

基于 BiFeO₃/ITO 复合膜表面钝化的黑硅太阳能电池性能研究

檀满林 周丹丹 符冬菊 张维丽 马清 李冬霜 陈建军 张化宇 王根平

Performance investigation of black silicon solar cells with surface passivated by BiFeO₃/ITO composite film

Tan Man-Lin Zhou Dan-Dan Fu Dong-Ju Zhang Wei-Li Ma Qing Li Dong-Shuang Chen Jian-Jun Zhang Hua-Yu Wang Gen-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 167701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.167701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究

An in-situ real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique

物理学报.2017, 66(1): 018401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.018401>

ZnO 电子传输层对于反型结构聚合物太阳能电池光浴效应的影响

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells

物理学报.2015, 64(8): 088401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401>

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

钙钛矿太阳能电池中 S 形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell

物理学报.2015, 64(3): 038402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038402>

高 k 介质在新型半导体器件中的应用

Application of high-k dielectrics in novel semiconductor devices

物理学报.2012, 61(13): 137701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137701>

基于BiFeO₃/ITO复合膜表面钝化的黑硅太阳能电池性能研究*

檀满林^{1)†} 周丹丹¹⁾²⁾ 符冬菊¹⁾ 张维丽¹⁾ 马清¹⁾ 李冬霜¹⁾ 陈建军¹⁾
张化宇²⁾ 王根平³⁾

1)(深圳清华大学研究院, 低碳能源与节能技术重点实验室, 深圳 518057)

2)(哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

3)(深圳职业技术学院机电工程学院, 深圳 518055)

(2017年4月17日收到; 2017年5月25日收到修改稿)

采用金属银辅助化学刻蚀法在制绒的硅片表面刻蚀纳米孔形成微纳米双层结构, 以期获得高吸收率的太阳能电池用黑硅材料. 鉴于微纳米结构会在晶硅表面引入大量的载流子复合中心, 利用磁控溅射技术在黑硅太阳能电池表面制备了BiFeO₃/ITO复合膜, 并对其表面性能和优化效果进行了探索. 实验制备的具有微纳米双层结构的黑硅纳米线长约180—320 nm, 在300—1000 nm波长范围内入射光反射率均在5%以下. 沉积BiFeO₃/ITO复合薄膜后的黑硅太阳能电池反射率略有提高, 但仍然具有较强的光吸收性能; 采用BiFeO₃/ITO复合膜的黑硅太阳能电池开路电压和短路电流密度分别由最初的0.61 V和28.42 mA/cm²提升至0.68 V和34.57 mA/cm², 相应电池的光电转化效率由13.3%上升至16.8%. 电池综合性能的改善主要是因为沉积BiFeO₃/ITO复合膜提高了电池光生载流子的有效分离, 从而增强了黑硅太阳能电池短波区域的光谱响应, 表明具有自发极化性能的BiFeO₃薄膜对黑硅太阳能电池的表面性能可起到较好的优化作用.

关键词: 黑硅太阳能电池, 铁酸铋薄膜, 表面钝化

PACS: 77.84.-s, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.66.167701

1 引言

目前光伏产业仍然以晶硅太阳能电池为主, 为了提高太阳能电池对入射光的吸收, 商用的单晶和多晶硅片普遍采用表面制绒处理, 其在可见光范围内的光吸收率分别可以达到88%和80%左右^[1,2], 但是电池表面的反射率仍然较高, 特别是在紫外和红外波段. 研究人员发现对晶硅表面进行微纳刻蚀处理后可以进一步降低光的反射率, 得到的硅片表面呈黑色, 又称“黑硅(black silicon)”^[3]. 对于可见光, 黑硅基本可以做到全部吸收^[4]. 鉴于黑硅对入射光具有较好的吸收性能, 将黑硅应用于太阳能

电池来提高电池的光电转换效率一直受到科研人员的广泛关注^[5-7]. 但是黑硅的微纳结构会使其表面积显著增大, 导致光生载流子复合严重, 从而又会影响太阳能电池光电转化效率的提高^[8]. 基于此, 研究人员通常采用表面钝化的方法来延长黑硅材料的载流子寿命, 进而改善电池的综合性能. 如Koynov等^[9]采用化学刻蚀法制备黑硅并采取SiO_x钝化处理, 电池的短路电流密度和光电转换效率分别提高了12%和36%左右. Liu等^[10]采用SiO₂/SiO_x复合膜作为黑硅太阳能电池的钝化层, 电池的光电转化效率达到15.8%以上. Lin等^[11]和Zhao^[12]采用SiO₂/SiN_x:H复合钝化层, 获得的电池转化效率分别达到17.1%和17.3%左右. 而

* 深圳市科技计划项目(批准号: CXZZ2015032316092455, JCYJ20160301100700645, JCYJ20140419122040621, JCYJ20160429112213821)和广东省科技计划项目(批准号: 2016B020244001)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanml@tsinghua-sz.org

文献 [13] 采用 Al_2O_3 钝化 n 型衬底的黑硅太阳能电池, 发现载流子寿命大幅提高, 电池转化效率也达到了 18.7% 以上.

近年来, 研究人员发现铁电材料内部排列着整齐而有规律的条状电畴且相邻极性各异, 这种特殊的原子结构可使其产生自发极化, 在光照条件下可获得明显高于材料本身带隙宽度的光伏电压. 铁电材料极化电场引起光伏效应这一现象的发现, 对于增加光生载流子的有效分离、突破太阳能电池效率极限提供了新的研究思路 [14]. 铁酸铋 (BiFeO_3) 是一种典型的单向多铁材料, 与其他铁电材料相比, BiFeO_3 具有较小的直接带隙 (约为 2.7 eV) [15]. 自 Choi 等 [16] 在 BiFeO_3 晶体中发现可切换二极管和光伏效应后, 引起了研究人员的广泛关注. 研究发现, 可切换极化现象对于 BiFeO_3 薄膜光伏效应的贡献明显比其他因素更为重要. BiFeO_3 薄膜具有较强的可见光光电导率, 当外加电场方向与自发极化方向一致时, 光电导的增益幅度会更大 [17]. BiFeO_3 的铁电极化和界面能带偏移使得电池器件具有较大的开路电压 [18]. 目前, 针对 BiFeO_3 薄膜在光伏方向的应用研究, 研究人员做了大量工作, 主要集中在将 BiFeO_3 薄膜直接用作光伏吸收层材料, 但 BiFeO_3 薄膜本身并不是优质的光伏材料, 具有较大的漏电流 [19–22]. 这是因为 BiFeO_3 薄膜在制备过程中由于 Bi 元素的挥发, Fe^{3+} 离子向 Fe^{2+} 离子发生转变, 造成氧空位增多, 漏电流增大, 从而无法得到饱和的电滞回线 [23], 因此高质量 BiFeO_3 薄膜的制备是获得高性能太阳能电池器件的前提条件. BiFeO_3 薄膜的制备方法有很多种, 可以概括为两大类, 一类是物理沉积, 一类是化学沉积. 物理沉积的方法主要包括磁控溅射法、分子束外延法、脉冲激光沉积法等; 化学沉积的方法主要包括溶胶-凝胶法、金属有机物化学气相沉积法、水热法等. 两种方法各有优缺点: 物理沉积方法制备过程主要是在真空条件下, 对基底表面的形貌适应性强, 可以获得较大的剩余极化强度. 但是物理沉积工艺需要大型设备, 不能进行大面积快速沉积 [23,24]. 化学沉积工艺不需要大型设备, 可以进行大面积沉积, 是一种比较经济的方法. 但化学沉积也存在很大的不足, 主要是化学沉积的成膜性差, 不平整的衬底表面使得薄膜容易起泡 [25,26].

