

高绒度掺硼氧化锌透明导电薄膜用作非晶硅太阳能电池前电极的研究^{*}

王利 张晓丹[†] 杨旭 魏长春 张德坤 王广才 孙建 赵颖[‡]

(南开大学信息科学与技术学院光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(2013年8月24日收到; 2013年10月12日收到修改稿)

将自行研制的具有优异陷光能力的掺硼氧化锌用作 p-i-n 型非晶硅太阳能电池的前电极, 并且将传统商业用 U 型掺氟二氧化锡作为对比电极. 相比表面较为平滑的掺氟二氧化锡, 掺硼氧化锌表面大类金字塔的绒面结构会在本征层生长过程中触发阴影效应, 形成大量的高缺陷材料区和漏电沟道, 进而恶化电池的开路电压和填充因子. 在不修饰掺硼氧化锌表面形貌的情况下, 通过调节非晶硅本征层的沉积温度来削弱高绒度表面形貌引起的这种不利影响, 对应的电池开路电压和填充因子均出现提升. 在仅有铝背电极的情况下, 在本征层厚度为 200 nm 的情况下, 以掺硼氧化锌为前电极的非晶硅太阳能电池转换效率达 7.34% (开路电压为 0.9 V, 填充因子为 70.1%, 短路电流密度 11.7 mA/cm²).

关键词: 氧化锌, 高缺陷材料区, 漏电沟道, 非晶硅顶电池

PACS: 88.40.H-, 73.40.-c, 73.61.Jc

DOI: 10.7498/aps.63.028801

1 引言

p-i-n 型硅基薄膜叠层太阳能电池因高效率、低成本、光致衰退小等特点而具有很大的产业化潜力^[1-3]. 为进一步提升这种电池的光电转换效率, 如何实现在太阳宽光谱范围内对光子的高效利用成为研究的热点^[4,5]. 其中前电极因处在光子路程的前端, 要求其在可见光、近红外光区域必须具有高的光透射率, 同时需表现出优异的陷光能力^[6]. 现在广为采用的前电极主要是日本 Asahi 公司生产的 U 型掺氟二氧化锡 (SnO₂: F, FTO) 透明导电薄膜. 尽管该透明导电薄膜的电学特性较好, 但在近红外波段陷光能力却较差, 大大限制了其在硅基叠层太阳能电池中的应用^[7]. 近年来, 金属有机化学气相沉积工艺 (MOCVD) 制备的掺硼氧化

锌 (BZO) 因光透射率高、长波段陷光能力突出等光学特性优势而渐受关注^[8-10]. BZO 表面具有大类金字塔的绒面结构, 从光管理角度来看, 该绒面结构可以增长光子在太阳能电池内的光程, 从而激发出更多的光生载流子. 不过, 基于电流匹配和稳定性的考虑, p-i-n 型叠层太阳能电池顶电池的本征层厚度通常较薄^[11-13]. 此时, BZO 大类金字塔的绒面结构可能会导致电池电学特性的恶化. 因此, 如何在较薄本征层厚度下获得输出特性优异的 BZO 前电极顶电池 (通常为非晶硅太阳能电池) 至关重要.

本文通过分析 BZO 前电极非晶硅太阳能电池 (记为 BZO 电池) 在本征层厚度较薄时的输出特性, 揭示出高绒度衬底会极大影响后续沉积的硅薄膜材料质量, 并通过调整本征层的沉积参数来削弱这种不利的影响.

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家自然科学基金 (批准号: 60976051)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2013AA050302)、天津市科技支撑项目 (批准号: 12ZCZDZX03600)、天津市重大科技支撑计划项目 (批准号: 11TXXSYGX22100) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20120031110039) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: zhaoygds@nankai.edu.cn

2 实 验

FTO是采用日本Asahi公司商用的U形 $\text{SnO}_2:\text{F}$, BZO则是以Eagle XG玻璃为基底采用MOCVD工艺自行制备. p-i-n型 $a\text{-Si}$ 太阳能电池采用TCO/p- $a\text{-SiC}$ /i- $a\text{-Si}$ /n- $a\text{-Si}$ /Al结构. 为了消除BZO和窗口层之间的肖特基接触势垒, 我们在BZO/p- $a\text{-SiC}$ 之间引入3 nm的高电导p型微晶硅. 需要说明的是, 3 nm的p型微晶硅对BZO表面绒面结构的影响几乎可以忽略. 所有的硅薄膜材料层均在簇式等离子体增强化学气相沉积(PECVD)系统内分室制备, 其中本征层非晶硅材料采用70 MHz甚高频电源, 以硅烷和氢气混合气为前驱物, 总气体流量约为120 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 使用MKS系统将沉积气压稳定在0.8 Torr. 通过控制沉积时间来获得所需的本征层厚度.

