

超薄高速率单结微晶硅薄膜电池及其叠层电池

白立沙 李天天 刘伯飞 黄茜 李宝璋 张德坤 孙建 魏长春 赵颖 张晓丹

Ultra-thin film microcrystalline silicon with high deposition rate and its application in tandem silicon solar cells

Bai Li-Sha Li Tian-Tian Liu Bo-Fei Huang Qian Li Bao-Zhang Zhang De-Kun Sun Jian Wei Chang-Chun Zhao Ying Zhang Xiao-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 228801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.228801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.228801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ba\(Mg_{1/3}Nb_{2/3}\)O₃ 电子结构第一性原理计算及光学性能研究](#)

[First-principle study of electronic structure and optical properties of Ba\(Mg_{1/3}Nb_{2/3}\)O₃](#)

物理学报.2015, 64(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217801>

[基于介质环形柱结构的二维光子晶体中 Dirac 点的实现](#)

[Photonic Dirac point realized in two dimensional annular photonic crystals](#)

物理学报.2015, 64(14): 147802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147802>

[基于磁/电介质混合型基体的宽带超材料吸波体的设计与制备](#)

[Design and fabrication of a broadband metamaterial absorber based on a dielectric and magnetic hybrid substrate](#)

物理学报.2015, 64(7): 077801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077801>

[硅太阳能电池的调制载流子红外辐射动态响应与参数分析](#)

[Infrared radiation dynamic response and parametric analysis for silicon solar cell using photocarrier radiometry](#)

物理学报.2014, 63(22): 227801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227801>

[基于圆台结构的超宽带极化不敏感太赫兹吸收器](#)

[A polarization-independent and ultra-broadband terahertz metamaterial absorber studied based on circular-truncated cone structure](#)

物理学报.2013, 62(23): 237801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237801>

超薄高速率单结微晶硅薄膜电池及其叠层电池*

白立沙¹⁾²⁾ 李天天¹⁾²⁾ 刘伯飞¹⁾²⁾ 黄茜¹⁾ 李宝璋¹⁾ 张德坤¹⁾ 孙建¹⁾
魏长春¹⁾ 赵颖¹⁾²⁾ 张晓丹^{1)2)†}1) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室,
光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

2) (天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

(2015年6月5日收到; 2015年7月21日收到修改稿)

采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术, 基于优化表面形貌及光电特性的溅射后腐蚀 ZnO:Al 衬底, 将通过调控工艺参数获得的器件质量级高速微晶硅 ($\mu\text{c-Si:H}$) 材料 (沉积速率达 10.57 \AA/s) 应用到微晶硅单结电池中, 获得了初始效率达 7.49% 的高速超薄微晶硅单结太阳能电池 (本征层厚度为 $1.1 \mu\text{m}$). 并提出插入 n 型微晶硅和 p 型微晶硅的隧穿复合结, 实现了非晶硅顶电池和微晶硅底电池之间的低损电连接, 由此获得了初始效率高达 12.03% ($V_{oc} = 1.48 \text{ eV}$, $J_{sc} = 11.67 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 69.59\%$) 的非晶硅/微晶硅超薄双结叠层电池 (总厚度为 $1.48 \mu\text{m}$), 为实现低成本生产太阳能电池奠定了基础.

关键词: 微晶硅薄膜太阳能电池, 超薄, 高速率, 隧穿复合结

PACS: 88.40.jj, 88.40.jp, 81.15.-z, 78.66.-w

DOI: 10.7498/aps.64.228801

1 引言

近些年, 作为众多能源产业中的一支新生力量, 具有环保优势的薄膜太阳能电池日益受到社会各界的青睐^[1,2]. 然而, 其转换效率及生产成本则是限制其广泛应用的主要原因. 电池转换效率提升一方面可通过器件结构设计以调控其光电特性, 也可通过叠层电池结构, 优化光谱分配以获得更大的效率输出. 而为降低生产成本, 提高电池沉积速率和降低电池厚度则是重要途径之一. 因此, 采用高速沉积工艺, 获得超薄高效太阳能电池是进一步促进太阳能电池广泛应用的解决方案之一.

非晶硅/微晶硅双结叠层电池结构由于其高开路电压、合理的光谱分配、可有效扩展吸收波段以及具有更高的效率上限而被广泛关注和研

究^[3,4]. 然而, 对于底电池本征层所采用的间接带隙微晶硅材料, 由于其低吸收系数导致其需数个微米才可充分吸收入射光^[5], 故而成为限制其生产成本的重要制约因素. 因此, 如何制备器件质量级高速率超薄微晶硅本征层薄膜, 并基于高速沉积工艺, 获得超薄高效微晶硅电池是降低非晶硅/微晶硅双结叠层电池成本的关键. 同时, 降低非晶硅薄膜顶电池 (a-Si:H) 本征层厚度也可有效降低光致衰退效应, 从而提高器件稳定性^[6]. 为此, 本文采用甚高频等离子体化学气相沉积 (VHF-PECVD) 技术^[7,8], 实现了器件质量级微晶硅薄膜的高速率沉积 (沉积速率达 10.57 \AA/s), 并基于优化表面形貌及光电特性的溅射后腐蚀 ZnO:Al 衬底和电池器件结构, 获得了初始效率达到 7.49% 的超薄高速率微晶硅薄膜单结太阳能电池 (沉积速率达

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2013AA050302)、国家自然科学基金 (批准号: 61474065, 61404074)、天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目 (批准号: 15JCZDJC31300, 14JCQNJC02100)、江苏省科技支撑计划项目重点项目 (批准号: BE2014147-3) 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.

