

PIN 型和 NIP 型硅薄膜太阳能电池中绒面陷光结构和陷光性能研究*

于晓明 赵静 侯国付[†] 张建军 张晓丹 赵颖

(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)

(2012年7月30日收到; 2013年2月7日收到修改稿)

对于硅薄膜太阳能电池来说, 无论是 PIN 型还是 NIP 型太阳能电池, 采用绒面陷光结构来提高入射光的有效利用率是提高太阳能电池效率的重要方法之一. 本文采用标度相干理论对 PIN 和 NIP 型电池的绒面结构的陷光性能进行了数值模拟. 结果表明: PIN 电池中前电极和 NIP 电池中背电极衬底粗糙度分别为 160 和 40 nm 时可获得理想的陷光效果; 在不同粗糙度背电极衬底上制备 a-SiGe:H 电池发现, 使用 40 和 61.5 nm 背电极可获得相当的短路电流密度, 理论分析和实验得到了一致的结果.

关键词: 陷光结构, 光散射能力, 标量相干理论, 硅基薄膜太阳能电池

PACS: 01.50.ff, 61.43.Bn, 61.43.Dq, 88.40.jj

DOI: 10.7498/aps.62.120101

1 引言

硅薄膜电池通常受到材料电学性能限制而比较薄 (约为 300—2000 nm), 从光吸收角度来看, 这样的厚度很难保证长波光的充分吸收. 提高电池效率就必须提高电池的光吸收效率, 就需要设计具有陷光结构的薄膜电池, 使光在电池吸收层内多次通过来提高长波光吸收率^[1-4], 从而提高太阳能电池性能. 根据硅薄膜太阳能电池结构的不同, 陷光结构也有所不同: PIN 型太阳能电池中采用 ZnO 或 SnO₂ 等绒面前电极^[5-9], 而 NIP 型太阳能电池中采用 Al/ZnO 或 Ag/ZnO 绒面背电极^[10-13].

标量相干理论是研究光在电池中传播和散射的主要理论^[15-19]. 当前的研究都是将此模型直接应用到 PIN 或 NIP 的电池结构当中^[20-24], 而对衬底粗糙度大小没有明确的理论依据. 使用粗糙度太小的衬底无法实现陷光; 衬底粗糙度过大通常会导

致界面处缺陷态的增多, 使得太阳能电池效率降低或失效^[5,6,14]. 因此, 选择粗糙度大小合适的绒面衬底对于硅薄膜电池非常重要.

PIN 和 NIP 型太阳能电池光散射如图 1 所示. PIN 型太阳能电池中, 入射光首先经过绒面前电极, 然后才被太阳能电池吸收, PIN 电池中光散射是通过 TCO 薄膜透射所致散射; 而在 NIP 型太阳能电池中, 入射光首先被太阳能电池吸收, 然后才到达绒面背电极, NIP 太阳能电池光散射是通过背反电极反射所产生. 虽然 PIN 型和 NIP 型太阳能电池中都采用绒面陷光结构, 但两种电池结构的不同必将导致绒面结构对光的散射有所不同. 本文采用标量相干理论研究 PIN 型和 NIP 型太阳能电池中绒面陷光结构对提高太阳能电池光吸收性能作用的影响, 通过在不同大小表面粗糙度背电极衬底上制备 NIP 型 a-SiGe:H 电池来验证理论分析, 理论分析与实验均表明背电极衬底表面粗糙度在 40 nm 时 NIP 电池即可获得较高的光吸收.

* 国家高技术研究发展规划 (批准号: 2011AA050503)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家自然科学基金 (批准号: 61176060)、天津市自然科学基金重点项目 (批准号: 12JCZDJC28300) 和天津市重大科技支撑计划项目 (批准号: 11TXSYGX22100) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: gfhou@nankai.edu.cn