原子力显微镜(AFM, NanoNavi SPA400型), 扫描电子显微镜(SEM, JEOL Rigaku 6700F型)用于获取FTO, BZO的表面形貌信息. 薄膜材料厚度通过台阶仪(DEKTAK XT型)测试获得. 电池

的光暗态 J - V 特性则在标准环境下进行测试(其中光态 J - V 是在光照AM1.5, 强度100 mW/cm², 温度为25 °C的环境里进行测试).

3 结果与讨论

图1绘制了不同本征层厚度下BZO电池的输出特性, 并且将FTO前电极非晶硅太阳能电池(记为FTO电池)用于对比研究. 对于FTO, 随本征层厚度从100 nm增大至300 nm, 开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)逐渐减小然后趋向稳定(V_{oc} : 0.933 V $\rightarrow$ 0.907 V; FF : 72.4% $\rightarrow$ 70%), 其原因主要是pin结内建电场随本征层厚度的增大而逐渐削弱, pin结抽离光生载流子的能力减小, 导致复合增多. 短路电流密度 J_{sc} 则从9.38 mA/cm²增大至11.91 mA/cm², 这主要得益于本征层的增厚使光子吸收总量增多. 反观BZO, 其 V_{oc} 和 FF 演化趋势则和FTO截然相反: 随着本征层厚度的增大, 两者均增加. 尤其是本征层厚度为100 nm时, V_{oc_BZO} (0.831 V) 比 V_{oc_FTO} (0.933 V) 小约0.1 V, FF_{BZO} (64.4%) 比 FF_{FTO} (72.4%) 小8%. 当本征层厚度增厚至300 nm时, FTO, BZO的 V_{oc} ,

