

硅异质结电池衬底形貌的修饰及其在电池中的应用研究*

赵振越¹⁾²⁾ 张晓丹^{1)†} 王奉友¹⁾ 姜元建¹⁾ 杜建¹⁾²⁾ 高海波¹⁾
赵颖¹⁾ 刘彩池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) (河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130)

(2013年10月9日收到; 2014年3月5日收到修改稿)

对单晶硅衬底制绒可有效增强其陷光作用, 提高硅异质结太阳电池的短路电流. 但在沉积非晶硅的过程中, 制绒衬底的金字塔沟壑处易出现两相式外延生长, 降低电池输出特性参数. 对此本文采用两种方法修饰制绒衬底的微观形貌, 并将其分别应用到硅异质结太阳电池的制备当中. 通过混酸溶液对碱制绒后的衬底进行平滑处理, 使金字塔形貌更加平滑, 电池开路电压由564.6 mV提高到609.4 mV. 此外, 采用四甲基氢氧化铵替代碱溶液, 发现制绒后的衬底不仅具有良好的陷光效果, 且其形貌更为平滑, 使得电池的开路电压和转换效率均有明显提升.

关键词: TMAH制绒, HIT太阳电池, 金字塔, 反射率

PACS: 68.55.jm, 73.40.Lq, 68.37.Hk, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.63.136802

1 引言

带有本征非晶硅层的异质结太阳电池(HIT)是在单晶硅衬底上沉积非晶硅薄膜制备而成的, 并以它的高光电转换效率和低温制备过程备受光伏业的关注. 目前, 日本三洋公司在n型直拉(CZ)单晶硅绒面衬底上制备的HIT太阳电池转换效率已达24.7%, 为硅基太阳电池最高效率. 最近, 有相关研究机构通过模拟仿真得出绒面衬底的HIT太阳电池转换效率可达27%^[1]. 绒面衬底由于具有良好的陷光效果, 可明显提高电池的短路电流. 但制绒后的衬底表面粗糙度增加, 使得本征非晶硅钝化薄层难以均匀沉积在单晶硅表面, 从而劣化界面质量.

因此, 本文研究两种修饰硅异质结太阳电池衬底微观形貌的方法, 其一为采用化学抛光(chemical polish)对于NaOH制绒后的金字塔绒面进行

平滑(smooth)处理, 这样可以有效改善金字塔较为尖锐的顶部和沟壑部分, 减少沉积非晶硅时外延的发生. 另一种方法是采用有机碱四甲基氢氧化铵(TMAH)对衬底制绒, 因TMAH制绒避免了NaOH制绒过程中Na⁺的污染, 减少了晶体硅表面的深能级复合中心. 通过改变化学抛光腐蚀的时间和TMAH的制绒时间, 得到有利于电池性能的最佳条件.

2 实验

2.1 实验原料及设备

实验采用的衬底材料是n型, (100)晶向的CZ单晶硅片, 电阻率为1—3 $\Omega \cdot \text{cm}$, 尺寸是直径为51 mm的1/4圆片. 实验设备采用由常州捷佳创精密机械有限公司和南开大学共同研发的手动实验清洗制绒机, 制绒后的绒面金字塔结构采用扫描电子显微镜型号为ZEISS公司的SUPRA 55VP进行观

* 国家重点基础研究发展计划(973项目)(批准号: 2011CBA00706和2011CBA00707)、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: 11TXSYGX22100)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

察, 反射率用型号为 Varian-Cary 5000 的紫外-可见光-近红外分光光度计进行测试, QTest Station Series 太阳能电池光谱响应 QE/IPCE 测试系统测试 HIT 太阳能电池的量子效率, 型号为 WXS-156S-L2 的日本模拟器测试 HIT 太阳能电池 I - V 特性参数.