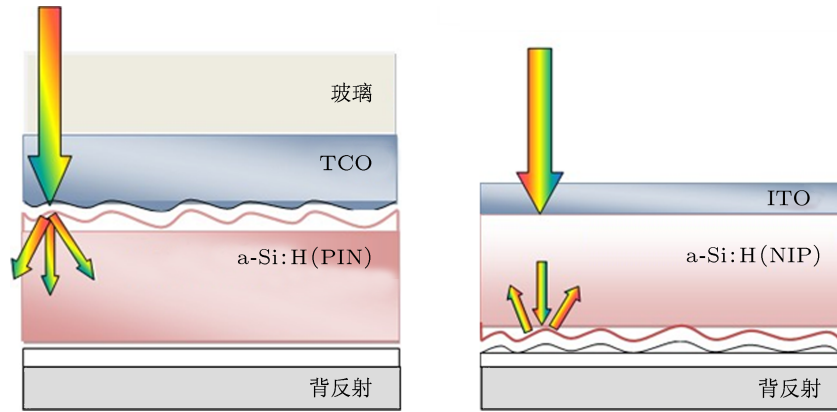


图1 PIN结构和NIP结构太阳能电池的光散射示意图

2 标量相干理论

当光从一种介质 (折射率为 n_1) 入射到另一种介质 (折射率为 n_2) 时, 如果界面光滑, 则其反射率和透射率分别为^[15,16]

$$R_0 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}, \quad (1a)$$

$$T_0 = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (1b)$$

如果界面是随机分布的绒面, 那么界面对光的反射和透射又将不同, 这时可将光波分为镜面部分和非镜面部分, 总量不变:

$$R_s + R_d + T_s + T_d = 1, \quad (2)$$

R_s , R_d , T_s , T_d 分别表示: 镜面 (直接) 反射, 漫 (非直接) 反射, 镜面 (直接) 透射, 漫 (非直接) 透射.

标量相干理论^[15-19] 可以研究不同界面对光反射和透射的影响^[15,16,18], 根据此理论, 背电极的镜面反射率为

$$R = R_0 + R_s. \quad (3)$$

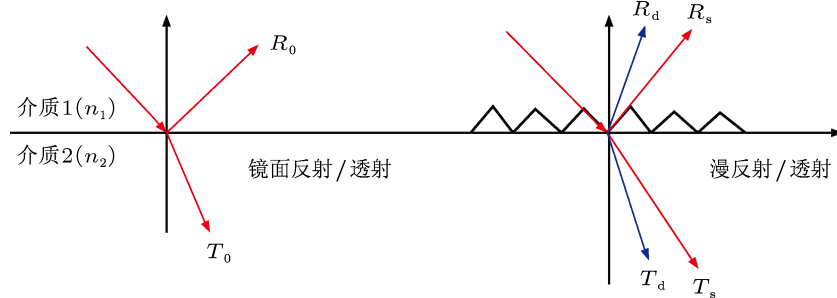


图2 镜面反射/透射和粗糙界面漫反射/透射示意图

散射反射率为

$$R_s = R_0 - R_0 \exp\left(-\frac{4\pi n_f \sigma}{\lambda}\right)^2, \quad (4)$$

σ 为表面粗糙度 (也简称为 RMS), λ 为入射波长.

对于背电极绒面, 定义非直接反射在总反射中的比例为 H_r (Haze_r):

$$H_r = \frac{\Delta R_s}{R_0} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{4\pi n_f \sigma}{\lambda}\right)^2\right]. \quad (5)$$

对于前电极绒面有: 非直接透射在总透射率中所占的比例为 H_t (Haze_t):

$$T = T_0 + T_s, \quad (6)$$

$$T_s = T_0 - T_0 \exp\left[-\frac{4\pi C (n_f - n_s) \sigma}{\lambda}\right]^2, \quad (7)$$

$$H_t = \frac{\Delta T_s}{T_0} = 1 - \exp\left[-\frac{4\pi C |n_1 - n_2| \sigma}{\lambda}\right]^2, \quad (8)$$

式中的参数 C 为经验拟合值, 一般在 1 以内, 多取值为 0.5 或平均值在 0.5 附近随波长变化曲线^[20-24].

3 数值模拟

本文研究的 PIN 型太阳电池中的绒面前电极设定为 ZnO, NIP 型太阳电池中的绒面背电极设定为 Ag/ZnO; 对 PIN 型电池来讲, n_1 为 ZnO 的折射率, n_2 为硅薄膜材料的折射率, NIP 结构电池则相反. 只要知道硅材料和 ZnO 的折射率就可以获得反射散射率和透射散射率. 本文采用的不同波长下的折射率数据^[25]是从美商菲乐 (Filmetrics) 薄膜测量公司在线折射率数据库获得的, ZnO 及 a-Si 的不同波长下的折射率即色散曲线如图 3 所示.