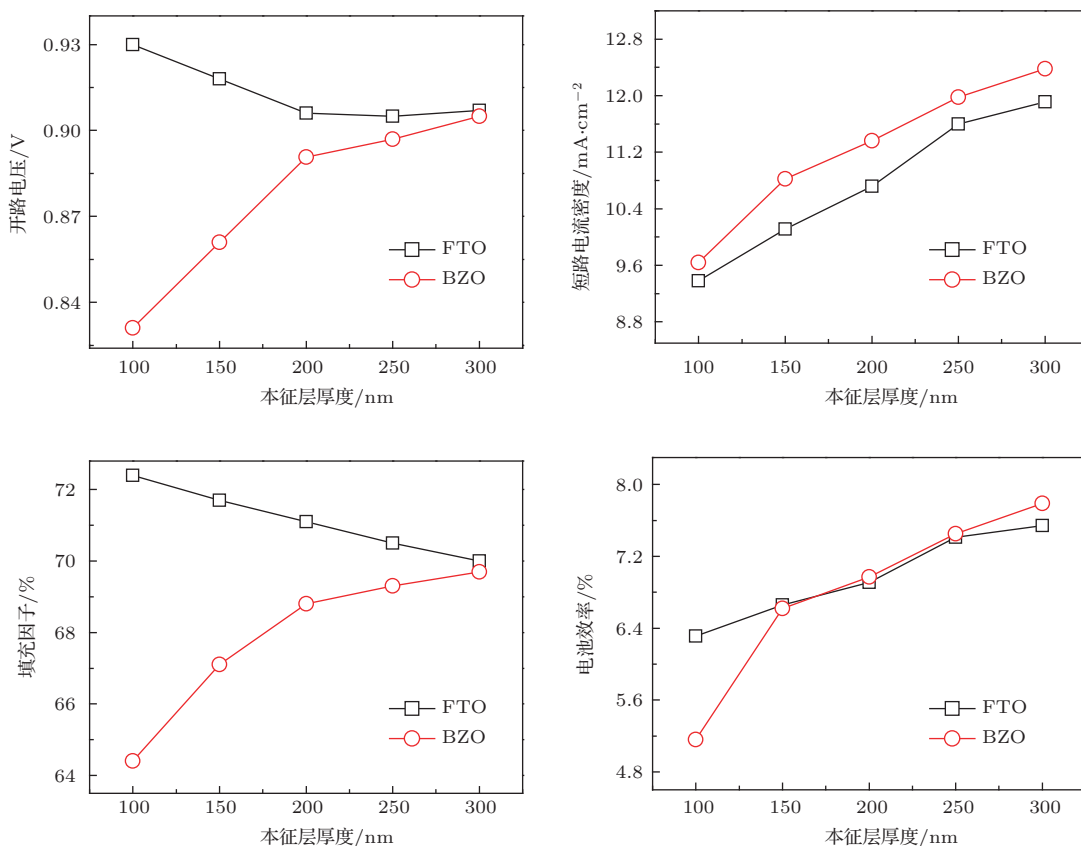


图1 FTO 电池、BZO 电池在不同本征层厚度下的输出特性对比图

FF 则开始接近. J_{sc_BZO} 则同样是随着本征层厚度增加而增大, 并且在 100—300 nm 范围内该值均优于 FTO, 表明 BZO 相对 FTO 能更好地实现光利用. 由图可以观察到, 在叠层电池顶电池所需的 150—250 nm 厚度区间内, BZO 电池效率高于 FTO. 因此如果可以改善 BZO 电池的 V_{oc} 和 FF , 则电池效率可以得到进一步提升.

首先需要找到造成这两类电池 V_{oc} 和 FF 演化趋势截然不同的原因. 通过对比 FTO 和 BZO, 发现两者主要的差别在表面形貌结构上, 参见图 2 中的 FTO, BZO 表面和剖面形貌. FTO 表面分布着大量边缘圆滑的 SnO_2 颗粒, 这些相邻交错的颗粒呈现出丘陵状形貌. 这些山丘的特征尺寸高度约为 80 nm. 而 MOCVD 工艺制备的 BZO 表面则呈现出边缘尖锐的类金字塔结构, 其特征尺寸高度相比 FTO 增大至约为 300 nm. FTO, BZO 表面的不同绒面结构会造成后续沉积的硅薄膜材料质量的

差异. 图 3 为 BZO 衬底上生长非晶硅材料的过程示意图. 对于高绒度的 BZO, 来自硅等离子体里的前驱物在抵达 BZO 生长表面时其在绒面峰位置的扩散长度大于绒面谷位置, 造成绒面峰位置处材料生长速率大于绒面谷位置, 进而导致薄膜在峰位置处较厚而谷位置处较薄, 出现沉积材料的生长阴影效应. 当本征层厚度较薄时, 沉积于高绒度 BZO 衬底之上的 pin 结将出现大量完全贯穿前后电极 (p 层和 n 层) 的漏电沟道, 这种电学分流通道被认为对电池输出特性影响最大^[14] (图 3(a)). 随着本征层厚度增加, 贯穿型漏电沟道逐渐减小 (图 3(b)). 当相邻的绒面峰位置因沉积速率较大而优先闭合时, 贯穿型漏电沟道消失, 此时在硅材料的下半部分会出现裂缝区, 这些裂缝是硅材料高缺陷区 (图 3(c)). 这种高绒度衬底对材料生长的不利影响会反映到太阳电池的器件特性里, 图 4 为高绒度衬底 BZO 电池的等效电路图.