基于此, 本文采用磁控溅射法在黑硅太阳能电池表面制备 $\text{BiFeO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ 复合膜, 利用 BiFeO_3 薄膜具有光电导性能特点, 构建具有黑硅底吸收/铁电

材料顶吸收的复合结构光伏电池, 通过增大太阳光谱吸收范围和改善电池界面光生载流子的复合性能, 以期获得高转化效率的黑硅太阳能电池.

2 实验部分

2.1 化学试剂及原材料

实验选用的 p 型 $\langle 100 \rangle$ 单晶硅片 ($156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$) 购自浙江立晶有限公司, 所需的氧化铟锡 (ITO) 和铁酸铋陶瓷靶材、金属银和铝靶材根据实际需要进行定制. 实验所需的 NaOH 、 AgNO_3 、氢氟酸、氨水、异丙醇、乙醇、丙酮和乙二醇均购自天津大茂化学试剂厂.

2.2 黑硅材料制备

本文采用金属银辅助化学刻蚀法制备黑硅太阳能电池材料, 如图 1 所示.

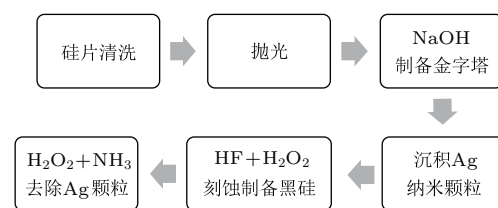


图 1 金属银辅助化学刻蚀法制备黑硅的流程图

Fig. 1. Flow process diagram of silver assisted chemical etching method to prepare black silicon.

1) 硅片的清洗: 用洗涤剂轻轻搓揉硅片表面, 粗略去除硅片表面的油污和颗粒; 将粗洗后的硅片分别放入丙酮、乙二醇、专业清洗剂、去离子水中超声清洗 10 min, 用 N_2 吹干备用.

2) 表面抛光: 将清洗吹干后的硅片放入 20% 的 NaOH 溶液中, 在 85°C 下腐蚀 1 min, 去除表面损伤层, 用去离子水清洗并用 N_2 吹干备用.

3) NaOH 制备金字塔结构: 将抛光后的硅片用质量分数为 1.8% 的 NaOH 和 4.8% 的异丙醇混合溶液在 83°C 下腐蚀 35 min, 形成无序化的金字塔结构.

4) 沉积 Ag 纳米颗粒: 将清洗后的硅片取出并迅速放入 4.6 mol/L HF 和 0.002 mol/L 的 AgNO_3 的水溶液中, 浸没 5 min, 然后迅速取出, 此时硅片表面均匀地沉积了一层银纳米颗粒.

5) 金属银辅助化学刻蚀法制备黑硅: 在具有金字塔结构的硅片衬底上沉积好银纳米颗粒

后, 利用 HF/H₂O₂ 混合溶液刻蚀制备黑硅, 再用 H₂O₂/NH₃ 混合溶去除银纳米颗粒.

2.3 BiFeO₃/ITO 复合膜制备

BiFeO₃/ITO 复合膜采用中国科学院沈科仪 K14-419 磁控溅射仪进行制备, 该设备同时配置了直流和射频两种溅射电源、一个溅射平台和三个溅射枪, 采用的是自上而下的溅射方法, 最大加热温度 500 °C. BiFeO₃ 膜采用 99.99% 的 BiFeO₃ 陶瓷靶材, 溅射功率为 100 W, 薄膜沉积时本底真空度抽降至 3×10^{-4} Pa 以下. ITO 薄膜采用 99.99% 的 ITO 靶材 (90 wt% In₂O₃ 和 10 wt% SnO₂), 溅射功率 85 W. 溅射沉积之前, 先用机械泵抽降至 10 Pa 以下的真空度, 再用分子泵将本底真空度抽至 3×10^{-4} Pa. 打开氩气进气阀, 将气压调到 0.4 Pa, 预溅射 2 min, 充入少量的氧气之后溅射 ITO 薄膜, 溅射时间为 10 min. 充入少量氧气的目的是提高 ITO 薄膜的电导率.

2.4 黑硅太阳能电池器件

在硅片完成表面刻蚀的基础上进行后续的电池制备工艺, 包括: 扩散、周边刻蚀、去磷硅玻璃、BiFeO₃/ITO 复合膜沉积、电极印刷、烧结等. 上述工艺除了 BiFeO₃/ITO 复合膜沉积之外, 其他都在东莞南玻光伏科技有限公司采用标准化生产工艺完成.

2.5 测试表征

样品采用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行结构表征, 设备工作时使用 Cu K α 射线 ($\lambda = 0.15418$ nm) 和 40 KV 高压稳定电源, 扫描速度为 4°/min. 样品的微观形貌采用捷克泰思肯 MIRA3 型场发射型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察, 并辅助电子能谱仪对元素含量进行测定. 材料表面粗糙度采用 VEECO 公司 Dimension 3100 型原子力显微镜 (AFM) 进行测量, 反射光谱采用分光光度计进行测量, 制样使用专门的样品槽, 样品平整放置; 波长测量范围为 300—1100 nm. 太阳能电池 *J-V* 曲线在标准光照条件下 (AM1.5 光谱, 辐射照度为 100 mW/cm²) 采用 LOT Quantum Design 公司 LS0911 系统进行检测, 量子效率曲线采用该公司 MSH150V 仪器进行测量.