† 通信作者. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

10.57 Å/s, 本征层厚度为1.1 μm). 进一步将超薄高速率微晶硅电池应用到非晶硅/微晶硅叠层电池中, 采用插入n型微晶硅和p型微晶硅的隧穿复合结(TRJ), 实现了非晶硅顶电池和微晶硅底电池之间的低损电连接, 最终获得了初始效率高达12.03%的超薄非晶硅/微晶硅双结叠层电池(总厚度为1.48 μm).

2 实验

本研究中采用磁控溅射制备的掺铝氧化锌(ZnO:Al)薄膜作为透明前电极. 为改善衬底的光散射性能, 首先在0.5%稀释的盐酸(HCl)溶液中腐蚀40 s以形成弹坑状表面形貌. 基于此衬底, 非晶硅顶电池所有膜层采用射频等离子体化学气相沉积工艺, 在七室线列式分室连续沉积设备上制备, 随后则采用VHF-PECVD工艺在团簇型多腔室系统中制备微晶硅底电池, 电池不同膜层在不同腔室内制备以降低不同腔室间元素的交叉污染, 腔室本底真空保持约 10^{-5} Pa. 本实验中所制备的单结微晶硅电池的结构为 glass/ZnO:Al/p(nc-SiO_x:H)/buffer1/buffer2/i(μc-Si:H)/n(a-Si:H, RF)/n(nc-SiO_x:H, RF)/ZnO: B/Ag/Al. 采用硅烷(SiH₄)与氢气(H₂)的混合气体作为沉积本征层的源气体, 硼烷(B₂H₆)和磷烷(PH₃)分别作为p层和n层的掺杂气体. 引入二氧化碳(CO₂)气体用于制备掺杂和本征硅氧材料, 通过调控氢稀释比及二氧化碳流量以获得光电性能优化的硅氧材料.

ZnO:Al衬底表面形貌采用原子力显微镜(AFM)进行测试, 其扫描范围为10 μm × 10 μm. 其直接透过和总透过谱通过Cary 5000 UV-VIS-NIR分光光度计进行测试, 并由此计算了散射绒度(Haze, (总透过-直接透过)/总透过 × 100)谱. 所有电池样品光态伏安特性(J-V)曲线采用日本Wacom Class AAA级双光源太阳模拟器(WXS-156 S-L2, AM1.45 GMM), 在标准测试温度25 °C环境和功率密度为100 mW/cm²的AM1.5模拟光谱下进行测试获得, 并进一步获得其电池性能参数. 通过对电池进行外量子效率(EQE)的测试, 可表征电池内部的光响应. 为表征电池电学复合特性, 对电池施加负偏压以测试其负偏压EQE谱. 膜层厚度采用台阶仪(Veeco Dektak 150)进行测试.

3 结果与讨论

3.1 器件质量级高速率微晶硅薄膜的制备

高质量微晶硅本征层材料是制备高性能微晶硅单结电池的关键, 然而随着微晶硅材料沉积速率的增大, 微晶硅本征层的电学特性很难保证^[9], 为此需优化工艺参数以便在高沉积速率下获得器件质量级微晶硅薄膜. 本实验中, 基于Corning7059玻璃衬底, 首先对影响微晶硅薄膜沉积速率最为敏感的沉积参数(硅烷浓度、功率以及气压)进行调控, 并同时测试了其沉积速率、光暗电导率以及光敏性以表征其电学特性, 其具体的特性变化曲线如图1(a)—(f)所示.

图1(a)和图1(b)给出了在一定功率(60 W)和气压(2 Torr, 1 Torr = 1.33322 × 10² Pa)下, 采用不同硅烷浓度(4%, 6%, 8%和10%)制备的微晶硅薄膜沉积速率和电学特性变化曲线. 可以看到, 随着硅烷浓度的增大, 微晶硅薄膜材料的沉积速率逐渐从5.2 Å/s提升到10.5 Å/s, 实现了微晶硅薄膜材料的高速制备. 但是从图1(b)可以看到, 当硅烷浓度大于6%时, 材料的暗电导率开始从 3.6×10^{-6} S/cm迅速下降至 2.0×10^{-10} S/cm, 同时其光敏性也从 4.1×10^2 急剧升高到 2.7×10^5 , 这表明硅烷浓度的调制导致材料发生相变, 在6%—10%范围内从微晶相转变为非晶相. 因此, 硅烷浓度为8%时所制备的微晶硅薄膜材料处于微晶-非晶相变区, 有研究表明采用处于相变区的微晶硅材料作为本征层, 有利于获得高性能微晶硅单结电池^[10-12]. 为获得更高的沉积速率, 我们在一定硅烷浓度(8%)和气压(2 Torr)下, 进一步对辉光功率进行调控. 图1(c)和图1(d)分别给出了采用不同辉光功率(60, 65, 70和75 W)制备的微晶硅薄膜沉积速率和电学特性变化曲线. 可以看到, 随着辉光功率的增大, 微晶硅薄膜材料的沉积速率逐渐从9.0 Å/s(60 W)提升到了9.6 Å/s(70 W), 随后开始下降. 同时, 根据图1(d)中逐渐增大的暗电导率(从 4.5×10^{-8} S/cm提升到 2.2×10^{-6} S/cm)和光电导率(从 2.6×10^{-5} S/cm提升到 1.1×10^{-4} S/cm)可见, 此时所制备的材料在获得更高沉积速率的同时依然保持微晶相. 由此可知, 辉光功率的增大有助于为等离子体反应馈入更多能量以提高电子温度, 进而促进源气体的分解而提高薄膜的沉积速率. 但是当辉光功率进一步增大时, 源气体开始耗尽从

