

前端接触势垒高度对非晶硅和微晶硅异质结太阳能电池的影响^{*}

张 勇¹⁾ 刘 艳¹⁾ 吕 斌¹⁾ 张红英¹⁾ 王基庆^{1)†} 汤乃云²⁾

1) 华东师范大学电子科学与工程系, 上海 200062)

2) 上海电力学院计算机与信息工程学院, 上海 200090)

(2008 年 6 月 6 日收到, 2008 年 9 月 26 日收到修改稿)

运用 AMPS-1D(Analysis of Microelectronic and Photonic Structures) 程序系统分析了前端接触(铟锡氧化物) 的势垒分别对非晶硅和微晶硅太阳能电池性能的影响, 比较了两种影响的差异并分析了具体原因. 研究表明: 与微晶硅相比, 非晶硅受铟锡氧化物功函数 Φ_{ITO} 的影响更加显著. 随着 Φ_{ITO} 的增加非晶硅的各项物理性能(如太阳能电池效率、填充因子等) 得到明显改善, 而微晶硅的各项参数虽然也随 Φ_{ITO} 增加而改变, 但更容易趋于饱和. 模拟结果显示, 在实际的太阳能电池制备过程中可根据前端电极的性能来选择合适的 p 型硅材料.

关键词: 铟锡氧化物, 非晶硅, 微晶硅, 计算机模拟

PACC: 8630J, 7320A, 7340C, 6185

1. 引 言

硅材料太阳能电池通常具有转换效率较高、生产技术成熟的优点, 一直以来都占据太阳能电池总产量的绝大部分^[1]. 晶体硅虽然电学性能好, 转换效率高, 但是成本较高, 而且晶体硅的尺寸也不能满足大面积的要求^[2,3]. 非晶硅(a-Si) 具有生产成本较低、工艺简单、适合大面积生产等优点, 成为现今最为常用的硅太阳能电池材料. 然而非晶硅虽然在成本上具有一定优势, 可是其光疲劳效应却严重制约了它的发展^[4,5]. 微晶硅兼具晶体硅高电学性能和长寿命以及与非晶硅的制备技术相兼容等优点, 因而成为新一代硅材料太阳能电池的研究热点^[6,7].

前端接触的透明导电层(TCO) p 型层对硅材料太阳能电池的性能有着很大的影响. 由于铟锡氧化物(ITO) 拥有很小的薄层电阻和对可见光的高透明性, TCO 通常是由 ITO 构成. 而 ITO 材料生长直接关系到太阳能电池性能, 其中一个主要问题就是 ITO 相对于 p 型硅材料的较低的功函数 Φ_{ITO} , Φ_{ITO} 通常为

4.3—5.1 eV^[8,9]. 较低的 Φ_{ITO} 会使硅材料太阳能电池的各项性能下降, 甚至会使太阳能电池处于无法工作状态^[10]. 由于非晶硅和微晶硅材料参数差异较大, 同样的 ITO 对器件性能有不同的影响, 目前对于接触电极对不同硅异质结太阳能电池性能的影响仍缺乏系统的研究. 本文详细讨论了前端接触对非晶硅/微晶硅异质结结构太阳能电池的影响以及这两种影响的差异性. 这方面的研究有助于完善人们对硅材料太阳能电池的认识, 从而为改进制备工艺提供理论指导.

2. 物理模型

图 1 是光照后 p-n 结结构太阳能电池载流子的产生与复合示意图. 下面以空穴为例详细说明整个物理过程. 光照后在 p-n 结全局都会产生自由光致空穴, 位于耗尽层的空穴会立刻被内建电场扫向 p 型区, 朝左边的前端接触运动. 而在 p 型区和 n 型区产生的光致空穴, 可能会由于热运动进入耗尽区, 而被内建电场扫向前端. 这些被内建电场所扫出的空

^{*} 上海市教育委员会科研创新计划(批准号 08LZ142) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jqwang@ee.ecnu.edu.cn

