

# 柔性衬底非晶硅薄膜太阳能电池界面处理的研究<sup>\*</sup>

蔡宏琨<sup>1,2)</sup> 陶 科<sup>1,2)</sup> 王林申<sup>1)</sup> 赵敬芳<sup>1)</sup> 隋妍萍<sup>1)</sup> 张德贤<sup>1)†</sup>

1) 南开大学信息技术科学学院电子科学与技术系, 天津 300071)

2) 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

(2009 年 6 月 3 日收到, 2009 年 6 月 26 日收到修改稿)

通过实验和模拟计算对比分析了  $i/p$  界面过渡层对太阳能电池性能的影响. 结合具体实验工艺参数, 模拟计算了不同带隙和缺陷态密度的过渡层对太阳能电池的影响, 同时结合实验情况重现了宽带隙高缺陷态密度过渡层对太阳能电池的损伤, 为实验结果提供了理论依据. 通过优化调整  $i/p$  界面过渡层的制备方法得到了转换效率为 7.09% 的聚酰亚胺衬底非晶硅薄膜太阳能电池.

关键词: 柔性衬底, 太阳能电池, AMPS, 模拟计算

PACC: 7340L, 8630J, 6185

## 1. 引 言

对于薄膜太阳能电池, 各层薄膜材料的光电和结构特性研究很重要, 然而将这些不同的功能材料匹配成一个实用器件才是目的, 也是提高太阳能电池性能的关键. 硅基薄膜太阳能电池主体由五层硅基薄膜和电极材料组成, 包含了四个同质和异质结界面. 太阳能电池各层薄膜的界面处理过程是影响电池输出特性的重要环节, 界面处理后的效果直接体现在电池的填充因子和串并联电阻上, 进而影响电池的转换效率. 其中  $p/i$  界面被大家广泛认为是在各界面中最重要的一个界面, 有很多的文献从实验和模拟计算两方面讨论  $p/i$  界面对电池的影响及形成原因. 文献 1—6 认为  $p/i$  界面缺陷态导致  $p/i$  界面局部能带弯曲, 费米能级被钉扎在  $p/i$  界面处的带隙中央附近, 使得内建电场降低, 光生载流子收集效率下降. 文献 7 认为  $p/i$  界面的质量对于非晶硅薄膜太阳能电池的效率和稳定性具有重要影响. 这是因为  $p/i$  异质结界面存在晶格失配问题, 引起界面缺陷态增多, 从而增加了载流子在此复合的概率.

相对于正结构 ( $pin$  型) 太阳能电池  $p/i$  界面, 倒结构 ( $nip$  型) 太阳能电池因生长顺序的改变, 此界面标记为  $i/p$  界面. 本文针对柔性衬底非晶硅薄膜太阳电

池  $i/p$  界面处理的实验结果, 采用 AMPS 模拟不同光学带隙和缺陷态密度的薄膜材料作为过渡层插入  $i/p$  界面, 讨论其对太阳能电池输出特性的影响.

## 2. 实验方法

采用 RF-PECVD 方法在聚酰亚胺衬底上制备  $nip$  型非晶硅薄膜太阳能电池. 热蒸发制备铝背反射电极. 采用孪生对向靶磁控溅射法制备掺铝氧化锌 (ZAO) 薄膜. 靶材选用纯度为 99.99% 的氧化锌和纯度为 99.99% 的氧化铝烧结而成 (氧化铝含量为 4wt%) 的陶瓷靶, 相对放置, 靶间距为 65 mm 左右. 电池  $I-V$  特性测试所用光源为 AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>, 25 °C. 本文所用的模拟计算软件是美国宾夕法尼亚大学的一维微光电子结构分析模型 (analysis of microelectronic and photonic structures, AMPS-1D)<sup>[8,9]</sup>.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 实验结果