2.2 实验过程

NaOH 碱制绒, 第一步对硅片进行清洗, 分别用丙酮和酒精分别超声清洗 5 min, 去除表面的有机物和杂质; 第二步预清洗, 将清洗过的硅片放入 80 °C 10%NaOH 2 min, 目的是去除硅片表面的机械损伤层; 第三步制绒, 将预清洗后的硅片放入到恒温 80 °C 且经过鼓泡之后的手动实验清洗制绒机的腐蚀液中进行 40 min 制绒, 腐蚀液的制绒条件为 1%NaOH, 6% 异丙醇 (IPA) 和 1% 硅酸钠. 制绒的温度设为 80 °C, 是由于 IPA 的沸点是在 82.5 °C 并且极易挥发^[2], 这样能保证腐蚀过程中组分的相对稳定; 第四步形貌修饰, 将制绒后的硅片在化学抛光混酸溶液 CP (chemical polish) 133 中分别反应 5 s, 25 s, 50 s 和 120 s, CP133 溶液的配比为 HF(40%): HNO₃ (98%): CH₃COOH(99%) = 1 : 3 : 3. 最后, 将反应后的硅片经过美国无线电公司 (RCA) 发明的清洗方法和稀氢氟酸 DHF (1%) 处理之后放入等离子体增强化学气相沉积设备 (PECVD) 中进行 HIT 电池制备, 以上每个步骤之间 (除 PECVD) 均对硅

片进行去离子水清洗 2—3 min.

四甲基氢氧化铵 (TMAH) 制绒, 第一步同样先对硅片进行清洗, 用丙酮和酒精分别超声清洗 5 min; 第二步 TMAH 制绒, 由于 TMAH 制绒与 NaOH 制绒相比, 它的腐蚀速率较慢, 这与它的离子半径有关^[3], 所以为了保证它有一个较快的腐蚀速率, 实验选定 5% 的 TMAH 和 10% 的 IPA, 实验设备是恒温水浴加热系统, 制绒温度保持在 75 °C, 在此条件下分别制绒 20 min, 30 min, 40 min 和 50 min. 最后, 将制绒后的硅片经过 RCA 清洗和 DHF(1%) 处理放入 PECVD 中进行 HIT 电池制备, 以上每个步骤之间 (除 PECVD) 均对硅片进行去离子水清洗 2—3 min.

所制备 HIT 的结构是采用多室 Cluster-PECVD 沉积系统制备电池的双面钝化本征非晶 i 层, 正面沉积非晶 p 层背面沉积非晶 n, 然后正面热蒸发透明导电膜 (ITO), 最后在正面蒸银电极、背面蒸铝电极.

3 结果与讨论

3.1 NaOH 制绒后衬底形貌平滑处理

3.1.1 平滑处理后硅衬底绒面形貌与反射率

针对制绒后的样品采用 CP133 溶液进行平滑处理, 经平滑处理不同时间后的绒面形貌, 如图 1 所示.

