

# 钙钛矿/硅叠层太阳能电池中平面 a-Si:H/c-Si 异质结底电池的钝化优化及性能提高\*

陈俊帆<sup>1)2)3)4)</sup> 任慧志<sup>1)2)3)4)</sup> 侯福华<sup>1)2)3)4)</sup> 周忠信<sup>1)2)3)4)</sup> 任千尚<sup>1)2)3)4)</sup>  
张德坤<sup>1)2)3)4)</sup> 魏长春<sup>1)2)3)4)</sup> 张晓丹<sup>1)2)3)4)†</sup> 侯国付<sup>1)2)3)4)‡</sup> 赵颖<sup>1)2)3)4)</sup>

1) (南开大学, 光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

2) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

3) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300071)

4) (天津市中欧太阳能光伏发电技术联合研究中心, 天津 300071)

(2018年9月25日收到; 2018年11月27日收到修改稿)

最近, 旋涂法制备的钙钛矿/平面硅异质结高效叠层太阳能电池引起人们广泛关注, 主要原因是相比于绒面硅衬底制备的钙钛矿/硅叠层太阳能电池, 其制备工艺简单、制备成本低且效率高. 对于平面 a-Si:H/c-Si 异质结电池, a-Si:H/c-Si 界面的良好钝化是获得高转换效率的关键, 进而决定了钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池的性能. 本文主要从硅片表面处理、a-Si:H 钝化层和 P 型发射极等方面展开研究, 通过对硅片表面的氢氟酸 (HF) 浸泡时间和氢等离子体预处理气体流量、a-Si:H 钝化层沉积参数、钝化层与 P 型发射极 (I/P) 界面富氢等离子体处理的综合调控, 获得了相应的优化工艺参数. 对比研究了 p-a-Si:H 和 p-nc-Si:H 两种缓冲层材料对 I/P 界面的影响, 其中高电导、宽带隙的 p-nc-Si:H 缓冲层既能够降低 I/P 界面的缺陷态, 又可以增强 P 型发射层的暗电导率, 提高了前表面场效应钝化效果. 通过上述优化, 制备出最佳的 P-type emitter layer/a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)/N-type layer (imip) 结构样品的少子寿命与 implied- $V_{oc}$  分别达到 2855  $\mu$ s 和 709 mV, 表现出良好的钝化效果. 应用于平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池, 转换效率达到 18.76%, 其中开路电压达到 681.5 mV, 相对于未优化的电池提升了 34.3 mV. 将上述平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池作为底电池, 对应的钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池的开路电压达到 1780 mV, 转换效率达到 21.24%, 证明了上述工艺优化能够有效地改善叠层太阳能电池中的硅异质结底电池的钝化及电池性能.

**关键词:** a-Si/c-Si 异质结, 界面钝化, 少子寿命, 钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池

**PACS:** 81.65.Cf, 81.65.Rv, 88.40.hj, 88.40.jj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181759

## 1 引言

硅异质结 (SHJ) 太阳能电池是在单晶硅衬底上依次沉积本征非晶硅和掺杂非晶硅薄膜组成的一种低成本、高效率太阳能电池, 具有制备工艺温度

低、开路电压高、温度系数较低等优势, 近年来受到国际著名公司和科研院所的广泛关注<sup>[1]</sup>. 目前, 日本 Kaneka 公司制备的交叉指背接触硅异质结太阳能电池 (HBC) 已经取得 26.63% 的世界最高效率<sup>[2]</sup>, 引领了硅异质结太阳能电池的发展. 基于 Kerr

\* 科技部国际合作项目 (批准号: 2014DFE60170)、国家自然科学基金 (批准号: 61474065, 61674084, 61474066)、高等学校学科创新引智计划 (111 计划) (批准号: B16027)、光学信息技术科学教育部重点实验室开放基金 (批准号: 2017KFKT015) 和中央高校基本科研业务费资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [xdzhang@nankai.edu.cn](mailto:xdzhang@nankai.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [gfhou@nankai.edu.cn](mailto:gfhou@nankai.edu.cn)

等<sup>[3]</sup>提出的库仑增强俄歇复合模型, Richte 等<sup>[4]</sup>计算出单晶硅太阳能电池的理论极限效率为 29.43%. 为了进一步突破上述效率限制, 基于光谱分割原理, 依次利用不同禁带宽度的材料制备成光谱响应不同的太阳电池, 并且叠加在一起来达到充分利用太阳光谱的目的, 也就是叠层太阳电池的概念<sup>[5,6]</sup>.

近年来钙钛矿太阳电池得到了快速进展, 认证效率已经高达 23.2%<sup>[7]</sup>, 得益于其出色的短波段光谱响应、高开路电压以及方便可调的带隙宽度<sup>[8]</sup>, 并且能够与晶体硅太阳电池形成良好的匹配, 从而被认为是顶电池的理想选择之一. 以钙钛矿作为顶电池和硅异质结作为底电池组成的钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池, 是目前关注度最高的叠层电池技术, 模拟计算其极限效率高达 45.7%<sup>[9]</sup>.

钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池多采用平面 SHJ 太阳电池作为底电池, 原因在于底电池平整的上表面便于后续钙钛矿顶电池采用旋涂工艺制备<sup>[9-12]</sup>. 虽然平面 SHJ 太阳电池的短路电流密度通常偏低 ( $\leq 36 \text{ mA/cm}^2$ )<sup>[13-15]</sup>, 但是平整的表面有利于获得更好的钝化性能, 可以获得高开路电压 ( $V_{oc} = 738 \text{ mV}$ )<sup>[14]</sup>. a-Si:H/c-Si 异质结太阳电池属于高效率的 SHJ 电池之一, 其良好的界面钝化是获得高效太阳电池的关键, 其钝化性能与异质结界面特性密切相关, 进而影响叠层太阳电池的效率. 本文从硅片表面处理、a-Si:H 钝化层以及 P 型发射极等方面入手, 对平面 a-Si:H/c-Si 异质结的钝化性能进行了研究, 旨在改善界面钝化效果以及提高底电池器件性能, 以便最终获得高效率的钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池.

## 2 界面钝化理论

半导体中少数载流子的复合, 在体内主要有三种复合机理, 即辐射复合、陷阱辅助复合 (SRH) 和俄歇复合. 其中, 半导体内的杂质和缺陷能够俘获载流子, 从而增大载流子的复合速率, 所以将它们称为陷阱, 对应的复合称为 SRH 复合<sup>[16]</sup>. 在硅片表面处由于出现了悬挂键, 表面复合主要是 SRH 复合. 钝化的目的就是尽量减少这些表面陷阱所引起的少子复合, 主要通过化学钝化和场效应钝化两种途径来实现.

化学钝化通常在硅片制备一层薄膜 ( $\text{SiO}_2$ <sup>[17]</sup>,  $\text{SiN}_x$ <sup>[18]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[19,20]</sup>, a-Si:H<sup>[21,22]</sup>等), 依靠薄膜中的各原子 (如 H, O, N 等) 与硅片表面的悬挂键结合, 饱和这些陷阱能级. 而场效应钝化通过调制表面势

场使载流子远离表面, 从而降低硅片表面陷阱对载流子寿命的影响 (例如增加 P 型缓冲层以便提升 PN 结中 P 型发射极的导电性, 提升了对载流子的抽取能力<sup>[23]</sup>, 从而降低硅片表面的载流子浓度).