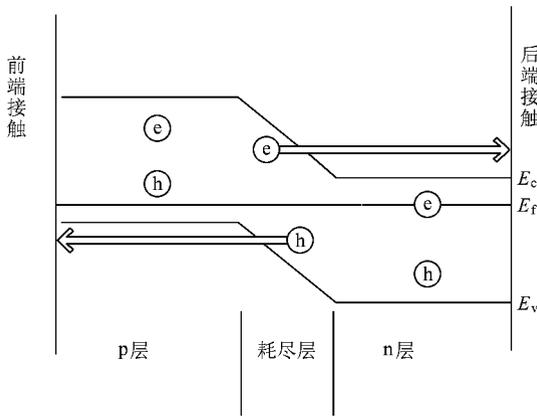


图 1 光照后太阳能电池载流子的产生与复合示意图

穴是光生电流的重要组成部分。然而这些被扫出的空穴并不都能转化成输出电流,其中一部分会因材料的体缺陷或界面处的缺陷在从 p 型区到前端接触的运动过程中被复合掉。电子与空穴物理现象相似,只是方向相反。

综上所述,要使太阳能电池有较高的性能,首先要

求内建电势 V_{bi} 更大(更大的内建电势表示有更多的载流子会被扫出耗尽区)。其次要求光致载流子有较低的复合率,这样可以使更多的光致载流子到达前后端接触。而复合率除了和材料中的缺陷关联外,还受前端接触处的电场影响,大的电场会阻碍载流子到达前端电极,增加了载流子在前端处的复合几率。Iencinella 曾详细讨论过 ITO 功函数对 p 型非晶和微晶太阳能电池结构能带的影响,但并未就其对体系内建电势和前端电场的影响进行深入分析,而这两个参数直接关联着太阳能电池的实际性能。为了更好的理解前端接触的影响,本文运用了美国宾州大学发展的一维微光电子结构分析模型 AMPS-1D 程序系统分析了 ITO/p 型层的势垒高度对非/微晶硅太阳能电池内建电势和前端复合率的影响以及电池性能的关系^[11-13]。

表 1 是非晶硅与微晶硅太阳能电池在 AMPS-1D 软件系统的主要参数,光从 p 型窗口层入射。ITO/p 型层与 n 型层/后端 Al 接触的表面复合率固定为 10^6 cm/s,器件的温度为 300 K^[13]。

表 1 非晶硅太阳能电池与微晶硅太阳能电池的主要参数

	p 型非晶硅	p 型微晶硅	i 型非晶硅	n 型晶体硅
厚度/mm	18	20	5	0.55
迁移率禁带宽度 E_g/eV	1.76	1.3	1.76	1.12
电子亲和势 χ/eV	3.73	3.96	3.73	4.05
掺杂浓度 $N_A, N_D/cm^{-3}$	$2 \times 10^{18}, 0$	9×10^{18}	0	0.5×10^{15}
导带、价带有效态密度/ cm^{-3}	$2 \times 10^{20}, 2 \times 10^{20}$	$3 \times 10^{19}, 2 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{20}/2 \times 10^{20}$	$4.3 \times 10^{19}/1.6 \times 10^{19}$
类施主、受主态尾特征能量/eV	0.05, 0.027	0.01, 0.01	0.05/0.027	0.001/0.001
类施主、受主态尾密度/ cm^{-3}	$10^{21}, 10^{21}$	$10^{21}, 10^{21}$	$10^{21}/10^{21}$	$10^{21}/10^{21}$
施主高斯能量峰值 E_{GD}/eV	0.56	1.16	0.71/1.01	0.46
受主高斯能量峰值 E_{GA}/eV	0.76	1.36	0.93/1.26	0.66
高斯施主态密度 N_{GD}/cm^{-3}	10^{18}	10^{18}	$5 \times 10^{15}/5 \times 10^{15}$	10^{12}
高斯受主态密度 N_{GA}/cm^{-3}	10^{18}	10^{18}	$5 \times 10^{15}/5 \times 10^{15}$	10^{12}
禁带中部态密度/ cm^{-3}	3×10^{16}			