样品的电滞回线采用 Premier II 铁电分析仪对进行测量. 在对铁电薄膜进行铁电性能测试之前, 先制成顶电极/BiFeO₃ 薄膜/底电极的电容器结构. 底电极可以选用 Pt 和 ITO, 顶电极可以选用 Ag, Pt 和 ITO 等. 如图 2(a) 所示, 底电极有一部分裸露在外, 而顶电极借助掩膜板, 采用磁控溅射法沉积点阵列电极. 图 2(b) 是铁电性能测试装置图, 将样品放在样品台上, 两个探针分别连接上下电极, 形成一个电容. 两探针分别与铁电测试电源连接, 同时保证将铁电分析仪和微机连接良好.

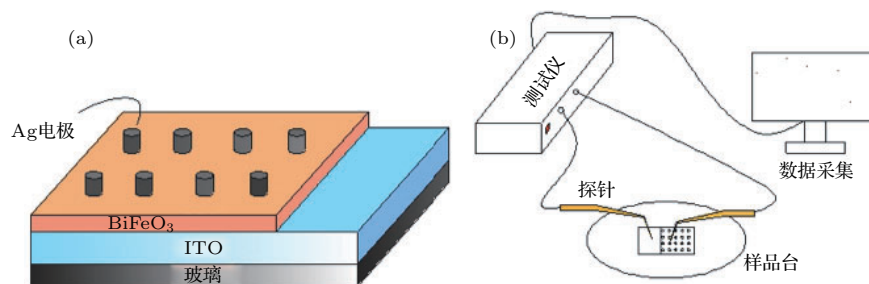


图 2 铁电性能测试示意图 (a) 样品结构; (b) 测试系统和装置

Fig. 2. Diagram of ferroelectric performance test: (a) Sample structure; (b) testing system and instrument.

3 结果与讨论

3.1 黑硅形貌和光学性能

图 3 给出了首先采用水浴法在硅片表面制备金字塔结构、再在制绒基础上刻蚀纳米孔形成微

纳米双层结构, 最终获得黑硅材料的各阶段硅片表面的微观形貌. 影响黑硅形貌的主要工艺参数包括 AgNO₃ 浓度、H₂O₂ 浓度、银纳米颗粒沉积时间、酸刻蚀时间等, 其中酸刻蚀时间作为决定硅片最终纳米层结构和形貌的关键因素尤为重要. 如图 4 所示, 刻蚀时间为 30 s 时, 被刻蚀的纳米孔分布均匀

且紧密,从断面图可以看出纳米锥的平均长度约为180 nm. 当刻蚀时间提高至60 s时,金字塔顶端的纳米孔变宽,但金字塔侧面的纳米孔仍然分布均匀且紧密,纳米锥的平均长度增大至200 nm左右.

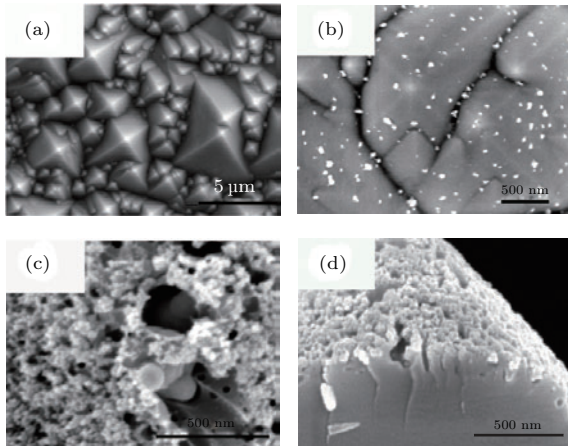


图3 制备黑硅的各阶段表面形貌 (a) 制绒; (b) 沉积银纳米颗粒; (c) HF/H₂O₂ 刻蚀形成纳米孔; (d) NH₃/H₂O₂ 去除银纳米颗粒

Fig. 3. Surface morphology of black silicon at different fabrication stages: (a) Texturing; (b) Ag nanoparticles deposition; (c) nanoholes formed by HF/H₂O₂ etching; (d) Ag nanoparticles removal by NH₃/H₂O₂ solution.

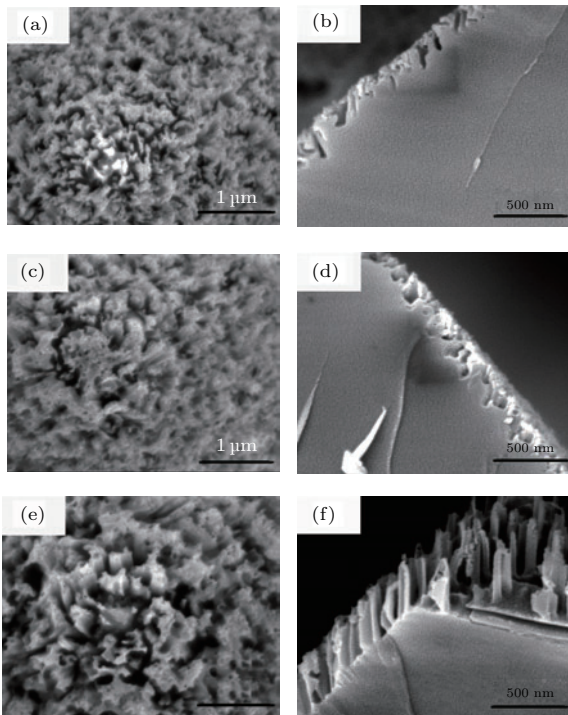


图4 不同刻蚀时间黑硅的表面和截面显微形貌 (a), (b) 30 s; (c), (d) 60 s; (e), (f) 120 s

Fig. 4. Surface and sectional morphology of black silicon prepared at different etching time: (a), (b) 30 s; (c), (d) 60 s; (e), (f) 120 s.

而当刻蚀时间延长至120 s时,金字塔顶端附近的纳米孔进一步被拓宽,纳米锥变得稀疏,从截面图中可以看出,相比于30 s和60 s,刻蚀120 s后的硅纳米锥垂直立于水平衬底,平均长度达到320 nm左右. 另一方面,从图4(c)和图4(e)中还可以看出,与刻蚀时间为60 s的样品相比,刻蚀时间为120 s时的硅片表面纳米锥密度明显降低,相应表面粗糙度 R_a 由28.4 nm下降为21.7 nm.