根据 SRH 复合理论<sup>[24,25]</sup>, 载流子通过缺陷能级进行复合的复合率  $U_s$  可表示为

$$U_s = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} = \frac{(np - n_i^2)\sigma_n\sigma_p v_{th}}{\sigma_n(n + n_1) + \sigma_p(p + p_1)} D_{it}, \quad (1)$$

其中  $n_i$  为本征载流子浓度,  $n$  和  $p$  分别为电子和空穴的浓度,  $\tau_n$  和  $\tau_p$  分别为电子和空穴的寿命,  $\sigma_n$  和  $\sigma_p$  分别为电子和空穴的俘获截面,  $v_{th}$  为载流子热运动速度 (300 K 时, 约为 107 cm/s),  $D_{it}$  为界面态密度.  $n_1$  为  $E_i$  和  $E_t$  重合时导带的平衡电子浓度;  $p_1$  为  $E_i$  与  $E_t$  重合时价带的平衡空穴浓度, 分别表示为

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right), \quad (2a)$$

$$p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right), \quad (2b)$$

其中  $E_i$  为本征费米能级,  $E_t$  为缺陷能级,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为 Kelvin 绝对温度.

从 (1) 式、(2a) 式和 (2b) 式可知, 为了降低界面态复合率  $U_s$ , 可从两方面入手: 一是降低界面态密度  $D_{it}$ ; 二是降低界面处自由电子或空穴的浓度. 这两者正好是化学钝化和场效应钝化理论在公式中的体现.

有效少数载流子寿命 (少子寿命)  $\tau_{eff}$  与硅片体复合和表面复合有关, 考虑到硅片体复合包含三种复合机制, 它们之间的关系可表示为<sup>[16]</sup>

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{surf}}, \quad (3)$$

其中  $\tau_{rad}$  为辐射复合寿命,  $\tau_A$  为俄歇复合寿命,  $\tau_{SRH}$  为 SRH 复合寿命,  $\tau_{surf}$  为表面寿命, 根据 Sproul<sup>[26]</sup> 的研究, 对称样品 (硅片正反两面有相同钝化质量) 的  $\tau_{surf}$  可表示为

$$\tau_{surf} = \frac{W}{2S} + \frac{1}{D} \left(\frac{W}{\pi}\right)^2, \quad (4)$$

其中  $W$  为电池厚度,  $S$  为表面复合速度,  $D$  为少数载流子的扩散系数.

那么由 (3) 式和 (4) 式可知, 少子寿命表达式为

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{A}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\frac{W}{2S} + \frac{1}{D} \left( \frac{W}{\pi} \right)^2}. \quad (5)$$

在 SHJ 电池中, a-Si:H/c-Si 的界面特性对电池的性能至关重要, 如果界面复合是太阳电池中载流子的主要复合机制, 则电池的开路电压<sup>[27]</sup>可表示为

$$V_{\text{oc}} = \frac{\Phi_{\text{B}}}{q} - \frac{nkT}{q} \ln \left( \frac{qN_{\text{v}}S}{J_{\text{sc}}} \right), \quad (6)$$

其中  $N_{\text{v}}$  为晶体硅侧的有效价带态密度,  $\Phi_{\text{B}}$  为有效界面势垒,  $J_{\text{sc}}$  为短路电流密度,  $n$  为二极管品质因子,  $q$  代表元电荷.  $S$  与界面处载流子复合率  $U_{\text{s}}$  有关, 即

$$S = \frac{U_{\text{s}}}{\Delta n}. \quad (7)$$

结合 (1) 式和 (5)–(7) 式可知, 电池的  $V_{\text{oc}}$  与界面势垒  $\Phi_{\text{B}}$  及表面复合速率  $S$  有关. 而 SHJ 电池的界面两边材料不同, 因此界面缺陷态密度可能更高. 减少界面态密度、降低表面复合速率是 SHJ 电池获得高  $V_{\text{oc}}$  的关键. 如果测得实验 P-type emitter layer/a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)/N-type layer (inip) 结构样品有效少数寿命  $\tau_{\text{eff}}$  (下文都用  $T_{\text{eff}}$  表示) 越高, 那么表面复合速率  $S$  越低, 界面处载流子复合率  $U_{\text{s}}$  也会越低, 界面态密度  $D_{\text{it}}$  越低, 实现了 a-Si:H/c-Si 界面处的化学钝化或场效应钝化, 进而可获得优异的钝化性能, 最终达到取得高  $V_{\text{oc}}$  的目的. 因此, 本文通过测试 inip 结构样品的有效少数寿命和 implied- $V_{\text{oc}}$  ( $iV_{\text{oc}}$ ) 表征其钝化性能.

### 3 实验

#### 3.1 实验材料与设备

实验采用  $\langle 111 \rangle$  晶向的区熔 (Fz) N 型双面抛光单晶硅片作为衬底, 其电阻率为 2–10  $\Omega \cdot \text{cm}$ , 厚度为  $(275 \pm 10) \mu\text{m}$ . 以本征 a-Si:H 作为钝化层, 改变氢稀释率  $R_{\text{H}}$  ( $R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ ), 在衬底温度 160  $^{\circ}\text{C}$ 、沉积压强 1.0 Torr (1 Torr  $\approx$  133.322 Pa)、辉光功率密度 25  $\text{mW}/\text{cm}^2$  实验条件下, 通过等离子体化学气相沉积 (PECVD) 系统获得. 发射材料 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 采用 H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>/TMB/CO<sub>2</sub> 为源气体, 在沉积压强 1.98 Torr、辉光功率 13 W、衬底温度 190  $^{\circ}\text{C}$  条件下通过 PECVD 系统制备. 通过 PECVD 沉积本征层与掺杂层而获得 inip 结构样品, 采用美国 Sinton 公司 WCT-120 型

少数载流子寿命测试仪测试其少数寿命与  $iV_{\text{oc}}$ . 采用电子束蒸发技术制备透明导电氧化物 (ITO), 其反射率与透过率采用型号为 Varian-Cary 5000 的紫外–可见光–近红外分光光度计进行测试. 采用日本 Wacom 公司 WXS-156S-L2 型双光源太阳模拟器测试平面 a-Si:H/c-Si 太阳电池的光态  $J$ - $V$  曲线, 测试条件为室温 25  $^{\circ}\text{C}$ , 光谱 AM1.5, 功率密度 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . 采用日本 Asahi Spectra 公司的 HAL-320 型太阳光谱模拟器在充有氮气的手套箱中测试钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池的光态  $J$ - $V$  曲线, 测试温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 湿度小于 10%. 平面 a-Si:H/c-Si 太阳电池和钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池均采用 PV Measurement 公司 QEX10 型的量子效率系统测试外量子效率 (EQE), 通过标准 AM1.5 光谱与 EQE 曲线进行积分, 从而获得电池的短路电流密度.

#### 3.2 样品制备

硅片的清洗, 首先将切好的硅片放在去离子水中进行超声处理 15 min, 然后采用 RCA 方法清洗、再经过浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合溶液以及浓度 5% 的氢氟酸<sup>[28]</sup>处理, 最后快速放入 PECVD 设备的真空腔室中沉积相应的薄膜. 以上清洗的每一步都用去离子水对硅片清洗 2–3 min.

