

非晶/微晶两相硅薄膜电池的计算机模拟^{*}

郝会颖^{1,2)} 孔光临¹⁾ 曾湘波¹⁾ 许颖¹⁾ 刁宏伟¹⁾ 廖显伯¹⁾

¹⁾中国科学院半导体研究所凝聚态物理中心,表面物理国家重点实验室,北京 100083)

²⁾中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083)

(2004 年 10 月 10 日收到,2004 年 12 月 9 日收到修改稿)

在对不同晶相比硅薄膜的实验研究的基础上,利用有效介质理论估算了这种两相材料的光吸收系数、迁移率寿命乘积及带隙宽度等参量,计算机模拟了不同结晶比硅薄膜电池的伏安特性及光谱响应,结果为随着本征层微晶成分的增多,电池的开路电压逐渐减小,短路电流逐渐增大,本征层的最佳厚度逐渐增大,填充因子有降低的趋势,电池的效率随晶相比的增大而减小. 电池的光谱响应曲线表明,随晶相比的增大电池的长波响应明显提高. 根据这些模拟结果,分析讨论了在考虑 Lambertian 背反射的情况下,非晶/微晶叠层电池的底电池采用晶相比为 40%—50% 的两相硅薄膜材料做本征层是最佳选择.

关键词:两相硅薄膜,太阳能电池,计算机模拟

PACC: 7360N, 8630J, 6185

1. 引 言

非晶硅薄膜电池具有低温工艺、耗材少,便于大面积生产等优点,已得到广泛的应用. 但单结非晶硅太阳能电池由于受到其材料的禁带宽度的限制,只能吸收太阳光谱中的短波部分. a-Si/a-SiGe/a-SiGe 三结叠层结构的引入,大大提高了电池在太阳光谱中的长波吸收,因而创下了光电转换效率初始值 14.6% 稳定值 13% 的最高记录^[1]. 但是, a-SiGe 的带隙宽度最低只能到 1.45eV,而且 GeH₄ 价格昂贵,国内目前尚不能生产. 近年来,非晶/微晶叠层电池(micromorph)逐渐成为光伏领域的研究热点^[2-6]. 用微晶硅(带隙可到 1.2eV)代替 a-SiGe 不仅增加了底电池的长波光吸收,从而增加了整个电池的光电流;而且价格低廉,比较适合国情. 微晶硅薄膜是一种晶相和非晶相的两相混和材料. 究竟含有多少结晶成分的硅薄膜适合做 micromorph 底电池的本征层材料,是一个十分重要的问题,目前尚无统一结论^[7,8]. 有关此问题的实验研究较多,理论计算很少. 本文在对不同晶相比硅薄膜的实验研究的基础上^[9],利用有效介质理论估算了这种两相材料的光吸收系数、迁移率寿命乘积及带隙宽度等参量,运用美国宾州大学发展的 AMPS-1D 程序^[10]首次模拟了不同结

晶比硅薄膜电池的伏安特性及光谱响应,根据模拟结果选择了 micromorph 底电池的最佳本征层材料.

2. 物理模型与参数设置

AMPS-1D 程序的主要功能是用来计算固体器件中的输运物理特性^[11]. 在程序中,建立了自由载流子浓度,受陷电子和受陷空穴浓度及电离施主和受主浓度的一维 Poisson 方程以及电子和空穴的连续性方程. Poisson 方程及连续性方程是相互关联的非线性微分方程组,一般难以分析求解. 但是在确定的边界条件下通过数值计算可求出波函数、电子及空穴浓度,由此,求出器件的各种参数如电池的开压、填充因子、效率等等. 用该程序模拟器件的输出特性时,首先要选择器件的结构,然后输入器件中材料的性能参数,运行程序后,即可得到器件的性能. 利用此程序对晶体硅太阳能电池或非晶硅太阳能电池进行模拟计算是很方便的. 但遗憾的是它不能直接模拟计算两相硅材料的电池. 而我们所要模拟的电池应是 pin 结构,其中 i 层正是一种微晶颗粒镶嵌在非晶无规网络的混和相材料,为此我们必须首先确定这种两相硅材料的各种参数,然后利用所得到的参数再模拟分析太阳电池的性能. 这种两相结构的迁移率寿命乘积 $\mu\tau$ 、吸收系数 α 、光学带隙 E_{opt} 等参数

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000028201)资助的课题.