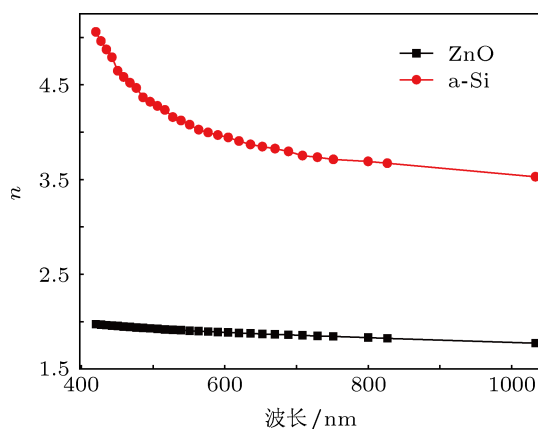


图 3 ZnO, a-Si 色散曲线

对于 NIP 型太阳电池, 入射光先经过硅薄膜, 然后再入射到 ZnO/Ag 背电极上, 硅薄膜主要吸收短波长的光, 入射到背电极的光多为长波光. 将硅薄膜折射率、波长以及不同的粗糙度代入 (5) 式, 即可获得不同粗糙度绒面的反射绒度 (散射/反射比值), 如图 4 所示. 比较不同波长 (420, 605, 800 和 1033 nm) 条件下 H_r 随粗糙度的增大的变化趋势, 如图 5 所示.

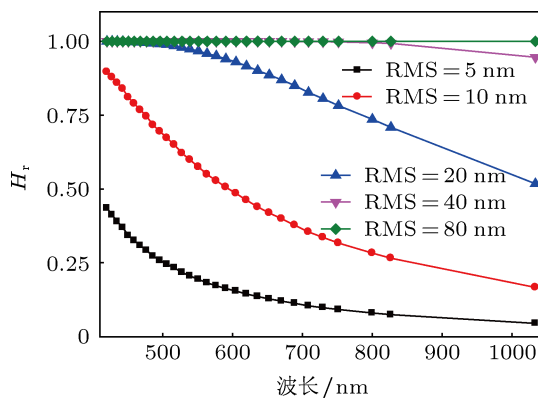


图 4 不同粗糙度的背电极反射绒度 (散射/反射比值) 随波长的变化趋势

对于 PIN 型太阳电池, 入射光先通过绒面 ZnO 前电极向硅薄膜电池层透射并在两者界面处发生散射, 利用 (8) 式, 这里将 C 取值为 0.5, 将 ZnO 层, 硅薄膜层的折射率、波长以及不同的粗糙度代入公式, 可以得到不同粗糙度 ZnO 透射层的透射绒度 (散射/透射比值), 如图 6 所示. 在图 7 中比较 PIN