洗净的硅片放入 PECVD 设备之前, 需经过 5% 的 HF 溶液处理, 以便去除其表面的氧化层. 再用氮气吹干, 放入反应腔室. 然后通入足量的氢气, 利用辉光放电产生的原子氢预处理硅片表面, 去除残留氧化物和氟化物, 同时又能钝化硅片表面的缺陷<sup>[29,30]</sup>. 钝化层是 SHJ 电池中最关键的一层, 其钝化性能与光吸收分别影响电池的  $V_{\text{oc}}$  和  $J_{\text{sc}}$ <sup>[31]</sup>. 对于 a-Si:H/c-Si 异质结太阳电池的钝化层, 本文通过改变 SiH<sub>4</sub> 流量 ( $\Phi_{\text{SiH}_4}$ ) 与 H<sub>2</sub> 的流量 ( $\Phi_{\text{H}_2}$ ) 以及氢稀释比 ( $R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ ) 来提高钝化层的质量<sup>[32]</sup>, 同时调整其厚度来实现钝化、光吸收以及载流子输运之间的平衡<sup>[29]</sup>. 同时, a-Si:H/c-Si 硅异质结太阳电池中本征 a-Si:H 钝化层的引入会使得电池的串联电阻增加, 填充因子下降<sup>[33]</sup>. 因而, 需要通过改善掺杂层实现场效应钝化, 降低串联电阻, 提升开路电压和填充因子. P 型掺杂层作为 SHJ 太阳电池的发射极, 同时影响钝化性能、串联电阻以及光利用率<sup>[34]</sup>. 对于 P 型发射极, 本文从两方面来改善异质结界面钝化效果以及 SHJ 电池器件性能: 一方面, 在钝化层与 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 层之间增加富氢等离子体处理过程<sup>[35]</sup>, 弥补两者接触的界



面缺陷. 由于此过程有少量的  $\text{SiH}_4$  加入, 相当于生长了一层超薄缓冲层, 调控钝化层与 p-nc- $\text{SiO}_x\text{:H}$  层之间最佳的带隙匹配, 便于载流子的迁移与运输, 进而能够获得高的开路电压<sup>[36]</sup>. 另一方面, p-nc- $\text{SiO}_x\text{:H}$  薄膜生长的初期先形成孵化层, 而后生成纳米晶粒<sup>[37]</sup>, 导致其纵向导电性较差. 本文拟在沉积 p-nc- $\text{SiO}_x\text{:H}$  之前增加一层超薄的 P 型缓冲层 (非晶硅或者微晶硅), 期望减小孵化层厚度, 同时改善导电性与透过性.

本文在单晶硅片上双面沉积本征 a-Si:H 钝化层, 正反面分别沉积 P 型和 N 型的 nc- $\text{SiO}_x\text{:H}$  掺杂层, 从而获得 inip 结构样品, 再测试其少子寿命和  $iV_{oc}$ . 测试后在 inip 结构样品的正反面采用电子束蒸发 ITO, 在受光面蒸发 Ag/Al 混合的栅线电极, 而背面则蒸发全 Al 电极, 即形成完整的 a-Si:H/c-Si 异质结电池. 利用上述的平面 a-Si:H/c-Si 异质结电池为底电池 (受光面未蒸发金属电极, 背部蒸发全 Al 电极), 在其上使用旋涂法制备钙钛矿顶电池, 然后在叠层电池受光面蒸发 Au 栅线电极.

## 4 结果与讨论

### 4.1 硅片的表面预处理

#### 4.1.1 不同 HF 处理时间对 inip 结构样品钝化性能的影响

Wang 等<sup>[38]</sup>对绒面硅片的异质结电池进行了研究, 浓度 1% 的 HF 处理最佳时间为 60 s. HF 清洗硅片起到双重作用, 去除表面的自然氧化层, 获得疏水表面, 同时  $\text{H}^+$ 钝化硅表面的悬挂键<sup>[39]</sup>. 对于平面硅片而言, 为了获得最佳的氢氟酸 (5%) 处理时间, 将处理后的硅片样品放入 PECVD 系统中沉积本征层和掺杂层, 然后测试 inip 结构样品对应的少子寿命  $T_{eff}$  与  $iV_{oc}$ , 结果如图 1 所示.

由图 1 可见, 在相同的钝化层和掺杂层条件下, 随着 HF 处理时间的延长, 对应 inip 结构样品的少子寿命和  $iV_{oc}$  呈现先增后减的趋势. 当 HF 处理时间为 90 s 时, 对应 inip 结构样品的少子寿命最高, 说明此时除去原氧化层和  $\text{H}^+$ 化学钝化达到最佳, 结合本文第 2 节内容可知, 硅片表面的态密度  $D_{it}$  达到最低, 从而改善了其化学钝化性能. 当 HF 处理时间过短时, 硅表面氧化物去除较少, 且仍然存在大量界面态, 溶液中的  $\text{H}^+$ 不足以钝化硅片表面的悬挂键, 致使钝化性能偏低. 当 HF 处理

时间过长时, 硅片表面微结构遭到破坏, 会出现一定的缺陷态, 从而导致钝化性能偏低<sup>[40]</sup>. 此外, 绒面硅片和平面硅片最佳处理时间的差异可能与两者不同的表面有密切关系.

#### 4.1.2 不同氢气流量的氢等离子体预处理对 inip 结构样品钝化性能的影响

硅片经过最佳的 HF 处理时间 (90 s) 后, 在沉积钝化层之前, 需要对硅片表面进行预氢处理. 采用氢等离子体处理硅片表面, 去除 HF 处理过程中残留的氟化物, 钝化硅片表面悬挂键, 增加反应前驱物的扩散系数, 改善后续沉积的 a-Si:H 薄膜微结构<sup>[41]</sup>. Wang 等<sup>[42]</sup>对绒面硅片的异质结电池进行了研究, 氢等离子体处理过程的最佳氢气流量为 100 sccm (1 sccm = 1 mL/min). 将经 HF 处理 90 s 后的平面硅片送入 PECVD 设备中, 通过改变氢气流量对其进行氢等离子体处理, 再沉积本征层和掺杂层, 测试对应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$ , 结果如图 2 所示.

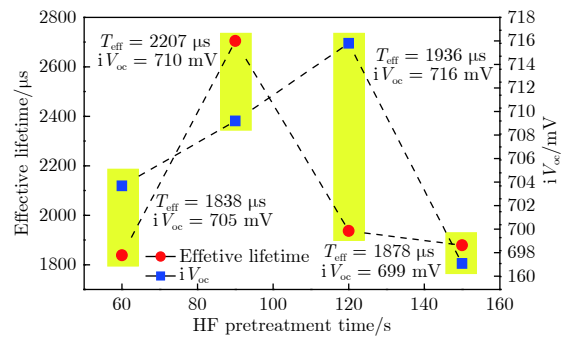


图 1 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  随 HF 处理时间的变化

Fig. 1. The effective minority carries lifetime and  $iV_{oc}$  of inip samples with various hydrofluoric acid treatment time.

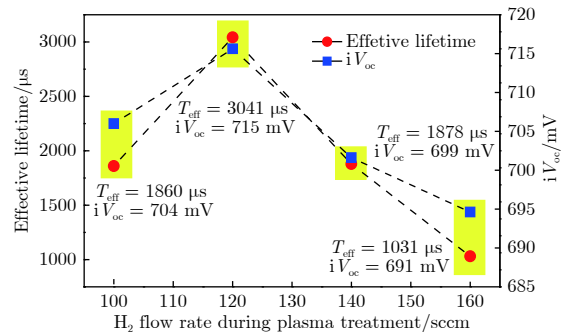


图 2 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  随等离子体处理过程  $\text{H}_2$  流量的变化

Fig. 2. The effective minority carrier lifetimes and  $iV_{oc}$  of inip samples with different  $\text{H}_2$  flow rates for hydrogen pretreatment.