为了使  $i/p$  界面带隙梯度变化, 降低缺陷态密度, 在沉积  $p$  型  $a-SiC:H$  层时, 改变  $SiH_4$ ,  $B_2H_6$  和  $CH_4$  的进气顺序和辉光时间, 在  $i/p$  界面形成一定结

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划 (863 项目) (批准号: 2006AA05Z422), 天津市科技攻关计划 (批准号: D6YFGPGX0800), 天津市应用基础及前沿技术研究计划 (批准号: D8JCYBJC13100) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: dexianzhang@nankai.edu.cn

构和厚度的过渡层,讨论这些过渡层对于太阳能电池性能的影响.图 1 比较了没有界面过渡层和几种不同类型界面过渡层对太阳能电池  $J-V$  曲线的影响.

$i/p$  界面未经过任何处理(没有过渡层),太阳能电池的填充因子只有 43%. $p$  型  $a\text{-SiC:H}$  层的带隙要大于本征非晶硅  $i$  层,两者直接接触导致带隙不匹配,导带不连续.而且在生长  $p$  型层时, $B$  和  $C$  原子有可能向本征  $i$  层扩散,形成界面缺陷态,导致能带弯曲,形成势垒,阻碍载流子输运.从图 1 中可以看出,界面处理方式 I 和 II 没有明显改善  $i/p$  界面和电池的输出特性.界面处理方式 III 电池的填充因子严重下降,这可能是由于  $\text{CH}_4$  先于  $\text{B}_2\text{H}_6$  注入反应室和  $\text{SiH}_4$  电离后沉积形成高缺陷态的高阻层,导致了太阳能电池填充因子降低.界面处理方式 IV 明显改善太阳能电池的输出,特别是电池的短路电流和填充因子都有了明显提高,电池的转换效率也随之改善,得到聚酰亚胺衬底倒结构太阳能电池转换效率 7.09%,功率比重量超过 400 W/kg.

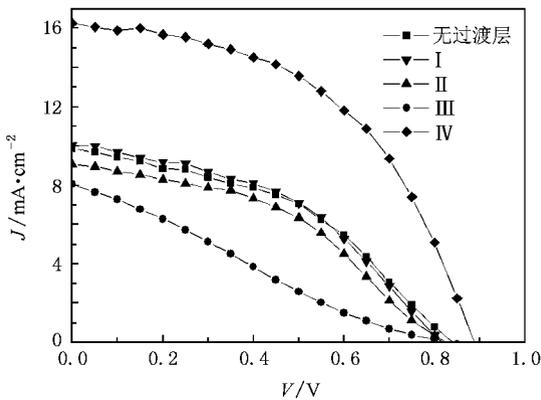


图 1 具有不同  $i/p$  界面处理方式的太阳能电池的  $J-V$  曲线

### 3.2. 模拟计算

$i/p$  界面问题很难通过光电子能谱(如 SIMS 和 XPS)等测试方法讨论,因此本文采用 AMPS 模拟在  $i/p$  界面插入不同条件的过渡层,讨论其对太阳能电池的影响.考虑到实验过程中不同的掺杂方式和掺杂量有可能形成不同带隙和缺陷态密度的过渡层,因此本节模拟 5 nm 厚不同带隙(1.72—2.1 eV)和不同缺陷态密度( $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ — $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )的  $p$  型过渡层插入  $p$  和  $i$  层之间,分析它对太阳能电池能带和输出性能的影响.表 1 列出了 AMPS 模拟所用到的太阳能电池  $n-i-p$  型层的主要参数.