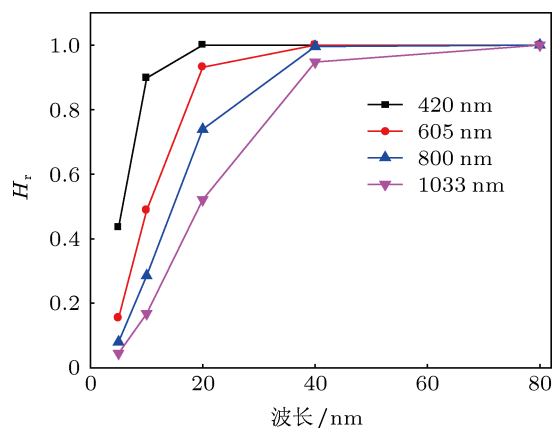


图 5 不同波长条件下背电极 H_r 随粗糙度变化趋势

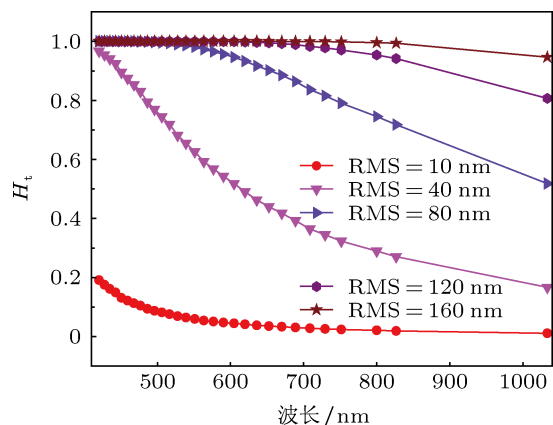


图 6 不同粗糙度的前电极透射绒度 (散射/透射比值) 随波长变化趋势

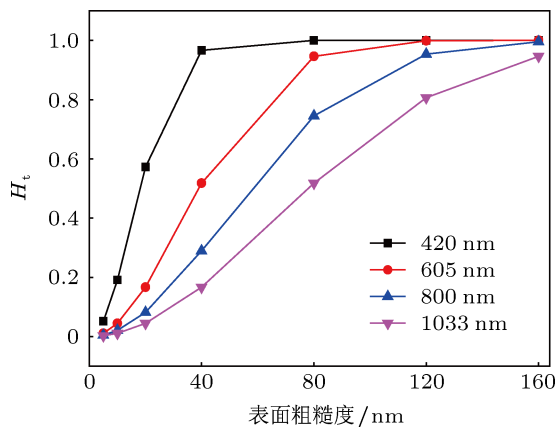


图 7 不同波长条件下前电极透射绒度随电极粗糙度变化趋势

型电池中不同波长 (420, 605, 800 和 1033 nm) 条件下 H_t 值随粗糙度的增大的变化趋势. 最后对 PIN 型和 NIP 型散光能力最大的衬底 H 值随粗糙度变化进行对比, 结果如图 8 所示.

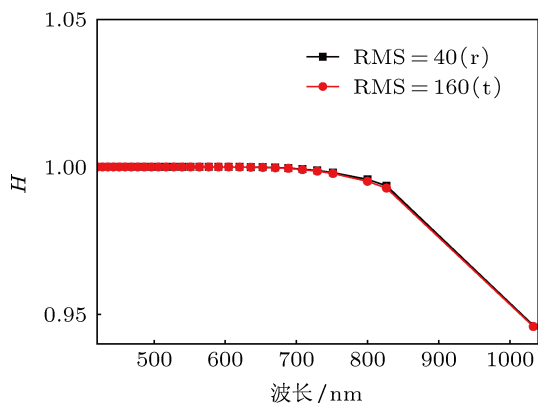


图 8 不同粗糙度下最佳反射绒度和最佳透射绒度对比

4 分析与讨论

图 4 为不同粗糙度背电极的反射绒度随波长的变化示意图, 图 6 为不同粗糙度的 ZnO 前电极透射绒度随波长变化示意图, 图 4 和图 6 具有相同的趋势: 随着入射波长的增大, 散射光部分逐渐减小, 这说明由于短波与衬底的粗糙度大小更为接近会导致短波光能够得到更充分的散射. 当界面粗糙度增大时, 全波段的散射都会得到增强, 说明衬底粗糙度增大可使界面对光产生更强烈的散射, 导致长波 H 值增大.

在使用背电极绒面结构时, 如图 4 所示, 在薄膜粗糙度很低 ($RMS = 5$ nm) 时, 界面类似平面, 对光的散射程度相对较低, 当波长增大时, H_r 值从 420 nm 最大值 0.43 一直下降至 1000 nm 处的 0.044. 当薄膜粗糙度增大为 10 nm 时候, H_r 值极大和极小值变为 0.89 和 0.168; 当薄膜厚度继续增大时, 短波处的 H_r 值接近为 1, 当粗糙度为 40 nm 时, 全波段的反射 H_r 值均接近为 1; 当粗糙度继续增大时, H_r 值整体增大并不明显, 只有波长在 800—1000 nm 范围内略有增大. 这说明即使增大表面粗糙度 80 nm 以上, 电池的吸收能力有所增加但增加幅度很小, 在电池中会导致短路电流略微增大, 对于使用背电极绒面的 NIP 型电池, 粗糙度只要达到 40 nm 即可达到近饱和的光散射和光吸收能力.