由图 2 可见, 在相同钝化层与掺杂层条件下, 随着氢气流量的增加, 对应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  先增加后减小. 当氢气流量为 120 sccm, 氢预处理 60 s 时, 相应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  达到最大值, 表明该条件下硅片表面的氧化物和氟化物将近完全去除, 其表面的缺陷态密度  $D_{it}$  达到最低<sup>[43]</sup>, 改善了其化学钝化性能, 钝化性能达到最佳. 而当氢气流量偏低时, inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  偏低, 硅片表面的氧化物和氟化物去除不完全, 其表面缺陷态密度偏高, 导致钝化性能较差. 当氢气流量偏高时, 硅片表面上产生额外的应变与缺陷, 不利于表面后续的钝化层的沉积<sup>[31]</sup>.

## 4.2 钝化层的优化

### 4.2.1 不同氢稀释率对 inip 结构样品钝化性能的影响

钝化层作为平面 SHJ 电池中至关重要的一层, 需要进一步探索优异的钝化性能. 本课题组此前的研究在氢稀释率  $R_H = 5$  时钝化性能达到最佳, a-Si:H/c-Si 硅异质结太阳电池能够取得一个较好的电池性能, 开路电压达到 700 mV<sup>[44]</sup>. 此外, Fujjwara 和 Kondo<sup>[45]</sup>固定 P 型发射极的厚度, 通过改变钝化层厚度研究其对 SHJ 电池性能的影响, 在钝化层厚度 4 nm 时电池性能达到最佳. 本文通过微调氢稀释率以及硅烷和氢气各自的流量制备了不同特性的钝化层, 然后沉积掺杂层, 测试相应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  结果如图 3 所示.

由图 3 可知, 保持钝化层厚度 4 nm 以及其他各层工艺不变, 当  $R_H = 5$  ( $[H_2]/[SiH_4] = 100/20$ ) 时, 相应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  达到最

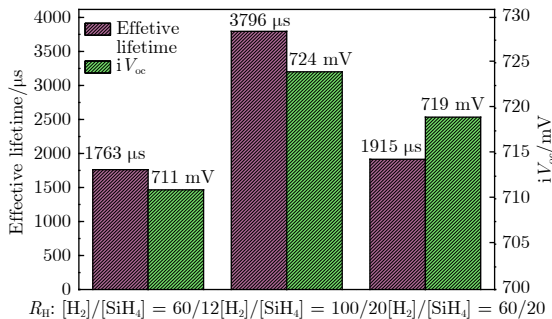


图 3 三组不同钝化条件下, 对应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$

Fig. 3. Effective minority carrier lifetime and  $iV_{oc}$  of inip samples with different  $H_2$  and  $SiH_4$  flow rates.

佳, 说明此时硅片表面的悬挂键被 H 原子充分饱和, 钝化层薄膜微结构特性较好<sup>[46]</sup>. 由本文第 2 节可知, 硅片表面的界面态密度  $D_{it}$  最低, 界面复合率  $U_s$  最低, 实现了优异的化学钝化性能. 当  $R_H = 3$  ( $[H_2]/[SiH_4] = 60/20$ ), 即  $\Phi_{(SiH_4)}$  为 20 sccm 时,  $\Phi_{(H_2)}$  从 100 sccm 降低到 60 sccm, 此时钝化层中较少的 H 原子不足以饱和硅片表面的悬挂键. 当  $R_H = 5$  ( $[H_2]/[SiH_4] = 100/20$ ), 即  $\Phi_{(H_2)}$  为 60 sccm 时,  $\Phi_{(SiH_4)}$  从 20 sccm 降至 12 sccm, 此时 H 原子不足以饱和硅片表面的悬挂键. 总之, 这两组实验条件下, 钝化层薄膜微结构特性较差, 对应的 inip 结构样品的钝化性能较差.

### 4.2.2 不同钝化层沉积时间对 inip 结构样品钝化性能的影响

适当厚度的钝化层对于平面 SHJ 电池的性能至关重要, 将通过串联电阻、钝化性能及光吸收分别影响填充因子、开路电压及短路电流密度. 本实验采用 4.2.1 节提到的  $R_H = [H_2]/[SiH_4] = 100/20$  的钝化条件, 沉积时间分别为 30, 35, 40, 45 和 50 s, 测试相应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$ , 结果如图 4 所示.

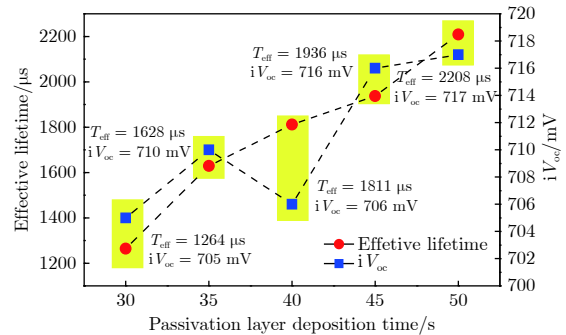


图 4 不同钝化层沉积时间对应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$

Fig. 4. Effective minority carrier lifetime and  $iV_{oc}$  of inip samples with different deposition time of passivation layer.

由图 4 可知, 在钝化层和掺杂层条件相同的情况下, 调整钝化层沉积时间, 相应 inip 结构样品的少子寿命与  $iV_{oc}$  随着钝化层沉积时间的延长而增大. 当钝化层沉积时间偏长, 虽然可以获得一个高的开路电压, 但是钝化层偏厚, 寄生吸收严重, 削弱了载流子的运输, 串联电阻偏大, 将导致电池填充因子和短路电流降低. 而当钝化层沉积时间偏短时, 钝化效果不佳, 对应电池的整体性能也较差<sup>[32]</sup>. 因而, 选择一个最佳厚度的钝化层尤为重要.

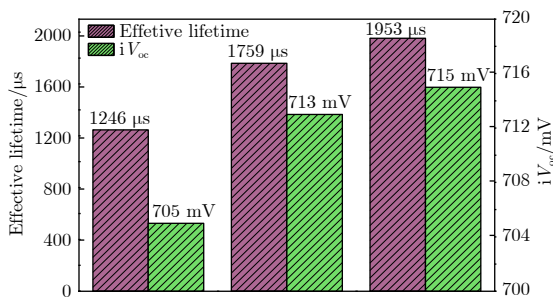
### 4.3 P型发射极的优化

#### 4.3.1 I/P界面富氢等离子体处理对inip结构样品钝化性能的影响

p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 因其宽带隙和低折射率的特点被广泛作为 SHJ 太阳能电池的发射极和窗口层,旨在提高短路电流<sup>[47]</sup>.若要使得平面 SHJ 电池具有更高的电流,则需要 P 型发射极具有高电导率和高透过率,且能够与 ITO 层形成欧姆接触<sup>[48]</sup>.本文在钝化层与 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 发射极之间增加富氢等离子体处理,一方面足量的氢原子弥补钝化层中的缺陷,另一方面促使氢原子向 c-Si/a-Si:H 界面移动,进一步改善钝化效果.

对于 I/P 界面,增加富氢等离子体处理条件进行了三组实验,相应 inip 结构样品分别标记为 1#, 2#与 3#.其中 1#样品为先在 HF 处理过的硅片两面进行氢等离子体预处理(30 s),然后沉积本征 a-Si:H 钝化层,并在两面分别沉积 P 型和 N 型掺杂层;2#样品为在 HF 处理过的硅片两面进行氢等离子体预处理(30 s),然后沉积本征 a-Si:H 钝化层,再进行富氢等离子体处理([H<sub>2</sub>]/[SiH<sub>4</sub>] = 120/1, 60 s),最后在两面分别沉积 P 型和 N 型掺杂层;3#样品为先在 HF 处理过的硅片两面进行氢等离子体预处理(30 s 和 40 s),然后沉积本征钝化层,再进行富氢等离子体处理(60 s),最后在两面分别沉积 P 型和 N 型掺杂层.测试这三组 inip 结构样品的少数寿命与 iV<sub>oc</sub>,结果如图 5 所示.