表 1 非晶硅  $nip$  太阳能电池模拟的主要参数

参数	$p$ 层	$i$ 层	$n$ 层
厚度/nm	8	500	25
迁移率边禁带宽度 $E_{\mu}/\text{eV}$	1.96	1.8	1.8
光学禁带宽度 $E_g/\text{eV}$	1.9	1.72	1.72
掺杂浓度 $\text{ND}/\text{cm}^{-3}$	0	0	$5 \times 10^{19}$
掺杂浓度 $\text{NA}/\text{cm}^{-3}$	$5 \times 10^{19}$	0	0
受主激活能/eV	0.25	—	—
施主激活能/eV	—	—	0.10
导带、价带有效态密度/ $\text{cm}^{-3}$	$2.5 \times 10^{20}$	$2.5 \times 10^{20}$	$2.5 \times 10^{20}$
缺陷态密度( $\text{ND}/\text{NA}$ )/ $\text{cm}^{-3}$	$5 \times 10^{17}$	$5 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{17}$

模拟计算时选过渡层带隙在 1.72 eV—2.10 eV 范围内变化,厚度为 5 nm,缺陷态密度保持  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  不变,其他参数与  $p$  型层相同.图 2 为具有不同带隙过渡层电池的热平衡状态能带图,它们主要差异集中在  $i/p$  界面.与无过渡层相比,加入过渡层后电池  $i$  层空间整个能带上移.图 2(b)和(c)为  $i/p$  界面导带和价带局部图.过渡层对导带的影响不大,只是将接触势垒由原来 8 nm 移至 9 nm,这种势垒不会影响电子的输运.而过渡层对价带的影响较大,在  $p$  和  $i$  两侧都分别形成了势垒(见图 2(c)).当过渡层带隙小于  $p$  层带隙时, $i/p$  界面形成凸状势垒.在无隧穿的情况下,此势垒会使空穴陷落在过渡层.当过渡层带隙大于  $p$  层带隙时, $i/p$  界面形成凹状势垒,此势垒会阻碍空穴输运,使空穴堆积在界面  $i$  一侧,导致界面复合增加.

图 3 为非晶硅薄膜太阳能电池热平衡空间电场随过渡层带隙的变化,插入不同带隙过渡层后对空间电场的影响主要集中在  $p$  型层,本征层有少许变化.随着过渡层带隙的增加, $p$  型层电场不断减小,导致  $p$  型层施主复合不断增加(见图 4).界面缺陷态陷落的空穴和非晶硅表面类施主缺陷态建立了非常强的正电荷区,导致在异质结附近势垒陡峭降低,本征层内建电场降低.

图 5 为太阳能电池  $J-V$  曲线随过渡层带隙的变化.随着过渡层带隙的增加,电池的  $J_{sc}$ , FF 和 Eff 先有少许增加,而后下降.当过渡层带隙小于  $p$  层带隙(1.9 eV)时,空穴隧穿过  $i/p$  界面势垒的概率要大于过渡层带隙大于 1.9 eV 时的概率,因此电池的  $J_{sc}$  开始变化平缓,之后降低.同样的原因导致电池的 FF 在过渡层带隙大于 1.9 eV 之后降低.过渡层为  $p$  型  $a\text{-SiC:H}$ ,充当了  $p$  型层的角色,因此随着过渡层

