag	572.6	30.81	74.21	13.09
Al 电极	568.3	34.08	73.6	14.25

此外我们还比较了 Al 背场和 Al 欧姆接触情况下太阳能电池的性能，图 6.27 为不同掺杂浓度条件下有 Al 背场和 Al 背电极时太阳能电池的开路电压，发现采用 BSF 以后，开路电压提高了 20~30mV，说明 BSF 能够改变能带结构，有效地提高开路电压。表 6.9 给出了 Al 背电极和 Al 背场时，太阳能电池的性能参数，可以看到，除了开路电压提高之外，短路电流也提高了 5% 以上，填充因子几乎不变，因此提高了转换效率。

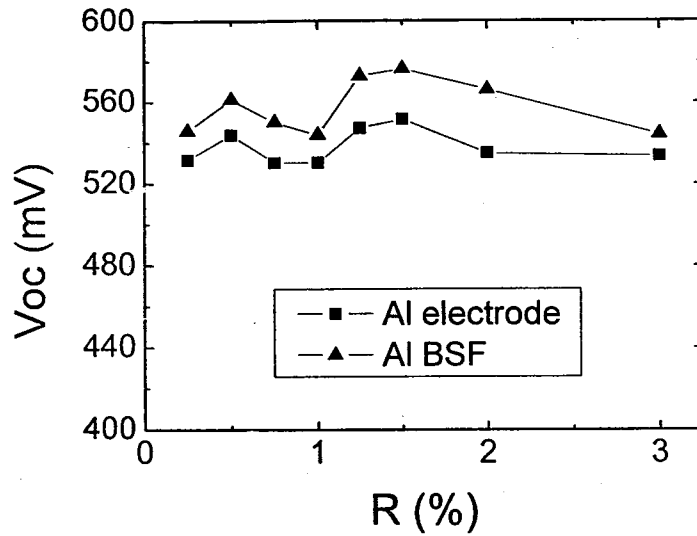


图 6.27: Al 背电极和 Al 背场太阳能电池 Voc 比较

表 6.9: Al 背电极和 Al 背场太阳能电池性能比较

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
Al BSF	576.3	38.01	74.45	16.35
Al 电极	551.6	36.15	74.82	14.57

图 6.28 给出了 Al 背场和 Al 电极条件下太阳能电池的 QE 曲线, 可以看出采用 BSF 的电池在光谱范围内吸收明显增大, 这是由于 BSF 能有效地收集光生载流子, 减少载流子的复合, 因此提高短路电流。

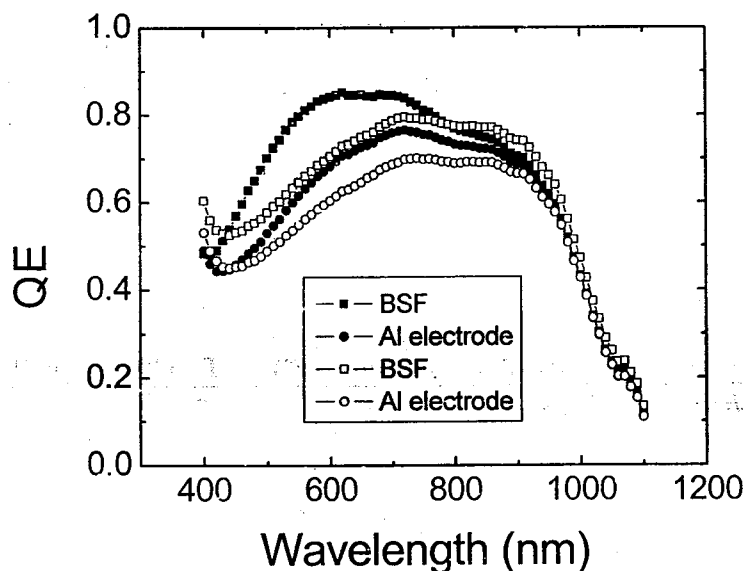


图 6.28: Al 背电极和 Al 背场太阳能电池 QE 曲线

## § 6.6 太阳能电池测试问题讨论

太阳能电池测试中由于不同的测试连接线路以及样品不同的前期处理都会影响太阳能电池的测试结果。首先为了更好地收集光生载流子，太阳能电池上电极必须采用栅极，表 6.10 比较了采用栅极和不采用栅极时太阳能电池性能比较，可以看出采用了栅极以后，太阳能电池的短路电流提高了 33%，表明栅极有效地收集了光生载流子，而我们发现栅极的采用却减少了开路电压和填充因子，这是由于栅极材料没有优化的原因，栅极材料是 Ti-Pa-Ag，通过控制各层沉积的厚度以及其他参数，可以优化栅极，优化了栅极材料以后，太阳能电池的性能会提高，栅极的优化还需要进一步研究。

表 6.10: 栅极和无栅极太阳能电池性能比较

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
With grid	549.2	40.38	71.19	16.11
Without grid	568.5	30.47	78.23	14.39

由于太阳能电池的面积对太阳能电池的测试结果有很大影响，因此为了得到标准的测试结果，需要保证光照的面积等于实际激活面积，避免收集非激活区的光生载流子，这样得到的测试结果才准确。因此所有的电池样品在测试时都采用挡光板，只留出固定面积的窗口让模拟太阳光通过，同时样品也会被切割成固定面积，避免在激活面积以外的载流子被收集。表 6.11 给出了切割前和切割后太阳能电池性能比较，切割后由于边缘的局部短路点被移除，因此开路电压会提高，然而短路电流减少了，这是因为没有切割时，在挡光板孔边缘附近的区域也会产生一定的光生载流子，这些载流子会被栅极收集从而提高了短路电流。因此太阳能电池测试时，需要切割成固定面积，并且为了电流的准确性，需要带有固定面积小孔的挡光板。

表 6.11: 切割前和切割后太阳能电池性能比较

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	η (%)
切割后	582.1	35.98	71.43	15.91
切割前	531.1	40.11	77.98	16.3
切割后	577	32.7	72.17	13.62
切割前	556.5	37.89	76.86	15.21

图 6.29 给出了测试时的接线示意图，电压和电流分别输出，上面采用四根探针接触，两根作为电流线，两根作为电压线，我们比较了不同接线以及使用和不使用挡光板时同个样品的 I-V 测试结果，如图 6.30、6.31 所示，样品是切割的并且有栅极，1~6 分别代表不同的连接电路，“mask”是指有挡光板，“connected”是指电压和电流连接一起，即图 6.29 中 V 和 I 短接。可以看出如果不加挡光板，测试的短路电流将偏大，填充因子将偏小，测试的转换效率偏大。采用栅极以后