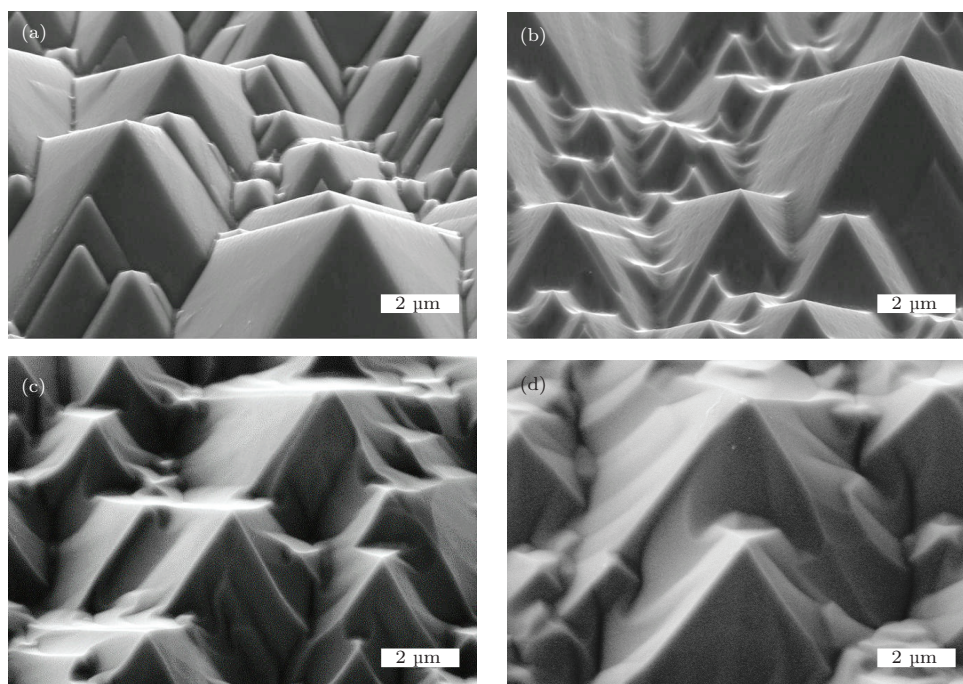


图1 扫描电镜 45° 角拍摄的经过 CP133 溶液平滑处理不同时间的绒面单晶硅衬底 (a) 5 s; (b) 20 s; (c) 50 s; (d) 120 s

由图1中可见, 绒面金字塔的形貌随着平滑时间的增加, 其轮廓和棱角变得模糊, 金字塔的顶部和沟壑处变得更为平滑, 而且那些嵌套的金字塔和较微小尺寸的金字塔逐渐消失, 这是由于CP133溶液对单晶硅片的腐蚀为各向同性, 随着腐蚀进行会平滑较为粗糙的微形貌. 经CP133溶液平滑后产生这样的结构, 有利于制备HIT太阳能电池过程中非晶硅的沉积[4], 提高HIT太阳能电池的界面性能和钝化效果. 经过CP133溶液平滑处理不同时间后绒面衬底的反射率, 如图2所示.

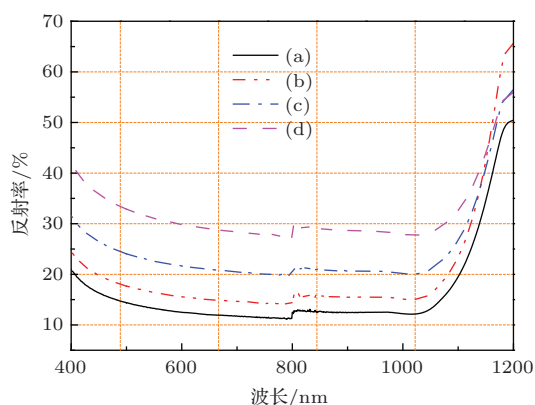


图2 经过CP133溶液平滑处理不同时间的绒面单晶硅衬底的反射率 (a) 5 s; (b) 20 s; (c) 50 s; (d) 120 s

由图2可见, 随着平滑时间的增加, 反射率不断的增大, 在5 s时反射率在10%左右, 当腐蚀时间增加到120 s时反射率达到30%, 接近制绒前的反射率. 腐蚀过程中金字塔的结构发生改变, 金字塔的顶角由原来的锐角逐渐变为钝角, 高度降低, 金字塔顶部的腐蚀速率高于底部所致[5], 其平滑过程中金字塔发生变化的过程示意图如图3所示.

制绒后的绒面是正四面体的金字塔结构[6], 在图3中金字塔显示为等腰三角形. 图1中测试观察的角度为45°, 在图3中显示为入射角45°. 从剖面观察绒面衬底的金字塔, 其顶角一般在76到82°的范围内[7], 在平滑5 s和20 s时金字塔的顶角仍然为锐角, 所以在图1(a)和(b)中只能看到金字塔的三个侧面. 由图1(c)可见, 随着反应进行到50 s时, 金字塔的一个侧面已经和视线平行, 如图3(c)所示, 金字塔的顶角已经达到90°直角. 当反应进行到120 s时, 如图3(d)所示, 金字塔的高度进一步降低, 顶角已经是大于90°的钝角, 此时图1(d)中可以观察到金字塔的四个侧面. 说明随着平滑时间的增大, 金字塔的高度在不断降低并且顶角逐渐从锐角变为钝角. 结合图2的反射率, 腐蚀形貌的变化同样对反射率有较大的影响. 当腐蚀时间较短,

即金字塔顶角处于锐角时, 有利于入射光在金字塔间进行多次反射, 从而得到较低的反射率, 增强绒面的陷光作用. 但随着腐蚀时间的延长, 金字塔的形貌由原来的锐角变成了直角或钝角, 减弱了绒面的陷光作用, 导致反射率升高.