在使用前电极绒面结构的 PIN 电池时, 绒面通过透射散射部分来增加光在电池中的传播, 图 6 为

前电极透射散射率 (H_t) 随绒面粗糙度增大而变化的趋势图, 可以看出和图 2 具有类似的趋势, 但是透射 H_t 增大趋势远低于反射 H_r , 也就是说采用相同的粗糙度, 透射 H_t 低于反射 H_r 值, 这说明在全波长范围, 反射界面具有更强的光散射能力. 在前电极 TCO 绒面为 5 nm 时, 透射 H_t 值极大和极小分别为 0.005 和 0.0005, 远低于背电极绒面的 H 值, 粗糙度增大至 160 nm 时, 透射 H_t 值在 830 nm 之前接近 1. 从图 7 中可以看到前电极绒面 H_t 值随粗糙度和波长的变化趋势, 随波长增大 H_t 值随粗糙度增加速率变慢, 当表面粗糙度增大到 160 nm 时, 波长小于 800 nm 的 H_t 值趋近于 1, 而波长 1033 nm 的 H_t 值约为 0.95. 图 6 和图 7 说明对于 PIN 电池, 衬底表面粗糙度应达到 160 nm, 从散光角度来讲更大的绒面粗糙度还会进一步提高光吸收作用.

在图 8 中将粗糙度为 40 nm 背电极和粗糙度为 160 nm 的前电极 H 值进行对比, 发现在全波段两者散光能力完全一致, 这充分说明采用背电极的 NIP 电池结构, 粗糙度只要达到 40 nm 即可获得最大的光散射能力, 在相同表面粗糙度条件下, 背电极散光能力优于前电极, 以上计算可以对非晶硅薄膜电池的实验工作起到参考作用. 美国联合太阳能公司的 Dahal 等^[11] 和 Yan 等^[12] 实验研究了 NIP 型 nc-Si:H 太阳电池中 Ag/ZnO 背电极衬底粗糙度与电池性能之间的关系, 其研究结果表明: 衬底粗糙度 40 nm 即可实现良好的陷光散射能力, 并且得到最佳的太阳电池性能, 实验与本文中模拟得到的结果相同, 实际电池结构由多层膜构成, 存在多个界面, 本文仅就背反射电极的单层膜进行了模拟, 认为 NIP 电池效率主要由背电极散光性能所影响, 这与其他研究小组得到的结论一致.

Bittkau 等^[26] 和 Yan 等^[12] 分别在最近的文章中均提出 NIP 电池中背电极对电池的有效陷光 (散射) 和吸收起到决定性作用, 因此本文仅就背电极单层膜进行分析计算与实验, 与其结果相符合.

具有适当大小表面粗糙度的绒面衬底对 NIP 太阳电池具有重要意义, 衬底粗糙过大会使沉积其上的硅薄膜缺陷态增加, 因而最佳电池效率不仅受限于光吸收的大小, 还将受限于光生载流子的收集, 较大的表面粗糙度通常会导致缺陷增加, 降低载流子收集效率导致电池开压和填充因子降低, 进而降低电池效率. 综合考虑以上因素, 我们认为衬底表

面粗糙度为 40 nm 时可以成为 NIP 电池最理想衬底粗糙度: 其较小的表面粗糙度不足以使缺陷态成为影响载流子吸收的主要因素, 而其光学吸收能力与更大粗糙度的衬底相当, 模拟得到 PIN 太阳电池在衬底粗糙度 160 nm 时可以获得理想的陷光效果, 由于此时衬底粗糙度过大, 所以最佳散光衬底粗糙度与载流子收集等电学特征不可能保持一致, 需要为保证薄膜缺陷不过高而牺牲太阳电池的光吸收性能, 即对 PIN 电池 ZnO/a-Si 界面透射绒度对光吸收的影响没有起到主导作用, 因此不能够通过陷光性能来模拟到 PIN 电池的最佳太阳电池效率.