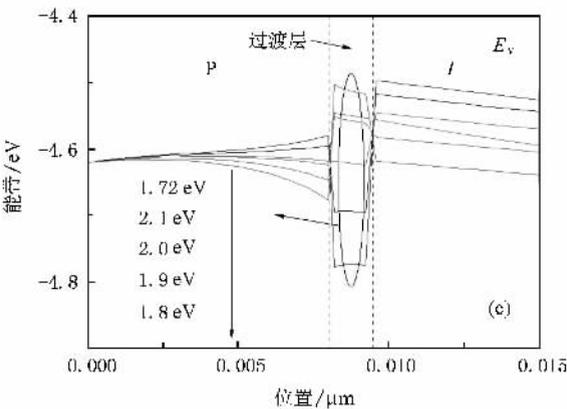
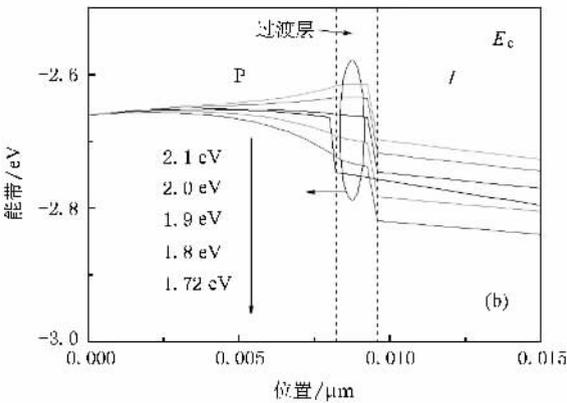
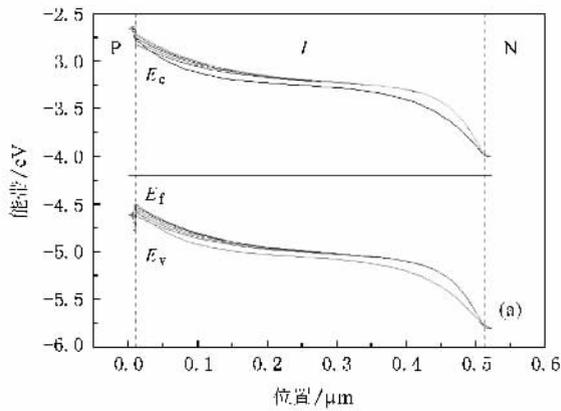


图2 具有不同带隙过渡层的太阳能电池热平衡能带图 (a)能带全貌 (b)  $i/p$  界面处导带能带图 (c)  $i/p$  界面处价带能带图

带隙的增加,它与  $n$  型层费米能级差不断增大,电池的  $V_{oc}$  不断增加,但增加的程度要小于  $J_{sc}$  降低的幅度,因此电池的  $Eff$  变化规律与  $J_{sc}$  相同,先增加后减小。

在 3.1 节中,  $i/p$  界面处理方式 III 使电池的输出劣化,特别是 FF,作者猜测的原因是过渡层制备方式形成了高阻层,因此本文还讨论了不同缺陷态密度过渡层对太阳能电池的影响。图 6 主要讨论了不同缺陷态密度  $p$  型  $a-SiC:H$  过渡层对非晶硅薄膜太阳