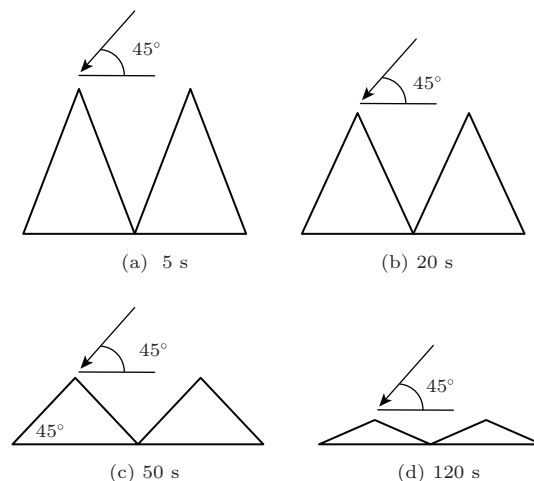


图3 经过CP133溶液平滑处理反应过程示意图

3.1.2 经过平滑处理的绒面衬底对HIT电池性能参数的影响

为了验证经过CP133平滑处理的绒面衬底对HIT太阳能电池性能的影响, 实验选择了未处理(0 s)、短时间处理(5 s)和长时间处理(120 s)的衬底进行了HIT太阳能电池的制备, 并对其性能进行了测试分析, 具体参数如图4所示. 从短路电流密度来看, 随着平滑时间的增加呈现下降趋势, 这和绒面的形貌是对应的. 反射率升高, 陷光效果变差导致短路电流降低. 而对于电池的开路电压而言, 相对于未经平滑的绒面, 5 s和120 s平滑处理后开路电压有所提高, 这主要是有两方面原因造成的, 一方面是CP133溶液可以去除NaOH制绒之后钠离子的污染[8], 金属Na离子附着在绒面衬底表面会形成深缺陷能级, 极大的增加了载流子复合的概率, 由SRH (Schottky-Read-Hall) 复合模型可知:

$$V_{oc} = \frac{\phi_B}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{qN_v S_{it}}{J_{sc}} \right),$$

ϕ_B 是表面势垒, N_v 是价带的有效态密度, S_{it} 为表面复合速率, q 代表元电荷, kT 是热能, k 为玻尔兹曼常数, T 为Kelvin绝对温度, V_{oc} 是开路电压, J_{sc} 是短路电流密度, n 为二极管的品质因子[9]. 故表面Na离子的有效去除直接影响着电池的开路电压. 另一方面, 由于在非晶硅沉积过程中, 金字塔的尖峰会使薄膜生长受到限制, 导致此处膜厚较薄, 而

沟壑部分会使非晶硅的团簇作用增加, 整体表现为薄膜生长的均匀性变差. 对于平均沉积厚度仅为5 nm的本征非晶硅薄膜, 均匀性变差直接导致界面钝化不充分, 同时增加电池的暗态饱和电流密度. 而经过CP133溶液平滑处理之后金字塔的顶部和沟壑部均比处理之前更为圆滑, 较细小金字塔和一些嵌套金字塔减少^[10], 提高了非晶硅薄膜沉积的均匀性. 以上两方面原因均改善了HIT电池的钝化效果, 使其界面性能得到提高, 从而降低界面的复合速率提高少数载流子寿命, 最终使HIT电池的开路电压得到提高^[11].

经过CP133溶液平滑处理的绒面单晶硅衬底和未处理衬底制备的HIT电池性能参数, 如图4所示.