是按下述方法确定的.

2.1. 迁移率寿命乘积 $\mu\tau$ 随晶相比 f 的变化

根据有效介质理论^[12], 无规分布的两相结构的广义电导 σ 与晶相比 f 的关系为

$$\sigma = \frac{-\{3f(\sigma_a - \sigma_c) + \sigma_c - 2\sigma_a\} + \sqrt{[3f(\sigma_a - \sigma_c) + \sigma_c - 2\sigma_a]^2 + 8\sigma_a\sigma_c}}{4}, \quad (2)$$

当 $ad \gg 1$ 时,

$$\sigma = e\eta\mu\tau F(1-R)d, \quad (3)$$

式中 e 是电子电量, η 是量子产额, μ 是载流子迁移率, τ 是载流子寿命, F 是光通量, R 是反射系数, α

$$\frac{f}{2\sigma + \sigma_c} + \frac{1-f}{2\sigma + \sigma_a} = \frac{1}{3\sigma}, \quad (1)$$

式中 σ_c 和 σ_a 分别是典型的晶体硅和典型非晶硅的电导. 由(1)式可以解出

是吸收系数, d 是样品厚度.

如果不计反射系数 R 和量子产额 η 随晶相比的微小变化, 将(3)式代入(1)式得到

$$\mu\tau = \frac{-\{3f(\mu_a\tau_a - \mu_c\tau_c) + \mu_c\tau_c - 2\mu_a\tau_a\} + \sqrt{[3f(\mu_a\tau_a - \mu_c\tau_c) + \mu_c\tau_c - 2\mu_a\tau_a]^2 + 8\mu_a\tau_a\mu_c\tau_c}}{4}. \quad (4)$$

将非晶的 $\mu_a\tau_a$ 和晶体硅的 $\mu_c\tau_c$ 代入(4)式就可以算出不同晶相比材料的 $\mu\tau$.

2.2. 吸收系数随晶相比的变化

具有两种独立的吸收中心材料的总的吸收系数可以认为是两种吸收中心之和, 所以, 两相结构的微晶材料的吸收系数可表示为

$$\alpha = \alpha_c f + \alpha_a(1-f), \quad (5)$$

式中 α_a 是典型非晶硅的吸收系数, α_c 是晶体硅的吸收系数. 根据(5)式可以求出不同晶相比的吸收系数, α_c 和 α_a 的数据分别取自文献[13]和[14].

2.3. 光学带隙 E_{opt} 与晶相比的关系

根据 Tauc 关系

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{opt})^2, \quad (6)$$

将(5)式代入(6)式中, 可得

$$[\alpha_a + (\alpha_c - \alpha_a)f]h\nu = B(h\nu - E_{opt})^2. \quad (7)$$

为了更能符合实际情况, 可以用实验数据^[9]确定上式中的一些常数, 把(7)式简化以后, 带隙与晶相比 f 之间满足下列关系

$$E_{opt} = a - (b + cf)^2, \quad (8)$$

用该式对实验数据进行拟合, 以确定 a, b, c 三个常数, 如图1所示. 最后得到

$$E_{opt} = 1.817 - (0.003 + 0.3f)^2. \quad (9)$$

利用(9)式可以算出任意 f 时的光学带隙.

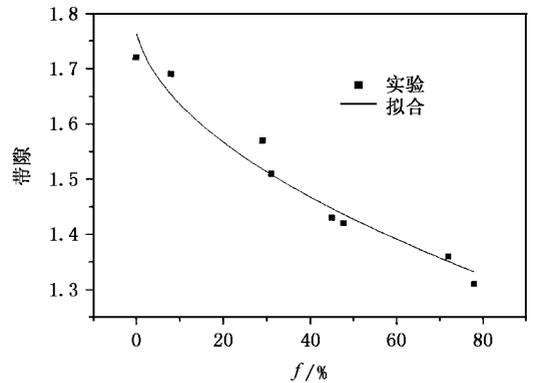


图1 不同晶相比硅薄膜的带隙宽度的拟合

3. 结果分析与讨论

3.1. i层硅薄膜的晶相比对太阳电池特性的影响

运用 AMPS 程序, 通过输入不同晶相比 (f) 硅材料的特征参数模拟分析了太阳电池在 AM1.5 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 光照条件下的 $J-V$ 特性. i 层厚度最优化后的结果如图2所示. 由图2(a)可以看出随着本征层中结晶成分的增大, 电池的开路电压逐渐减小. 这是因为对于 pin 结构的电池, 其内建电势主要取决于两掺杂层的费米能级的位置及有源层的禁带宽度. 设 p 层的激活能为 E_{ap} , n 层的激活能为 E_{an} , 有