而导致原子氢对沉积薄膜的刻蚀作用开始增强, 故而导致沉积速率下降. 因此, 当辉光功率为 70 W 时, 等离子体反应进入耗尽区. 图 1(e) 和图 1(f) 分别给出了在一定功率 (70 W) 和硅烷浓度 (9%) 下, 采用不同气压 (2, 2.5 和 3 Torr) 制备的微晶硅薄膜沉积速率和电学特性变化曲线. 可以看到, 增大气压 (2.5 Torr) 可进一步提高微晶硅薄膜材料的沉积速率 (10.57 Å/s), 但是进一步增大气压 (3 Torr) 则会造成沉积速率的显著下降 (7.67 Å/s). 气压增大可以提高腔室内反应基团的密度以及降低电子温

度, 进而提高到达生长表面的反应前驱物通量, 从而提高薄膜材料的沉积速率. 但是, 继续增大气压则会使得电子温度过低而不足以充分分解硅烷源气体, 故而造成沉积速率的显著下降. 从图 1(f) 可以看到, 相对于图 1(a) 和图 1(b) 中硅烷浓度为 10% 时所获得的高速非晶薄膜材料 (10.5 Å/s), 当功率为 70 W, 气压为 2.5 Torr 时所获得的微晶硅薄膜材料在保持相近的沉积速率 (10.57 Å/s) 同时, 可保持其微晶相并具有最优的电学特性, 其光敏性为 7.54×10^2 , 为器件质量级微晶硅薄膜材料 [13].

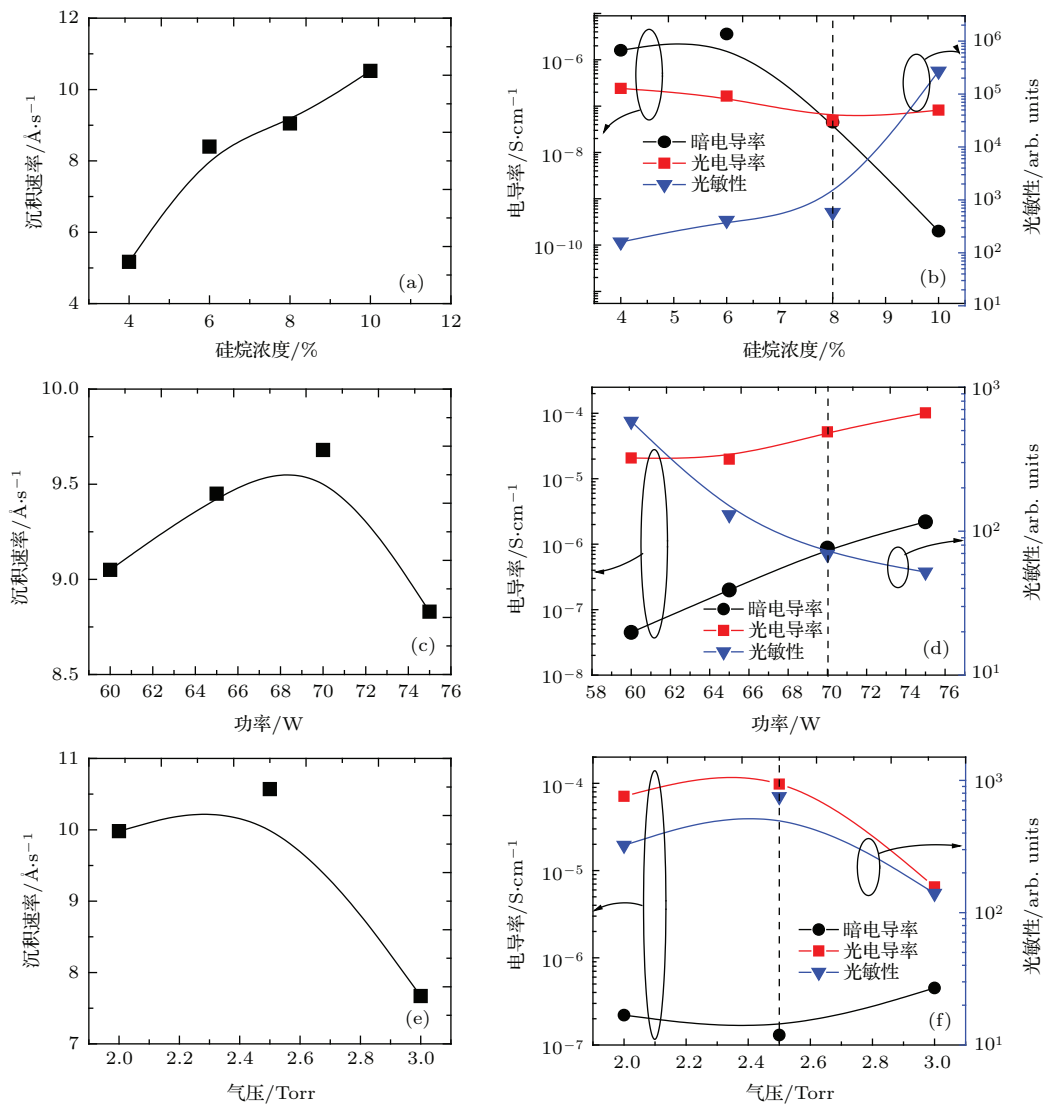


图 1 (a), (b) 微晶硅材料沉积速率及电学特性随硅烷浓度的变化 (功率为 60 W, 气压为 2 Torr); (c), (d) 微晶硅材料沉积速率及电学特性随功率的变化 (硅烷浓度为 8%, 气压为 2 Torr); (e), (f) 微晶硅材料沉积速率及电学特性随气压的变化 (功率为 70 W, 硅烷浓度为 9%)