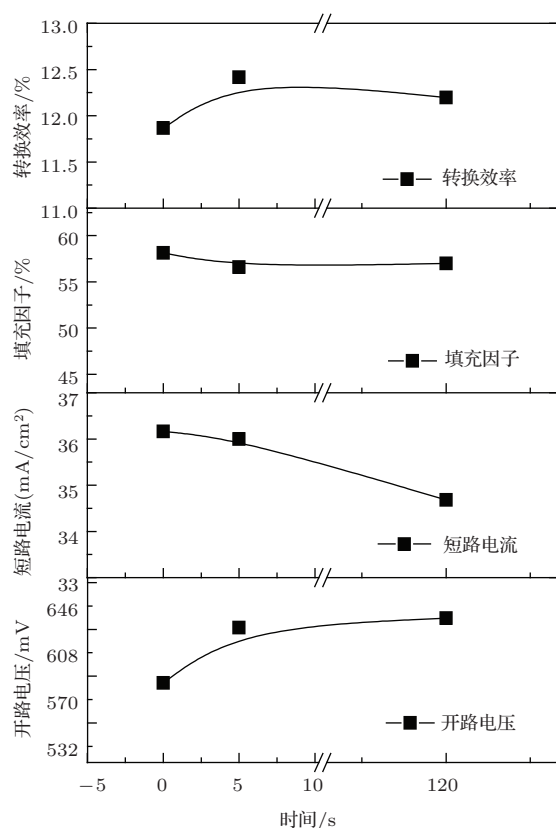


图4 经过CP133溶液平滑处理的绒面单晶硅衬底和未处理衬底制备的HIT电池性能参数

由图4可见, 随着平滑处理时间的增加, 电池的效率变差, 原因主要源于衬底陷光作用变差而导致电流降低的过大, 而导致电压带来的正效应被减弱. 另外绒面的(111)面在腐蚀过程中被破坏而露出了(100)面, 由于(100)面的悬挂键密度相对(111)面更多, 且其外延生长的可能性更大, 这也是导致界面复合增加的一部分原因^[8]. 由以上分析可知, 为了提高电池转换效率, 就必须在陷光和界面

钝化两者中寻求最佳平衡. 在本实验条件下, 腐蚀5 s制备出的HIT电池其开路电压从平滑前的564.6 mV提高到了609.4 mV, 转换效率从11.8%提高到了12.4%, 虽然短路电流从36.16 mA/cm²下降至36 mA/cm², 但是在这个条件下仍然能保证HIT电池有较高的短路电流又能有较高的开路电压.

3.2 TMAH制绒后衬底的特性及其在电池中的初步应用

3.2.1 TMAH制绒后衬底的制绒形貌与反射率

针对碱性制绒后的绒面衬底要想获得高性能的HIT电池, 需要采用额外的平滑处理技术. 和碱性制绒相比TMAH制绒出的金字塔绒面形貌要更柔和^[12], 并且TMAH中的离子很容易通过清洗被去除, 所以在硅表面有很低的离子污染. 另外, TMAH中的离子除了和Na, K离子一样可以进行制绒反应之外, 它还附着在衬底的结晶面上, 由于其较大的原子半径减缓了制绒反应中OH⁻和水分子的介入^[13], 从而降低腐蚀速率, 有利于制绒反应的平稳进行. 为此, 实验采用TMAH溶液对衬底进行了不同时间的腐蚀, 其表面形貌具体如图5所示.

由图5可见, 着腐蚀时间20 min延长到40 min的, 金字塔尺逐渐变大. 从成核的小金字塔是在不断生长变大, 并在40 min达到了一个最大值, 平均尺寸为15 μm. 随着腐蚀时间的进一步增加, 从40 min到50 min, 大金字塔又逐渐分解成若干个小金字塔, 并且又出现新成核的小金字塔. 另外, TMAH的腐蚀速率比KOH和NaOH要低, 所以导致其腐蚀过程较慢, 造成绒面不连续出现大量未制绒区域. TMAH腐蚀不同时间的反射率如图6所示.