源层的带隙为 E_{opt} , 则内建电势 $V_0 = E_{opt} - E_{sp} - E_{an}$, 因此, 随着禁带宽度的减小, 内建电势将逐渐减小. 而一般认为开路电压略小于内建电势. 图 2(b) 所示的短路电流随晶相比的增大而增大, 是由于随着微晶成分的增加, 材料的 E_g 减小, $\mu\tau$ 乘积增加. 同时, 为更有效的吸收阳光的长波部分, 本征层的厚度应逐渐增大. 根据 Crandall 发展的模型^[15], 短路电

流应等于 qGL , 其中 G 为产生率, L 为本征层厚度. 因此随厚度的增大, 短路电流应增大. 由图 2(c) 可以看出填充因子随晶相比的变化. 影响 FF 的因素较多, 主要有材料的光电性能, p/i, i/n 界面的能带匹配等等. 综合开路电压、短路电流、填充因子这三个因素, 可以得到电池的效率随晶相比的变化, 如图 2(d) 所示. 随着晶相比的增大, 电池的效率逐渐减小.

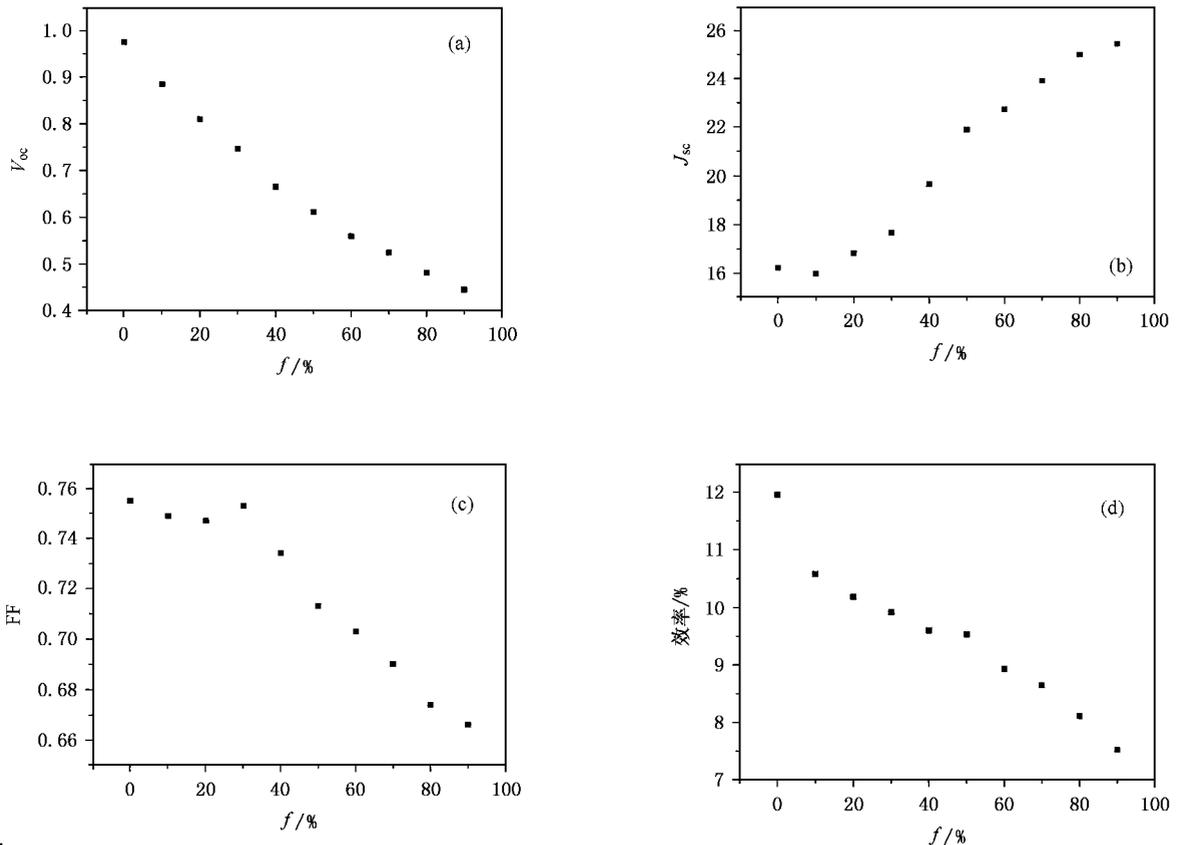


图 2 (a) 不同晶相比硅薄膜电池的开路电压; (b) 不同晶相比硅薄膜电池的短路电流; (c) 不同晶相比硅薄膜电池的填充因子; (d) 不同晶相比硅薄膜电池的效率