Fig. 1. (a) The deposition rate and (b) the electrical properties of $\mu\text{c-Si:H}$ material as a function of silane concentration (the power is 60 W and the pressure is 2 Torr); (c) the deposition rate and (d) the electrical properties of $\mu\text{c-Si:H}$ material as a function of power (the silane concentration is 8% and the pressure is 2 Torr); (e) the deposition rate and (f) the electrical properties of $\mu\text{c-Si:H}$ material as a function of pressure (the power is 70 W and the silane concentration is 9%).

3.2 高速率超薄微晶硅单结太阳能电池

在器件质量级高速率微晶硅薄膜材料的基础上, 我们进一步将之应用到微晶硅单结电池中作为本征层. 由于微晶硅材料为间接带隙材料, 本征层厚度需达数个微米级才可保证入射光的充分吸收. 因此, 为实现电池生产成本的进一步降低, 除高速率沉积微晶硅材料外, 进一步降低微晶硅本征层厚度也是有效方法之一. 因此, 为充分吸收入射光, 设计良好的陷光结构以俘获长波光子和具有高透明性窗口层以耦合短波光光子则至关重要. 图2为本实验所采用的超薄高速率微晶硅单结电池的结构示意图, 同时也给出了所采用的溅射后腐蚀ZnO:Al衬底的AFM表面形貌图(10 μm × 10 μm)以及其在300—1100 nm波段范围内的光透过和散射Haze谱.

如图2所示, 基于绒面ZnO:Al前电极, 我们采用PIN型结构制备超薄微晶硅薄膜单结电池. 从

溅射后腐蚀ZnO:Al衬底的AFM图可见, 腐蚀后的表面形貌表现为均匀分布的弹坑状结构. 通过在0.5%浓度的稀释HCl溶液中腐蚀不同时间, 可获得具有不同纵横表面特征尺寸的绒面透明前电极. 本实验中采用的优化透明前电极表面粗糙度为138.9 nm, 表征表面形貌纵向特征尺寸; 而相关长度为734 nm, 表征表面形貌横向特征尺寸; 该优化纵横特征尺寸可最大化生长于透明前电极上的微晶硅本征层的光吸收. 从衬底总透过谱可以看到, 对于波长大于400 nm的光, 衬底平均透过率均大于80%. 我们同时也计算了衬底Haze谱以表征衬底的光散射能力, 可以看到, 在微晶硅本征层吸收的典型波长800 nm, 其Haze值达67.54%, 因此本实验所采用的绒面透明前电极在保持高透过的同时, 在长波段也具有强散射能力. 如图2所示, 结合具有高反射率的ZnO:B/Ag/Al背反射结构, 可实现生长于其上的超薄微晶硅电池的有效长波陷光, 从而获得更高的电流输出.

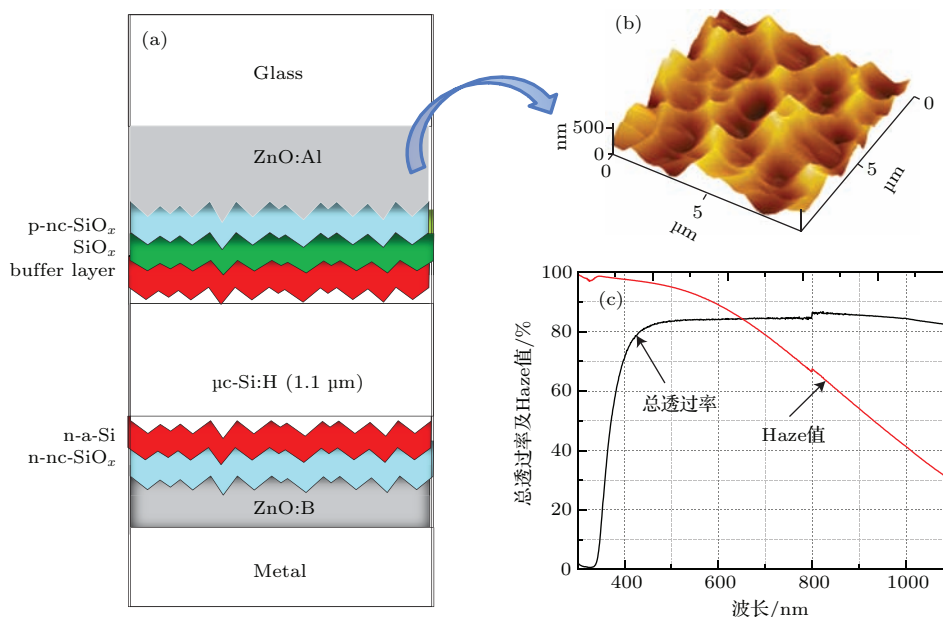


图2 (网刊彩色)(a) 高速率超薄单结微晶硅电池示意结构; (b) 所采用ZnO:Al透明前电极AFM表面形貌; (c) ZnO:Al透明前电极的光总透过率及散射绒度(Haze)谱(300—1100 nm)

Fig. 2. (color online) (a) The architecture of high-deposition-rate and ultra-thin single-junction μc-Si:H solar cells; (b) the two-dimensional AFM images of magnetron-sputtered and texture-etched ZnO:Al; (c) the total transmission and Haze of glass/magnetron-sputtered and texture-etched ZnO:Al.