3. 结果与讨论

3.1. 前端接触对非晶硅太阳能电池的影响

为了讨论前端接触的影响,我们将前端接触 ITO 的功函数从 4.75 eV 变化到 5.1 eV。

图 2(a)显示了非晶硅太阳能电池的 ITO 功函数 Φ_{ITO} 与内建电势 V_{bi} 的关系。从图 2 可以看到, Φ_{ITO}

对 V_{bi} 有着较强的影响,当 Φ_{ITO} 从 4.75 eV 增加到 5.1 eV 时, V_{bi} 几乎线性地从 0.88 eV 增加到 1.13 eV。

为了揭示 V_{bi} 对 Φ_{ITO} 依赖关系的起因我们给出了能带图,图 3 是 Φ_{ITO} 为 4.75, 5.0 和 5.1 eV 时非晶硅太阳能电池在热平衡条件下的能带图。从图 3 可以看出,ITO 层、p 型 a-Si 层、n 型 c-Si 层功函数的差别造成了整个能带的弯曲。随着 Φ_{ITO} 的增加,整个能带都受到了影响,不仅 p 型层能带发生变化, i 型非晶硅与 n 型晶体硅接触处能带也改变了,这使内建

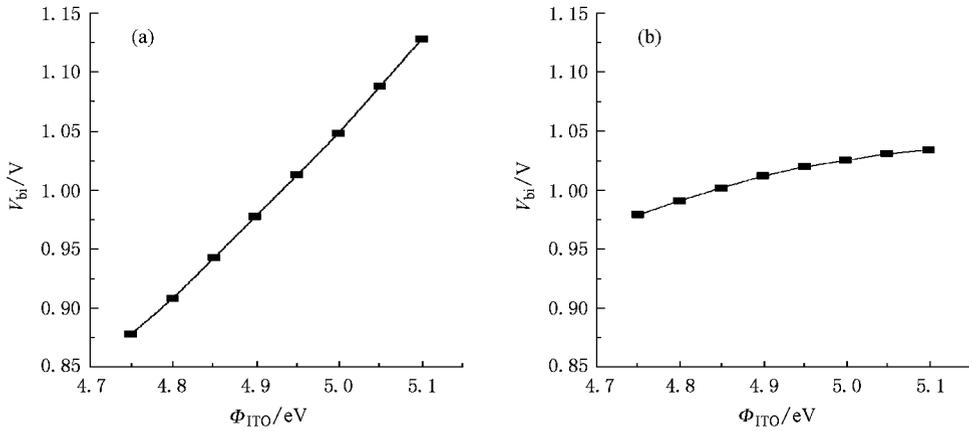


图2 非晶硅(a)与微晶硅(b)太阳电池的 ITO 功函数 Φ_{ITO} 与内建电势 V_{bi} 的关系

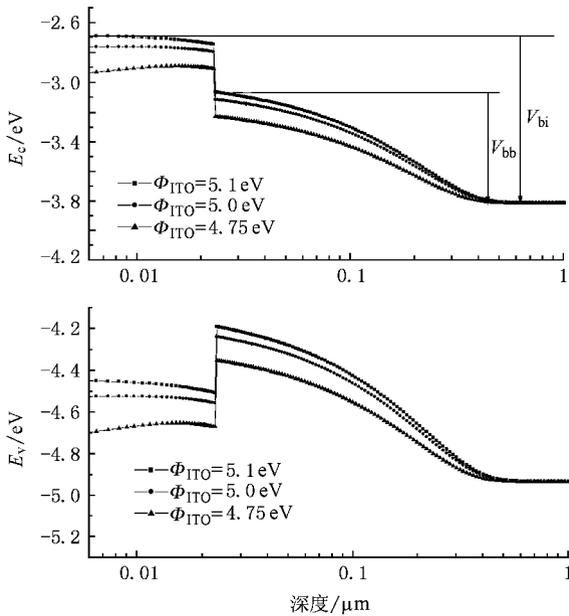


图3 Φ_{ITO} 为 4.75、5.0 和 5.1 eV 时非晶硅太阳电池在热平衡条件下的能带图

电势 V_{bi} 明显变大。