由图 5 可见,从 1#和 2#可知,增加了[H<sub>2</sub>]/[SiH<sub>4</sub>] = 120/1 的富氢等离子体处理后,对应的 inip 结构样品的少数寿命与 iV<sub>oc</sub> 都增大,钝化性能



H<sub>2</sub> pretreatment: 1#[H<sub>2</sub>]=120 (30 s/30 s) (N/P) 2#[H<sub>2</sub>]=120 (30 s/30 s) (N/P) 3#[H<sub>2</sub>]=120 (30 s/40 s) (N/P)  
 Passivation: [H<sub>2</sub>]/[SiH<sub>4</sub>]=100/20 (45 s) (N/P) [H<sub>2</sub>]/[SiH<sub>4</sub>]=100/20 (45 s) (N/P) [H<sub>2</sub>]/[SiH<sub>4</sub>]=100/20 (45 s) (N/P)  
 [H<sub>2</sub>]/[SiH<sub>4</sub>]=120/1 (60 s) (P) [H<sub>2</sub>]/[SiH<sub>4</sub>]=120/1 (60 s) (P)

图 5 采用 I/P 界面富氢处理以及 c-Si 表面不同氢预处理时间对应 inip 结构样品的少数寿命与 iV<sub>oc</sub>

Fig. 5. Effective minority carrier lifetime and iV<sub>oc</sub> of inip samples with hydrogen-rich plasma treatment on I/P interfaces and different H<sub>2</sub> pretreatment on c-Si surfaces.

得到了改善,说明富氢等离子体处理使得氢原子弥补了钝化层中存在的缺陷,且促进了氢原子向着 c-Si/i-a-Si:H 运动.从 2#与 3#可知,3#中硅片的光入射面氢等离子体预处理增加了 10 s,对应样品的少数寿命和 iV<sub>oc</sub> 都增大,说明降温翻转过程中,硅片正面会快速生长一层薄氧化层,氢等离子体预处理的时间从 30 s 增加到 40 s,能够更好地去除其上的氧化物,便于后续钝化层的沉积,使得 inip 结构样品钝化性能得到进一步改善.

#### 4.3.2 I/P界面的P型缓冲层对inip结构样品钝化性能的影响

本文中 SHJ 电池采用 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 作为 P 型发射极,虽然其具有良好的透过特性,但是暗电导率较低(1.5 × 10<sup>-8</sup> S/cm).为了获得更好的 P 型发射极,需要在不影响透过的前提下,增加其导电性.因此,本文拟在沉积 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 之前增加一层薄的缓冲层(p-nc-Si:H 或 p-a-Si:H),以促进 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 的晶化,进而增强其导电性,并形成一定的掺杂浓度梯度,提升内建电场对载流子的抽取能力,降低界面处的载流子浓度(空穴或者电子),增强场效应钝化.

通过改变氢气流量来调控 P 型掺杂层材料的晶化率<sup>[49,50]</sup>,从而改变其导电性,以便提高 P 型缓冲层性能.本实验通过五组不同氢气流量沉积 P 型掺杂层,相应的光吸收谱、工艺条件和性能参数如图 6 所示,旨在获取最佳的 P 型缓冲层.

由图 6 及其中的图表数据可知,4#样品的暗电导率最高(约为 10<sup>-2</sup> S/cm),导电性最好.原因在于此时 TMB 浓度相对较低,硼原子与硅形成配

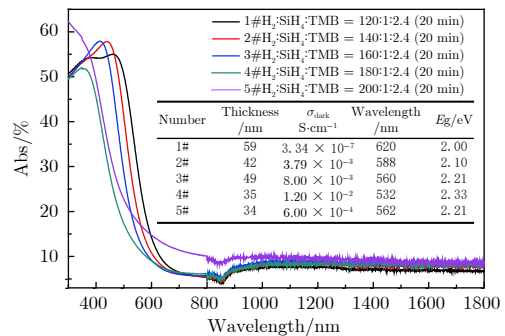


图 6 不同 H<sub>2</sub> 流量下制备的 P 型掺杂层的光吸收曲线(图中表格给出对应的截止吸收波长、光学带隙、厚度、暗态电导率)

Fig. 6. Light absorption spectra of P-type layers with different H<sub>2</sub> flow rates (cut-off absorption wavelength, optical bandgap, thickness, dark conductivity of these layers were included in the inserted table).



位键, 材料缺陷态较少, 晶化率较高<sup>[51]</sup>. 此外, 它的截止吸收波长大约 530 nm, 主要吸收光谱为绿光, 带隙最宽, 该 P 型掺杂层材料为微晶, 可适用于 P 层缓冲层促进 nc-SiO<sub>x</sub>:H 的晶化生长. 而 1# 材料的暗电导率最低 (约为 10<sup>-7</sup> S/cm), 导电性较弱, TMB 浓度相对较高, 过多的硼原子并未与硅形成配位键, 从而导致材料缺陷增加, 晶化率降低, 电导率也相应下降, 而且其光学带隙偏低, 主要吸收波段接近红光, 该 P 型掺杂层虽然表现为非晶结构, 但是仍可以作为缓冲层, 以便促进钝化性能与光学特性的改善. 因而, 当  $\Phi_{(H_2)}$  分别为 120 sccm 和 180 sccm 时, 沉积得到的 p-a-Si:H 和 p-nc-Si:H 可作为缓冲层. 结合这两组 P 缓冲层的实验条件, 并对富氢等离子体处理过程中的  $\Phi_{(H_2)}$  进行微调, 测试对应的 inip 结构样品的少数寿命与  $iV_{oc}$  (结果如图 7 所示), 以便判断出最佳的富氢等离子体处理与 P 型缓冲层实验条件.

由图 7 可见, 对比 1# 和 2# 可知, 当钝化层沉积时间为 40 s 时, 2# 中增加了 p-a-Si:H 缓冲层, 与 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 构成 P 型复合层, 对应 inip 结构样品的少数寿命反而降低, 说明该 P 型复合层并未

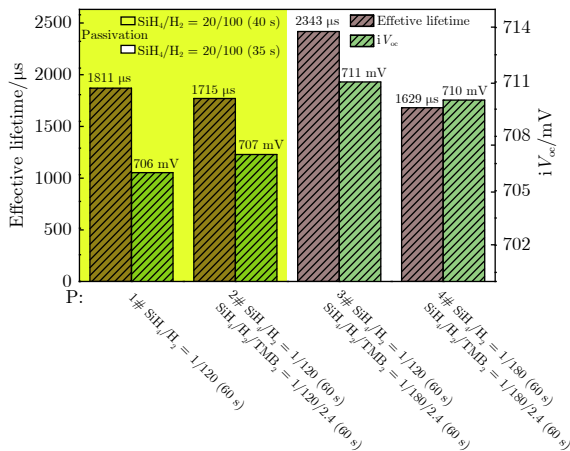


图 7 不同 P 型缓冲层及富氢等离子体处理微调下, 对应 inip 结构样品的少数寿命与  $iV_{oc}$  (1# 无 P 型缓冲层; 2# P 型非晶硅作为缓冲层; 3# P 型微晶硅作为缓冲层; 4# 增加富氢处理的 H<sub>2</sub> 流量, P 型微晶硅作为缓冲层) (黄色、白色区域钝化层沉积分别为 40 和 35 s)

Fig. 7. The effective minority carrier lifetime and  $iV_{oc}$  of inip samples with different P-type buffer layers and hydrogen-rich plasma treatments (1# without P-type buffer layer; 2# P-type amorphous silicon as the buffer layer; 3# P-type microcrystalline silicon as the buffer layer; 4# increasing the flow of rich hydrogen treatment of H<sub>2</sub>, P-type microcrystalline silicon as the buffer layer) (The deposition time of passivation layer is 40 and 35 s in yellow and white areas, respectively).

