

单室沉积非晶硅/非晶硅/微晶硅 三叠层太阳电池的研究*

郑新霞 张晓丹[†] 杨素素 王光红 许盛之 魏长春 孙建 耿新华 熊绍珍 赵颖

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所,南开大学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)

(2010年8月14日收到;2010年9月12日收到修改稿)

在产业化比较成熟的单室沉积非晶硅薄膜太阳电池基础上,进行了非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳电池性能优化的研究.在生产线上纯单室沉积的非晶硅/非晶硅叠层太阳电池基础上,通过调节 n-p 隧穿结并采用自行研制开发的单室微晶硅底电池的沉积路线,获得了单室沉积的光电转换效率达到 9.52% 的非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳电池.

关键词: 硅基薄膜太阳电池, 三叠层, 微晶硅

PACS: 88.40. jj, 88.40. jp

1. 引言

光伏发电作为可再生能源的重要组成部分吸引着越来越多的人投入到这一研究领域中,几乎每一个国家都在关注这一领域的研究.低成本、高效率太阳电池的获得更是人们一直以来追求的目标.单室沉积技术^[1-4]作为一种低成本技术已成为人们关注的热点之一.现在产业化比较成熟的硅基薄膜太阳电池大多是单室沉积的非晶硅薄膜太阳电池或非晶硅/非晶硅叠层太阳电池,其光电转换效率基本上在 6.5% 左右.如何利用现有的低成本技术,同时又能够进一步提高其转换效率是一个值得关注的方向.本文在产业化光电转换效率比较高、稳定性比较好的非晶硅/非晶硅叠层太阳电池的基础上,首先进行了单室沉积单结微晶硅底电池的研究,然后进行了高效率、低成本的非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳电池的研究.目前,对于单室沉积的非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳电池的研究报道很少.通过初步优化实验,本文获得了光电转换效率超过 9% 的非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳电池.

2. 实验

实验中沉积非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳电池所需要的非晶硅/非晶硅叠层电池是从天津市津能电池科技有限公司生产线上直接购买的成品,没有对产品提任何要求.微晶硅底电池是在本实验室的多功能沉积系统的一个腔室中制备^[5],单结微晶硅薄膜太阳电池沉积在 SnO₂ 或 ZnO 透明导电薄膜的玻璃衬底上,沉积顺序依次为:p 型微晶硅 (p- $\mu\text{c-Si:H}$),本征层微晶硅 (i- $\mu\text{c-Si:H}$),n 型非晶硅 (n-a-Si:H) 和 Al,即结构为玻璃/SnO₂/p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si:H}$ /n-a-Si:H/Al 或玻璃/ZnO/p- $\mu\text{c-Si:H}$ /i- $\mu\text{c-Si:H}$ /n-a-Si:H/ZnO/Al,p 层,i 层及 n 层生长都采用相同的激发频率,相同的电极间距和相同的加热温度,完全适合产业化的单室技术要求.三叠层太阳电池的基本结构为玻璃/SnO₂/非晶硅顶电池/非晶硅中间电池/微晶硅底电池/Al 或者玻璃/SnO₂/非晶硅顶电池/非晶硅中间电池/微晶硅底电池/ZnO/Al.电池的 J-V 测试所用光强为 100 mW/cm²,测试温度为 25 °C.

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2007AA05Z436, 2009AA050602)、天津市科技支撑计划(批准号:08ZCKFGX03500)、国家自然科学基金(批准号:60976051)、科学技术部国际合作计划重点项目(批准号:2006DFA62390,2009DFA62580)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-08-0295)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. 单室沉积单结微晶硅太阳电池