我们还发现 ITO 层与 p 型层接触处的能带弯曲趋势截然不同。在 Φ_{ITO} 为 5.1 eV 时, p 型层能带呈现向下弯曲趋势; 在 Φ_{ITO} 为 5.0 eV 时几乎是平的; 而当 Φ_{ITO} 为 4.75 时, p 型层能带则出现了明显的反向弯曲, 这种反向弯曲的出现会进一步降低内建电势 V_{bi} 。由于 p 型非晶硅层的功函数大约为 5.0 eV, 所以当 Φ_{ITO} 在 5.0 eV 左右改变时, ITO 层与 p 型层接触处的能带弯曲会出现上述截然不同的三种情况。

图 4(a) 所示为在 Φ_{ITO} 为 5.1、5.0 和 4.75 eV 状

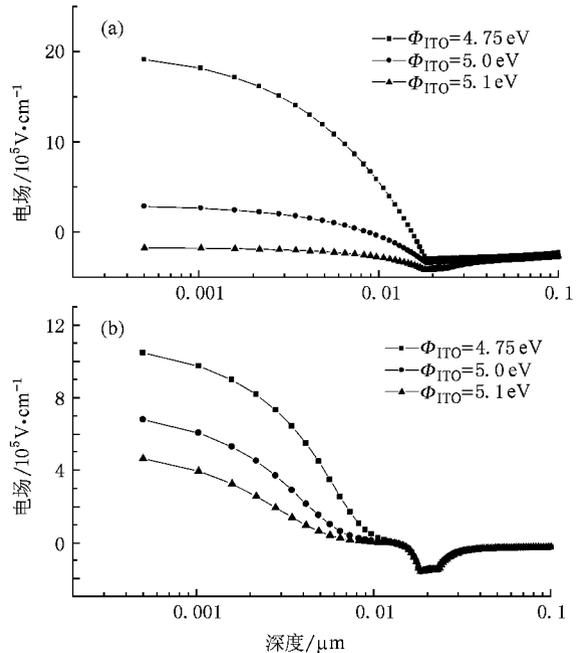


图4 非晶硅太阳电池(a)与微晶硅太阳电池(b)在 Φ_{ITO} 为 5.1、5.0 和 4.75 eV 条件下的 ITO/p 型层接触处的电场变化情况

况下非晶硅太阳电池 ITO/p 型层接触处的电场变化情况。随着 Φ_{ITO} 的减小, 电场明显增大。而增大的电场将阻碍空穴穿过 p 型层到达 ITO 层, 从而使 p 型层的复合率增加。由此可见, Φ_{ITO} 的减小不仅使内建电势 V_{bi} 减小, 而且会进一步增加复合率, 从而使非晶硅太阳电池的性能变得更差。

图 5 所示为非晶硅太阳电池的短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、太阳电池效率、填充因子随着 Φ_{ITO} 增加的变化状况。从图 5 可以看出, 随着 Φ_{ITO} 增加, 非晶硅太阳电池的各项性能显著提高。短路电