由图6可见, 反射率呈现一种先低后高的趋势. 制绒时间从20 min增加到30 min, 反射率是急剧降低的, 并且在30 min时达到一个最低值, 反射率接近15%. 但随着制绒时间从30 min增加到50 min时, 反射率又逐渐升高. 如图5(b)和(c), 虽然40 min时的金字塔尺寸较大, 但是30 min相比40 min时的金字塔分布相对稀疏, 且同样存在一定数量的大金字塔, 所以30 min时的反射率较低. 而50 min时的反射率和20 min时虽然相似, 形貌却相差很大, 这是因为20 min时虽然金字塔的尺寸很小但是绒面存在较好的连续性, 但是50 min时绒面的连续性很差但是存在较大尺寸的金字塔同样起到了

减反的效果, 这说明绒面的连续性和金字塔的尺寸对反射率有较大的影响. 结合图5和图6, 之所以在30 min时得到较低的反射率, 是因为30 min时

照比20 min 时有较大的金字塔尺寸, 且比40 min 和50 min时绒面的连续性要好, 这同样证明了绒面的连续性和金字塔的尺寸对反射率有较大的影响.

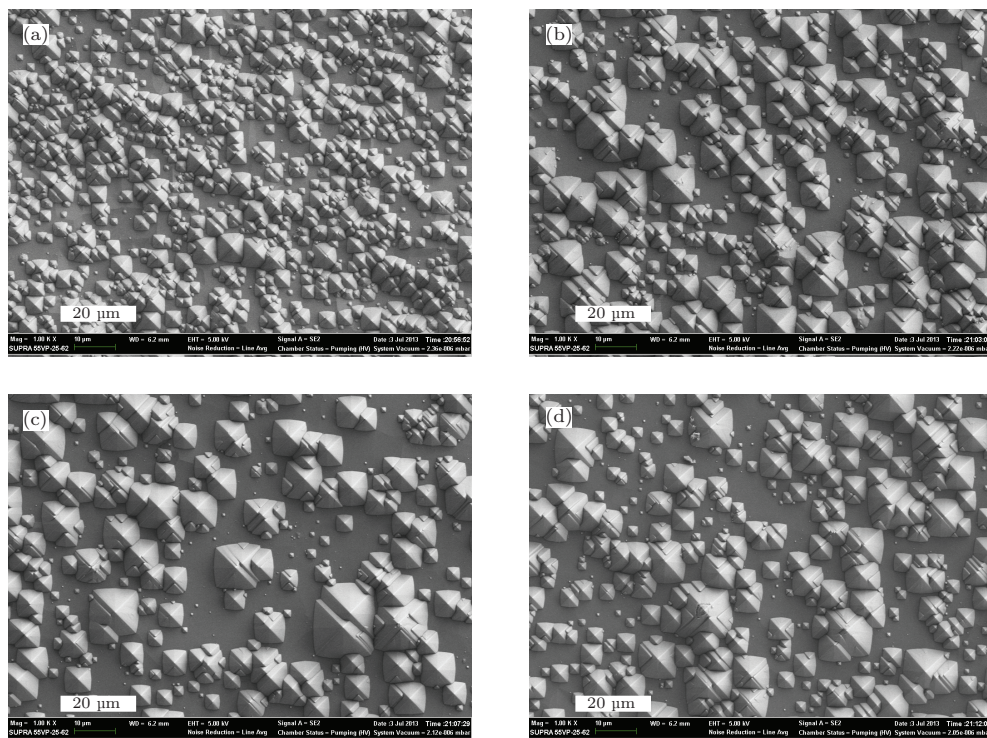


图5 n型硅衬底经TMAH制绒不同时间后SEM拍摄的绒面形貌 (a) 20 min; (b) 30 min; (c) 40 min; (d) 50 min

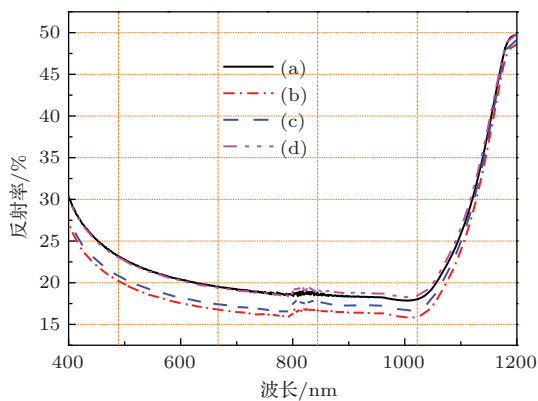