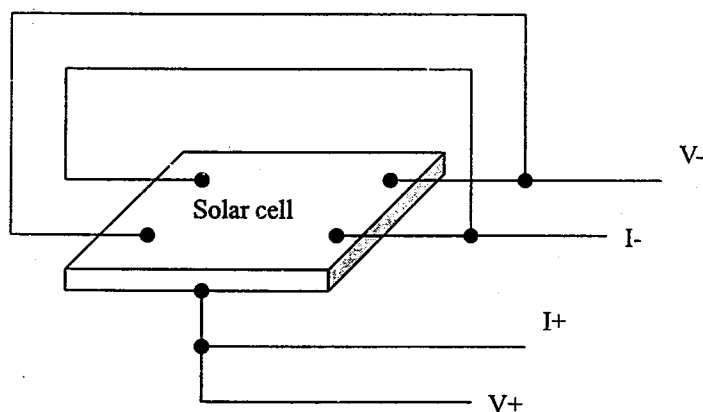


图 6.29: I-V 测试线路图

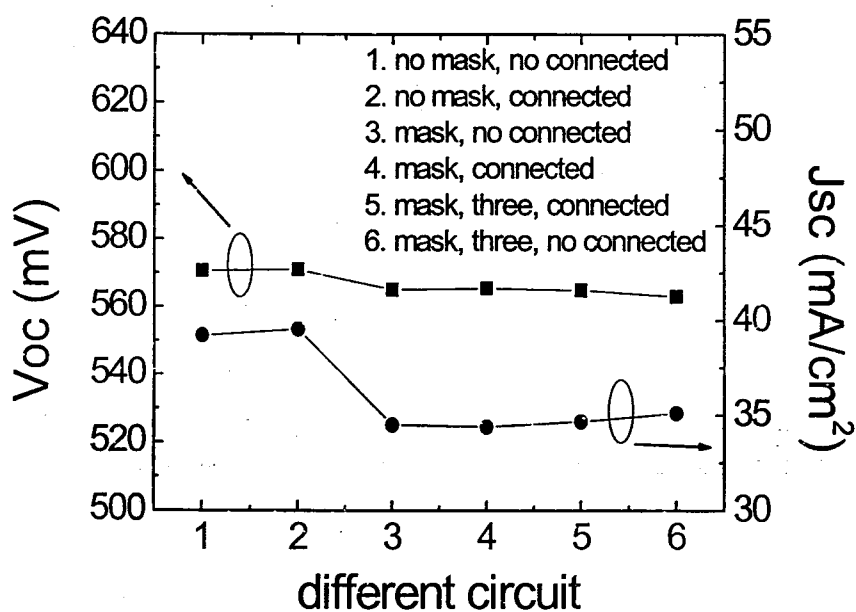


图 6.30: 不同连接线路时太阳能电池 Voc 和 Jsc

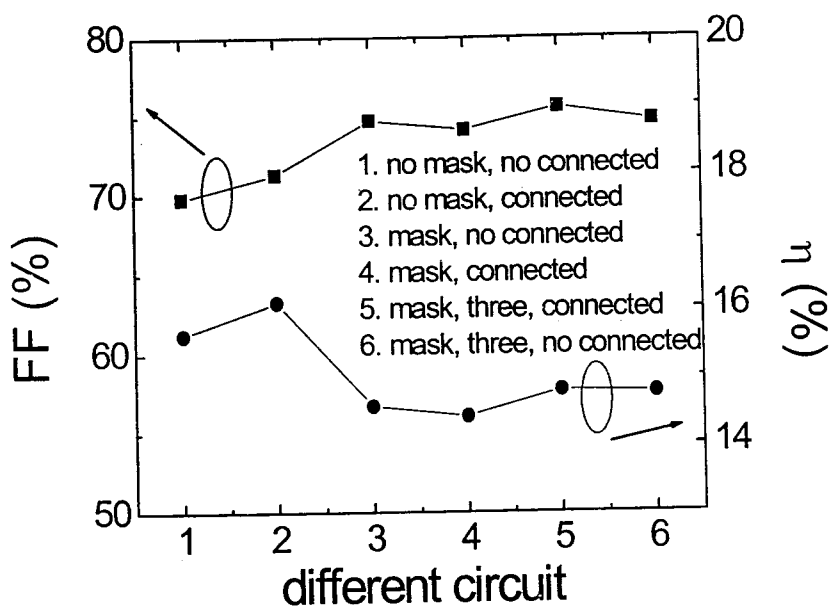


图 6.31: 不同连接线路时太阳能电池 FF 和  $\eta$

V-和 I-连接与不连接测试结果几乎不变，在误差范围内。但是采用的探针数会影响短路电流，探针数减少，短路电流稍微增加，填充因子也会轻微增加，电流增加是由于探针挡光的原因，因此尽可能采用少的探针，避免探针的阴影挡住了较多的入射光。

通过上面的测试分析，要获得准确地太阳能电池测试结果，需要采用栅极，且切割太阳能电池成固定大小，然后采用同样大小的挡光板挡住太阳能电池边缘，测试时采用尽可能少的探针。

### § 6.7 本章小结

通过分析各种工艺条件下太阳能电池的性能和光谱响应，优化了 HWCVD 技术制备纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池工艺参数：

1. 为了获得高效率异质结太阳能电池，在薄膜硅沉积之前需要采用 HF 和原子 H 处理晶体硅表面，HF 处理时间尽可能短，原子 H 处理时间在 30~60s 范围内。
2. 氢稀释度直接影响薄膜硅材料的晶化程度，使薄膜从非晶向晶态转变，随着氢稀释的增加，薄膜的晶化度提高，有利于载流子的收集，改善了短路

电流,然而过高的氢稀释度会使得薄膜中微空洞等缺陷增加,又会增加载流子的复合,减小短路电流。

3. 纳米晶硅缓冲层的使用有利于载流子的收集,改善了太阳能电池蓝波段响应,大大提高了太阳能电池的短路电流。
4. 优化的各沉积参数和结构参数为:  $T_f=1800^\circ\text{C}$ ,  $T_s=250^\circ\text{C}$ ,  $P_g=2\text{Pa}$ ,  $S_{\text{Hi}}=97\%$ ,  $S_{\text{H}}=90\%$ ,  $R=1.5\%$ ,  $D_i=6\text{nm}$ ,  $D_n=11\text{nm}$ 。
5. 优化了蒸发 ITO 材料的性质,在  $T_s=220^\circ\text{C}$ ,  $S_0=8\text{sccm}$  条件下获得了重复可靠的高透过率 ( $>90\%$ ) 低方块电阻 ( $20\Omega/\square$ ) 的 ITO 薄膜,并应用到纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的制备中。

我们还比较了不同制备条件下太阳能电池的性能,发现在太阳能电池制备过程中缓冲层和原子 H 预处理是非常重要的。通过初步实验发现要进一步我们的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳提高效率,可以采用 n+层和 Al 背场技术,一定厚度的 n+层可以改善太阳能电池的短路电流,Al 背场的采用可以提高开路电压 20~30mV,同时还会改善太阳能电池长波向的光谱响应从而提高短路电流。此外我们还分析了太阳能电池测试中的问题,要获得准确地太阳能电池测试结果,需要采用栅极,且切割太阳能电池成固定大小,然后采用同样大小的挡光板挡住太阳能电池边缘,测试时采用尽可能少的探针。

#### 参考文献:

- [1] W. A. Anderson, B. Jagannathan, et al., Prog. Photovoltaics, 5, 433, 1997
- [2] B. Jagannathan, W. A. Anderson, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 46, 289, 1997
- [3] M. Van Cleef, F. A. Rubinelli, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 37, 3926, 1998
- [4] M. Van Cleef, J. K. Rath, et al., J. Appl. Phys., 82, 6089, 1997
- [5] Hiroshi Yamamoto, Yoshirou Takaba, et al., Solar Energy Material & Solar Cells, 74, 525-531, 2002
- [6] B. G. Streetman, Solid State Electronic Devices, 4th edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N J, 1995
- [7] F. Finger, P. Hapke, et al., Appl. Phys. Lett., 65, 2588, 1994

- [8] M. Kitagawa, S. Ishihara, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L231, 1987
- [9] P. Brogueira, S. Grebner, et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 297, 121, 1998
- [10] M. W. M. Van Cleef, F. A. Rubinelli, et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 507, 125, 1998
- [11] B. Jagannathan, W. A. Anderson, *J. Appl. Phys.*, 82, 1930, 1997
- [12] M. Tanaka, M. Taguchi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 3518, 1992
- [13] Y. J. Song, W. A. Anderson, *Solar Energy Material & Solar Cells*, 64, 241-249, 2000
- [14] Wilson W. Wenas et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 34, 313-319, 1994
- [15] K. Winz, C. M. Fortmann, et al., *25th IEEE PVSC*, 1149-1152, 1996
- [16] 贺洪波, 易葵等, *光学学报*, 18, 6, 799-802, 1998
- [17] Yao Chen, Yuqin Zhou, et al., *ICOOPMA, Darwin, Australia*, 2006
- [18] M. Nisha, S. Anusha, et al., *Appl. Surf. Sci.* 252, 1430, 2005

## 第七章 异质结太阳能电池界面及运输机制的研究

众所周知异质结太阳能电池实际上是界面器件, 由于界面悬键态及晶格失配所引起的界面缺陷态的存在<sup>[1]</sup>, 光生载流子在通过界面时复合几率大大增加, 因此异质界面的质量对太阳能电池的性能有很大的影响。为了改善异质结太阳能电池的性能, 则需要钝化异质结界面, 缩减界面缺陷态密度, 通常采用两种方法来钝化界面: (1) 晶体硅表面预处理; (2) 本征缓冲层。采用 PECVD 技术在不同钝化界面方法条件下制备的异质结太阳能电池界面性质的研究已经有很多工作, Gudovskikh 等研究了不同 c-Si 预处理和不同 a-Si:H 缓冲层厚度条件下 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池的界面特性<sup>[2]</sup>, 氟原子在 n+ $\mu$ c-Si/p-c-Si 异质结太阳能电池界面钝化中的作用也有报道<sup>[3]</sup>, E. Conrad 等研究了湿法和等离子预处理后异质结太阳能电池的界面性质<sup>[4]</sup>。然而 HWCVD 技术制备异质结太阳能电池的界面性质却没有报道。我们通过高频 C-V 测试研究了 HWCVD 过程中不同界面预处理及本征缓冲层的异质结太阳能电池的界面, 通过研究不同钝化情况下异质结界面的缺陷态, 优化了界面, 改善了太阳能电池的性能。

异质结太阳能电池中载流子的运输机制除了受到晶体硅和薄膜硅材料性质影响之外, 还受到界面质量的影响, 通过研究太阳能电池异质界面的运输机制, 分析载流子在电池内和界面区运输特性, 可以更深入地了解电池的性能主要受哪些因素影响, 从而为进一步获得高效率异质结太阳能电池提供参考。非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的运输机制有了一定的研究, Song 等研究了非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中缺陷态和带阶高度对载流子运输机制的影响<sup>[5]</sup>, 发现在低偏压时 ( $V < 0.3V$ ), 薄膜硅内缺陷态是影响载流子运输的主要因素, 当  $0.3V < V < 0.55V$ , 多隧道捕获发射机制支配运输特性, 当  $V > 0.55V$ , 空间电荷限制载流子的运输。J. Furlan 等研究了非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中载流子的运输<sup>[6]</sup>。然而对于我们的新结构纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池, 需要研究不同条件下异质结太阳能电池中载流子的运输机制, 从而更深入地了解此种电池的特性。异质结太阳能电池的暗 I-V 特性的不同偏压范围与不同的载流子运输机制相关<sup>[7]</sup>, 因此我们通过暗 I-V 测试研究了不同条件下制备的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中载流子的运输机制。

## § 7.1 实验方法

异质结太阳能电池的制备采用热丝化学气相沉积技术, 采用一根钽丝 (Ta) 的热丝催化器结构, 本征层和掺杂层在同一腔体制备, 衬底为无织构 p 型 CZ 晶体硅, 电阻率为 3~5Ωcm, c-Si 背面电极为 Al 欧姆接触, 薄膜沉积前分别用 HF 溶液和原子氢处理晶体硅表面。原子氢处理时间为 0~600 秒, 发射极和本征层薄膜硅沉积参数如表 7.1 所示, 有缓冲层和没有缓冲层结构为 Al/ITO/nc-Si:H/c-Si/Al 的太阳能电池被制备, 这样的电池结构直接用于高频 C-V 和 I-V 测试, 高频 C-V 曲线是通过 HP 4280A 电容电压测试仪在 1MHz 条件下测得, C-F 测试的频率变化范围为 1K~10MHz。透明导电膜(ITO)通过真空蒸发法制备, 电池的 J-V 特性是在 AM1.5 是 100mW/cm<sup>2</sup> 太阳模拟器照射下测得。通过原子力扫描电镜(AFM)和高分辨透射电镜 (HRTEM) 分别观察了不同氢处理时间晶体硅的表面和异质结太阳能电池的界面。