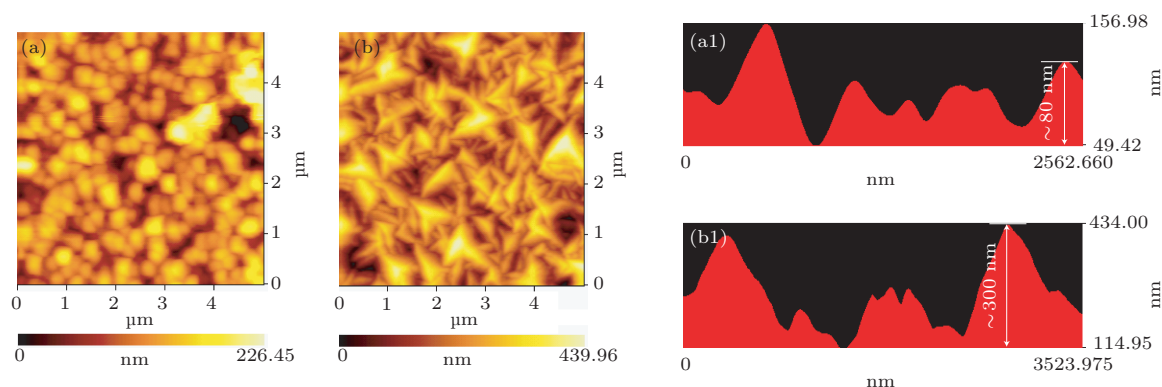


图 2 AFM 表面形貌平面图 (a) FTO, (b) BZO 和表面形貌剖面图 (a1) FTO, (b1) BZO

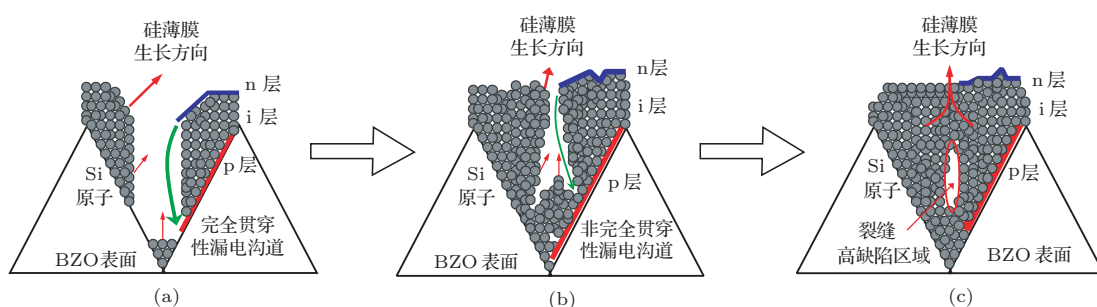


图 3 高绒度 BZO 衬底上生长非晶硅材料的过程示意图

相比小绒度前电极 (如 FTO) 非晶硅太阳能电池形成的漏电二极管旁路 (好结 good diode, 记为 diode1), BZO 电池因高绒度而形成的贯穿性漏电沟道和裂缝高缺陷区则会在电池等效电路图中引入额外的漏电二极管旁路 (坏结 bad diode, 记为 diode2). 此时电池的等效电路为 diode1 和 diode2

并联在一起. 此时太阳能电池中暗电流主要由这两种二极管旁路共同形成, 并且 diode2 占据着主导:

$$J_{\text{dark}} = J_{\text{diode1}} + J_{\text{diode2}} \\ = J_{01} \left[\exp \left(\frac{qV}{n_1 kT} \right) - 1 \right]$$

$$+ J_{o2} \left[\exp \left(\frac{qV}{n_2 kT} \right) - 1 \right], \quad (1)$$

其中, J_o 为反向饱和电流密度, n 为二极管品质因子. 我们知道, 当器件结中暗电流 J_{dark} 等于光生电流 I_{light} 时, 外电路净流出电流为零, 等效电路处在开路状态, 此时外电路的端电压 V 记为开路电压 V_{oc} . 当漏电二极管 diode2 出现时, 该支路将与正常二极管 diode1 组成回路, 将 diode1 产生的光生电流部分消耗掉, 造成的 V_{oc} 下降. 因此, 通过 FTO, BZO 电池的暗态特性曲线拟合出参数 J_o , 可以用来表征 pin 结特性. 这两类电池在不同本征层厚度下的 J_o 见图 5. 当本征层厚度为 100 nm 时, J_{o_BZO} 比 J_{o_FTO} 高两个量级, 表明该本征层厚度下贯穿性漏电沟道主导着电池的暗电流, 此时 V_{oc_BZO} , FF_{BZO} 均较差. 随着本征层厚度的增大, BZO 电池硅材料中贯穿性漏电沟道逐渐减少, J_o 值变小, V_{oc_BZO} , FF_{BZO} 逐渐得到改善. 当本征层厚度大于 200 nm 时, 贯穿性漏电沟道演化成位于材料下半部的裂缝高缺陷区, 此时 V_{oc_BZO} , FF_{BZO} 趋向饱和, J_{o_BZO} 开始趋稳. J_{o_FTO} 则随本征层厚度的增加而增大, 对应的 V_{oc_FTO} , FF_{FTO} 开始减小. 因此, 如何消弱前电极高绒度的不利影响成为改善 BZO 电池 V_{oc} 和 FF 这两个参数的关键点.