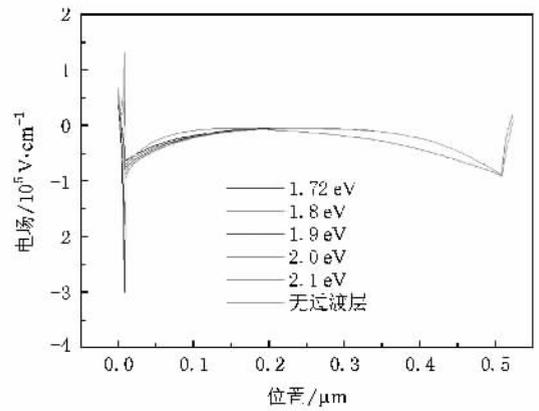


图3 具有不同带隙过渡层太阳能电池的热平衡空间电场

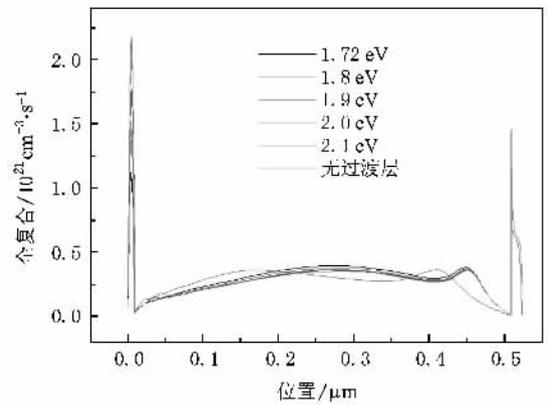


图4 具有不同带隙过渡层太阳能电池的光照条件下全复合

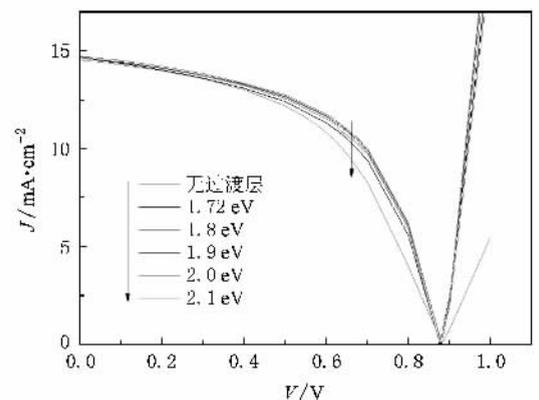


图5 具有不同带隙过渡层太阳能电池的  $J-V$  曲线

电池性能的影响。设 5 nm 厚  $p$  型  $a-SiC:H$  过渡层的缺陷态密度在  $1 \times 10^{17} - 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  范围内变化,其他参数与  $p$  型  $a-SiC:H$  层相同。当过渡层缺陷态密度小于  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时,电池的输出特性、能带结构与无过渡层情况基本相同,当缺陷态密度超过  $1 \times 10^{20}$

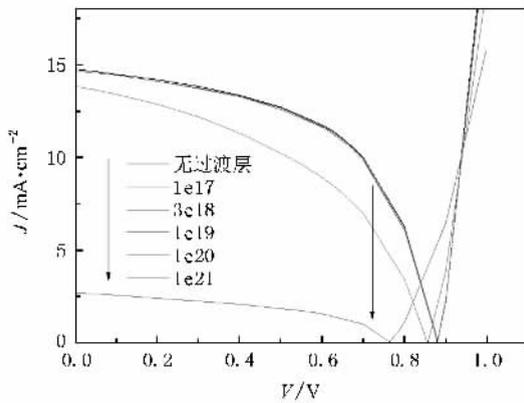


图 6 具有不同缺陷态密度过渡层太阳电池的  $J-V$  曲线

$\text{cm}^{-3}$  时,各项输出迅速降低,且  $i/p$  界面处的势垒迅速增加,本征层能带逐渐拉平,势垒和空间电场的变化必然导致  $i/p$  界面和整个本征层空间载流子复合增加,当过渡层缺陷态密度提高 2 个数量级,施主复合增加了 2—3 个数量级,因此导致电池的输出迅速降低.因篇幅的关系这里不再给出空间电场和复合随过渡层的变化.

### 3.3. 模拟与实验结果比较

实验过程中合理的界面处理方式对电池各项性能具有明显的改善作用,而且达到了模拟计算近似理想的结果.但实际实验过程中,除界面问题仍有许多问题需要考虑.

在界面处理方式 III 中,首先通入  $\text{CH}_4$ ,一方面可以加大了过渡层的带隙,另一方面 C 的掺入形成高

缺陷态密度的高阻层,导致电池的 FF 降低至 0.24. 因此图 7 模拟了既具有宽带隙(2.1 eV)又具有高缺陷态密度( $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ )的过渡层的电池的  $J-V$  曲线.模拟出太阳电池的 FF 严重降低,与实验结果非常相似,证实了 3.1 节中对界面处理方式 III 的解释.