3.2. 不同晶相比硅薄膜电池 i 层的最佳厚度

运用 AMPS 程序, 对同一晶相比硅薄膜电池输入不同的本征层厚度, 模拟电池的性能, 最后得到最佳厚度, 如图 3 所示. 随晶相比的增加, 最优化厚度逐渐增加. 在本文模拟计算中, 没有考虑上下电极组织构化的影响. 如果计入陷光效应, 本征层的最佳厚度应当小于此值.

3.3. 不同结晶比硅薄膜电池的光谱响应

不同结晶比硅薄膜电池的光谱响应如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 随着 i 层材料的晶相比的增

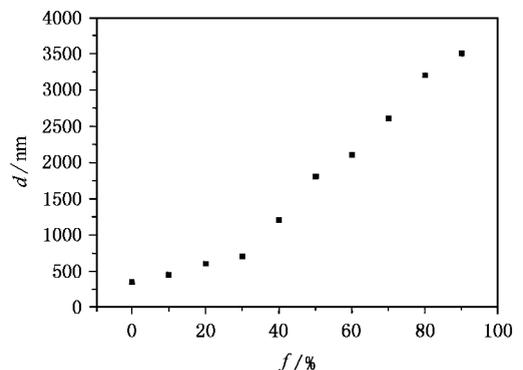


图 3 不同晶相比硅薄膜电池 i 层的最佳厚度

大,电池的长波响应大大提高,这是由于 i 层材料的带隙随着晶相比的增大而减小,因此提高了电池的长波吸收.

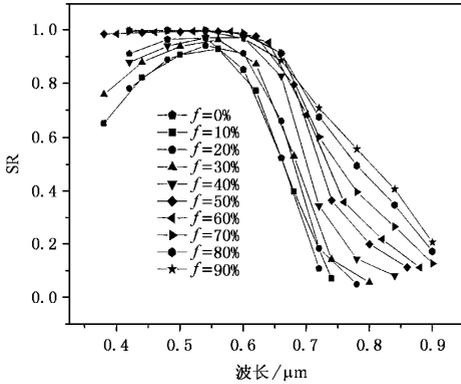


图 4 不同结晶比硅薄膜电池的光谱响应

3.4. micromorph 底电池最佳本征层材料

由以上模拟结果可以看出,尽管随着硅薄膜结晶比的增大,电池的效率逐渐降低,但电池的长波响应大大提高.因此适合做 micromorph 电池的底电池.随着结晶成分的增多,本征层厚度需要加大.考虑到结晶成分增多带来复合增大,以及微晶生长速率较慢,所以在实际工艺中本征层厚度控制在 $2\mu\text{m}$ 以下为宜.同时,为了保证整个叠层电池的性能,底电池的短路电流应该足够大.晶相比为 40%—50% 的电池的短路电流密度约为 $22\text{mA}/\text{cm}^2$.

在模拟时,没有考虑到 Lambertian 背反射.根据理论推算,Lambertian 漫反射器可使吸收层光吸收提高 $2n^2$ (n 为吸收层折射率)倍.因此如果背电极的表面织构化,晶相比为 40%—50% 的电池的短路电流密度完全可以到达 $26\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右.而此范围内的本征层的最佳厚度约为 $1.2\text{—}1.8\mu\text{m}$,符合我们的要求.综上所述,micromorph 叠层电池的底电池采用晶相比为 40%—50% 的两相硅薄膜材料是最佳选择.