图5为上述不同刻蚀时间相应黑硅材料表面的反射率曲线,随着刻蚀时间的延长,黑硅材料对入射光的吸收也在逐渐增强. 这是因为刻蚀时间越长,形成的纳米孔越深,纳米锥对入射光的反射次数相应增多,反射率降低. 在600—830 nm范围内,黑硅的反射率可低至2.5%以下. 另一方面,刻蚀时间的延长会在黑硅表面形成更多的载流子复合中心,又会降低有效光生载流子的收集率,进而影响电池转化效率的提高. 基于上述实验测试结果,本文选用刻蚀时间为60 s时的黑硅材料作为研制电池器件的衬底材料.

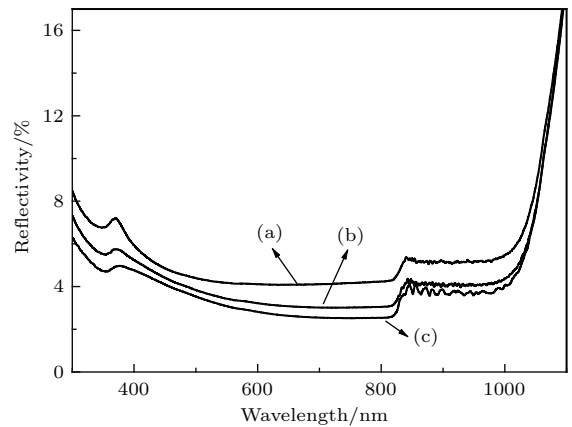


图5 不同刻蚀时间制备的黑硅反射率曲线 (a) 30 s; (b) 60 s; (c) 120 s

Fig. 5. Reflectivity curves of black silicon prepared at different etching time: (a) 30 s; (b) 60 s; (c) 120 s.

3.2 BiFeO₃ 薄膜结构和性能

图6为在纯氩气和不同氩氧分压条件下采用磁控溅射法制备的BiFeO₃ 薄膜XRD图谱,其中BiFeO₃ 薄膜沉积时间均为90 min,厚度约为500 nm左右. 在20°—60°的二倍角范围内,可以观察到(012), (110), (202), (024)和(214)五个晶面,它们分别位于22.42°, 32.07°, 39.48°, 45.75°, 56.96°二倍角处(图中◆为复合膜样品中ITO衍射峰). 通过jade 软件分析可以看出,不同氩氧分压

条件下制备的BiFeO₃薄膜衍射峰峰位和衍射峰强度没有出现明显的变化,表明氧分压对BiFeO₃薄膜的结晶性能产生的影响较小.

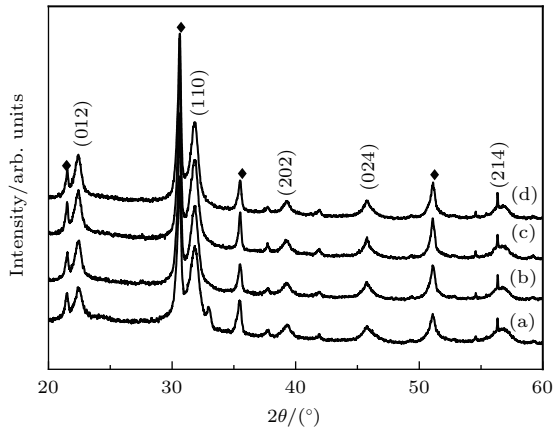


图6 不同氩氧分压比制备的BiFeO₃薄膜XRD图谱: (a) 纯氩气; (b) Ar : O₂ = 5 : 1; (c) Ar : O₂ = 4 : 1; (d) Ar : O₂ = 3 : 1
Fig. 6. X-ray diffraction spectra of BiFeO₃ films prepared at different partial pressure ratio of argon versus oxygen: (a) Pure argon; (b) Ar : O₂ = 5 : 1; (c) Ar : O₂ = 4 : 1; (d) Ar : O₂ = 3 : 1.

图7为上述采用磁控溅射法制备的BiFeO₃薄膜表面形貌图.从图中可以看出,当溅射气氛完全是氩气时,薄膜表面晶粒细小且均匀分布.通入少量氧气后,BiFeO₃薄膜表面晶粒开始变得粗大.当氩氧分压比为5:1时,薄膜表面晶粒的晶界清晰可见,金字塔顶端形成的晶粒尺寸明显大于在金字塔底端的晶粒.当氩氧分压比降为4:1和3:1时,薄膜表面的晶粒尺寸进一步增大,晶粒尺寸分布出现不均匀的现象.同时在部分区域,粗大晶粒会引起薄膜出现空洞,导致晶粒之间致密性下降.因此就薄膜表面质量来说,纯氩气氛条件下制备的薄膜晶粒尺寸最小,薄膜最为均匀,表面粗糙度最小,这是因为氧浓度减小使得氧原子运动受阻,造成晶粒生长速度变慢,所以晶粒变小.

图8为不同氧分压条件下沉积的BiFeO₃薄膜的电滞回线.从图中可以看出,当氩氧分压比为5:1时,BiFeO₃薄膜具有最大的剩余极化强度,但两个矩形顶端呈圆弧形,且回线没有封闭,说明还存在较大的漏电流;当氩氧分压比达到4:1时,BiFeO₃薄膜的剩余极化强度显著降低,但电滞回线的顶端变尖,回线几乎封闭,说明漏电流得到很大的改善;当氩氧分压比达到3:1时,没有明显的电滞回线,所以考虑到氧分压对剩余极化强度和漏

电流的影响,在制备太阳能电池器件用BiFeO₃薄膜时选择氩氧分压比为4:1.