表 7.1 太阳能电池各层沉积参数表

Layer	R (%)	S <sub>H</sub> (%)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	P <sub>g</sub> (Pa)
i-layer	0	50~99	250	1800	2
n-layer	1	90	250	1800	2

## § 7.2 异质结太阳能电池界面的研究

### § 7.2.1 氢处理时间对界面的影响

HWCVD 沉积过程中大量的原子 H 有利于钝化晶体硅表面的悬键态, 从而使纳米晶硅/晶体硅界面缺陷态密度减小, 减小了载流子在异质界面的复合, 提高太阳能电池的性能, 同时原子 H 还会刻蚀晶体硅, 破坏晶硅表面引起结构缺陷的增加, 降低太阳能电池性能, 因此原子 H 预处理时间对太阳能电池性能有重要影响。为了了解氢处理对异质界面以及太阳能电池性能的影响, 我们通过 C-V 测试研究了不同氢处理时间 ( $t_H$ ) 下纳米晶硅/晶体硅太阳能电池的界面缺陷态, 图 7.1 为通过 C-V 曲线计算出的不同氢处理时间下没有缓冲层情况下 n-nc-Si:H/p-c-Si 异质结太阳能电池的耗尽区宽度平方 ( $W^2$ ) 随偏压 (V) 的变化

关系曲线<sup>[8]</sup>，通常在均匀掺杂的条件下， $W^2 \sim V$  曲线是线性变化的，曲线的斜率  $k$  与薄膜硅中有效缺陷态密度  $N_I$  存在关系：

$$2\varepsilon_0\varepsilon_s N_I = kqN_A(N_I + N_A) \quad (7.1)$$

式中  $N_A$  为晶体硅的掺杂浓度，由于实验过程中只改变了晶体硅表面氢处理时间，因此有效缺陷态密度的改变是由于界面缺陷态密度的变化引起的，所以计算的有

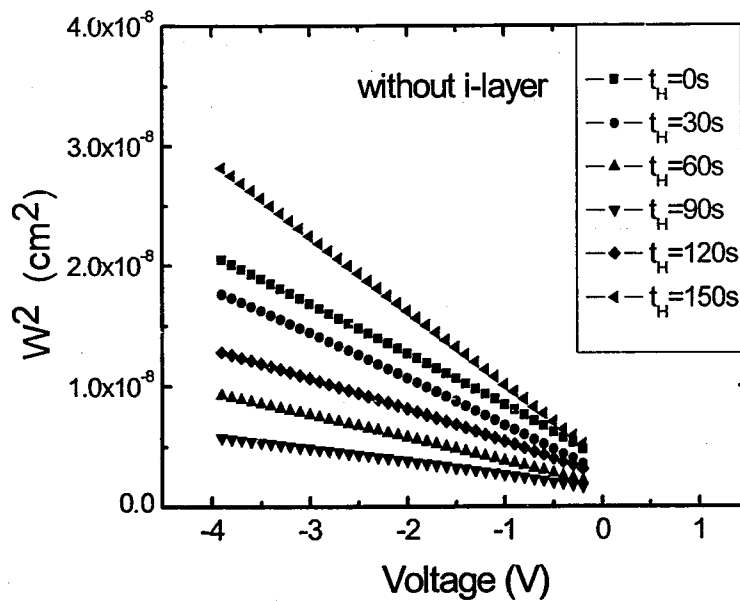


图 7.1: 不同  $t_H$  条件下没有缓冲层时  $W^2 \sim V$  变化曲线

效缺陷态密度的变化反映了界面缺陷态密度的变化。表 7.2 列出了计算的不同氢处理时间条件下 n-nc-Si:H/p-c-Si 异质结太阳能电池零偏压耗尽区宽度  $W_0$  和内建势场  $V_{bi}$ ，发现在  $t_H=90s$  时，内建势最高为 0.942V，有利于载流子的收集。计算

表 7.2: 不同  $t_H$  条件下没有缓冲层时  $W_0$  和  $V_{bi}$

$t_H$ (s)	$W_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{bi}$ (V)
0	0.652	0.847
30	0.547	0.640
60	0.434	0.752
90	0.384	0.942
120	0.518	0.753
150	0.628	0.639

的不同氢处理时间下 n-nc-Si:H/p-c-Si 异质结太阳能电池的缺陷态密度如图 7.2 所示, 发现随着氢处理时间的增加, 缺陷态密度先减小然后增加, 在  $t_H=90s$  时, 缺陷态密度达到最小, 通过 90s 的氢处理, 缺陷态密度从  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  减小到  $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 说明合适的氢处理能有效地减小界面缺陷态密度, 但是此时的缺陷态密度相对较大。

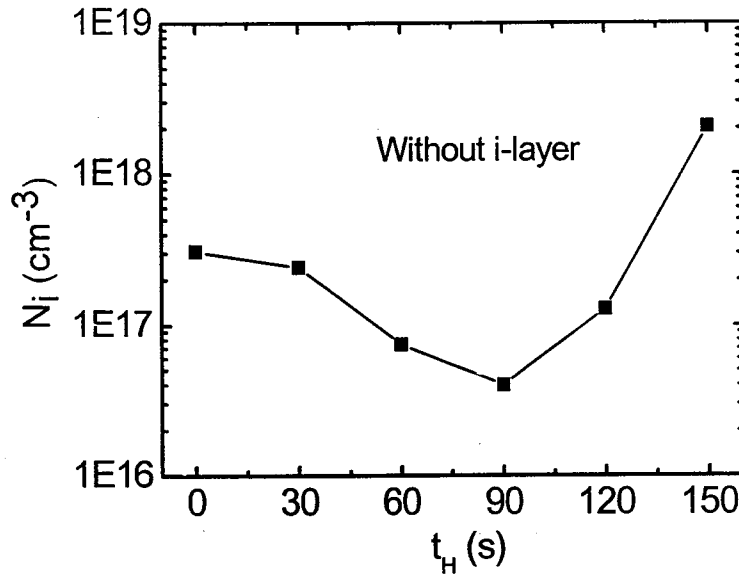


图 7.2: 不同  $t_H$  条件下没有缓冲层时界面缺陷态密度

由于 n-nc-Si:H 和 p-c-Si 形成的异质结属于突变结, 在界面处势垒的存在不利于载流子在界面的输运, 而在逐渐过渡的缓变结中, 势垒尖峰有可能降低以至消失<sup>[9,10]</sup>。Mikio Taguchi 等研究发现在异质结间插入一层本征非晶硅有效地改善了界面提高了太阳能电池的效率<sup>[11]</sup>, J. Pla 等报道外延的缓冲层和发射极具有比非晶硅更好的光谱响应<sup>[12]</sup>, Song 等发现微晶硅缓冲层可以有效地缩减异质结界面势垒高度<sup>[5]</sup>, 因此为了改善纳米晶硅异质结太阳能电池界面, 我们在 n-nc-Si:H 和 p-c-Si 之间插入一层本征纳米晶硅缓冲层, 不同晶态比的纳米晶硅缓冲层被采用, 图 7.3 给出了缓冲层晶态比为 36% 时不同氢处理时间条件下异质结太阳能电池耗尽区宽度随偏压的变化关系曲线, 当  $t_H < 60s$  时,  $W^2 \sim V$  之间存在线性关系, 但是当  $t_H = 60s$  时, 观察到非线性的  $W^2 \sim V$  关系, 且在低偏压时斜率较高, 表明此时纳米晶硅缓冲层中具有较高的缺陷态密度。计算出的缺陷态密度如图 7.4 所

示,发现  $t_H=30s$  时,缺陷态密度最低为  $2.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ,与前面没有缓冲层的比较,缺陷态密度降低了一些,说明本征缓冲层可以有效钝化界面,降低界面缺陷态密度。