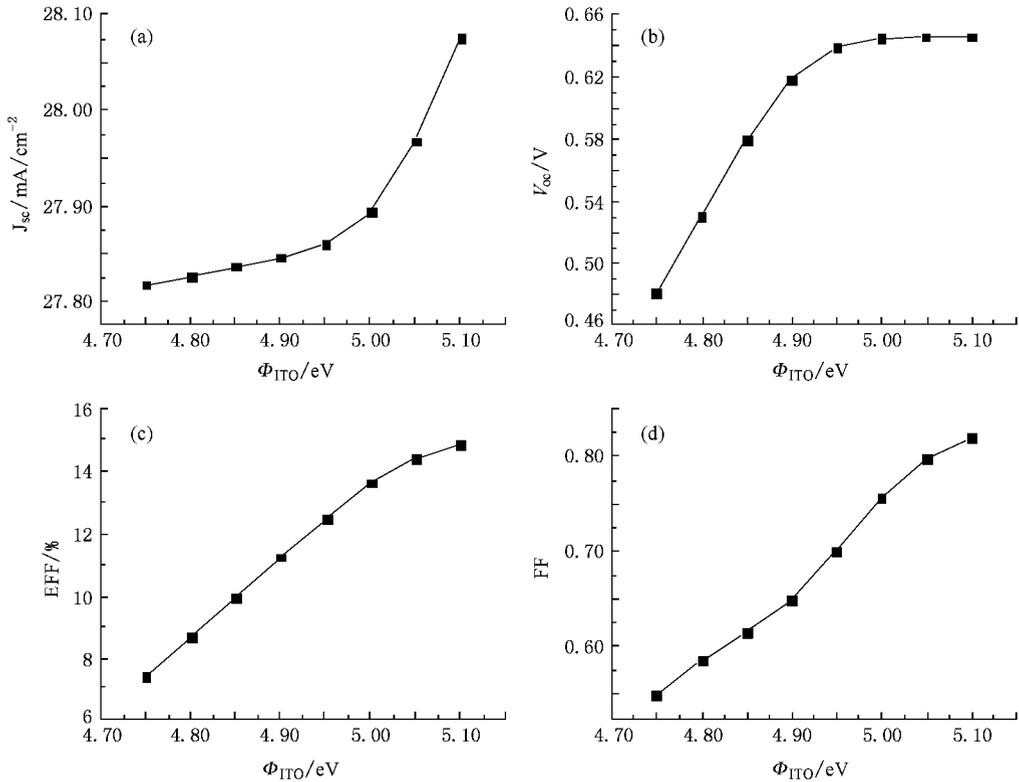


图5 非晶硅太阳电池的 Φ_{ITO} 与短路电流密度 J_{sc} (a)、开路电压 V_{oc} (b)、太阳能电池效率(c)、填充因子(d)的关系

流密度 J_{sc} 从 27.8 增加到 28.1 mA/cm², 这是由于随着 Φ_{ITO} 的增加, ITO/p 型层接触处的电场减小所造成的(见图 4), 减小的电场将允许更多的空穴穿过 p 型层到达 ITO 层, 从而使短路电流增加. 开路电压从 0.48 V 增加到 0.64 V, 并且当 Φ_{ITO} 大于 5.0 eV 后趋向于饱和. 这个变化是由于 ITO/p 型层接触处的能带变化以及内建电势 V_{bi} 的改变所造成的. 而当 Φ_{ITO} 小于 4.9 eV 时, 太阳能电池效率降低到 10% 以下, 填充因子小于 0.62, 此时非晶硅太阳能电池已经不能处于很好的工作状态了.

3.2. 前端接触对微晶硅太阳能电池的影响以及与非晶硅太阳能电池情况的比较

为了讨论前端接触对微晶硅太阳能电池的影响, 我们建立模型时将表 1 中的 p 型微晶硅参数来代替 p 型非晶硅参数.

图 2(b) 是微晶硅太阳能电池 ITO 功函数 Φ_{ITO} 与内建电势 V_{bi} 的关系. 与图 2(a) 非晶硅的情况相比较可以看到, 虽然两者都是 V_{bi} 随着 Φ_{ITO} 的增加而增加, 但是 Φ_{ITO} 对微晶硅太阳能电池的影响明显要比非晶硅太阳能电池的影响小.

我们观察到微晶硅太阳能电池 V_{bi} 的值只相当于非晶硅太阳能电池 Φ_{ITO} 从 4.9 eV 增加到 5.0 eV 时 V_{bi} 的值. 虽然在 Φ_{ITO} 较高时微晶硅太阳能电池的内建电势 V_{bi} 达不到非晶硅太阳能电池那样高, 但是当 Φ_{ITO} 较低时, 微晶硅太阳能电池的内建电势却要胜于非晶硅太阳能电池. 由此根据以上所述内建电势 V_{bi} 重要性, 我们推测在 Φ_{ITO} 较高时, 微晶硅太阳能电池的性能可能比不上非晶硅太阳能电池, 但是当不能严格控制前端接触 Φ_{ITO} 时, 微晶硅太阳能电池的性能要比非晶硅太阳能电池更稳定的性能.