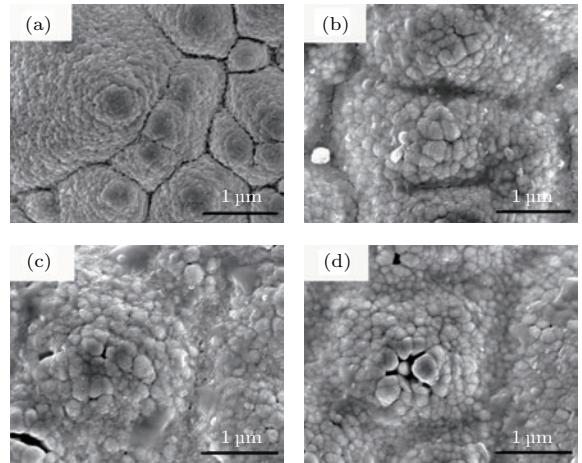


图7 不同氩氧分压比制备的BiFeO₃薄膜表面形貌 (a) 纯氩气; (b) Ar : O₂ = 5 : 1; (c) Ar : O₂ = 4 : 1; (d) Ar : O₂ = 3 : 1
Fig. 7. Surface morphology of BiFeO₃ films prepared at different partial pressure ratio of argon versus oxygen: (a) Pure argon; (b) Ar : O₂ = 5 : 1; (c) Ar : O₂ = 4 : 1; (d) Ar : O₂ = 3 : 1.

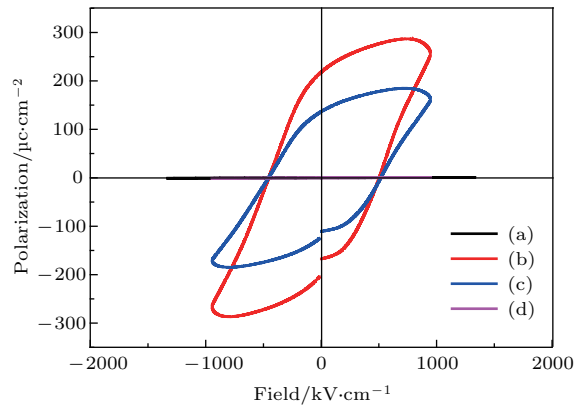


图8 (网刊彩色) 不同氩氧分压比BiFeO₃薄膜的电滞回线 (a) 纯氩气; (b) Ar : O₂ = 5 : 1; (c) Ar : O₂ = 4 : 1; (d) Ar : O₂ = 3 : 1
Fig. 8. (color online) Ferroelectric hysteresis loop of BiFeO₃ films prepared at different partial pressure ratio of argon versus oxygen: (a) Pure argon; (b) Ar : O₂ = 5 : 1; (c) Ar : O₂ = 4 : 1; (d) Ar : O₂ = 3 : 1.

BiFeO₃薄膜的剩余极化强度不仅决定于薄膜表面纳米颗粒的大小,而且还与薄膜的厚度有关.图9为BiFeO₃薄膜在不同溅射时间条件下的电滞回线,随着溅射时间的增加,BiFeO₃薄膜厚度呈线性增长,其剩余极化强度也在逐渐增大.当溅射时间为90 min时,BiFeO₃薄膜获得最大的剩余极化强度为71.61 μC/cm².此时电滞回线最接近矩形,

即铁电性能最好. 而当薄膜沉积时间继续增大至 120 min 时, 电滞回线呈不饱和状态, 剩余极化强度显著下降. 这是因为当 BiFeO₃ 薄膜增大到一定厚度时, 薄膜中的缺陷将会集聚增多, 导致 BiFeO₃ 的漏电流也相应增大 [23].

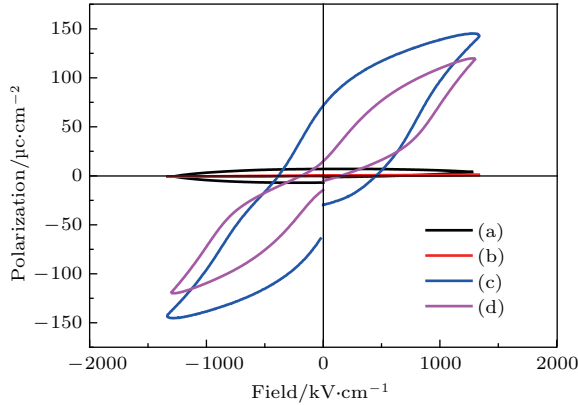


图 9 (网刊彩色) 不同溅射时间 BiFeO₃ 薄膜的电滞回线 (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 90 min; (d) 120 min
Fig. 9. (color online) Ferroelectric hysteresis loop of BiFeO₃ films prepared at different sputtering time: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 90 min; (d) 120 min.

3.3 黑硅太阳能电池性能

正如上文所述, 采用金属辅助化学刻蚀法制备的黑硅微纳米结构, 一方面使得晶硅对入射光具有极小的反射率, 提高了光吸收性能, 另一方面微纳米结构增加了晶硅基底表面积, 使得硅片表面悬挂键增多, 为电子-空穴对提供了更多的复合中心. 因此结合 BiFeO₃ 薄膜自身铁电极化性能特点, 在完成扩散、周边刻蚀和去磷硅玻璃等标准电池工序后, 在硅片表面依次沉积 BiFeO₃ 和 ITO 薄膜, 所制成的黑硅太阳能电池结构如图 10 所示. ITO 薄膜作为 BiFeO₃ 的顶电极一方面可以起到对入射光的减反射作用, 另一方面吸收的光子在产生电子-空穴对后, 电子-空穴对的移动和分离是在更大的内部电场的帮助下完成的. 这个内部电场由两部分组成: $E = E_{bi} + E_p$,

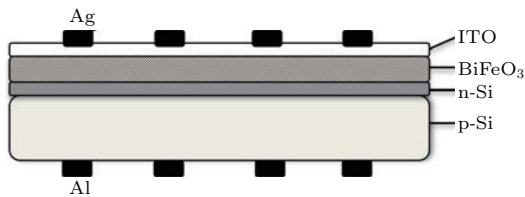


图 10 镀有 BiFeO₃ 薄膜的黑硅太阳能电池结构
Fig. 10. Device configuration of black silicon solar cell with BiFeO₃ surface layer.

E_{bi} 是铁电体的内建电场, E_p 是退极化场, 退极化场的大小与极化强度有关 [21]. Qin 等 [27] 证明铁电体与氧化物电极可以导致更大的退极化场, 并诱导更大的光伏输出. 因此 BiFeO₃/ITO 界面通过提供更大的退极化场来促进电子-空穴对分离, 在改善光伏效率过程中可起到非常重要的作用.