如图2所示, 我们采用宽带隙($E_g = 2.3$ eV)^[14]低吸收p型纳米硅氧(p-nc-SiO_x:H)薄膜作为高速率超薄微晶硅单结电池窗口层以降低在p型窗口层内的寄生吸收. 为进一步增强短波光耦合, 考虑到p-nc-SiO_x:H窗口层和本征微晶硅

(i-μc-Si)之间折射率的差异, 我们引入了折射率介于两者之间的本征纳米硅氧(i-nc-SiO_x:H)材料作为光学缓冲层, 从而形成折射率梯度渐变的入射光端设计, 其可将入射光有效耦合进微晶硅本征层内进行吸收. 研究证明高速率生长的微晶硅薄膜

材料的低质量非晶孵化层相比于低速材料具有更大的厚度^[15]. 因此, 为降低高速率微晶硅本征层的孵化层厚度以及减弱微晶硅纵向相变效应, 基于所优化的高速率微晶硅工艺条件, 首先在材料生长过程中采用梯度氢稀释率设计, 沿着生长方向其氢稀释率逐渐降低以抑制晶化, 进而实现均匀的纵向结构分布^[16]. 同时, 在微晶硅本征层制备前, 引入高氢稀释界面层以降低非晶孵化层厚度, 提供更多成核点以促进微晶硅薄膜本征层材料晶化. 由于宽带隙 n 型纳米硅氧 (n-nc-SiO_x:H) 材料的使用, 导致其和微晶硅薄膜本征层之间存在着严重的带隙失配, 为此, 我们在 I/N 界面引入了 n 型非晶硅缓冲层 (n-a-Si:H) 以匹配带隙, 同时降低界面缺陷和电场屏蔽效应^[14], 进而促进载流子的有效收集.

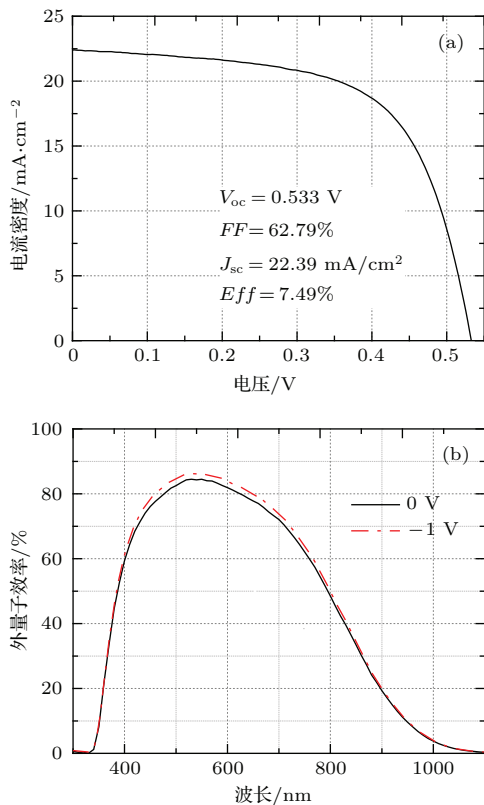


图3 本征层材料和器件结构优化后获得的高速率超薄微晶硅单结电池 (a) J - V 及 (b) EQE 曲线
Fig. 3. (a) The J - V and (b) the external quantum efficiency curves of high-deposition-rate and ultra-thin single-junction $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells after optimized the intrinsic materials and device structure.

在器件质量级微晶硅本征层材料基础上, 基于优化的单结微晶硅电池器件结构设计, 当本征层厚度为 1.1 μm 时, 我们获得了初始转化效率 Eff 达 7.49% ($V_{oc} = 0.533 \text{ V}$, $FF = 62.79\%$, $J_{sc} = 22.39 \text{ mA/cm}^2$) 的高速率超薄微晶硅单结电池, 其 J - V 特性曲线及相应的 EQE 曲线 (0 V 及

-1 V) 如图 3 所示, 我们同时测试了其负偏压 EQE 谱 (-1 V) 以表征本征层内的复合程度. 可以看到, 电池短路条件下的 EQE 谱和负偏压 EQE 谱之间差异很小, 在整个波段范围内对 EQE 曲线进行积分计算短路电流密度 J_{sc} (0 V) 和负偏压电流密度 J_{sc} (-1 V), 其 EQE 损失率仅为 0.98%, 这说明了器件质量级高速率微晶硅本征层材料和优化器件结构设计的有效性.

3.3 高速率超薄非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池

基于前面的分析, 高速率超薄微晶硅薄膜电池有降低生产成本的潜力, 并可通过高效陷光结构进行光管理以在使用超薄本征层时获得高电流输出. 为获得更高的转换效率, 基于超薄非晶硅顶电池, 我们进一步将超薄高速率微晶硅薄膜电池作为底电池应用于非晶硅/微晶硅 (a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$) 叠层太阳能电池. 非晶硅顶电池采用超薄本征层可有效降低生产成本, 同时也可降低非晶硅材料所引起的光致衰退效应. 图 4 经过优化后获得的非晶硅顶电池、微晶硅底电池以及非晶硅/微晶硅双结电池结构示意图. 所有膜层, 包括透明前电极、掺杂层、缓冲层以及背反射层等都在图中标示出. 相应的器件性能参数列于表 1 中, 叠层电池中所有子电池采用和单结非晶硅顶电池以及微晶硅底电池相同的制备工艺. 其中非晶硅顶电池的结构为 glass/ZnO:Al/p- $\mu\text{c-SiC:H}$ (buffer)/p-a-SiC:H/i-a-SiC:H/a-Si:H (200 nm)/n-a-Si:H/n- $\mu\text{c-Si:H}$ /n-nc-SiO_x:H. 在理想情况下, 即叠层电池子电池之间通过欧姆接触进行有效连接, 同时不考虑由于顶电池滤光所造成的开路电压损失^[17]. 为展示叠层电池中 TRJ 的特性以及由此造成的性能损失, 我们将理想情况下叠层电池可获得的最大开路电压标注于表 1 中.