对 c-Si 形成很好的场钝化, 体现在 P 型非晶硅中过多的硼原子并未与硅原子形成配位键, 增加了材料的缺陷, 降低了材料的晶化与导电性, 场钝化效果不佳. 对比 1# 与 3# 可知, 1# 中 inip 结构样品的钝化层厚度要高于 3#, 结合图 4 可知, 少数寿命与  $iV_{oc}$  也高于 3#. 然而, 3# 中 inip 结构样品的少数寿命与  $iV_{oc}$  却高于 1#. 原因在于 3# 中增加了 p-nc-Si:H 缓冲层, 一方面保护了本征 a-Si:H 钝化层免受后续 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 沉积过程的高功率轰击, 另一方面提高了 P 型复合层的晶化率与导电性, 从而增强了发射极的场效应钝化. 对比 3# 和 4# 可知, 4# 中的 inip 结构样品增加了富氢等离子体处理过程的  $\Phi_{(H_2)}$ , 高氢稀释辉光也会对本征 a-Si:H 薄膜有一定的刻蚀作用, 会使得钝化层微结构变差. 综上所述, 富氢等离子体处理最佳的实验条件为 H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> = 120/1, 而缓冲层 p-nc-Si:H 与 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 构成 P 型复合发射极, 两者结合能够得到更好的场钝化效果.

#### 4.4 平面 a-Si:H/c-Si 异质结电池的制备及应用

本文采用未经钝化改善和钝化改善后的两种工艺条件, 制备出两组 inip 结构样品. 分别测试对应的少数寿命与  $iV_{oc}$ , 而后在样品的双面蒸上 ITO, 受光面蒸发 Ag/Al 金属栅线, 背面全覆盖金属 Al, 结构示意图如图 8(a) 和图 8(b) 所示. 最后测试它们对应电池的  $J-V$  特性以及 EQE, 结果如图 8(c) 和图 8(d) 所示.

由图 8(c) 可知, 经过硅片表面处理、钝化层工艺参数以及 P 型发射极的优化, 对应 inip 结构样品的少数寿命由原来的 1120 μs 增加到 2855 μs,  $iV_{oc}$  也相应增加了 17 mV, 说明经过上述三方面的优化, 确实改善了电池的钝化性能, 能够取得较高的开路电压. 而从图 8(d) 中的  $J-V$  曲线可以看出, inip 结构样品钝化性能改善后, 对应的电池的开路电压提升了 34.3 mV, 同时短路电流密度与填充因子也分别增加了 0.32 mA/cm<sup>2</sup>, 0.23%, 说明 inip 结构样品优异的钝化性能, 能够减少寄生电阻吸收, 增加光吸收和光透过, 降低串联电阻, 改善电池的开路电压、填充因子和短路电流密度, 进而提高转换效率. 而结合图 8(c) 和图 8(d) 可知, 未改善钝化的 inip 结构样品的  $iV_{oc}$  与其对应电池的  $V_{oc}$  相比, 相差了 44.8 mV, 而钝化改善后的 inip 结构样品的  $iV_{oc}$  比其对应电池的  $V_{oc}$  要低 27.5 mV, 后者相差较少, 说明钝化改善后的 a-Si:H/c-Si 异质

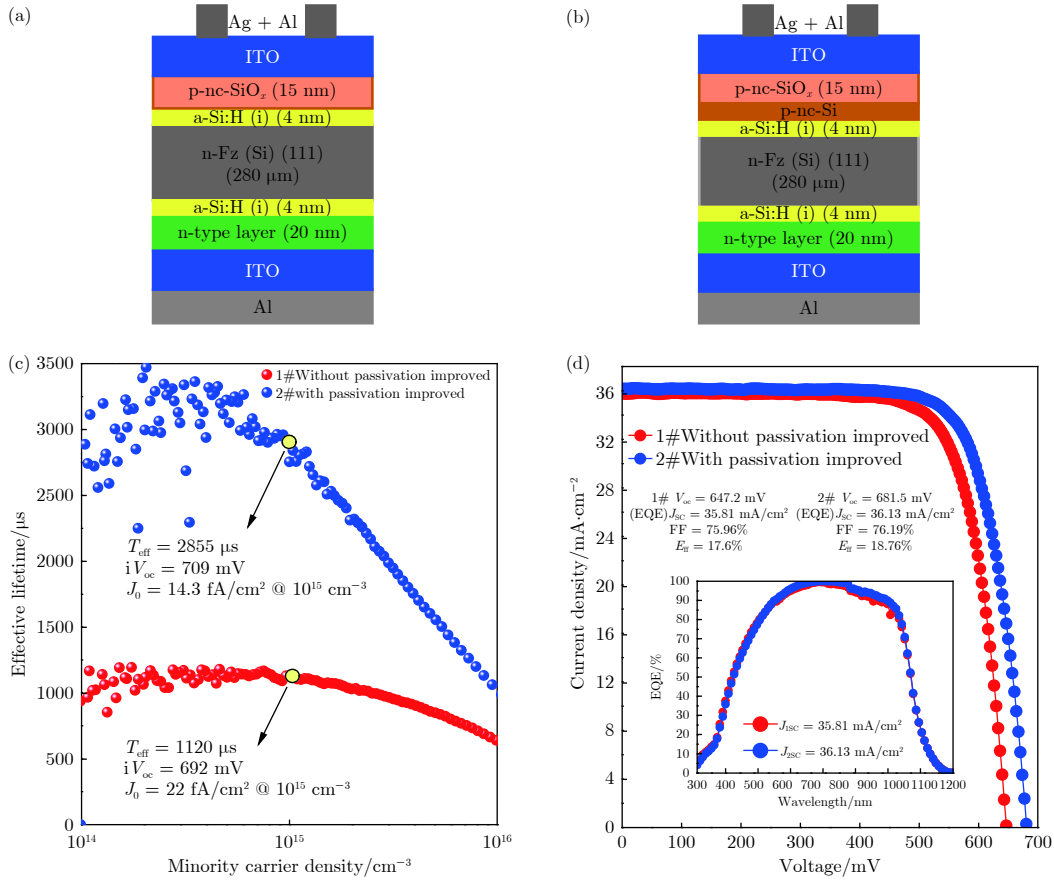


图 8 采用未经钝化改善和钝化改善后的工艺条件制备平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池 (a) 和 (b) 为电池结构示意图; (c) 少子寿命与  $iV_{oc}$ ; (d)  $J-V$  特性与 EQE

Fig. 8. (a) and (b) device-structure, (c) effective minority carrier lifetime and  $iV_{oc}$ , (d)  $J-V$  characteristics and EQE of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells with (without) passivation improvement.