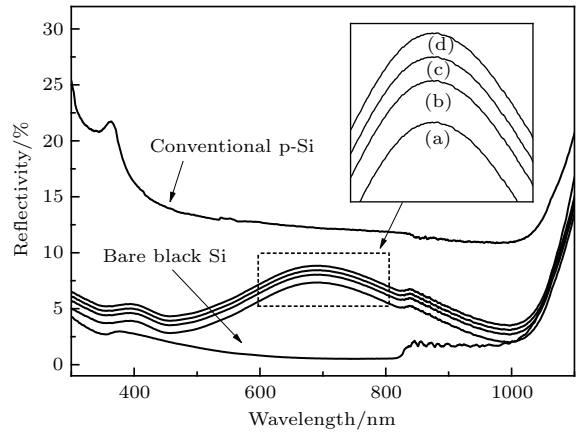


图 11 普通晶硅、黑硅及其分别沉积不同时间 BiFeO₃ 薄膜后的反射率曲线 (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 90 min; (d) 120 min
Fig. 11. Reflectivity curves of conventional crystalline silicon, black silicon and black silicon coated with BiFeO₃ films at different deposition time: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 90 min; (d) 120 min.

晶硅太阳能电池表面颜色在一定程度上可以反映对太阳光谱的吸收和反射特性. 普通的商用单晶硅太阳能电池由于表面沉积了氮化硅减反膜, 表面呈现为深蓝色. 经过硅片刻蚀处理后, 实验制备的黑硅太阳能电池基本表现为深黑色. 黑硅具有极好的光吸收性能, 但在黑硅表面再沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜后势必会对黑硅太阳能电池的光吸收性能产生影响, 因此对不同工艺处理后的单晶硅片进行光吸收性能测试, 结果如图 11 所示. 从图中可以看出, 由于硅片表面纳米结构的陷光作用, 黑硅太阳能电池表现出比普通单晶硅太阳能电池具有更好的光学反射特性, 特别是在 300—830 nm 波长范围内入射光的反射率明显大幅降低, 约为 2.3% 左右. 而当黑硅表面沉积 BiFeO₃/ITO 复合薄膜之后, 硅晶片在 500—830 nm 范围内的入射光反射率出现先增大后减小的趋势, 并在 700 nm 处反射率达到最高, 说明 BiFeO₃/ITO 复合薄膜对红光具有较弱的透过性能. 此外, 实验还对黑硅电池分别沉积 30, 60, 90 和 120 min BiFeO₃ 薄膜后的光学性能进行测试, 发现电池的反射率随 BiFeO₃ 膜沉积时间的延长而逐渐上升, 但增幅较小且仍低于普通单晶硅太阳电

池反射率, 表明 BiFeO₃ 薄膜的晶体结构总体变化不大.

图 12 分别给出了普通单晶硅太阳能电池、刻蚀时间为 60 s 的黑硅太阳能电池及其沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜 (BiFeO₃ 膜: 90 min) 后的太阳能电池 *J-V* 曲线, 具体的电池参数如表 1 所列. 与普通单晶硅太阳能电池相比, 黑硅太阳能电池的短路电流密度 (*J*_{sc}) 和开路电压 (*V*_{oc}) 都有所降低, 分别为 0.64 V, 36.28 mA/cm² 和 0.61 V, 28.42 mA/cm², 电池的光电转化效率也从 17.2% 变为 13.3%. 上述测试结果表明, 黑硅太阳能电池表面由于经过化学刻蚀处理, 反射率降低, 光谱吸收增强, 特别是在短波长区域, 这一点明显优于普通单晶硅太阳能电池. 然而黑硅表面产生的大量载流子复合中心在很大程度上掩盖了表面减反增益的优势, 因此在综合性参数如短路电流密度和光电转化效率方面反而不如普通单晶硅太阳能电池. 但在黑硅太阳能电池表面沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜后, 电池的短路电流密度 (*J*_{sc}) 和开路电压 (*V*_{oc}) 却都有了较为明显的提高, 分别从 0.61 V 和 28.42 mA/cm² 增大至 0.68 V 和 34.57 mA/cm², 而填充因子变化不大.

表 1 太阳能电池性能参数
Table 1. Performance parameters of solar cells.

电池类型	<i>V</i> _{oc} /V	<i>J</i> _{sc} /mA·cm ⁻²	<i>FF</i> /%	<i>E</i> _{ff} /%
黑硅太阳能电池	0.61	28.42	77.7	13.3
黑硅太阳能电池 (镀有 BiFeO ₃ 薄膜)	0.68	34.57	77.3	16.8
普通单晶硅太阳能电池	0.64	36.28	78.4	17.2

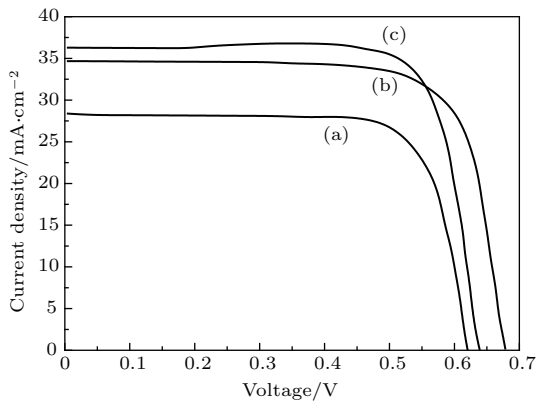


图 12 太阳能电池 *I-V* 曲线: (a) 黑硅; (b) 黑硅 (镀有 BiFeO₃); (c) 普通晶硅

Fig. 12. *I-V* curves of solar cells: (a) black silicon; (b) black silicon (BiFeO₃ coated); (c) conventional crystalline silicon.

一般而言, 半导体太阳能电池的光生电流主要源于具有不同静态电势差材料所构建的内电场驱动作用. 在简单光伏模型中, 这种内建漂移场强度 *F* 通常表示为

$$F = V_{bi}/d,$$

其中 *d* 为吸收层厚度, *V*_{bi} 为内建电势差. 在光照条件下, 随着电子和空穴费米能级分别从平衡位置进一步相互分离产生光伏电压 *V*, 漂移电场也相应减小为

$$F = (V_{bi} - V)/d.$$

因此太阳能电池开路电压 *V*_{oc} 很大程度上决定于内建电势差 *V*_{bi} 的大小. 根据半导体静态电子学理论, 当电池器件同时存在极化矢量 *P* 的作用时, 内建漂移电场将会产生增益. 增益后的内建电场强度 *F'* 和内建电势差 *V'*_{bi} 将变为

$$F' = F + \frac{P}{\chi_e \epsilon_0},$$

$$V'_{bi} = F'd = \left(F + \frac{P}{\chi_e \epsilon_0} \right) d = V_{bi} + \frac{Pd}{\chi_e \epsilon_0},$$

其中 ϵ_0 , χ_e 分别为介电常数和极化率. 上式表明与固有内建电场方向相同的极化矢量可以增大太阳能电池的开路电压 *V*_{oc}, 并且存在 *V*_{oc} > *V*_{bi} 的可能性, 这也是黑硅太阳能电池在沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜后, 开路电压由 0.61 V 增至 0.68 V 的主要原因.