图6 n型硅衬底经TMAH制绒不同时间后的反射率 (a) 20 min; (b) 30 min; (c) 40 min; (d) 50 min

3.2.2 TMAH制绒后衬底在电池中的初步应用

以经过不同时间TMAH制绒的绒面为衬底制备HIT太阳能电池, 电池性能参数如图7所示.

由图6和图7所见, 制绒30 min时反射率最低, 得到了最高的填充因子、短路电流和转换效率, 开路电压也接近于最佳值. 结合反射率来分析, 不难解释短路电流的变化, 反射率低, 陷光好, 短路电流高. 但在制绒40 min时反射率较低, 短路电流却较

差, 这是由于40 min时金字塔尺寸最大, 不利于非

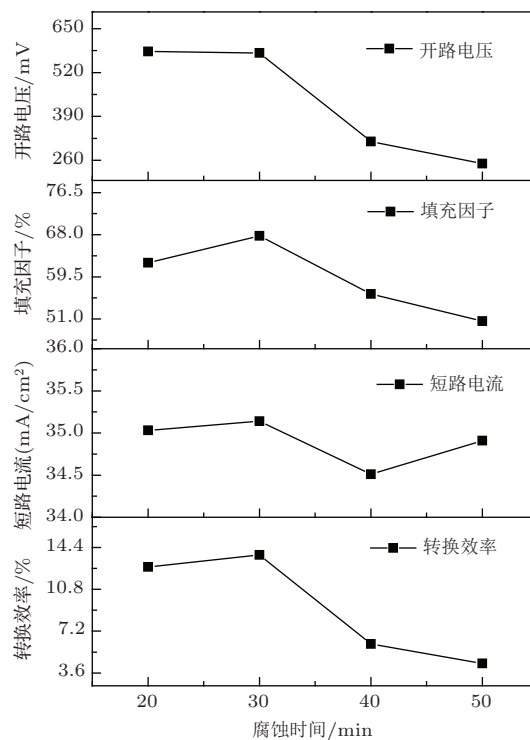


图7 n型硅衬底经TMAH制绒不同时间后的HIT电池参数

晶硅的沉积,导致了界面性能降低,从而对HIT太阳能电池的短路电流产生了不良影响^[14]. 另外,从开路电压和转换效率的变化,可见较小尺寸的金字塔和较好的绒面连续性更有利于得到较好的钝化效果,界面性能得到改善,从而得到较高的开路电压和转换效率.

4 结 论

为提高HIT电池的短路电流密度,需要对衬底进行制绒. 本文针对碱制绒体系和TMAH制绒两种技术手段进行了硅衬底制绒的研究. 结果表明,为保持绒度后衬底的良好陷光特性以及好的界面特性,碱制绒技术需要采用混和酸的后平滑处理,而TMAH技术制绒后衬底可直接用于电池中. 且对比研究也发现,TMAH有望获得更高的HIT电池效率,因为其不会带来金属离子的污染和易于获得柔和的金字塔形貌.