为获得三叠层太阳电池中微晶硅底电池的工艺技术,首先对单结微晶硅太阳电池进行了研究.借鉴分室中沉积微晶硅薄膜太阳电池的经验,分别进行了器件质量级的 p,i 和 n 材料的优化及在电池中应用的研究.图 1(a) 给出了用优化的 p,i 和 n 材料的条件制备的单结微晶硅电池的 J - V 特性曲线.其中 Cell 1 和 Cell 2 采用的是相同的 p,i 和 n 层的沉积条件,只是 Cell 1 是先沉积的,然后制备 Cell 2.分析图 1(a) 中的 J - V 测试曲线,可以看出:Cell 1 的开路电压(V_{oc})虽然具有微晶硅太阳电池的特征,但电池的短路电流密度(J_{sc})比较小,只有 12.58 mA/cm^2 ,而 Cell 2 的 J_{sc} 和 V_{oc} 都非常低.图 1(b) 的外量子效率(EQE)测试曲线也很清楚的表明 Cell 1 整体的量子效率响应都比较差,而 Cell 2 的 EQE 曲线并不正常,显示出电池并没有形成很好的 p-i-n 结构.通过对电池制备后重新制备的 p,i 和 n 材料的特性分析发现:Cell 1 的 J_{sc} 低的原因是硼对随后沉积的本征微晶硅薄膜的污染,导致其偏离了电池需要本征层材料的特征^[6]. Cell 2 性能差的原因是:沉积完 Cell 1 后,由于磷污染的影响,导致 Cell 2 的 p 材料偏离了电池需要的器件质量级的 p 材料的特征^[7],因此没有形成一个很好的 p-i-n 结构,使得电池的量子效率曲线形状不正常.基于上述单室沉积微晶硅薄膜太阳电池存在的硼和磷污染问题,我们有针对性地进行了研究.其中对于硼污染问题,提出了引入高晶化率界面层^[8]和 p 种子层^[9]的方法,该方法可以有效地控制硼对随后沉积本征层材料的影响,从而改善电池的短波响应.而对于磷污染的影响,则提出在下一个电池进入到反应室之前进行 p 补偿覆盖层,氢等离子体处理和空室辉光等处理方法^[10].通过调节不同空室辉光条件制备电池的 EQE 测试结果证明:空室微晶硅覆盖的技术可以很好的降低磷污染的影响,使得电池的短波响应有明显的提高^[11].

基于对单室沉积过程中硼和磷污染的有效控制以及各层材料的优化,获得了转换效率达到 7.47% 的单结微晶硅太阳电池,电池的 J - V 测试曲线如图 2 所示.