图 6 是微晶硅太阳能电池在热平衡条件下的能带图. 从图 6 可以看到, 与非晶硅太阳能电池的能带图(图 3)相比较, Φ_{ITO} 对于微晶硅太阳能电池的能带影响要小得多. Φ_{ITO} 为 5.1 与 5.0 eV 的能带图几乎重合, 而 Φ_{ITO} 为 4.75 eV 与前两者的区别也不是很大. 造成这个现象的原因主要是微晶硅太阳能电池的 Φ_{ITO} 并没有像非晶硅太阳能电池那样影响了整个能带, 它只是影响了 ITO/p 型层接触处的能带, 而内建电势 V_{bi} 的一部分 V_{bi} 却并不会随 Φ_{ITO} 的变化而改变, 即 Φ_{ITO} 不影响 i 型非晶硅与 n 型晶体硅接触处的能带.

图 4(b) 为微晶硅太阳能电池随 Φ_{ITO} 改变时 ITO/p

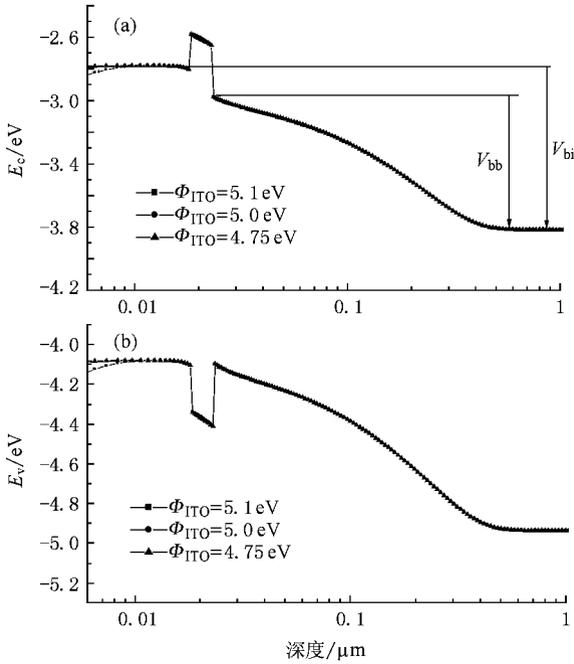


图 6 Φ_{ITO} 为 4.75、5.0 和 5.1 eV 时微晶硅太阳能电池在热平衡条件下的能带图

型层接触处的电场变化情况。对比图 4(a) 可以看到, Φ_{ITO} 对微晶 ITO/p 型层接触处电场的影响与非晶

硅的情况相似, 电场随着 Φ_{ITO} 的减小而增大. 通过仔细对比图 4(a)(b) 发现, Φ_{ITO} 的改变对非晶 ITO/p 型层接触区域电场的影响要大于微晶硅的情况. 以 ITO/p 型层接触点为例, 随着 Φ_{ITO} 的变化, 非晶硅情况下该点的电场从 -1.7×10^5 增加到 20×10^5 V/cm, 微晶硅情况下该点的电场从 5.2×10^5 增加到 11.7×10^5 V/cm. 根据以上 ITO/p 型层接触处电场对非晶硅太阳能电池影响的论述, 从复合率角度看, Φ_{ITO} 的变化对非晶硅有更大的影响.

图 7 给出的是微晶硅太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、太阳能电池转换效率、填充因子随着 Φ_{ITO} 增加而改变的状况. 从图 7 可以看到, 微晶硅太阳能电池的各项性能也是随着 Φ_{ITO} 增加而得到提高. 但与非晶硅太阳能电池(图 5)相比较, Φ_{ITO} 对于微晶硅太阳能电池各项性能的影响要比非晶硅太阳能电池较小. 例如随着 Φ_{ITO} 从 4.75 增加到 5.1 eV, 短路电流密度 J_{sc} 仅从 26.858 变化到 26.863 mA/cm², 开路电压 V_{oc} 从 0.643 变化到 0.645 V. 而当 Φ_{ITO} 大于 4.85 eV 后, 电池效率和填充因子就基本达到了饱和(此时太阳能电池就处于比较好的工作状态). 造成图 7 现象的主要原因如图 2 所示, Φ_{ITO} 对微晶硅太阳电