为了进一步分析沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜后黑硅电池的性能特点, 实验分别对黑硅太阳能电池及其沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜 (BiFeO₃ 膜: 90 min) 后的电池内量子效率进行了测试, 如图 13 所示. 从图中可以看出, 沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜后, 黑硅太阳能电池光谱响应在整个波长范围内都得到了较大改善, 使得电池的短路电流密度从 28.42 mA/cm² 提高到 34.57 mA/cm², 这也是导致沉积 BiFeO₃/ITO 复合膜后电池转化效率从 13.3% 大幅上升至 16.8% 的主要因素, 表明 BiFeO₃ 的钝化作用较为明显. BiFeO₃ 表面钝化效应可能源于硅表面的悬挂键与 BiFeO₃ 中的氧原子键合形成 Si—O 键, 从而降低了黑硅表面的缺陷态密度并抑制了界面处光生载流子的复合. 另一方面, 黑硅表面沉积的 BiFeO₃ 薄膜产生了正向的自发极化 *P*_s, 即形成了从薄膜表面指向内部的极化电场, 如图 14 所示. 这种由于氧空位和其他缺陷非均匀分布引起的极化电场将会在 BiFeO₃ 材料体内普遍存

在,同时分离吸收短波区域更高能量的光子产生的电子空穴对,进一步增大了太阳电池在紫外波段的量子效率以及整个电池器件的短路电流密度.黑硅太阳电池在沉积BiFeO₃薄膜后,可以定性地将电池的光伏效应简单地分为两个部分,一部分为硅p-n结固有的内建电场,另一部分贡献来自于BiFeO₃极化电场.因此电池的开路电压(V_{oc})也分别由硅p-n结内建电场开路电压(V_{bi})和极化电场电压(V_p)两部分构成(如图14).因此沉积BiFeO₃薄膜后黑硅电池开路电压由0.61 V增大至0.68 V,很大程度上可归功于BiFeO₃极化电场电压(V_p)的贡献.

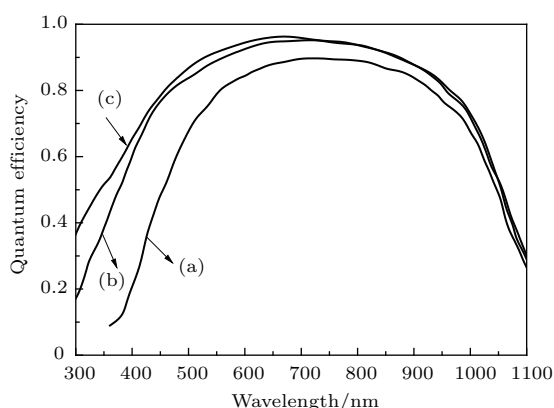


图13 太阳电池量子效率曲线 (a) 黑硅; (b) 黑硅(镀有BiFeO₃); (c) 普通晶硅

Fig. 13. Quantum efficiency curves of solar cells: (a) black silicon; (b) black silicon (BiFeO₃ coated); (c) conventional crystalline silicon.

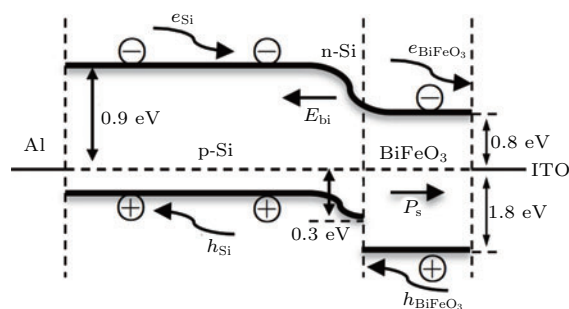


图14 镀有BiFeO₃薄膜的黑硅太阳电池能带结构图

Fig. 14. Energy band structure diagram of black silicon solar cells coated with BiFeO₃.

4 结 论

本文采用金属银辅助化学刻蚀法在制绒硅片上刻蚀纳米孔形成微纳米双层结构的黑硅材料,研究发现刻蚀时间越长,形成的纳米孔越深,纳米线对入射光的反射次数相应增多,反射率降

低.考虑到BiFeO₃薄膜具有优异的铁电极化性能,实验在黑硅表面沉积了具有自发极化的BiFeO₃薄膜,构建具有黑硅底吸收/铁电材料顶吸收的复合结构光伏电池.研究发现,当黑硅表面沉积BiFeO₃/ITO复合薄膜之后,硅晶片的入射光反射率出现先增大后减小的趋势,并在700 nm处反射率达到最高,但整体仍然明显低于普通单晶硅太阳电池.沉积BiFeO₃/ITO复合膜后,黑硅太阳电池光谱响应在整个波长范围内都得到了较大改善,使得电池的短路电流密度从28.42 mA/cm²提高到34.57 mA/cm²,相应电池转化效率从13.3%大幅上升至16.8%,表明BiFeO₃的钝化作用较为明显.另一方面,黑硅表面沉积的BiFeO₃薄膜产生了正向的自发极化,形成了从薄膜表面指向内部的极化电场,沉积BiFeO₃薄膜后黑硅电池开路电压由0.61 V增大至0.68 V,这很大程度上可归功于BiFeO₃极化电场电压的贡献.