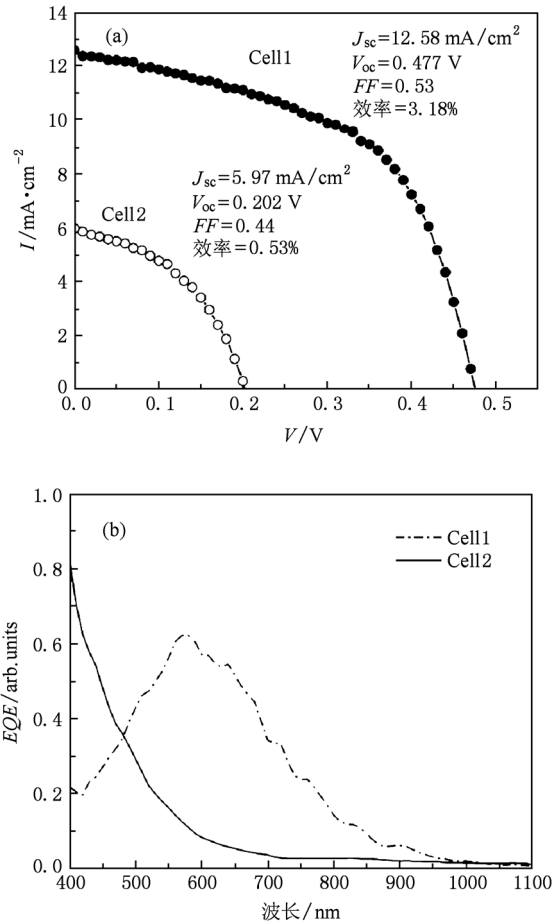


图 1 单室内连续沉积两个微晶硅太阳电池的 J - V 和 EQE 测试曲线 (a) J - V 曲线;(b) EQE 曲线

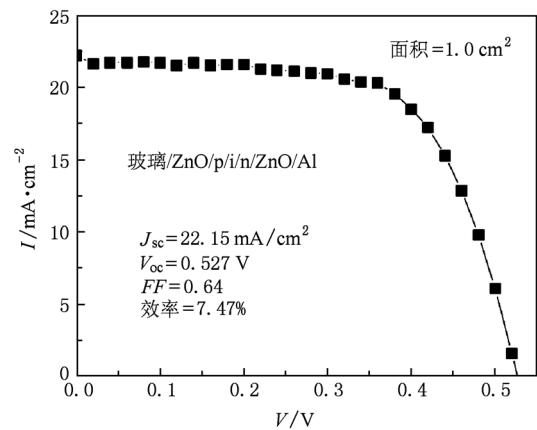


图 2 单室沉积转换效率达 7.47% 单结微晶硅太阳电池 J - V 曲线

3.2. 单室沉积非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层薄膜太阳电池

掌握了单室沉积单结微晶硅薄膜太阳电池的工艺技术后,在进行非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层

太阳能电池制备前,我们对生产线上提供的非晶硅/非晶硅叠层太阳能电池进行了小面积电池性能的测试分析.图3是面积为 0.253 cm^2 电池的 J - V 测试结果.从图中可以看出虽然非晶硅/非晶硅叠层太阳能电池的 J_{sc} 比较小,但电池的 V_{oc} 和填充因子(FF)比较好,因此电池的光电转换效率达到了 7.12% .

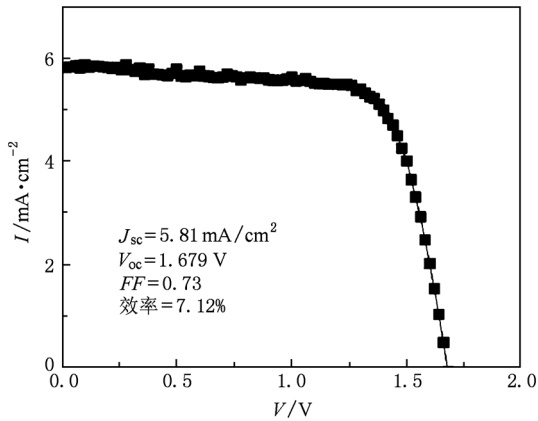


图3 津能电池科技有限公司生产的非晶硅/非晶硅叠层太阳能电池的 J - V 曲线

在前面制备单结微晶硅薄膜太阳能电池的基础上,本文首先进行了非晶硅电池和微晶硅电池相连接的 n - p 隧穿结的研究.因为生产线上提供的非晶硅/非晶硅叠层太阳能电池的 n 层是非晶,而非晶硅/非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池中的 n - p 隧穿结需要是微晶的才能形成很好的接触和隧穿特性.因此需要在此电池基础上进行非晶硅 n 层的处理.本文提出通过氢等离子体刻蚀然后再沉积微晶硅 n 层的方法.图4给出了采用氢等离子体处理时间分别为 2 s 和 10 s 制备电池的 J - V 测试结果.从图中可以看出:

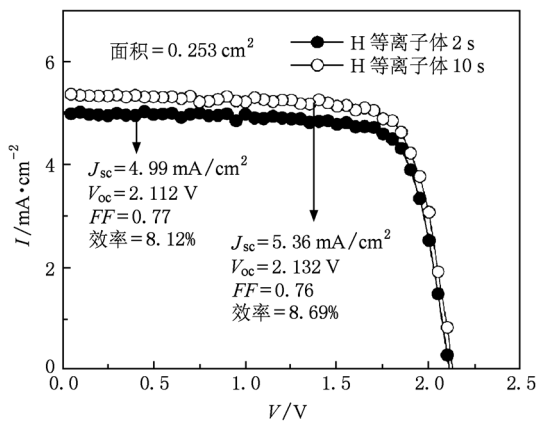


图4 非晶 n 层不同处理时间制备非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳能电池的 J - V 曲线

一定时间的氢等离子体处理对电池特性有很好的调控作用,使得转换效率从 8.12% 增长到 8.69% .这主要是因为氢等离子体处理会对非晶硅 n 层进行刻蚀,这样一方面减薄了非晶硅 n 层的厚度,另一个方面也使随后生长的微晶 n 层和 p 层能够很好的晶化,改善了微晶硅底电池的特性,从而提高了非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳能电池的性能.