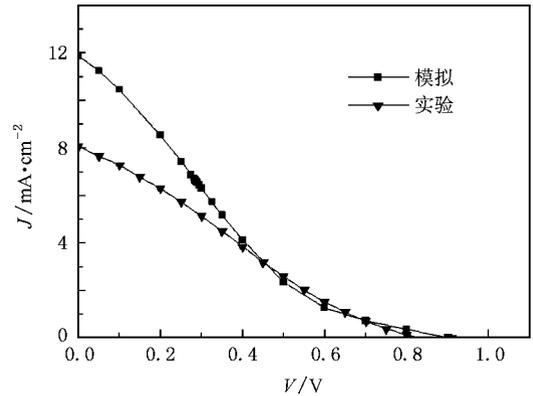


图 7 模拟和实验太阳电池  $J-V$  曲线的对比

## 4. 结 论

本文通过实验和模拟计算对比分析了过渡层对太阳电池的影响.实验过程中通过优化  $i/p$  界面处理,得到了转换效率为 7.09% 的聚酰亚胺衬底非晶硅薄膜太阳电池.模拟计算了不同带隙和缺陷态密度的过渡层对太阳电池的影响,同时结合实验情况重现了宽带隙高缺陷态密度过渡层对太阳电池的影响,为实验研究提供了理论依据.

- [1] Hu Z H 2004 *PhD Dissertation* (Beijing: Institute of Semiconductors CAS) (in Chinese) [胡志华 2004 博士学位论文(北京:中国科学院半导体研究所)]
- [2] Hu Z H, Liao X B, Zeng X B, Xu Y Y, Zhang S B, Diao H W, Kong G L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 217 (in Chinese) [胡志华、廖显伯、曾湘波、徐艳月、张世斌、刁宏伟、孔光临 2003 物理学报 **52** 217]
- [3] Deng X, Wang W, Liao X B 2002 *International Journal of Modern Physics B* **16** 57
- [4] Sturiale A, Rubinelli F A 2008 *Thin Solid Films* **516** 7708
- [5] Franc Smole, Marko Topic, Joie Furlan 1994 *First WCPEC*,

Hawaii, Dec. 5-9 p496

- [6] Hu Z H, Liao X B, Diao H W, Xia C F, Xu L, Zeng X B, Hao H Y, Kong G L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2302 (in Chinese) [胡志华、廖显伯、刁宏伟、夏朝凤、许玲、曾湘波、郝会颖、孔光临 2005 物理学报 **54** 2302]
- [7] Samanta B, Das D, Barua A K 1997 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **46** 233
- [8] For AMPS-1D please see: <http://www.emprl.psu.edu/amps>
- [9] Zhu H, Kalkan A K, Hou J, Fonash S J 1999 *National center for photovoltaics (NCPV) 15th program review meeting* (Maryland: American Institute of Physics) p309

# Interface treatment of amorphous silicon thin film solar cells on flexible substrate \*

Cai Hong-Kun<sup>1,2)</sup> Tao Ke<sup>1,2)</sup> Wang Lin-Shen<sup>1)</sup> Zhao Jing-Fang<sup>1)</sup> Sui Yan-Ping<sup>1)</sup> Zhang De-Xian<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Electronic Science and Technology, College of Information Technical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China*

<sup>2)</sup> *Tianjin Key Laboratory of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology, Tianjin 300071, China*

( Received 3 June 2009 ; revised manuscript received 26 June 2009 )

## Abstract

The experiment and AMPS modeling have been used to analyze the characteristics of a-Si solar cells on flexible substrate with different buffer layers at the i/p interface. Combining with technology parameters, this paper uses different band gap and the defect density of states of the interface layer to simulate the characteristics of solar cells. The modeling results show that the solar cells are deteriorated by the interface layer with a big band gap and large defect density of states. By optimizing treatment of i/p interface, the amorphous silicon solar cell on polyimide substrate has been achieved with an efficiency of 7.09%.

**Keywords** : flexible substrate, solar cells, AMPS, simulation

**PACC** : 7340L, 8630J, 6185

\* Project supported by the National High-Technology Research Development Plan of China( Grant No. 2006AA05Z422 ), the Applied Basic Research Projects and Cutting-edge Technology of Tianjin ( Grant No. 08JCYBJC13100 ), and the Science and Technology Research Plan of Tianjin ( Grant No. 06YFGPGX0800 ).

† Corresponding author. E-mail : dexianzhang@nankai.edu.cn