结电池钝化性能确实提升了,且受后续 ITO 以及金属电极接触影响相对较小。另外,本实验中 P 型复合层增强了 PN 结的内建电场,从而提高了载流子的抽取能力,一定程度上改善了电池的钝化且改善了短路电流密度。此外,从 EQE 曲线可以看出,短波段 450 nm 附近曲线没有向下凹陷,且 700—1100 nm 的波段光谱响应好。短波段响应好,可能是较宽的 P 型微晶硅带隙与 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 带隙匹配,形成一定的折射率梯度,而红外光谱响应也有改善,可能与背部的 ITO 的光电特性以及金属电极的背部反射相关。

将上述最佳的平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池作为底电池,旋涂法制备的钙钛矿太阳能电池作为顶电池,组成钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池,其相应的  $J-V$  特性曲线与 EQE 响应如图 9(a) 和图 9(b) 所示。

由图 9(a) 和图 9(b) 可知,钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池的开路电压达到了 1780 mV,这与作为底电池的平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池优

异的钝化性能密切相关。此外,结合图 8(d) 可知,叠层太阳能电池的填充因子相对于底电池降低了 1.36%,这可能与顶电池串联电阻较大有关。而 EQE 曲线中顶、底短路电流密度偏低,相对单一的顶、底电池损失严重,这与串联电阻偏大直接相关,可能主要受顶与底电池接触缺陷、后续 ITO 及金属电极接触的影响。综上所述,采用钝化性能优化的工艺条件,制备出转换效率为 18.76% 的平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池,运用于钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池中,能够取得的最佳叠层电池效率为 21.24%。

## 5 结论

本文从硅片的表面处理、钝化层的改善以及 P 型发射极的优化三方面入手,对平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池钝化性能进行了研究。得出相应的优化条件分别为:HF 处理时间 90 s,氢预处理通入  $\Phi_{(H_2)} = 120$  sccm (沉积时间分别为 30 和 40 s),



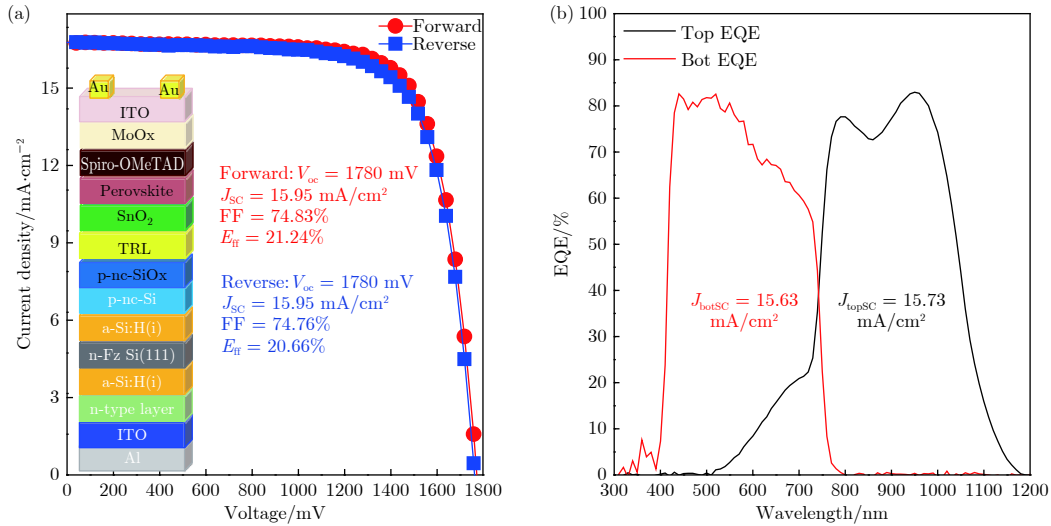


图9 钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池 (a) J-V曲线; (b)EQE曲线

Fig. 9. (a) J-V characteristics and (b) EQE of perovskite/silicon heterojunction tandem solar cell.

氢稀释比例  $R_H = [H_2]/[SiH_4] = 100/20$ , 最佳钝化层厚度 4 nm、I/P 界面增加富氢等离子体处理条件为  $[H_2]/[SiH_4] = 120/1$  (沉积时间为 60 s)。上述优化工艺改善了电池的化学钝化性能。此外研究还发现高电导、宽带隙的 P 型微晶硅缓冲层与 p-nc-SiO<sub>x</sub>:H 能构成优异的 P 型复合层, 增强其导电性且形成一定掺杂浓度梯度, 提升内建电场对载流子的抽取能力, 降低界面处的载流子(空穴或者电子)浓度, 可进一步提高场效应钝化效果。采用上述钝化改善工艺条件, 制备出的平面 a-Si:H/c-Si 异质结电池效率为 18.76%。将其应用于钙钛矿/硅异质结太阳能电池中, 获得的开路电压高为 1780 mV, 转换效率为 21.24% 的叠层太阳能电池。为高效的平面 a-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池和钙钛矿/硅异质结叠层太阳能电池的研究提供了一定的指导作用。

### 参考文献

- [1] Jia X P 2011 *Power Technology* **35** 127 (in Chinese) [贾旭平 2011 电源技术 **35** 127]
- [2] Yoshikawa K, Yoshida W, Irie T, Kawasaki H, Konishi K, Ishibashi H, Asatani T, Adachi D, Kanematsu M, Uzu H, Yamamoto K 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **173** 37
- [3] Kerr M J, Cuevas A, Campbell P 2003 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **11** 97
- [4] Richter A, Hermle M, Glunz S W 2013 *IEEE J. Photovoltaics* **3** 1184
- [5] Kurtz S, Geisz J 2010 *Opt. Express* **18** A73
- [6] Shah A V, Schade H, Vanecek M, Meier J, Vallat-Sauvain E, Wyrsh N, Kroll E, Droz C, Bailat J 2004 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12** 113
- [7] Jeon N J, Na H, Jung E H, Yang T Y, Lee Y G, Kim G, Shin H W, Seok S, Lee J, Seo J 2018 *Nat. Energy* **3** 682
- [8] Lal N N, Dkhissi Y, Li W, Hou Q C, Cheng Y B, Bach U 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602761
- [9] Filipič M, Löper P, Niesen B, Wolf S D, Krč J, Ballif C, Topič M 2015 *Opt. Express* **23** A263
- [10] Mailoa J P, Bailie C D, Johlin E C, Johlin, Hoke E T, Akey A J, Nguyen W H, McGehee M D, Buonassisi T 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 121105
- [11] Albrecht S, Saliba M, Baena J P C, Lang F, Kegelmann L, Mews M, Steier L, Abate A, Rappich J, Korte L, Schlattmann R, Nazeeruddin M K, Hagfeldt A, Grätzel M, Rech B 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 81
- [12] Werner J, Weng C H, Walter A, Fesquet L, Seif J P, Wolf S D, Niesen B, Ballif C 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 161
- [13] Ding K, Aeberhard U, Finger F, Rau U 2012 *Phys. Status Solidi RRL* **6** 193
- [14] Zhang H, Nakada K, Miyajima S, Konagai M 2015 *Phys. Status Solidi RRL* **9** 225
- [15] Krajangsang T, Inthisang S, Sritharathikhun J, Hongsingthong A, Limmanee A, Kittisontirak S, Chinnavornrungrsee P, Phatthanakun R, Sriprapha K 2017 *Thin Solid Films* **628** 107
- [16] Wang W J, Li H L, Zhou C L, Zhao L 2014 *Technology for Manufacturing Crystalline Silicon Solar Cells* (Beijing: China Machine Press) p90 (in Chinese) [王文静, 李海玲, 周春兰, 赵雷 2014 晶体硅太阳能电池制造技术(北京: 机械工业出版社) 第90页]
- [17] Zhao J, Wang A, Green M A 1999 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **7** 471
- [18] Kerr M J, Cuevas A 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 166
- [19] Agostinelli G, Delabie A, Vitanov P, Alexieva Z, Dekkers H F W, Wolf S D, Beaucarne G 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 3438
- [20] Hoex B, Heil S B S, Langereis E, Sanden M C M V D, Kessels W M M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 042112
- [21] Fuhs W, Niemann K, Stuke J 1974 *AIP Conf. Proc.* **20** 345
- [22] Hamakawa Y, Fujimoto K, Okuda K, Kashima Y, Nonomura S, Okamoto H 1983 *Appl. Phys. Lett.* **43** 644
- [23] Ren Q S, Li S Z, Zhu S J, Ren H Z, Yao X, Wei C C, Yan B J, Zhao Y, Zhang X D 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **185** 124
- [24] Shockley W, Read Jr W T 1952 *Phys. Rev.* **87** 835
- [25] Hall R N 1952 *Phys. Rev.* **87** 387