除了关注 n - p 隧穿结的影响外,本文也对影响微晶硅底电池性能的沉积参数-硅烷浓度(C_{sc} , $C_{sc} = [\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2]$)的变化进行了研究,图5是沉积底电池本征层的 C_{sc} 值分别是 5.8% 和 6% 制备电池的 J - V 测试结果.我们知道反应气体中硅烷浓度的提高将会提高微晶硅电池的 V_{oc} ^[12].通过图5的 J - V 曲线的测试结果可以看出:硅烷浓度对微晶硅底电池的 V_{oc} 有一定的调控作用,在底电池本征层的 C_{sc} 值为 6% 的条件下,电池的 V_{oc} 达到了 2.135 V ,光电转换效率也达到了 8.33% .

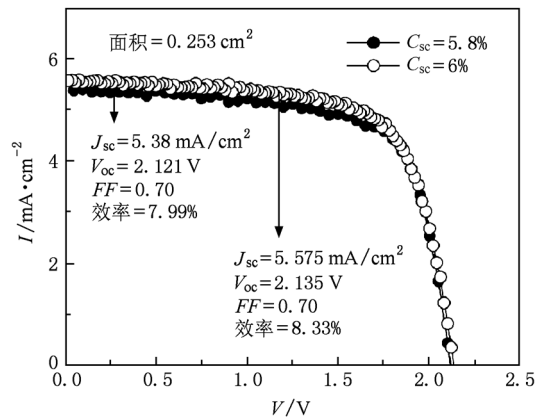


图5 底电池本征层不同硅烷浓度制备非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳能电池的 J - V 曲线

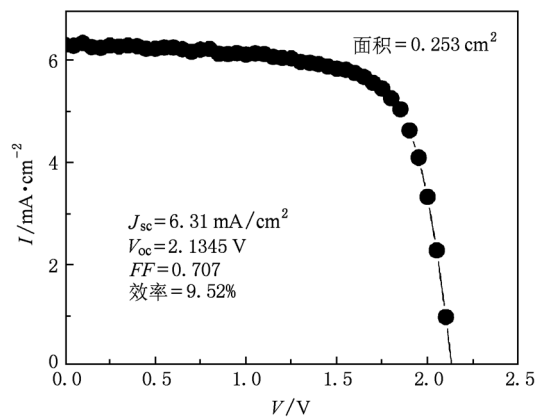


图6 转换效率为 9.52% 的非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳能电池的 J - V 曲线

通过前面的研究可知:非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳能电池的性能与底电池的沉积条件和 n-p 隧穿结的特性都有一定的关系. 本文对上述参数进行了进一步优化,获得了光电转换效率达到 9.52% 的非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳能电池,具体的 $J-V$ 测试结果如图 6 所示.

4. 结 论

本文在生产线上制备的非晶硅/非晶硅叠层

太阳能电池的基础上,对微晶硅底电池的沉积条件和电池中 n-p 隧穿结的特性进行了优化,获得了光电转换效率达到 9.52% 的非晶硅/非晶硅/微晶硅三叠层太阳能电池,该电池是完全的单室技术. 通过研究可以看出:已经产业化的单室非晶硅薄膜太阳能电池可以进行技术升级,即利用微晶硅薄膜太阳能电池稳定性好和能够拓展光谱的特点,进行高效非晶硅/微晶硅或非晶硅/非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池的研究,为硅基薄膜太阳能电池产业化做出贡献.