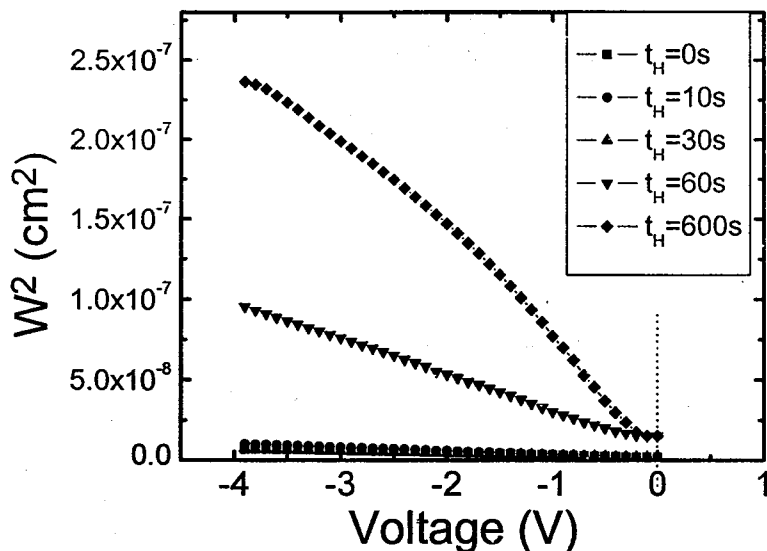


图 7.3: 不同  $t_H$  条件下带有 36%晶态比缓冲层时  $W^2 \sim V$  变化曲线

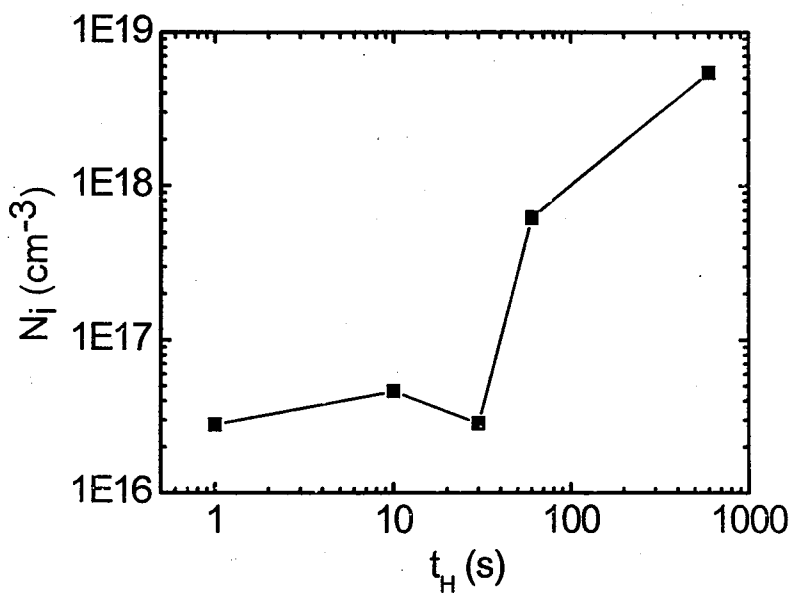


图 7.4: 不同  $t_H$  条件下带有 36%晶态比缓冲层时界面缺陷态密度

表 7.3 列出了缓冲层晶态比为 36%时不同氢处理时间条件下异质结太阳能电池的  $W_0$  和  $V_{bi}$ ,发现在  $t_H=30s$  时,内建势为  $0.904V$ ,可见插入缓冲层以后稍微

减小了内建势场，但是降低了界面缺陷态密度，使得界面质量变好，此时的缺陷态密度还相对较大 ( $2.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ )。

表 7.3: 不同  $t_H$  条件下带有 36% 晶态比缓冲层时  $W_0$  和  $V_{bi}$

$t_H$ (s)	$W_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{bi}$ (V)
0	0.424	0.820
10	0.355	0.487
30	0.387	0.904
60	1.002	0.379
600	0.71	0.19

缓冲层晶态比为 36% 太阳能电池开路电压  $V_{oc}$  和短路电流  $J_{sc}$  随氢处理时间的变化曲线如图 7.5 所示，可以看出，开始  $V_{oc}$  和  $J_{sc}$  都是随着氢处理时间的增加而迅速增加，在  $t_H=30\text{s}$  的时候达到最大值，通过 30s 的氢处理， $V_{oc}$  增加了 110mV， $J_{sc}$  增加了  $2.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，这是由于适当的 H 处理会有效地钝化了 c-Si 表面的悬键，改善了异质界面质量从而提高开路电压和短路电流。此后，随着氢处理时间的增加，开路电压和短路电流密度将减小。因为原子 H 处理时间增加，H 原子会刻蚀 c-Si 表面引起缺陷态的增加，会降低开路电压和短路电流。J-V 结果确认了上面的 C-V 结果，说明适当的 H 处理有利于提高纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的性能。

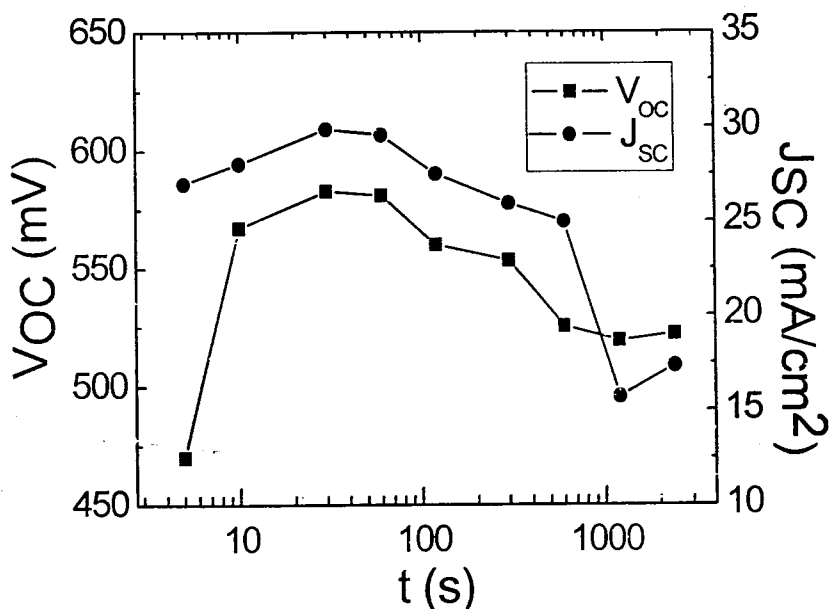


图 7.5: 开路电压与短路电流密度随 H 处理时间变化关系曲线

从图 7.5 中的 J-V 结果可以看到太阳能电池的短路电流密度比较低, 这可能是由于界面复合仍然比较大的原因, 为了进一步改善界面提高短路电流密度, 更高晶态比的缓冲层被应用到 nc-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池中, 以期望进一步降低界面缺陷态密度和界面势垒高度, 图 7.6 给出了缓冲层晶态比为 70% 时不同氢处理时间条件下 n-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si 异质结太阳能电池耗尽区宽度随偏压的变化关系曲线,  $t_H$  在 0~90s 范围内变化时, 可以看到  $W^2 \sim V$  之间的线性变化关系。

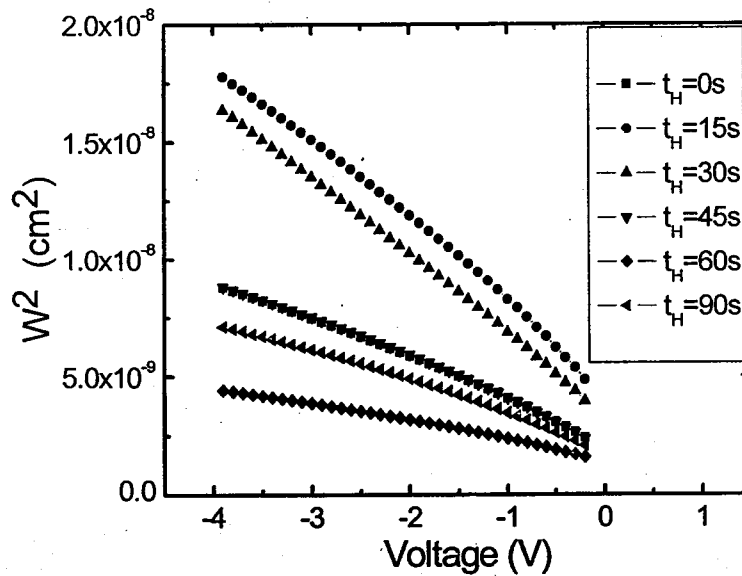


图 7.6: 不同  $t_H$  条件下带有 70% 晶态比缓冲层时  $W^2 \sim V$  变化曲线

缓冲层晶态比为 70% 时不同  $t_H$  条件下纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的  $W_0$ 、 $V_{bi}$  以及  $\Delta E_c$  如表 7.4 所示, 对比上面的数据, 发现缓冲层晶态比为 70% 时太阳能电池的内建势都相对较高, 说明此时具有较高的掺杂效率。

表 7.4: 不同  $t_H$  条件下带有 70% 晶态比缓冲层时  $W_0$ 、 $V_{bi}$  和  $\Delta E_c$

$t_H$ (s)	$W_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{bi}$ (V)	$\Delta E_c$ (eV)
0	0.461	0.908	0.468
15	0.657	0.915	0.475
30	0.593	0.859	0.419
45	0.451	0.808	0.368
60	0.384	0.947	0.852
90	0.43	0.973	0.533

图 7.7 所示为计算出的缓冲层晶态比为 70% 时不同  $t_H$  条件下缺陷态密度, 发现  $t_H=60s$  时, 缺陷态密度最低为  $5.1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , 相比较低晶态比时缺陷态密度降低了一个量级, 表明晶化度较高的缓冲层能更好地钝化纳米晶硅/晶体硅异质界面, 降低缺陷态密度, 改善界面从而提高太阳能电池性能。

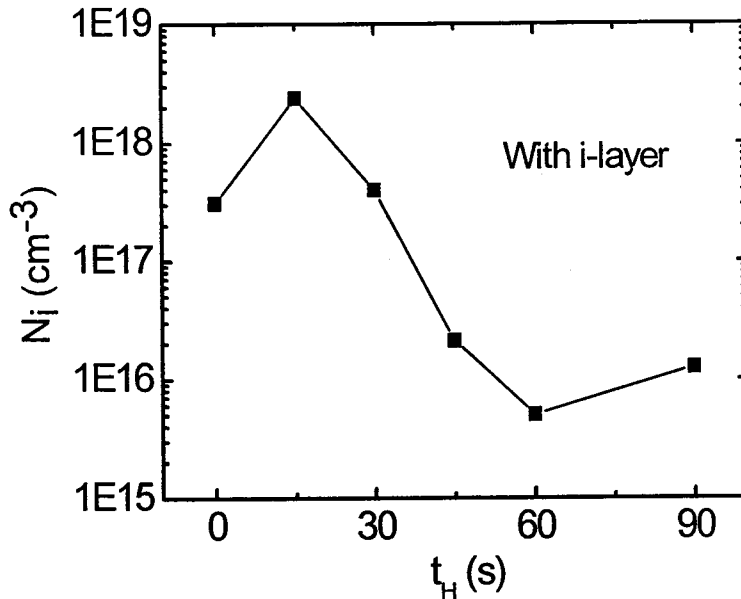


图 7.7: 不同  $t_H$  条件下带有 70% 晶态比缓冲层时界面缺陷态密度

比较上面的不同结构太阳能电池达到最低缺陷态密度所需要的  $t_H$  结果发现, 带有较高晶态比缓冲层的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池界面缺陷态要达到最低需要较长的氢处理时间, 具有 37% 晶态比和 70% 晶态比的本征纳米晶硅缓冲层的太阳能电池界面缺陷态达到最低所需要的  $t_H$  分别为 30s 和 60s, 具体什么原因还有待于进一步研究。