表 1 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 叠层电池以及对应的顶底单结电池的光态 J - V 特性参数

Table 1. J - V characteristics of single- and double-junction solar cells. Single-junction solar cells are fabricated under the same conditions as those used in fabricating the double-junction solar cells.

样品	V_{oc}/V	$FF/\%$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Eff/\%$
a-Si:H (单结)	0.990	65.30	12.18	7.87
$\mu\text{c-Si:H}$ (单结)	0.533	62.79	22.39	7.49
a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ (双结)	1.408 (1.523)	66.94	11.34	10.69

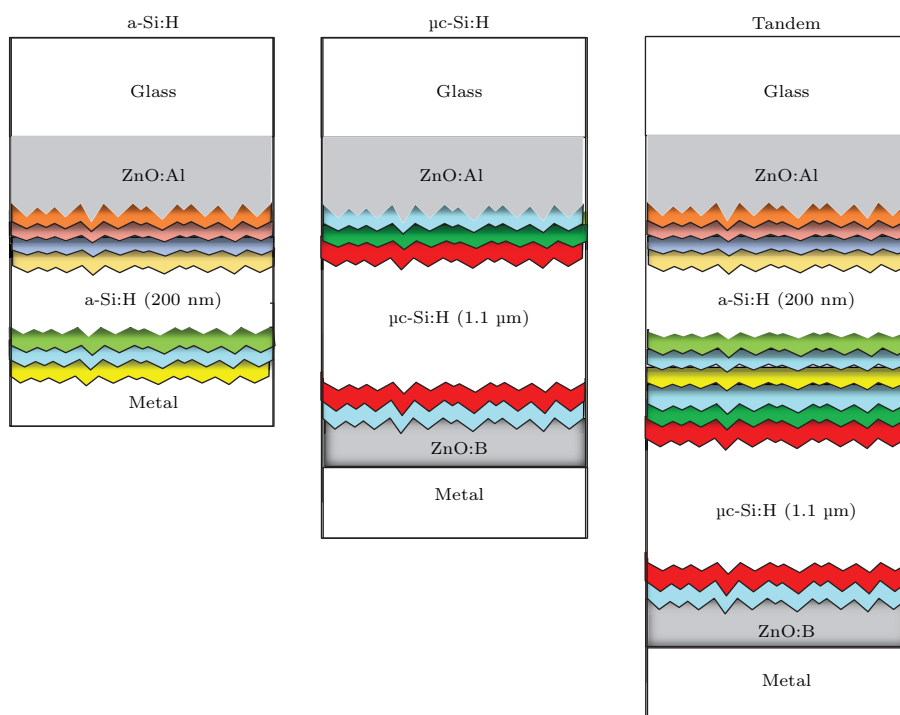


图4 a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$ 单结电池以及 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 横剖面结构示意图

Fig. 4. Schematic diagrams of a-Si:H, and $\mu\text{c-Si:H}$ single-junction solar cells and the target a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ tandem solar cell.

如表 1 所列, 通过调节非晶硅本征层的带隙及厚度, 我们得到初始转换效率 Eff 为 7.87% 的非晶硅单结电池, 其开路电压高达 0.99 eV, 接近所报道的非晶硅电池最高开路电压 1.04 V [18], 同时也保持较高的短路电流密度 (12.18 mA/cm^2). 如图 4 所示, 为模拟叠层电池中顶电池的特性, 非晶硅单结电池采用铝电极, 以降低由于背反射对电池光电性能的影响. 为实现顶电池和高速超薄微晶硅底电池之间的电流匹配, 本实验中顶电池厚度仅为 $0.2 \mu\text{m}$. 高速超薄微晶硅底电池则基于前面所讨论的微晶硅电池工艺, 本征层厚度仅为 $1.1 \mu\text{m}$, 电池的初始转化效率达 7.49% ($V_{oc} = 0.533 \text{ V}$, $J_{sc} = 22.39 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 62.79\%$). 随后, 我们以非晶硅顶电池为衬底, 直接生长高速超薄微晶硅底电池, 由此获得了初始转化效率达 10.69% ($V_{oc} = 1.408 \text{ V}$, $J_{sc} = 11.34 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 66.94\%$) 的 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 双结叠层电池. 该双结叠层电池的 TRJ 结构为 n-a-Si/n- $\mu\text{c-Si}$ /n-nc-SiO_x:H/p-nc-SiO_x:H. 然而, 由表 1 可见, 实际获得的叠层开路电压 V_{oc} 则远远小于理想值, 其开路电压损失约 115 mV (1.523 V 减去 1.408 V), 该损失也远远大于双结叠层电池 TRJ 的 20—40 mV 的平均 V_{oc} 损失 [17], 该损失来源于非晶硅顶电池和

微晶硅底电池之间的电连接. 因此我们需要对 TRJ 进行优化设计, 以补偿显著的开路电压损失, 提高叠层电池性能.