- [1] Ballutaud J, Bucher C, Hollenstein C, Howing A A, Kroll U, Benagli S, Shah A, Buechel A 2004 *Thin Solid Films* **468** 222
- [2] Bauer J, Calwer H, Marklstorfer P, Milla P, Schulze F W, Ufert K D 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **164—166** 685
- [3] Kroll U, Bucher C, Benagli S, Schönbächler I, Meier J, Shah A, Ballutaud J, Howling A, Hollenstein C, Büchel A, Poppeller M 2004 *Thin Solid Films* **451—452** 525
- [4] Tsuo Y S, Xu Y, Crandall Richard S, Han Daxing, Qiu C, Pankove J I 1999 *IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* Oakland, California, May 9—12 1416
- [5] Zhao Y, Zhang X D, Zhu F, Gao Y T, Wei C C, Xue J M, Ren H Z, Zhang D K, Hou G F, Sun J, Geng X H 2005 15th *International Photovoltaic Science & Engineering Conference*, Shanghai, China 65—67
- [6] Sun F H, Zhang X D, Wang G H, Xu S Z, Yue Q, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1293 (in Chinese) [孙福河、张晓丹、王光红、许盛之、岳强、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 1293]
- [7] Sun F H, Zhang X D, Xu S Z, Wang G H, Yue Q, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2008 *The 10th China Solar PV Conference and Exhibition*, Changzhou, China 344—347 (in Chinese) [孙福河、张晓丹、许盛之、王光红、岳强、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍、赵颖 2008 第十届中国太阳能光伏会议暨展览会 常州 第344—347页]
- [8] Zhang X D, Sun F H, Wang G H, Xu S Z, Wei C C, Hou G F, Sun J, Xiong S Z, Geng X H, Zhao Y 2010 *Phys. Stat. Sol. C* **3—4** 1116
- [9] Wang G H, Zhang X D, Xu S Z, Sun F H, Yue Q, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7294 (in Chinese) [王光红、张晓丹、许盛之、孙福河、岳强、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍、赵颖 2009 物理学报 **58** 7294]
- [10] Wang G H, Zhang X D, Xu S Z, Zheng X X, Wei C C, Sun J, Xiong S Z, Geng X H, Zhao Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 098102
- [11] Wang G H, Zhang X D, Xu S Z, Wei C C, Sun J, Xiong S Z, Geng X H, Zhao Y 2010 *Phys. Stat. Sol. (C)* **7** 1073
- [12] Gao Y T, Zhang X D, Zhu F, Wei C C, Sun J, Zhao Y 2006 *J. Synth. Cryst.* **35** 514 (in Chinese) [高艳涛、张晓丹、朱锋、魏长春、孙建、赵颖 2006 人工晶体学报 **35** 514]

a-Si:H/a-Si:H/ μ c-Si:H triple junction solar cells *

Zheng Xin-Xia Zhang Xiao-Dan[†] Yang Su-Su Wang Guang-Hong Xu Sheng-Zhi Wei Chang-Chun
Sun Jian Geng Xin-Hua Xiong Shao-Zhen Zhao Ying

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

(Received 14 August 2010; revised manuscript received 12 September 2010)

Abstract

Low-cost triple junction solar cells, which much attention has been paid to by industry, are studied in this paper. Based on the amorphous silicon/amorphous silicon tandem solar cells realized in industry using completely single chamber deposition technique, amorphous silicon/amorphous silicon/microcrystalline silicon triple junction solar cell with 9.52% conversion efficiency is fabricated by changing deposition conditions for microcrystalline bottom solar cell and n-p junction in a single chamber developed on our own.

Keywords: silicon thin film solar cells, triple junction, microcrystalline silicon

PACS: 88.40.jj, 88.40.jp

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2007AA05Z436, 2009AA050602), the Science and Technology support Program of Tianjin, China (Grant No. 08ZCKFGX03500), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976051), the Key Program of the International Cooperation of Ministry of Science and Technology, China (Grant Nos. 2006DFA62390, 2009DFA62580), and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-08-0295).

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