此外, 我们通过 AFM 观察了不同氢处理时间晶体硅表面形貌, 如图 7.8 所示, (a) 和 (b) 分别为没有 HF 处理和有 HF 处理时候的 AFM 表面形貌, 比较发现表面的微小颗粒被 HF 移除, 粗糙度由 0.825nm 减小到 0.716nm。(b)、(c) 和 (d) 分别为不同氢处理时间表面形貌, 发现随着氢处理时间从 0s 增加到 600s, 粗糙度是逐渐升高的, 从 0.716 变化到 1.716nm。 $t_H=0$  和 600s 的晶体硅表面形貌看上去不够均匀, 而在  $t_H=60s$  时, 表面变得均匀, 界面质量变好, 这可能是因

为原子氢有效地刻蚀了晶体硅表面，减少了结构缺陷。AFM 结果进一步确认了上述 C-V 结果，合适的氢处理时间 (~60s) 可以获得好的界面质量提高太阳能电池性能。

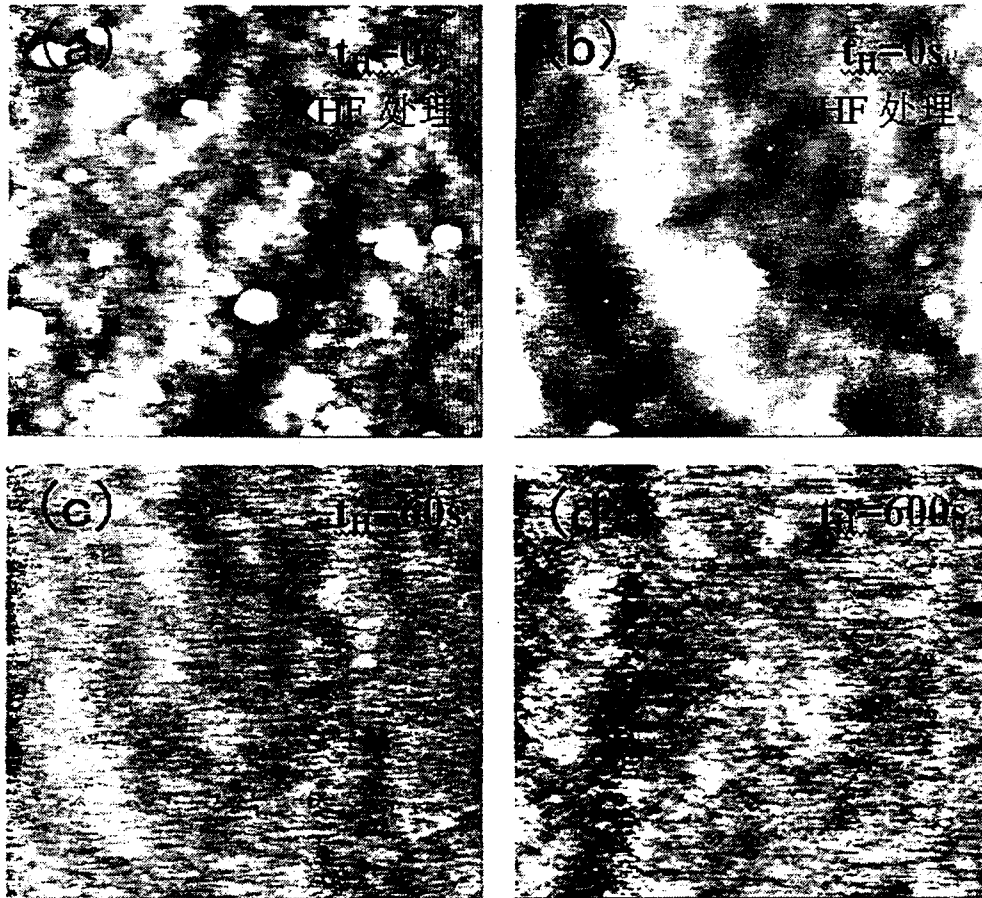


图 7.8: 不同氢处理时间条件下 AFM 图像

### § 7.2.2 纳米晶硅缓冲层对界面的影响

上述氢处理时间结果显示，纳米晶硅缓冲层的晶态比会影响界面缺陷态分布，为了深入了解纳米晶硅缓冲层晶态比对界面的影响，我们测试了不同晶态比的纳米晶硅缓冲层太阳能电池的 C-V 曲线，由于改变沉积时氢稀释度可以控制纳米晶硅的晶态比，图 7.9 给出了不同缓冲层氢稀释度 ( $S_{Hi}$ ) 条件下  $W^2 \sim V$  变化曲线，发现当  $S_{Hi} < 97\%$  时， $W^2 \sim V$  曲线呈现线性变化，且斜率都相对较小，说明

相对较小的缺陷态密度，而当  $S_{Hi}=99\%$  时，曲线表现非线性，说明此时纳米晶硅缓冲层中具有较高的缺陷态密度，通过计算获得的缺陷态密度如图 7.10 所示，当  $S_{Hi}$  从 50% 变化到 97% 时，缺陷态密度变化很小，从  $7.8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  增加到  $1.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，而当  $S_{Hi}$  为 99% 时，缺陷态密度迅速增加到  $6.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，提高了将近两个量级，这可能是由于晶态比的提高，微空洞等结构缺陷增加，导致缺陷

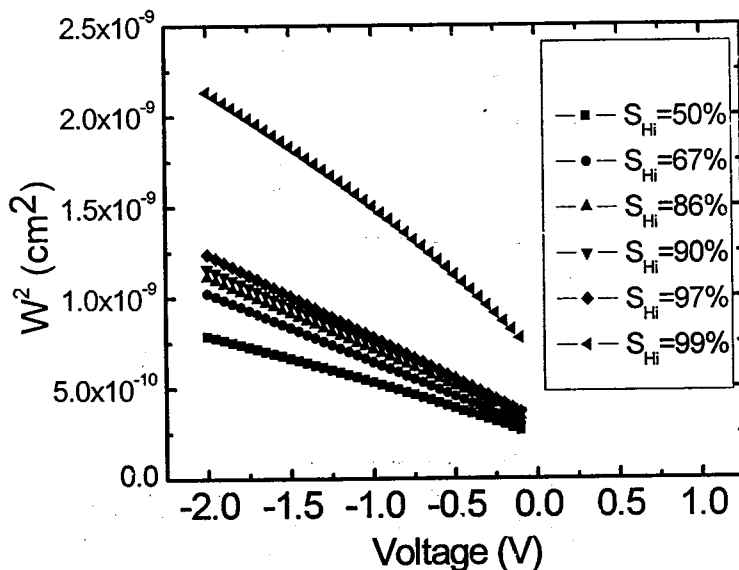


图 7.9: 不同缓冲层氢稀释度条件下  $W^2 \sim V$  变化曲线

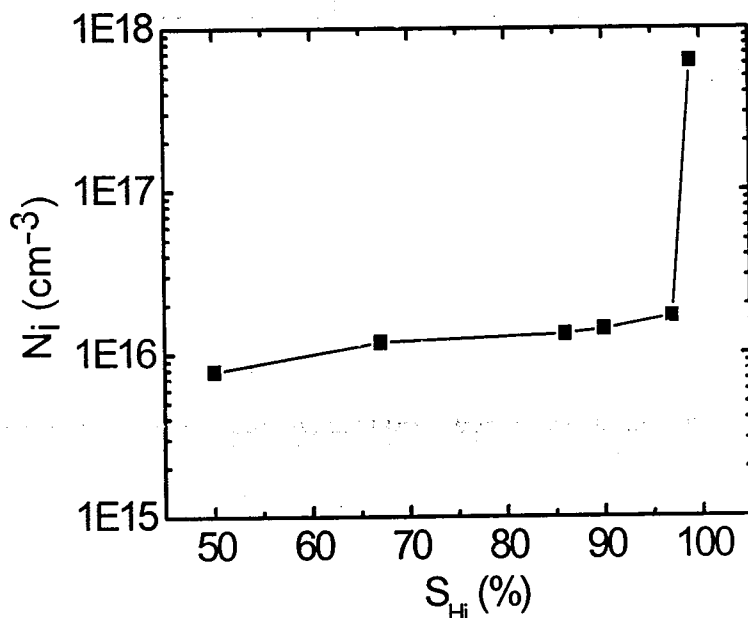


图 7.10: 不同缓冲层氢稀释度条件下界面缺陷态密度

态密度的迅速增加。计算出的不同缓冲层氢稀释度条件下异质结太阳能电池的  $W_0$ 、 $V_{bi}$  以及  $\Delta E_c$  如表 7.5 所示, 可以看到, 当  $S_{Hi}=97\%$  时,  $\Delta E_c=0.069\text{eV}$ , 表明势垒高度相当小, 说明此时载流子很容易通过势垒区达被电极收集, 而此时的缺陷态密度也较低 ( $1.7\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ )。