5 实验

实验采用 JPGF-600B 型磁控溅射系统制备 Ag/ZnO 复合背电极, 靶材分别采用高纯度 (纯度: 99.999%) 金属 Ag 靶和 ZnO:Al, 衬底为柔性不锈钢 (SS), 镀膜前将不锈钢放入半导体清洗液中加热 1 h 并进行超声清洗, 然后用去离子水冲洗, 并用高纯氮气吹干. 实验以高纯氩气为溅射气体, 本底真空高于 3×10^{-4} Pa, 溅射功率 300 W, 维持其他参数不变. 改变不同的溅射温度以获得不同的复合背电极绒面粗糙度, 其表面粗糙度分别为 19, 40 和 61.5 nm, 在制备复合电极之后采用相同的工艺条件制备电池. 电池结为: SS/Ag/ZnO:Al/n-a-Si:H/i-a-SiGe:H/p-nc-Si:H/ITO 太阳电池. 图 9 为通过测试电池的量子效率 (QE) 获得电池的光谱响应, 通过 QE 测试发现使用具有一定表面粗糙度的复合背电极衬底能够显著提高电池的短路电流, 这归因于绒面背电极有效提高电池中的长波光散射而提高太阳电池的长波吸收效率. 背电极 RMS 为 19 nm 时, 电池短路电流为 13.84 mA/cm^2 , 背电极 RMS 提高到 40 nm 时, 其短路电流密度由于电池光吸收增大而大幅提高到 18.24 mA/cm^2 , 当继续提高背电极 RMS 到 61.5 nm 时, 电池的短路电流略微增大至 18.74 mA/cm^2 , 短路电流密度增大不明显. 从 QE 积分响应中我们发现使用绒面背电极后 QE 积分响

应提高, 最明显为波长在 600—900 nm, 在波长小于 600 nm 时电流密度提高不明显, 使用 40 nm 背电极与使用 61.5 nm 背电极获得短路电流密度基本一致, 与前面增大表面粗糙度会略微增大光学吸收而导致短路电流密度略微增大相符合. 虽然增大衬底粗糙度导致短路电流密度提高 0.5 mA/cm^2 , 其对电池效率影响微弱. 如果考虑粗糙度变大影响开压和填充因子降低, 增大粗糙度引起的综合效果是得不偿失, 我们认为 NIP 电池背电极粗糙度在 40 nm 时是最理想衬底粗糙度.

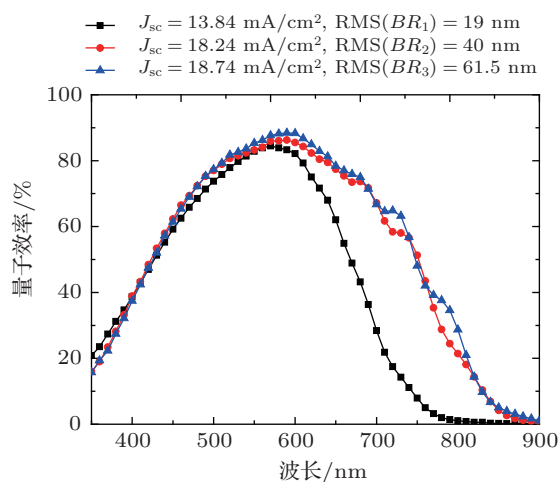


图 9 不同粗糙度 SS/Ag/ZnO 背电极制备 a-SiGe:H 太阳电池量子效率

6 结论

本文就 PIN 型硅基电池的前电极绒面和用于 NIP 电池的背电极绒面的粗糙度变化对光的散射性能和电池的光吸收效率不同进行了比较, 得出两种电极的最理想陷光的表面粗糙度, 前电极 160 nm, 背电极 40 nm, 可见背电极的最理想的陷光粗糙度更容易获得. 通过分析不同表面粗糙度的背电极衬底制备的 a-SiGe:H 太阳电池 QE 响应, 从实验上证明表面粗糙度为 40 nm 的背电极与粗糙度更大的背电极所得到的短路电流密度相当, 从实验上证明表面粗糙度为 40 nm 时电池即可获得足够的散射光.

[1] Schropp R E I, Zeman M 1998 *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology* (1st Ed.) (Boston: Kluwer Academic)

[2] Berginski M, Hüpkes J, Gordijn A, Reetz W, Wätjen T, Rech B, Wuttig M 2008 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **92** 1037