为此, 我们提出了在叠层电池中采用 n-a-Si/n- $\mu\text{c-Si}$ /n-nc-SiO_x:H/n- $\mu\text{c-Si}$:H / p- $\mu\text{c-Si}$:H / p-nc-SiO_x:H 的 TRJ 结构, 由此所制备的高速超薄 a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 叠层电池 J - V 特性曲线如图 5 所示, 其器件总厚度为 $1.48 \mu\text{m}$.

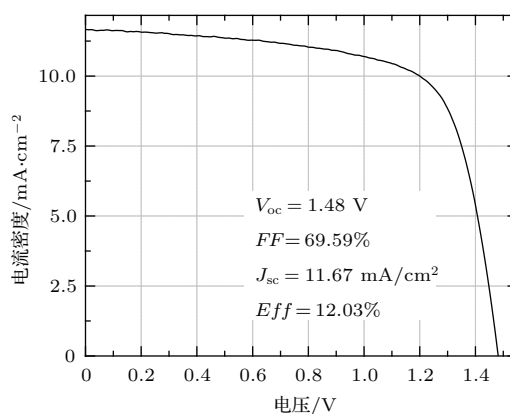


图5 采用新型 TRJ 结构的高速超薄非晶硅/微晶硅双结叠层太阳能电池 J - V 曲线

Fig. 5. The J - V characteristics of a-Si:H / $\mu\text{c-Si:H}$ double junction solar cells with different p-type $\mu\text{c-Si:H}$ layers at the TRJ. Other characteristics of the respective cells are also listed.

如图5所示,采用新型TRJ结构的高速率超薄a-Si:H/ μ c-Si:H叠层电池初始转化效率达12.03% ($V_{oc} = 1.48$ V, $J_{sc} = 11.69$ mA/cm², $FF = 69.59\%$),该值远大于TRJ未优化时的叠层电池性能,如表1所列.不仅如此,新型TRJ结构的开路电压损失也显著降低,其从115 mV降低到了43 mV (1.523 V减去1.48 V),在TRJ平均 V_{oc} 损失范围内.同时电池的填充因子 FF 也得到了一定程度的提高,从66.94%提高到了69.59%.因此,我们所提出的TRJ结构有效实现了高速超薄顶底电池之间的有效连接,降低了连接所造成的电学损失.非晶硅顶电池中宽带隙低折射率的n-nc-SiO_x:H层,一方面作为中间反射层,可有效反射入射光以增强超薄非晶硅电池短路电流密度的输出,另一方面其也与微晶硅底电池的p-nc-SiO_x:H构成叠层电池TRJ结构.由于TRJ通过缺陷辅助隧穿机理将从顶电池收集的光生电子和底电池收集的光生空穴进行非本地复合^[19],从而保证了顶底电池的电流连续性.其开路电压损失的原因来源于TRJ低复合速率而导致的光生载流子在隧穿结附近的堆积和对耗尽区的补偿,由此降低了顶底电池内建电场,故而造成开路电压损失.nc-SiO_x:H由于其宽带隙从而使得光生载流子非本地复合下降,故而造成表1中严重的开路电压损失.Hou等^[20]研究表明,n/p界面之间需采用窄带隙高缺陷复合层,而n区和p区则需形成向界面位置带隙逐渐减小的带隙梯度结构,从而增强非本地复合,实现载流子的有效隧穿.因此,相比于nc-SiO_x:H材料,n型和p型微晶硅由于具有较窄的带隙,故而有利于载流子非本地复合的进行,从而可有效降低隧穿结处器件的开路电压损失.

4 结 论

本文通过调控高速率微晶硅薄膜工艺参数,成功获得器件质量级高速微晶硅材料,其沉积速率达10.57 Å/s.将之用于微晶硅单结电池,获得初始转换效率高达7.49%的高速率超薄微晶硅单结电池.进一步采用新型的TRJ结构实现了顶底电池间的电学低损连接,并在器件总厚度仅为1.48 μm时,获得了初始效率高达12.03%的高速率超薄非晶硅/微晶硅双结叠层太阳能电池,从而实现了器件

的高效率、低成本,为薄膜太阳能电池大面积工业化生产奠定基础.

参考文献

- [1] Shah A, Meier J, Vallat-Sauvain E, Droz C, Kroll U, Wyrsh N, Guillet J, Graf U 2002 *Thin Solid Films* **403–404** 179
- [2] Klein S, Finger F, Carius R, Dylla T, Rech B, Grimm M, Houben L, Stutzmann M 2003 *Thin Solid Films* **430** 202
- [3] Obermeyer P, Haase C, Stiebig H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 181102
- [4] Veneri P D, Mercaldo L V, Usatii I 2013 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **21** 148
- [5] Muller J, Rech B, Springer J, Vanecek M 2004 *Solar Energy* **77** 917
- [6] Meier J, Flückiger R, Keppner H, Shah A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 860
- [7] Sobajima Y, Nakano S, Nishino M, Tanaka Y, Toyama T, Okamoto H 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 2407
- [8] Mai Y, Klein S, Carius R, Wolff J, Lambertz A, Finger F, Geng X 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 114913
- [9] Vetterl O, Finger F, Carius R, Hapke P, Houben L, Kluth O, Lambertz A, Mück A, Rech B, Wagner H 2000 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62** 97
- [10] Martins R, Macarico A, Ferreira I, Nunes R, Bicho A, Fortunato E 1998 *Thin Solid Films* **317** 144
- [11] Kroll U, Meier J, Torres P, Pohl J, Shah A 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **227** 68
- [12] Veneri P D, Mercaldo L V, Minarini C, Privato C 2004 *Thin Solid Films* **451** 269
- [13] Vetterl O, Groß A, Jana T, Ray S, Lambertz A, Carius R, Finger F 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299** 772
- [14] Bai L, Liu B, Huang Q, Li B, Zhang D, Sun J, Wei C, Chen X, Wang G, Zhao Y, Zhang X 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140** 202
- [15] Han X Y 2009 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Nankai University) (in Chinese) [韩晓艳 2009 博士学位论文 (天津:南开大学)]
- [16] Yan B, Yue G, Yang J, Guha S, Williamson D L, Han D, Jiang C S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1955
- [17] Shah A 2010 *Thin-film Silicon Solar Cells* (Lausanne: EPFL Press) p241
- [18] Stuckelberger M, Billet A, Riesen Y, Boccard M, Despeisse M, Schüttauf J W, Haug F J, Ballif C 2014 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* DOI: 10.1002/pip.2559
- [19] Hegedus S S, Kampas F, Xi J 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 813
- [20] Hou J Y, Arch J K, Fonash S J, et al. 1991 *Conference Record of the Twenty Second IEEE Las Vegas, USA*, October 7–11, 1991 p1260