表 7.5: 不同缓冲层氢稀释度条件下的  $W_0$ 、 $V_{bi}$  和  $\Delta E_c$

$S_{Hi}$ (%)	$W_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_{bi}$ (V)	$\Delta E_c$ (eV)
50	0.491	0.817	0.477
67	0.516	0.703	0.363
86	0.554	0.762	0.122
90	0.573	0.785	0.145
97	0.569	0.709	0.069
99	0.837	0.832	0.192

图 7.11 给出了不同本征缓冲层氢稀释度下太阳能电池的性能参数, 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  $586\text{mV}$  变化到  $552\text{mV}$  减少了约 4%。而短路电流是随缓冲层氢稀释度增加较快从  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  增加到  $38\text{mA}/\text{cm}^2$ , 增大了 27%, 然而当  $S_{Hi}>97\%$ , 短路电流迅速减小。在其他工艺相同的情况下, 太阳能电池开路电压主要受掺杂水平和费米能级的位置影响, 随着缓冲层氢稀释度的增加, 材料的晶化度提高, 能隙宽度减小, 开路电压逐渐减小。

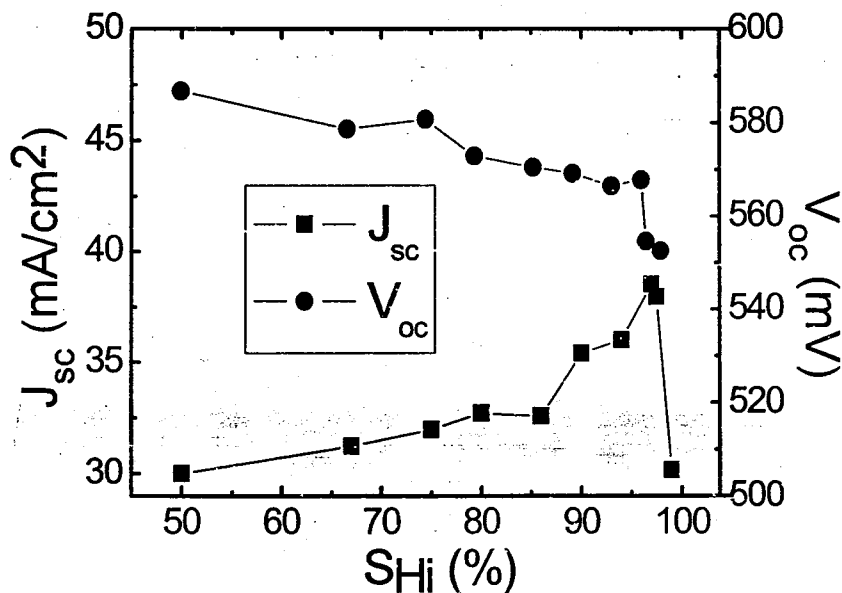


图 7.11: 不同缓冲层氢稀释度条件下  $V_{oc}$  和  $J_{sc}$

晶化度提高，晶粒变大，改善了上电极载流子的收集，从而提高了短路电流。对于  $S_{H_i} > 97\%$  时短路电流迅速下降，可能是由于高  $S_{H_i}$  时过量的原子 H 刻蚀作用，损坏表面，硅薄膜生长过程中易形成微空洞等结构缺陷，这些结构缺陷将成为载流子复合中心，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。

上述结果表明 nc-Si:H 缓冲层的加入有效地降低了异质结界面势垒高度，减少了界面缺陷态密度，提高了太阳能电池的性能，为了进一步了解不同晶化度缓冲层对异质结界面结构的影响，我们通过高分辨透射电镜观察了不同缓冲层稀释度太阳能电池的界面，如图 7.12-7.15 所示，缓冲层在纯硅烷沉积条件下 ( $S_{H_i}=0$ )，我们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 (~90%)，掺杂层和本征层仍然表现为非晶相。当  $S_{H_i}=50\%$  和 86% 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  $S_{H_i}=97\%$  时，观察到了比较完整的薄膜外延生长，界面比较平滑。这样的低温外延生长是由于 HWCVD 过程中有高的原子氢含量，原子氢一方面可以打断弱的 Si-Si 键，同时可以对晶格有弛豫作用，有利于薄膜的晶化<sup>[13]</sup>。