参考文献

- [1] Dwivedi N, Kumar S, Bisht A, Patel K, Sudhaka S 2013 *Solar Energy* **88** 31
- [2] Qu S, Zhang X W, Mao H H, Yu Y X, Han Z H, Tang Y H, Zhou C L, Wang W J 2011 *Materials Review* **25** 10 (in Chinese) [屈盛, 张兴旺, 毛和璜, 余银祥, 韩增华, 汤叶华, 周春兰, 王文静 2011 材料导报 **25** 10]
- [3] Zhou C L, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5777 (in Chinese) [周春兰, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2010 物理学报 **59** 5777]
- [4] Olibet S, Vallat S E, Fesquet L, Monachon C, Hessler W A, Damon L J, Wolf S D, Ballif C 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 651
- [5] Zhang Y, Zhou Y Q, Jiang Z Y, Liu F Z, Zhu M F 2010 *Phys. Status Solidi C* **7** 1025
- [6] Tian J T, Feng S M, Wang K X, Xu H T, Yang S Q, Liu F, Huang J H, Pei J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 066803 (in Chinese) [田嘉彤, 冯仕猛, 王坤霞, 徐华天, 杨树泉, 刘峰, 黄建华, 裴俊 2012 物理学报 **61** 066803]
- [7] Bachtouli N, Aouida S, Hadj L. R, Boujmil M. F, Bessais B 2012 *Applied Surface Science* **258** 8889
- [8] Edwards M, Bowden S, Das U, Burrows M 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 1373
- [9] Miroslav M, Juraj R, Ladislav H, Pavol G, Pavol S 2010 *Applied Surface Science* **256** 5662
- [10] Zhou C L, Li X D, Wang W J, Zhao L, Li H L, Diao H W, Cao X N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 038201 (in Chinese) [周春兰, 励旭东, 王文静, 赵雷, 李海玲, 刁宏伟, 曹晓宁 2011 物理学报 **60** 038201]
- [11] Angermann H, Korte L, Rappich J, Conrad E, Sieber I, Schmidt M, Hübener K, Hauschild J 2008 *Thin Solid Films* **516** 6775
- [12] Rosa M, Allegrezza M, Canino M, Summonte C, Desalvo A 2011 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** 2987
- [13] Shikida M, Sato K, Tokoro K, Uchikawa D 2000 *Sensors and Actuators A* **80** 179
- [14] Kang M G, Tark S, Lee J C, Son C S, Kim D 2011 *Journal of Crystal Growth* **326** 14

Modification of surface morphology of a textured silicon substrate and its application in heterojunction solar cells*

Zhao Zhen-Yue¹⁾²⁾ Zhang Xiao-Dan^{1)†} Wang Feng-You¹⁾ Jiang Yuan-Jian¹⁾ Du Jian¹⁾²⁾
Gao Hai-Bo¹⁾ Zhao Ying¹⁾ Liu Cai-Chi²⁾

1) (*Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, the Key Laboratory of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin City, The Key Laboratory of Optoelectronic Information Technical Science of Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

2) (*Institute of Information Functional Material of Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

(Received 9 October 2013; revised manuscript received 5 March 2014)

Abstract

Texture on a mono-crystalline silicon substrate can effectively enhance the light trapping, and increase the short-circuit current of silicon hetero-junction solar cell. However, when the amorphous silicon layer deposited on the crystalline silicon substrate, the amorphous and crystalline epitaxial growth of mixed phases is created in the valleys with sharp edges, which leads to reducing the output characteristic parameters of the solar cell. In this paper, we use two methods to modify the microstructure of the textured substrate, and apply them to the silicon heterojunction solar cell. The textured silicon substrate is smoothed through the mixed acid, which makes the pyramid shape become round off and the open circuit voltage of the solar cell change from 564.6 mV to 609.4 mV. In addition, we use tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) instead of alkali solution. It is found that the textured substrate has an effective light trapping, and its micro-morphology is more rounded, the short-circuit current and open circuit voltage of the solar cell have been improved significantly.

Keywords: TMAH texture, HIT solar cell, pyramids, reflectance

PACS: 68.55.jm, 73.40.Lq, 68.37.Hk, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.63.136802

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA050302), the Tianjin Science and Technology Support Project (Grant No. 12ZCZDZX03600), the Major Science and Technology Support Project in Tianjin (Grant No. 11TXSYGX22100), 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