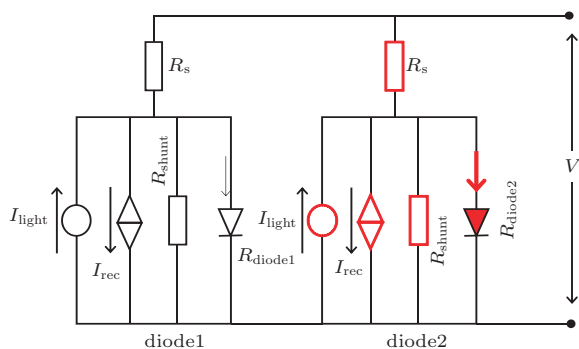


图4 高绒度衬底 BZO 电池的等效电路图

通过干法、湿法刻蚀或调整前电极沉积工艺来获得适于后续硅材料层生长的平滑表面形貌被证明是可行的方法^[15-17], 但这些方法均不可避免地消弱了前电极在长波段的陷光能力, 进而抑制了其用于叠层电池所能带来的电流增益. 因此, 本文在 BZO 形貌没有修饰的情况下, 尝试通过优化本征层的沉积工艺来消弱高绒度对太阳电池输出特性的恶化影响. 如前所述, BZO 电池输出特性恶化的直接原因是本征层材料中出现的漏电沟道和裂缝高缺陷区, 这些区域的形成源自 BZO 表面大特征尺寸的一类金字塔结构峰谷之间的阴影效应. 因此, 通

过增加硅等离子体前驱物在绒面表层的扩散能力可以部分消弱这种阴影效应. 基于此, 我们将本征层的沉积温度从 290 °C 增至 310 °C. 图 6 和表 1 分别对比了沉积温度变化前后的电池性能 (本征层厚度固定为 200 nm), 结果表明与裂缝高缺陷区密切相关的 FF 和 V_{oc} 在沉积温度提高后均出现改善 (V_{oc} : 0.892 V $\rightarrow$ 0.902 V; FF : 68.8% $\rightarrow$ 70.1%). n 从 1.70 减小至 1.59, 表明裂缝高缺陷区主导的体内复合得以缓解. J_o 从 6.1×10^{-11} mA/cm² 减小至 3.3×10^{-12} mA/cm², 电池特性得到改善.

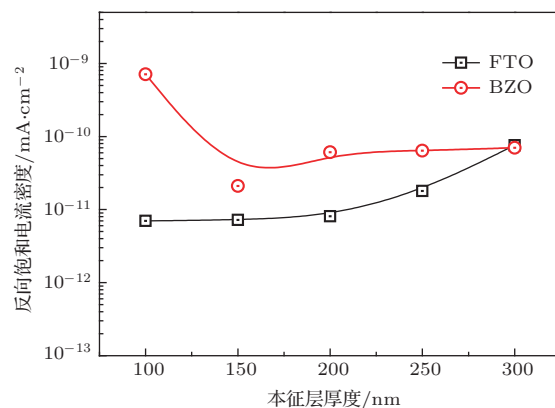


图5 不同本征层厚度下非晶硅太阳电池的反向饱和电流密度 J_o (mA/cm²) 演变趋势

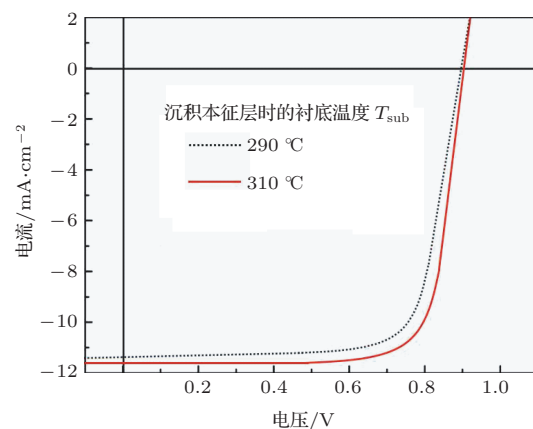


图6 本征层沉积温度变化对 BZO 电池 J - V 特性的影响

另外沉积温度的提高也使 J_{sc} 得以提升 (11.4 mA/cm² $\rightarrow$ 11.7 mA/cm²), 主要原因是沉积温度的升高使本征层光学带隙 E_{opt} 出现缩小 (本实验中 E_{opt} (290 °C) 为 1.77 eV, E_{opt} (310 °C) 为 1.75 eV), 本征层在可见光区域的吸收系数增大^[18], J_{sc} 得以增强. 图 7 为这两种沉积温度下本征层的 SEM 局部断面图. 290 °C 制备的本征层分布着大量因高绒度衬底造成的微裂缝缺陷区 (图 7(a)), 当温度升高至 310 °C 时, 本征层质量得到改善, 裂缝缺陷区面积明显减少 (图 7(b)).