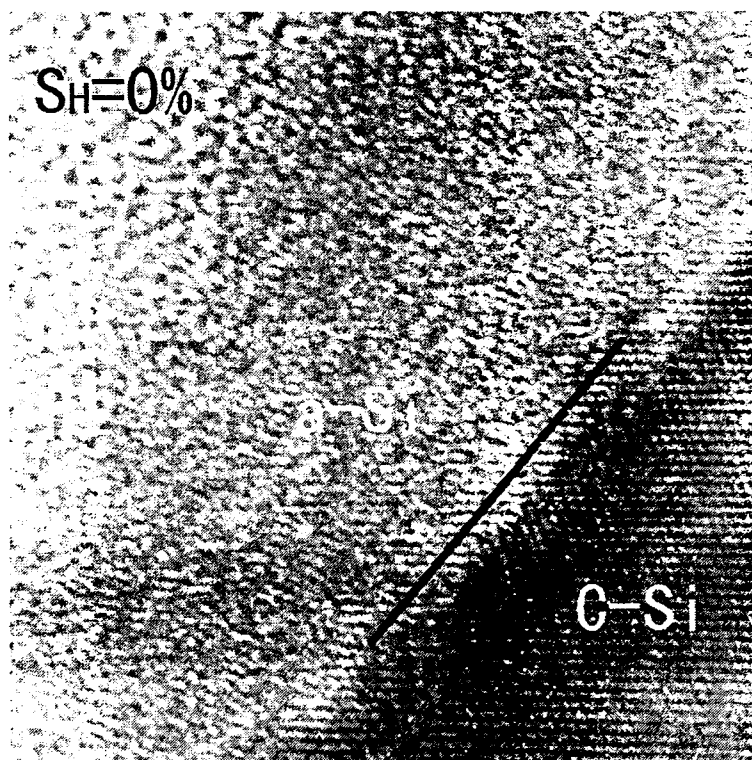


图 7.12:  $S_{H_i}=0\%$  时 TEM 图像

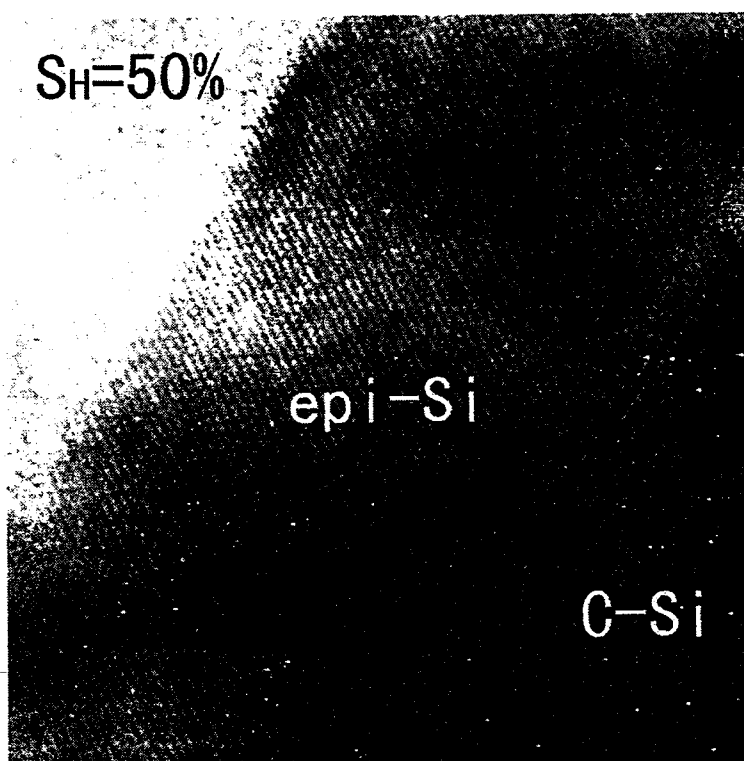


图 7.13:  $S_H = 50\%$ 时 TEM 图像

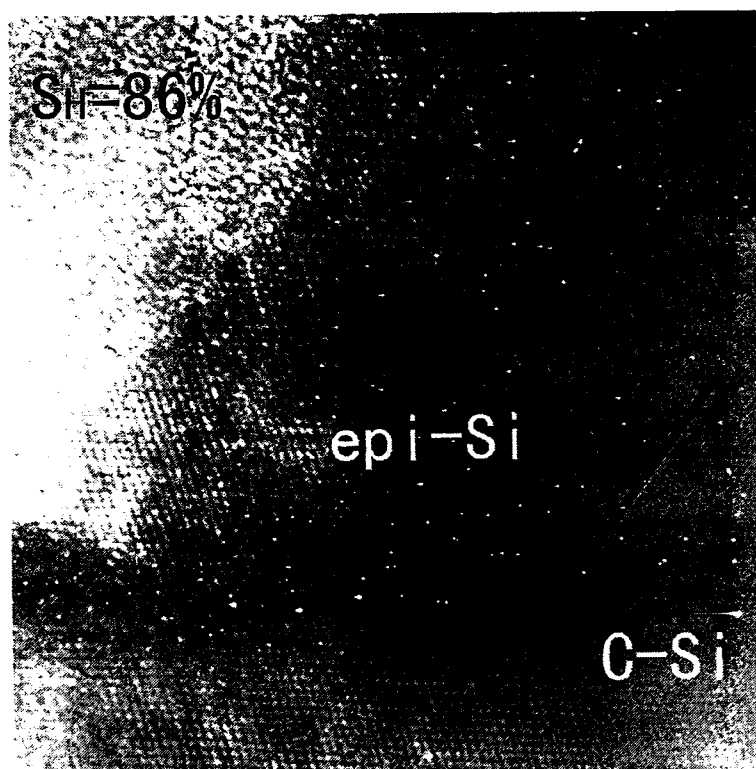
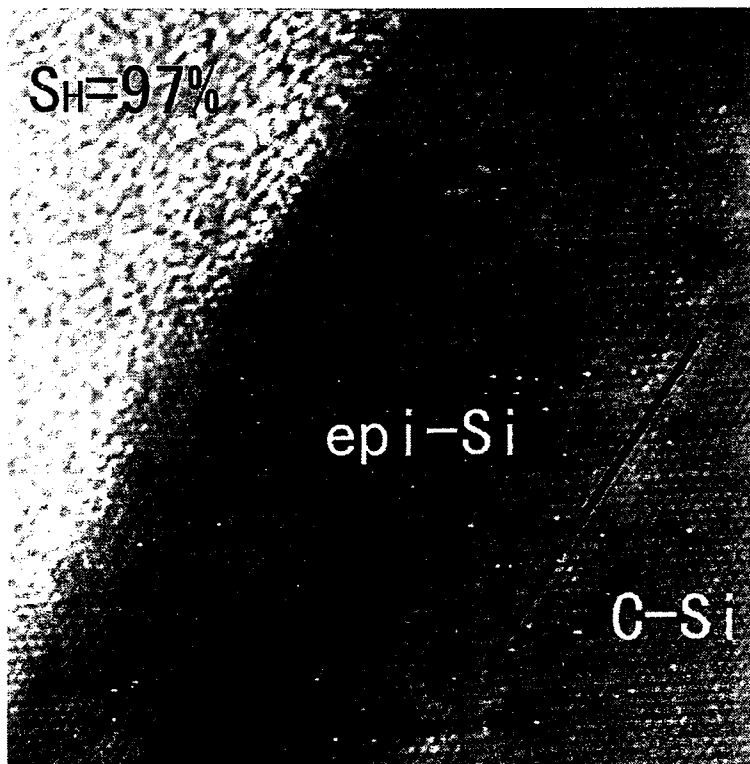


图 7.14:  $S_H = 86\%$ 时 TEM 图像

图 7.15:  $S_H=97\%$ 时 TEM 图像

与 TEM 结果对应的太阳能电池性能如表 7.6 所示,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,上面工作表明采用纳米晶硅缓冲层,可以大大改善载流子的搜集,同样提高太阳能电池的性能。当 i 层稀释度为 97%时,太阳能电池转换效率达 16.87%。

表 7.6: 与 TEM 结果对应的电池性能

$S_{Hi}$ (%)	Voc (mV)	Jsc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
0	567.2	30.47	75.19	13
50	570	32.6	75.23	14.25
86	568.6	36	75.63	15.48
97	562.2	38.44	78.07	16.87

### § 7.2.3 界面串联电阻

不同氢处理时间条件下异质结太阳能电池 C-F 曲线如图 7.16 所示,氢处理

时间  $t_H=10s$  和  $10min$  的样品电容在高频下减小。在平行板电容的测试中, 如果存在一个较大的电阻与结电容串联, 则在高频下, 电阻响应时间较长跟不上频率的变化, 使得测量的电容两端电压偏小, 从而导致所测得电容值偏小<sup>[2]</sup>。上面的现象表明当  $t_H=10s$  和  $10min$  时, 异质结有一个较大的串联电阻, 而  $t_H=60s$  时样品的电容在高频下不减小, 说明串联电阻小, 所以合适的氢处理时间有助于改善串联电阻, 提高异质结太阳能电池的性能。

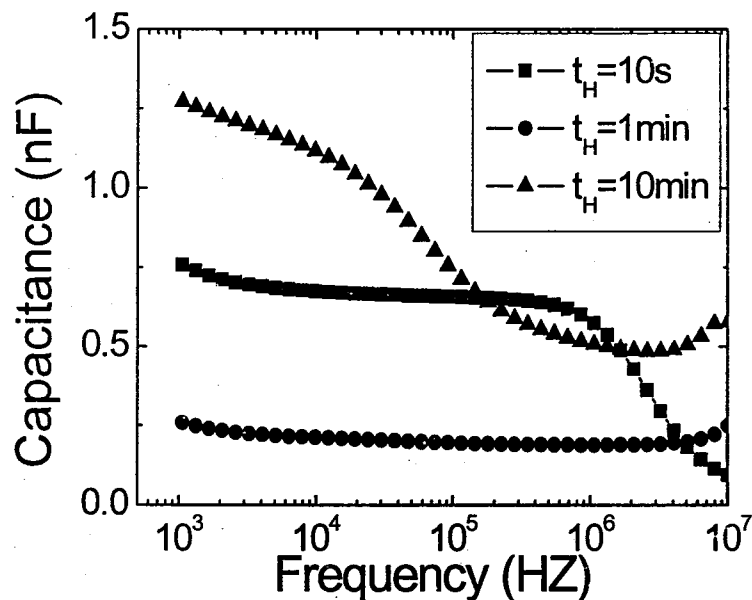


图 7.16: 不同氢处理时间条件下的 C-F 变化曲线

### § 7.3 异质结太阳能电池运输机制的研究

异质结太阳能电池中载流子的运输机制有扩散、发射、复合和隧穿等, 不同的运输机制会影响太阳能电池的开路电压和短路电流, 通过研究异质结太阳能电池中载流子的运输, 可以帮助理解为什么不同条件下太阳能电池的性能会有差异, 从而更好地理解异质结太阳能电池。非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的运输机制已经被广泛研究<sup>[14,15]</sup>, 通常认为在低偏压区多隧道俘获发射机制 (MTCE) 支配太阳能电池的运输, 在高偏压区太阳能电池的运输主要受到空间电荷的限制。我们通过室温下暗 I-V 测试研究了不同界面处理条件下太阳能电池的运输机

制,分析了这些太阳能电池性能不一样的原因,有力地支持了上节界面研究的结果。

图 7.17 给出了有 nc-Si:H 缓冲层和没有缓冲层时异质结太阳能电池的暗 I-V 曲线,第三章提到正向暗 I-V 曲线可以分成四个区,在 0.15~0.45V 电压区暗电流与载流子的复合相关,且斜率随复合的增加而减小。图 7.17 中可以看到有缓

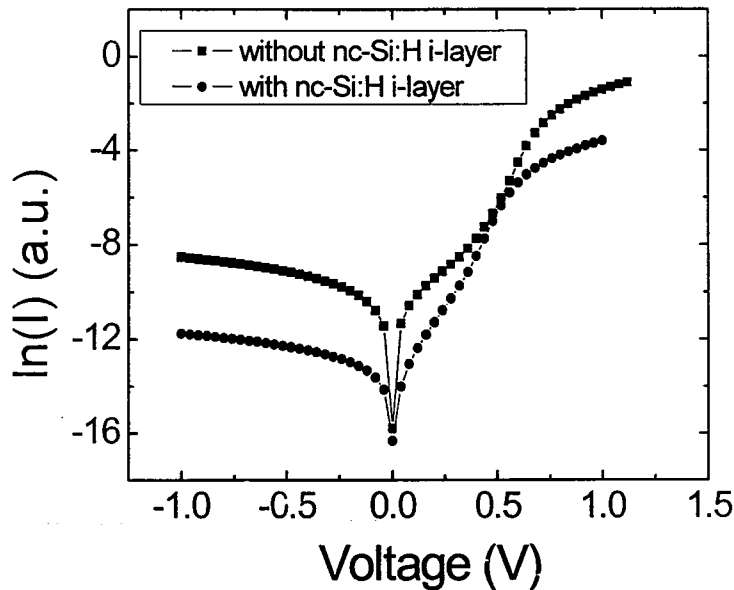


图 7.17: 有缓冲层和没有缓冲层暗 I-V 曲线

冲层时在 0.15~0.45V 区暗电流较小,且 I-V 曲线斜率较大,说明缓冲层的引入有效地抑制了载流子的复合,改善了载流子的输运,因此插入缓冲层以后太阳能电池的短路电流增加。在 0.45~0.6V 区,暗电流主要有晶体硅内载流子扩散决定,由于两种情况下晶体硅内载流子扩散基本一致,因此在 0.45~0.6V 区暗 I-V 曲线的斜率几乎不改变。图 7.17 中显示有缓冲层时反向饱和电流低,而反向饱和电流与开路电压成反比,因此有缓冲层时开路电压会提高,这与实验的结果一致。

氢处理时间的不同会引起太阳能电池性能的变化,这是由于界面缺陷态的改变,为了进一步验证这个结果,测量了不同氢处理时间条件下太阳能电池的暗 I-V 曲线,如图 7.18 所示,可以看到,当  $t_H=30s$  时,在 0.15~0.45V 区暗电流较小,说明此时载流子的复合较小,界面缺陷态低,与上面的 C-V 测试结果一致。反

向饱和电流也是在  $t_H=30s$  时达到最小, 由于电池结构一样, 故通过暗 I-V 测试知道在  $t_H=30s$  时, 界面复合小, 反向饱和电流低, 因此此时的太阳能电池短路电流和开路电压都应该较高, 图 7.5 为这些太阳能电池的 J-V 结果, 可以看到开路电压和短路电流确实在  $t_H=30s$  时达到最大。