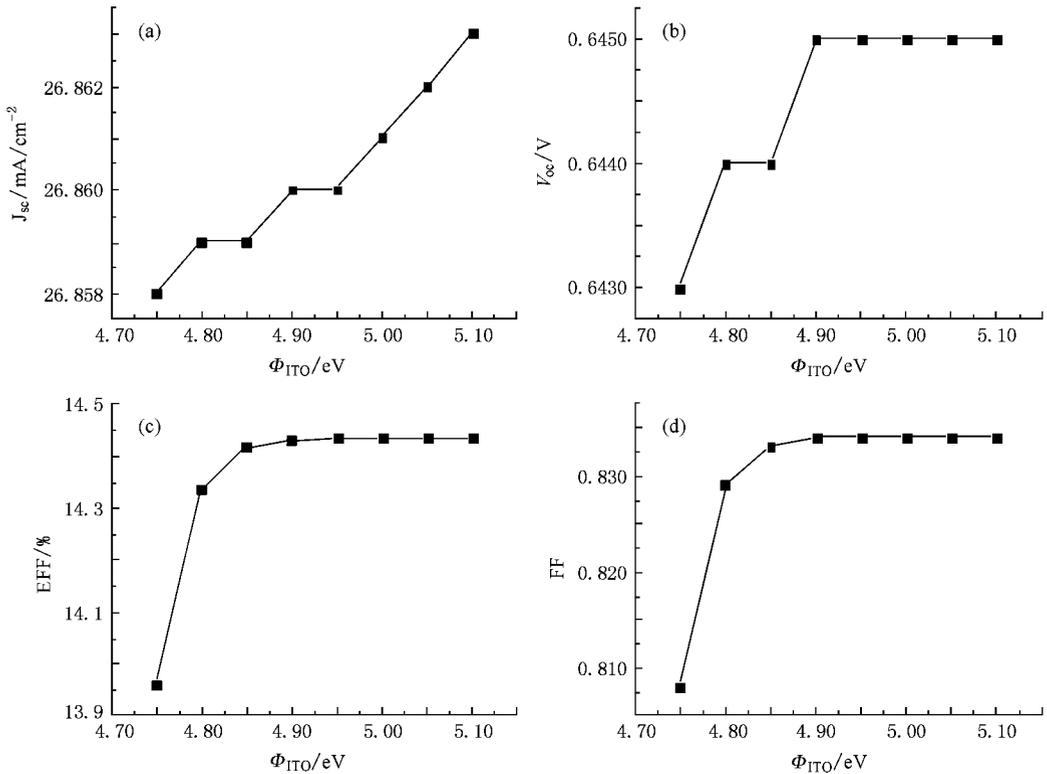


图 7 微晶硅太阳能电池的 Φ_{ITO} 与短路电流密度 J_{sc} (a)、开路电压 V_{oc} (b)、太阳能电池转换效率 EFF(c)、填充因子 FF(d) 的关系

池 V_{bi} 的影响并不像对非晶硅那样敏感. 而图 4 揭示的 Φ_{ITO} 对于电场的影 响, 则从复合率的角度进一步验证了造成图 5 与图 7 现象差异的原因.

对比以上前端接触对非晶硅和微晶硅太阳能电池的不同影响可知, 当我们不能严格控制前端接触 Φ_{ITO} 时(在实际制造器件过程中几乎很难精确控制 Φ_{ITO}), 微晶硅太阳能电池的性能要比非晶硅太阳能电池更稳定. 但是, 要生长出高质量的微晶硅并不是一件容易事, 在微晶硅生长过程中极容易生长成外延硅^[14-16] 而且当 Φ_{ITO} 足够好时, 微晶硅太阳能电池的性能却比不上非晶硅太阳能电池.