4. 结 论

首先利用有效介质理论估算了非晶/微晶两相材料的光吸收系数、迁移率寿命乘积及带隙宽度等参量,然后运用美国宾州大学发展的 AMPS 程序模拟了不同结晶比硅薄膜电池的伏安特性及光谱响应.结果为:随微晶成分的增大,电池的开路电压逐渐减小,短路电流逐渐增大,填充因子有降低的趋势,电池的效率随晶相比的增大而减小.电池的 SR 曲线表明,随晶相比的增大电池的长波响应明显提高.晶相比为 40%—50% 的电池的短路电流密度约为 $22\text{mA}/\text{cm}^2$.若再考虑 Lambertian 背反射,其短路电流密度完全可以到达 $26\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右.此范围内的本征层的最佳厚度约为 $1.2\text{—}1.8\mu\text{m}$,在 $2\mu\text{m}$ 以下.因此,micromorph 叠层电池的底电池采用晶相比为 40%—50% 的两相硅薄膜材料是最佳选择.

[1] Yang J , Banerjee A and Guha S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2975
 [2] Meier J , Dubail S , Cuperus J , Kroll U , Platz R and Torres P 1998 *J. Non-Crystalline Solids* **227 - 230** 1250
 [3] Nasuno Y , Kondo M and Matsuda A 2002 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **74** 497
 [4] Kobsak Sriprapa , Porponth Sichanugrist 2004 *Technical Digest of the international PVSEC-14* , Bangkok , Thailand 6 - 1
 [5] Shah A , Meier J , Vallat-sanvain E , Wyrsh N , Kroll U , Droz C and Graf U 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78** 469
 [6] van Veen M K , van der Werf C H M , Rath J K and Schropp R E I 2003 *Thin Solid Films* **430** 216
 [7] Arvind Shah , J. Meier , E. Vallat-Sauvain , C. Droz , U. Kroll , N. Wyrsh , J. Guillet , U. Graf 2002 *Thin Solid Films* **403 - 404** 179
 [8] Swati Ray , Sumita Mukhopadhyay and Tapati Jana 2004 *Technical Digest of the International PVSEC-14* , Bangkok , Thailand , 1-5

[9] Hao H Y *et al* 2004 The 13th national conference on materials of compound semiconductor , microwave and photoelectronic devices & The 9th national conference on solid thin films proceedings , p543 in Chinese] 郝会颖等 2004 第十三届全国化合物半导体材料、微波器件和光电器件学术会议暨第九届全国固体薄膜学术会议论文集 第 543 页]
 [10] <http://www.psu.edu/dept/AMPS/>
 [11] Hu Z H , Liao X B , Diao H W , Zeng X B and Xu Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 217 (in Chinese] 胡志华、廖显伯、刁宏伟、孔光临、曾湘波、徐艳月 2003 *物理学报* **52** 217]
 [12] Yoshida K 1986 *Phil. Magazine B* **53** 55
 [13] Yoshinori Yukimoto. 1983 *JARECT* Vol. **6** 228
 [14] William C *et al.* *Handbook of Semiconductor Silicon Technology* U. S. A. Noyes Publications 409
 [15] Crandall R S 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 7176

Computer simulation of a-Si :H/ μ c-Si :H diphasic silicon solar cells *

Hao Hui-Ying^{1,2)} Kong Guang-Lin¹⁾ Zeng Xiang-Bo¹⁾ Xu Ying¹⁾ Diao Hong-Wei¹⁾ Liao Xian-Bo¹⁾

¹⁾(*State Laboratory for Surface Physics , Institute of Semiconductors & Center for Condensed Matter Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 ,China)*

²⁾(*School of Materials Science and Technology ,China University of Geosciences , Beijing 100083 , China)*

(Received 10 October 2004 ; revised manuscript received 9 December 2004)

Abstract

Based on our experimental research on diphasic silicon films , the parameters such as absorption coefficient , mobility life-time product and bandgap were estimated by means of effective-medium theory. And then computer simulation of a-Si :H/ μ c-Si :H diphasic thin film solar cells was performed. It was shown that the more crystalline fraction in the diphasic silicon films , the higher short circuit density , the lower open-circuit voltage and the lower efficiency. From the spectral response , we can see that the response in long wave region was improved significantly with increasing crystalline fraction in the silicon films. Taking Lambertian back refraction into account , the diphasic silicon films with 40%—50% crystalline fraction was considered to be the best intrinsic layer for the bottom solar cell in micromorph tandem.

Keywords : diphasic silicon films , solar cell , computer simulation

PACC : 7360N , 8630J , 6185

* Project supported by the National Basic Research Program Special Foundation of China (Grant No. G2000028201).