表1 本征层 (厚度为 200 nm) 沉积温度变化对非晶硅太阳能电池性能参数的影响

本征层沉积温度	V_{oc}/mV	$J_{sc}/mA\cdot cm^{-2}$	$FF/\%$	$E_{ff}/\%$	$J_0/mA\cdot cm^{-2}$	n
BZO_290 °C	0.892	11.4	68.8	6.97	6.1×10^{-11}	1.70
BZO_310 °C	0.902	11.7	70.1	7.34	3.3×10^{-12}	1.59

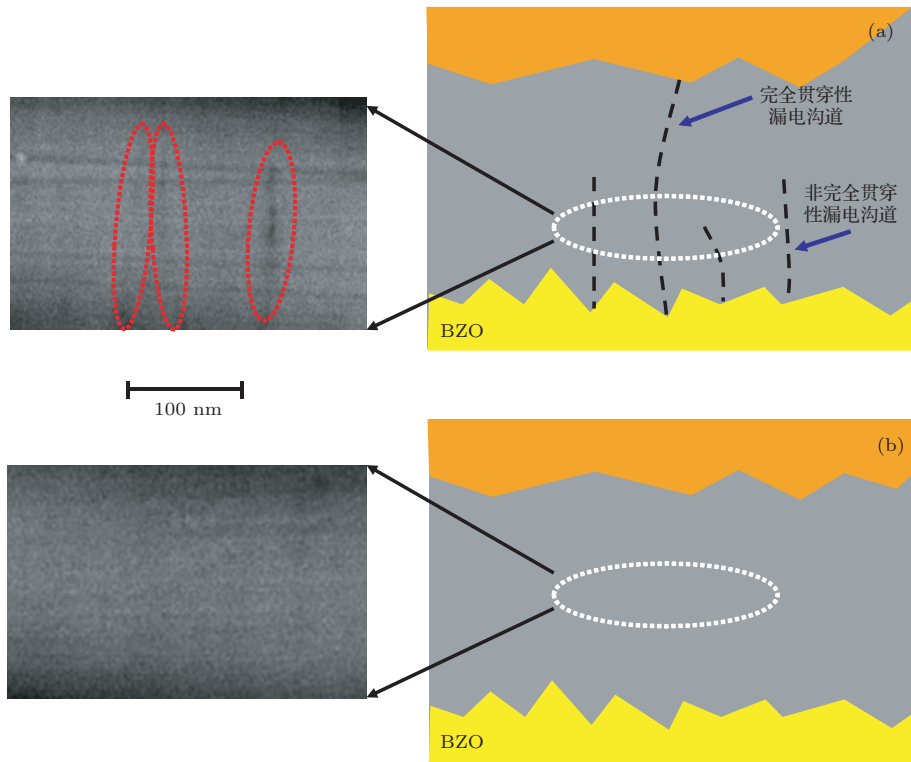


图7 不同沉积温度下非晶硅本征层SEM局部断面对比图 (a) 290 °C; (b) 310 °C

4 结论

当本征层厚度较薄时, BZO 电池的 V_{oc} 和 FF 远远劣于 FTO 电池, 其原因是, 相比表面较为平滑的 FTO, BZO 表面大类金字塔的形貌结构会在电池中形成高缺陷材料区和漏电沟道, 造成 J_0 的增大. 通过提升本征层沉积温度 (290 °C $\rightarrow$ 310 °C) 来改善 BZO 电池的 V_{oc} 和 FF . 在本征层厚度为 200 nm 的情况下, V_{oc} 从 0.892 V 增至 0.902 V, FF 从 68.8% 增至 70.1%, 另外 J_{sc} 也从 11.4 mA/cm² 增加至 11.7 mA/cm². 在仅有 Al 背电极的情况下, 电池效率达 7.34%.