参考文献

- [1] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop E D, Levi D H, Ho-Baillie A W Y 2017 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **25** 3
- [2] Zeng X A, Ai B, Deng Y J, Shen H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 028803 (in Chinese) [曾湘安, 艾斌, 邓幼俊, 沈辉 2014 物理学报 **63** 028803]
- [3] Tsing H H, Richard J, Wu C, Deliwala S, Mazur E 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1673
- [4] Liu G Y, Tan X W, Yao J C, Wang Z, Xiong Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 514 (in Chinese) [刘光友, 谭兴文, 姚金才, 王振, 熊祖洪 2008 物理学报 **57** 514]
- [5] Savin H, Repo P, von Gastrow G, Ortega P, Calle E, Garin M, Alcobilla R 2015 *Nature Nanotech.* **10** 624
- [6] Hsu C H, Wu J R, Lu Y T, Flood D J, Barron A R, Chen L C 2014 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **25** 2
- [7] Oh J, Yuan H C, Branz H M 2012 *Nature Nanotech.* **7** 743
- [8] Ziegler J, Haschke J, Käsebier T, Korte L, Sprafke A N, Wehrspohn R B 2014 *Opt. Express* **22** A1469
- [9] Koynov S, Brandt M S, Stutzmann M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 203107
- [10] Liu Y P, Lai T, Li H L, Wang Y, Mei Z X, Liang H L, Li Z L, Zhang F M, Wang W J, Kuznetsov A Y, Du X L 2012 *Small* **8** 1392
- [11] Lin X X, Hua X, Huang Z G, Shen W Z 2013 *Nanotechnology* **24** 235402
- [12] Zhao Z C 2015 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [赵增超 2015 学位论文(大连: 大连理工大学)]
- [13] Brendel R, Aberle A, Cuevas A, Glunz S, Hahn G, Poortmans J, Sinton R, Weeber A 2013 *Energy Procedia* **38** 866

- [14] Yang B, Liu X X, Li H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038807 (in Chinese) [杨彪, 刘向鑫, 李辉 2015 物理学报 **64** 038807]
- [15] Qu T L, Zhao Y G, Xie D, Shi J P, Chen Q P, Ren T L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 173507
- [16] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [17] Basu S R, Martin L W, Chu Y H, Gajek M, Ramesh R, Rai R C, Xu X, Musfeldt J L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 091905
- [18] Yang S Y, Martin L W, Byrnes S J, Conry T E, Basu S R, Paran D, Reichertz L, Ihlefeld J, Adamo C, Melville A, Chu Y H, Yang C H, Musfeldt J L, Schlom D G, Ager III J W, Ramesh R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 06290923
- [19] Katiyar R K, Sharma Y, Misra P, Puli V S, Sahoo S, Kumar A, Scott J F, Morell G, Weiner B R, Katiyar R S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 172904
- [20] Song G L, Zhou X H, Su J, Yang H G, Wang T X, Chang F G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 177651 (in Chinese) [宋桂林, 周晓辉, 苏健, 杨海刚, 王天兴, 常方高 2012 物理学报 **61** 177651]
- [21] Ji W, Yao K, Liang Y C 2010 *Adv. Mater.* **22** 1763
- [22] Yang M M, Bhatnagar A, Luo Z D, Alexe M 2017 *Sci. Rep.* **7** 43070
- [23] Das R R, Kim D M, Baek S H, Zavaliche F, Yang S Y, Ke X, Streiffer S K, Rzchowski M S, Ramesh R, Pan X Q, Eom C B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242904
- [24] Limin K, Wei Z, Yi S, Ouyang J 2014 *Phys. Stat. Sol. a* **211** 565
- [25] Sharma S, Singh V, Kotnala R K, Dwivedi R K 2014 *J. Mater. Sci.* **25** 1915
- [26] Wang Y, Jiang Q H, He H C, Nan C W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 142503
- [27] Qin M, Yao K, Liang Y C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 233

Performance investigation of black silicon solar cells with surface passivated by BiFeO₃/ITO composite film*

Tan Man-Lin^{1)†} Zhou Dan-Dan¹⁾²⁾ Fu Dong-Ju¹⁾ Zhang Wei-Li¹⁾ Ma Qing¹⁾
Li Dong-Shuang¹⁾ Chen Jian-Jun¹⁾ Zhang Hua-Yu²⁾ Wang Gen-Ping³⁾

1) (Key Laboratory of Low Carbon Energy and Energy-Saving Technology, Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

2) (Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

3) (Institute of Electromechanical Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

(Received 17 April 2017; revised manuscript received 25 May 2017)

Abstract

In order to prepare black silicon material with excellent optical absorption performance for solar cell application, a micro/nano bilayer-structure is formed on the surface of textured silicon wafer by a silver assisted chemical etching method. It is found that the deeper nanoholes could form as the etching time is longer, and the surface reflectivity is reduced obviously due to the increased time of photon reflection from the nanowires. The incident light reflectivity of the prepared black silicon is significantly reduced to 2.3%, showing obviously better optical reflectance characteristics than general monocrystalline silicon wafer, especially in a wavelength range of 300–830 nm. Considering the fact that a large number of carrier recombination centers is introduced into the nanostructured crystal silicon surface, BiFeO₃/ITO composite film is coated on the surface of the black silicon solar cell by magnetron sputtering process to optimize the surface defect states and improve the cell performance. The experimental results show that the lengths of the nanowires are predominantly in a range of 180–320 nm for the prepared black silicon with micro/nano double-layer structure. The reflectivity of the incident light is below 5% in a wavelength range from 300 nm to 1000 nm, and reaches a maximal value at about 700 nm. The reflectance increases slightly as BiFeO₃/ITO composite film is coated on the surface of black silicon solar cell, but it is still much lower than that of general monocrystalline silicon solar cell. The open circuit voltage and short circuit current density of the black silicon solar cell increase respectively from 0.61 V to 0.68 V and from 28.42 mA/cm² to 34.57 mA/cm² after it has been coated with BiFeO₃/ITO composite film, and the photoelectric conversion efficiency of the cell increases from 13.3% to 16.8% accordingly. The improvement in performance of black silicon solar cell is mainly due to the promotion of effective separation of photogenerated carriers, thereby enhancing the spectral response of black silicon solar cell in the whole wavelength range. This indicates that the spontaneously polarized BiFeO₃ film can play a better role in improving the surface properties of black silicon solar cell. On the other hand, for the BiFeO₃ film deposited on the surface of black silicon, a spontaneous polarization positive electric field could be produced, pointing from the film surface to the inside of the solar cell. This polarization electric field could also act as part of built-in electric field to contribute the photoelectric transformation of the black silicon solar cell, leading to the open circuit voltage of cell increasing from 0.61 V to 0.68 V.

Keywords: black silicon solar cell, bismuth ferrite thin film, surface passivation

PACS: 77.84.-s, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.66.167701

* Project supported by the Science, Technology and Innovation Commission of Shenzhen Municipality, China (Grant Nos. CXZZ2015032316092455, JCYJ20160301100700645, JCYJ20140419122040621, JCYJ20160429112213821), and the Science & Technology Department of Guangdong Province, China (Grant No. 2016B020244001).

† Corresponding author. E-mail: tanml@tsinghua-sz.org