[3] Deckman H W, Wronski C R, Witzke H, Yablonoitch E 1983 *Appl.*

- Phys. Lett.* **42** 968
- [4] Meng X Q, Drouard E, Gomard G, Peretti R, Fave A, Seassal C 2012 *Opt. Express* **20** A560
- [5] Boccard M, Battaglia C, Hänni S, Söderström K, Escarré J, Nicolay S, Meillaud F, Despeisse M, Ballif C 2012 *Nano Lett.* **12** 1344
- [6] Python M, Madani O, Domine D, Meillaud F, Vallat-Sauvain E, Ballif C 2009 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **93** 1714
- [7] Ding L, Boccard M, Bugnon G, Benkhaira M, Nicolay S, Despeisse M, Meillaud F, Ballif C 2012 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **98** 331
- [8] Battaglia C, Escarré J, Söderström K, Charrière M, Despeisse M, Haug F J, Ballif C 2011 *Nat. Photonics* **5** 535
- [9] Hou G F, Xue J M, Yuan Y J, Zhang X D, Sun J, Chen X L, Geng X H, Zhao Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 058403 (in Chinese) [侯国付, 薛俊明, 袁育杰, 张晓丹, 孙建, 陈新亮, 耿新华, 赵颖 2012 物理学报 **61** 058403]
- [10] Haug F J, Sonderstrom T, Python M, Terrazzoni-Daudrix V, Niquille X, Ballif C 2009 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **93** 884
- [11] Dahal L R, Sainju D, Podraza N J, Marsillac S, Collins R W 2011 *Thin Solid Films* **519** 2682
- [12] Yan B J, Yue G Z, Sivec L, Owens-Mawson J, Yang J, Guha S 2012 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **104** 13
- [13] Saito K, Sano M, Okabe S, Sugiyama S, Ogawa K 2005 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **86** 565
- [14] Li H B B T, Franken R H, Rath J K, Schropp R E I 2009 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **93** 338
- [15] Born M, Wolf E 1999 *Principles of Optics* (7th Ed.) (Cambridge: Cambridge University Press) chapter 8
- [16] Beckmann P, Spizzichino A 1963 *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces* (1st Ed.) (New York: Pergamon)
- [17] Macleod H A 1986 *Thin-Film Optical Filters* (2nd Ed.) (New York: Macmillan)
- [18] Carniglia C K 1979 *Opt. Eng.* **18** 104
- [19] Bennett H E, Porteus J O 1961 *J. Opt. Soc. Am.* **51** 123
- [20] Zeman M, van Swaaij R A C M M, Metselaar J W, Schropp R E I 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6436
- [21] Krc J, Zeman M, Smole F, Topic M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 749
- [22] Krc J, Zeman M, Smole F, Topic M 2004 *Thin Solid Films* **451** 298
- [23] Lipovsek B, Krc J, Isabella O, Zeman M, Topic M 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 103115
- [24] Krc J, Zeman M, Kluth O, Smole F, Topic M 2003 *Thin Solid Films* **426** 296
- [25] <http://www.filmetrics.com>
- [26] Bittkau K, Böttler W, Ermes M, Smirnov V, Finger F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 083101

Investigation of light trapping structure and performance in PIN-type and NIP-type thin film silicon solar cells*

Yu Xiao-Ming Zhao Jing Hou Guo-Fu[†] Zhang Jian-Jun
Zhang Xiao-Dan Zhao Ying

(Key Laboratory of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Key Laboratory of Opto-Electronic Information Science and Technology,
Ministry of Education, Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 30 July 2012; revised manuscript received 7 February 2013)

Abstract

In both PIN-type and NIP-type thin film silicon solar cells, textured light trapping substrates are used to enhance light absorption and improve energy conversion efficiencies. Scalar scattering theory is used to simulate the light trapping performance of textured substrates. The results indicate that in order to get good light trapping performance, the root mean square (RMS) for front reflectors in PIN-type solar cells should be at least 160 nm, while it is only 40 nm for back reflectors in NIP-type solar cells. A series of a-SiGe:H single-junction solar cells is deposited on back reflectors with different RMS values. It is found that a-SiGe:H solar cells deposited on back reflectors with RMS values of 40 and 61.5 nm demonstrate similar short current density values and quantum efficiencies. These results indicate that RMS value of 40 nm is enough to get good light trapping performance, which is consistent with the numerical simulation.

Keywords: light trapping structure, haze, scalar scattering theory, thin film silicon solar cells

PACS: 01.50.ff, 61.43.Bn, 61.43.Dq, 88.40.jj

DOI: 10.7498/aps.62.120101

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA050503), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176060), the Key Project of Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 12JCZDJC28300), and the Major Science and Technology Supported Project of Tianjin, China (Grant No. 11TXYGX22100).

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