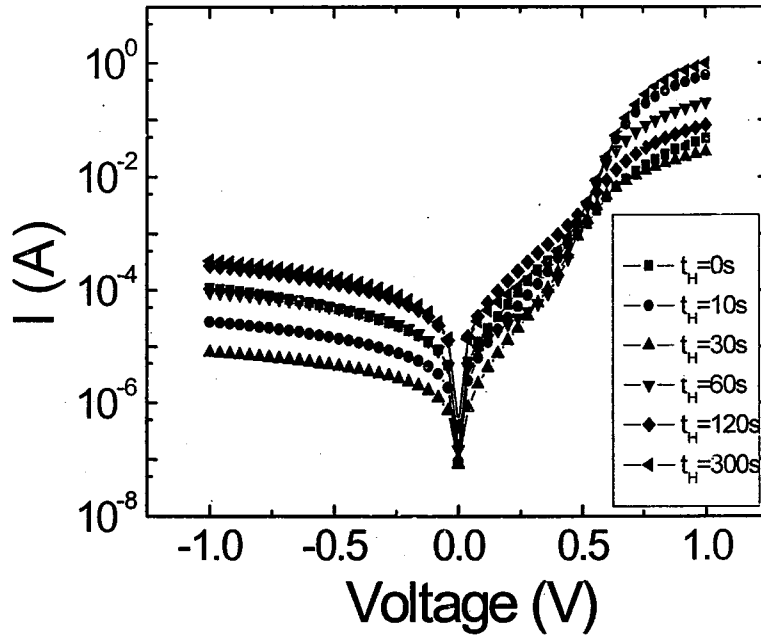


图 7.18: 不同氢处理时间条件下暗 I-V 曲线

通过图 7.18 的暗 I-V 曲线我们根据 Hussein 的双二极管模型<sup>[16]</sup>, 分别计算了 2 个二极管的品质因子和饱和电流以及串并联电阻如表 7.7 所示, 可以看出氢处理时间会影响这些参数, 具体 2 个二极管的参数对太阳能电池性能的影响还有待于进一步分析研究。

表 7.7: 不同氢处理时间条件下  $n_1$ 、 $I_{01}$ 、 $R_s$  和  $R_{sh}$

$t_H$ (s)	$n_1$	$n_2$	$I_{01}$ (A)	$I_{02}$ (A)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ (K $\Omega$ )
0	2.91	3.13	1.67E-6	6.14E-6	20.46	8.25
10	1.64	3.33	1.38E-8	4.33E-6	1.66	17.58
30	2.19	3.007	9.03E-8	1.00E-6	37.34	53.75
60	1.49	5.9	3.68E-9	6.14E-6	5.01	9.1
120	3.22	4.08	5.08E-6	2.28E-5	12.41	2.77
300	1.68	4.94	1.36E-8	1.85E-5	0.92	3.08

## § 7.4 我们最高效率太阳能电池

在优化各个沉积参数和工艺参数基础上, 通过优化界面, 在无织构的 p 型 CZ 晶体硅衬底上, 获得了 17.36% (中国科学院电工研究所标准测试效率为 17.3%) 高效率的结构为 n-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si 异质结太阳能电池, 样品的照片如图 7.19 所示, 其 J-V 曲线如图 7.20 所示,  $V_{oc}=576.3\text{mV}$ ,  $J_{sc}=40.84\text{mA/cm}^2$ ,  $FF=73.75\%$ ,  $\eta=17.36\%$ , 面积为  $1.2\text{cm}^2$ 。

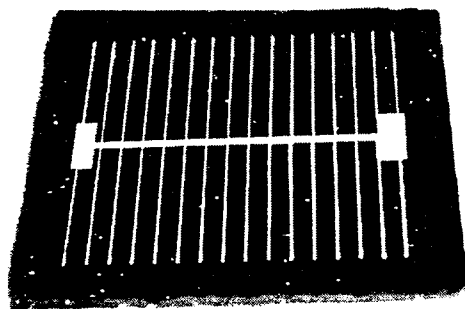


图 7.19: 高效率异质结太阳能电池样品照片

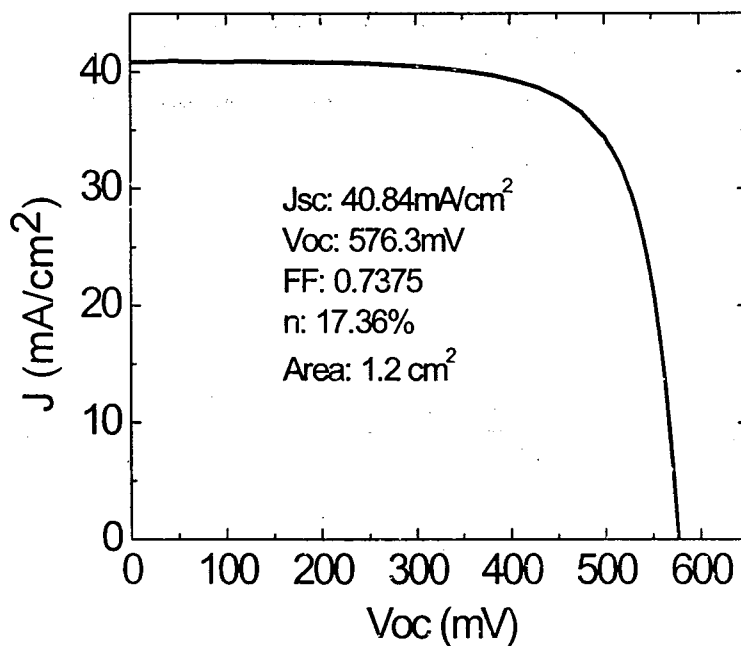


图 7.20: 高效率异质结太阳能电池 J-V 曲线

## § 7.5 本章小结

通过 C-V 测试研究了不同条件下异质结太阳能电池的界面缺陷态, 采用原子氢处理和本征缓冲层的方法有效地降低了界面缺陷态密度, 从  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  减小到  $5.1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。通过合适的氢处理, 太阳能电池的  $V_{oc}$  增加了 110mV,  $J_{sc}$  增加了  $2.6 \text{mA/cm}^2$ 。

本征缓冲层晶态比也会影响界面缺陷态从而影响太阳能电池的性能, 当  $S_{Hi}$  从 50% 变化到 97% 时, 缺陷态密度从  $7.8 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  增加到  $1.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , 而当  $S_{Hi}$  为 99% 时, 缺陷态密度迅速增加到  $6.2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , 提高了将近两个量级。当  $S_{Hi}$  增加时, 尽管太阳能电池的开路电压会稍微减小, 从 586mV 变化到 552mV 减少了约 4%, 而短路电流却是随  $S_{Hi}$  增加较快从  $30 \text{mA/cm}^2$  增加到  $38 \text{mA/cm}^2$ , 增大了 27%。当  $S_{Hi} > 97\%$  时短路电流迅速下降, 这可能是由于高  $S_{Hi}$  时过量的原子 H 刻蚀作用, 损坏晶体硅表面, 硅薄膜生长过程中易形成微空洞等结构缺陷, 这些结构缺陷将成为载流子复合中心, 从而减小短路电流。

AFM 结果显示通过合适的氢处理, 晶体硅表面形貌均匀, 表面变好。HRTEM 结果表明在  $S_{Hi}=0$  时, 我们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 (~90%), 掺杂层和本征层仍然表现为非晶相。当  $S_{Hi}=50\%$  和 86% 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  $S_{Hi}=97\%$  时, 观察到了比较完整的薄膜外延生长, 界面比较平滑。

通过暗 I-V 测试研究了不同条件下异质结太阳能电池中载流子的运输机制, 结果表明界面复合对太阳能电池性能的影响很大, 在 0.15~0.45V 区暗电流与各种复合相关, 直接影响太阳能电池的短路电流。在相同情况下, 太阳能电池的反向饱和电流对开路电压起决定作用。暗 I-V 结果与 C-V 和 J-V 结果很好的一致。

在优化各个沉积参数和工艺参数基础上, 通过优化界面, 我们制备出 17.36% 高效率结构为 Grid/ITO/n-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si/Al 的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池, 电池面积为  $1.2 \text{cm}^2$ 。

### 参考文献:

- [1] 叶良修 编著, 《半导体物理学》, 上册, 高等教育出版社, 1984

- [2] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider et al., *Thin Solid Films*, 451-452, 345-349, 2004
- [3] M. Losurdo, A. Grimaldi et al., *Thin Solid Films*, 427, 171-175, 2003
- [4] E. Conrad, K. V. Maydell, et al., *IEEE WCPEC-4*, Hawaii, USA, 2006
- [5] Y. J. Song, M. R. Park, et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 64, 225-240, 2000
- [6] J. Furlan, F. Smole, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53, 15-21, 1998
- [7] R. Hussein, D. Borchert, et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 69, 123-129, 2001
- [8] B. Jagannathan, W. A. Anderson, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 46, 289-310, 1997
- [9] W. G. Oldham, A. G. Milnes, *Solid-St, Electron*, 6, 121, 1963
- [10] D. T. Cheung, S. Y. Chiang, et al., *Solid-St, Electron*, 18, 263, 1963
- [11] Mikio Taguchi, Kunihiro Kawamoto, et al., *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 8, 503-513, 2000
- [12] J. Pla, E. Centurioni, et al., *Thin Solid Films*, 405, 248, 2002
- [13] D. P. Adams, S. M. Yalisove, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 26, 3571-3573, 1993
- [14] H. Matsuura, T. Okuno, et al., *J. Appl. Phys.*, 55, 1012, 1984
- [15] H. Mimura, Y. Hatanaka, *J. Appl. Phys.*, 71, 2315, 1992
- [16] R. Hussein, D. Borchert, et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 69, 123-129, 2001