4. 结 论

本文运用一维微光电子结构分析模型 AMPS-1D

程序模拟分析了前端接触势垒高度分别对非晶硅与微晶硅太阳能电池性能参数的不同影响. 研究发现, 与微晶硅相比, 非晶硅中内建电势、复合率与前端接触势垒高度有更强的依赖关系, 从而使得非晶硅电池的转换效率和填充因子随 Φ_{ITO} 的增加连续变大, 而微晶硅的性能参数随 Φ_{ITO} 的变化更容易饱和. 此外, 通过分析比较为选择硅材料太阳能电池带来了一种启示: 当我们无法很好控制 Φ_{ITO} 时, 微晶硅太阳能电池是一种更好的选择(如果能确保微晶硅的生长质量), 而当我们能较好控制 Φ_{ITO} 时, 非晶硅太阳能电池的性能要更好(不考虑寿命、光疲劳等因素). 上述研究结果为理解和制造这两种硅材料太阳能电池提供了依据.

-
- [1] Rath J K 2003 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **76** 431
- [2] Shah A V, Platz R, Keppner H 1995 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **38** 501
- [3] Lievens P P 1994 *Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference* Amsterdam, The Netherlands, April 1994 p1420
- [4] Tanaka M, Taguchi M 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 518
- [5] Zhu M, Cao Y, Guo X, Liu J, He M, Sun K 2000 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **62** 109
- [6] Ando E, Miyazaki M 2001 *Thin Solid Films* **289** 392
- [7] Smith A 2000 *Thin Solid Films* **47** 376
- [8] Roca P, Cabarrocas I, Ramprasad S 1990 *Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Orlando, America, May 1990 p1610
- [9] Cabarrocas P R 1990 *Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference* Orlando, America, May, 1990 p1750
- [10] Sanchez F, William R 1987 *J. Appl. Phys.* **54** 1685
- [11] For AMPS-1D, please see <http://www.cneu.edu/amp/default.htm>
- [12] 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]
- [13] Iencinella D 2004 *Ph. D. dissertation* (Bologna: University of Bologna) p37
- [14] Nasuno Y, Kondo M, Matsuda A 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 303
- [15] Nasuno Y, Kondo M, Matsuda A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2330
- [16] Graf U, Meier J, Kroll U, Bailat J 2003 *Thin Solid Films* **427** 37

Influence of barrier height of the front contact on the amorphous silicon and microcrystalline silicon heterojunction solar cells *

Zhang Yong¹⁾ Liu Yan¹⁾ Lü Bin¹⁾ Zhang Hong-Ying¹⁾ Wang Ji-Qing^{1)†} Tang Nai-Yun²⁾

1) *Department of Electronic Science and Engineering ,East China Normal University , Shanghai 200062 ,China)*

2) *College of Computer and Information Engineering ,Shanghai University of Electric Power , Shanghai 200090 ,China)*

(Received 6 June 2008 ; revised manuscript received 26 September 2008)

Abstract

Indium tin oxide (ITO) compound is widely used as the front contact of silicon solar cells. Its work function Φ_{ITO} is one of the most important factors related to the performance of solar cells. In this paper, we use the AMPS-1D (Analysis of Microelectronic and Photonic Structures) program developed by Pennsylvania State University to analyze the dependence of physical parameters of solar cells on the Φ_{ITO} . Our results show that Φ_{ITO} has greater effect on amorphous silicon solar cells than on the microcrystalline ones. Physical performance of amorphous silicon (the efficiency, filling factor etc.) improves with increasing Φ_{ITO} , which is more obvious than that for microcrystalline silicon. These results provide a useful guide in selecting appropriate p-type silicon materials based on the performance of front contacts.

Keywords : Indium tin oxide ,amorphous silicon ,microcrystalline silicon ,computer simulation

PACC : 8630J , 7320A , 7340C , 6185

* Project supported by the Scientific Research Innovation Program of the Education Committee of Shanghai ,China(Grant No. 08LZ142).

† Corresponding author. E-mail : jqwang@ee.ecnu.edu.cn