Ultra-thin film microcrystalline silicon with high deposition rate and its application in tandem silicon solar cells*

Bai Li-Sha¹⁾²⁾ Li Tian-Tian¹⁾²⁾ Liu Bo-Fei¹⁾²⁾ Huang Qian¹⁾ Li Bao-Zhang¹⁾
Zhang De-Kun¹⁾ Sun Jian¹⁾ Wei Chang-Chun¹⁾ Zhao Ying¹⁾²⁾ Zhang Xiao-Dan^{1)2)†}

1) (*Institute of Photo Electronics Thin Film Devices and Technology, Key Laboratory of Photoelectric Thin Film Devices and Technology, Key Laboratory of Optoelectronic Information Technology, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China*)

(Received 5 June 2015; revised manuscript received 21 July 2015)

Abstract

Reducing production cost to accelerate the industrialization process of thin film solar cells (TFSCs) makes it urgently demanded to elevate the deposition rate and reduce the needed thickness of absorbers in addition to the prerequisite performance improvement. Based on very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition process with a low bombardment energy and large ion flux, ultra-thin, high-deposition-rate, and high-performing hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$) single- and related hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)/ $\mu\text{-Si:H}$ double-junction TFSCs are developed in this study. By tuning various process parameters (silane concentration, power, and pressure), the deposition rates and electrical properties of $\mu\text{-Si:H}$ materials are studied in detail. Device-level $\mu\text{-Si:H}$ intrinsic materials with a deposition rate of 10.57 \AA/s and photosensitivity of 7.54×10^2 can be obtained when depositing with a silane concentration of 9%, a power of 70 W, and a pressure of 2.5 Torr. By further applying device-level high-deposition-rate $\mu\text{-Si:H}$ intrinsic materials in $\mu\text{-Si:H}$ single-junction TFSCs on magnetron-sputtered and wet-etched aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) substrates with optimized surface morphologies and photoelectrical properties, and by combining advanced device designs, an initial conversion efficiency of 7.49% can be achieved for pin-type ultra-thin and high-deposition-rate $\mu\text{-Si:H}$ single-junction TFSCs (the thickness values of intrinsic layers are $1.1 \mu\text{m}$). To further improve the conversion efficiency of TFSCs, pin-type a-Si:H/ $\mu\text{-Si:H}$ tandem TFSCs are fabricated by using n-a-Si/n- $\mu\text{-Si}$ /n-nc-SiO_x:H/p-nc-SiO_x:H as the tunnel recombination junctions (TRJs), which, however, have unaddressed issues that the wide band-gap nc-SiO_x:H materials with a low conductivity strongly reduce the recombination rate of carriers, thereby resulting in the photo-generated carriers accumulating near the TRJs, weakening the built-in electric field in the top sub-cells and leading to an open circuit voltage (V_{oc}) loss in a-Si:H/ $\mu\text{-Si:H}$ tandem TFSCs up to 115 mV far above average values. By simultaneously inserting the p- and n-type narrow-gap $\mu\text{-Si:H}$ materials, which are highly defective and narrower than the band gap of nc-SiO_x:H materials, into the TRJs to implement the electrically lossless

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA050302), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61474065, 61404074), the Key Research Program of Application Foundation and Advanced Technology of Tianjin, China (Grant Nos. 15JCZDJC31300, 14JC-QNJC02100), the Key Project in the Science and Technology Pillar Program of Jiangsu Province, China (Grant No. BE2014147-3), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20120031110039).

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

interconnection between the a-Si:H top and $\mu\text{c-Si:H}$ bottom sub-cells, the V_{oc} loss is successfully reduced to 43 mV and an initial efficiency of 12.03% ($V_{\text{oc}} = 1.48$ eV, $J_{\text{sc}} = 11.67$ mA/cm², $FF = 69.59\%$) is achieved for ultra-thin pin-type a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ tandem TFSCs with a total thickness of 1.48 μm , thus paving the way for the low-cost production of TFSCs.

Keywords: microcrystalline silicon thin film solar cells, ultra-thin, high-deposition rate, tunnel recombination junction

PACS: 88.40.jj, 88.40.jp, 81.15.-z, 78.66.-w

DOI: [10.7498/aps.64.228801](https://doi.org/10.7498/aps.64.228801)