参考文献

[1] Zhang X D, Zheng X X, Xu S Z, Lin Q, Wei C C, Sun J, Geng X H, Zhao Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 108801

[2] Wang L, Zhang X D, Yang X, Wei C C, Zhang D K, Wang G C, Sun J, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 058801 (in Chinese) [王利, 张晓丹, 杨旭, 魏长春, 张德坤, 王广才, 孙建, 赵颖 2013 物理学报 **62** 058801]
[3] Ni J, Zheng J J, Cao Y, Wang X B, Li C, Chen X L, Geng X H, Zhao Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 087309
[4] Boccard M, Cuony P, Battaglia C, Despeisse M, Ballif C 2010 *Phys. Status Solidi RRL* **4** 326
[5] Sai H, Jia H, Kondo M 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 044505
[6] Selvan J A, Delahoy A E, Guo S, Li Y M 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 3371
[7] Wanka H N, Schubert M B, Lotter E 1996 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **41** 519
[8] Chen X L, Xue J M, Zhang D K, Sun J, Ren H Z, Zhao Y, Geng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1563 (in Chinese)[陈新亮, 薛俊明, 张德坤, 孙建, 任慧志, 赵颖, 耿新华 2007 物理学报 **56** 1563]
[9] Faÿ S, Kroll U, Bucher C, Vallat-Sauvain E, Shah A 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **86** 385
[10] Dominé D, Buehlmann P, Bailat J, Billket A, Feltrin A, Ballif C 2008 *Phys. Status Solidi RRL* **2** 163
[11] Böhmer E, Siebke F, Wagner H 1997 *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** 210

- [12] Grunze M, Hirschwald W, Hofmann D 1981 *J. Cryst. Growth* **52** 241 DOI:10.1109/JPHOTOV.2011.2180514
- [13] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [14] Li H, Franken R H, Rath J K, Schropp R E I 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 338
- [15] Boccard M, Söderström T, Cuony P, Battaglia C, Hänni, Nicolay S, Ding L, Benkhaira M, Bugnon G, Billet A, Ballif C 2012 *IEEE J. Photovoltaics*
- [16] Bailat J, Dominé D, Schlüchter R, Steinhauser J, Faÿ S, Freitas F, Bücher C, Feitknecht L, Niquille X, Tschärner T, Shah A, Ballif C 2006
- [17] Faÿ S, Kroll U, Bucher C, Vallat-Sauvain E, Shah A 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **86** 385
- [18] Platz R, Hof C, Fischer D, Meier J, Shah A 1998 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **53** 1

Study of boron-doped zinc oxide film serving as front contact with high haze used in amorphous silicon thin film solar cells*

Wang Li Zhang Xiao-Dan[†] Yang Xu Wei Chang-Chun Zhang De-Kun
Wang Guang-Cai Sun Jian Zhao Ying[‡]

(Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 24 August 2013; revised manuscript received 12 October 2013)

Abstract

Boron-doped zinc oxide (BZO) deposited by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) method is used as front contact in amorphous silicon thin film solar cells. Asahi-U type $\text{SnO}_2 : \text{F}$ is used as the reference front contact for comparison. When the $a\text{-Si} : \text{H}$ intrinsic layer thickness is changing, the performance of $a\text{-Si} : \text{H}$ solar cells shows different evolution trends. These different results can be understood from the shadowing effect during the growth of intrinsic silicon material, which is caused by the as-grown pyramid texture in the surface of BZO substrate. In order to reduce this negative effect on the performance of solar cells, the deposition temperature of the $a\text{-Si} : \text{H}$ intrinsic layer is optimized, to thereby improve the open circuit voltage and fill factor. The conversion efficiency of $a\text{-Si} : \text{H}$ solar cells can reach up to 7.34%, with the thickness of absorber layer being only around 200 nm. and only Al back reflector is being used.

Keywords: zinc oxide, cracks, leakage current shunts, amorphous silicon top cell

PACS: 88.40.H-, 73.40.-c, 73.61.Jc

DOI: 10.7498/aps.63.028801

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976051), the National High Technology and Development Research Program of China (Grant No. 2013AA050302), the Science and Technology Support Program of Tianjin, China (Grant No. 12ZCZDZX03600), the Major Science and Technology Support Project of Tianjin City, China (Grant No. 11TXSYGX22100), and Specialized Research Fund for the Ph.D. Program of Higher Education of China (Grant No. 20120031110039).

[†] Corresponding author. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhaoygds@nankai.edu.cn