- [26] Sproul A B 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 2851
- [27] Jensen N, Rau U, Hausner R M, Uppal S, Oberbeck L, Bergman R B, Werner J H 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2639
- [28] Yang J, Chen J H, Shen Y J, Chen J W, Xu Y, Mai Y H 2017 *Acta Energetica Solaris Sin.* **1** 201 (in Chinese) [杨静, 陈剑辉, 沈艳娇, 陈静伟, 许颖, 麦耀华 2017 太阳能学报 **38** 201]
- [29] Shen W Z, Li Z P 2014 *Physics and Devices of Silicon Heterojunction Solar Cells* (Beijing: Science Press) pp130–208 (in Chinese) [沈文忠, 李正平 2014 硅基异质结太阳能电池物理与器件(北京: 科学出版社) 第130—208页]
- [30] Wang T H, Iwaniczko E, Page M R, Wang Q, Levi D H, Yan Y, Xu Y, Branz H M 2005 *MRS Online Proceedings Library Archive*. **862** 183
- [31] Taguchi M, Yano A, Tohoda S, Matsuyama K, Nakamura Y, Nishiwaki T, Fujita K, Maruyama E 2014 *IEEE J. Photovoltaics* **4** 96
- [32] Wang F Y 2016 *Ph.D. Dissertation* (Tianjin: Nankai University)(in Chinese) [王奉友 2016 博士学位论文 (天津:南开大学)]
- [33] Garcia-Belmonte G, García-Cañadas J, Mora-Seró I, Bisquert J, Voz C, Puigdollers J, Alcobilla R 2006 *Thin Solid Films* **514** 254
- [34] Ling Z P, Ge J, Mueller T, Wong J, Aberle A G 2012 *Energy Procedia* **15** 118
- [35] Meng F Y, Shen L L, Shi J H, Zhang L P, Liu J N, Liu Y C, Liu Z X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 96
- [36] Cuony P, Alexander D T, Perez-Wurfl I, Despeisse M, Bugnon G, Boccard M, Söderström T, Hessler-Wyser A, Hébert C, Ballif C 2012 *Adv. Mater.* **24** 1182
- [37] Ding K, Aeberhard U, Smirnov V, Holländer B, Finger F, Rau U 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 122304
- [38] Wang L G, Wang F, Zhang X D, Wang N, Jiang Y J, Hao Q Y, Zhao Y 2014 *J. Power Sources* **268** 619
- [39] Sonobe H, Sato A, Shimizu S, Matsui T, Kondo M, Matsuda A 2006 *Thin Solid Films* **502** 306
- [40] Sriraman S, Agarwal S, Aydil E S, Maroudas D 2002 *Nature* **418** 62
- [41] Wang F Y, Zhang X D, Wang L G, Jiang Y J, Wei C C, Sun J, Zhao Y 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 15098
- [42] Wang F Y, Zhang X D, Wang L G, Fang J, Wei C C, Chen X L, Wang G C, Zhao Y 2014 *Sol. Energy* **108** 308
- [43] Zhang Q F, Zhu M F, Liu F Z, Zhou Y Q 2007 *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **18** 33
- [44] Zhang X D, Ren Q S, Li S Z, Ren H Z, Wei C C, Hou G F, Xu S Z, Zhao Y 2017 Patent 2017110878335.7
- [45] Fujiwara H, Kondo M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 054516
- [46] Jiang Y J, Zhang X D, Wang F Y, Wei C C, Zhao Y 2014 *RSC Adv.* **4** 29794
- [47] Wang F Y, Du R C, Ren Q S, Wei C C, Zhao Y, Zhang X D 2017 *J. Mater. Chem.* **5** 1751
- [48] Qiao Z, Xie X J, Hao Q Y, Wen D, Xue J M, Liu C C 2015 *Appl. Surf. Sci.* **324** 152
- [49] Descoeurdes A, Barraud L, de Wolf S, Strahm B, Lachenal D, Guérin C, Holman Z C, Zicarelli F, Demareux B, Seif J, Holovsky J, Ballif C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 123506
- [50] Yan B, Yue G, Yang J, Guha S, Williamson D L, Han D X, Jiang C S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1955
- [51] Ma J, Ni J, Zhang J J, Liu Q, Hou G F, Chen X L, Zhang X D, Geng X H, Zhao Y 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120** 635

# Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells\*

Chen Jun-Fan<sup>1)2)3)4)</sup> Ren Hui-Zhi<sup>1)2)3)4)</sup> Hou Fu-Hua<sup>1)2)3)4)</sup> Zhou Zhong-Xin<sup>1)2)3)4)</sup>  
 Ren Qian-Shang<sup>1)2)3)4)</sup> Zhang De-Kun<sup>1)2)3)4)</sup> Wei Chang-Chun<sup>1)2)3)4)</sup>  
 Zhang Xiao-Dan<sup>1)2)3)4)†</sup> Hou Guo-Fu<sup>1)2)3)4)‡</sup> Zhao Ying<sup>1)2)3)4)</sup>

1) (*Institute of Photoelectronics Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Tianjin 300071, China*)

2) (*Key Laboratory of Photoelectronics Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300071, China*)

3) (*Engineering Center of Thin Film Photoelectronics Technology of Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

4) (*Sino-Euro Joint Research Center for Photovoltaic Power Generation of Tianjin, Tianjin 300071, China*)

( Received 25 September 2018; revised manuscript received 27 November 2018 )

## Abstract

Recently, the monolithic spin-coating perovskite/planar silicon heterojunction tandem solar cells with high performance have attracted attention mainly due to simple fabrication, low preparation cost and high efficiency, especially compared with fully textured multi-junction perovskite/silicon tandem device. As is well known, the excellent passivation of a-Si:H/c-Si interface is the key to achieving a high-efficiency planar silicon heterojunction solar cell, which further improves the performance of the corresponding tandem cell. Therefore, we investigate the elements affecting a-Si:H/c-Si interface passivation, including the c-Si surface treatment technique, a-Si:H passivation layer and P-type emitter layer and so on. In these experiments, we adjust the immersed time of diluent hydrofluoric acid and pre-deposited hydrogen plasma with different gas mixture flows. Also, the suitable deposition parameters of intrinsic a-Si:H passivation layer are regulated by varying hydrogen dilution and time, and variously slight silane content is embedded into i-a-Si:H /P-type (I/P) emitter interface by hydrogen-rich plasma treating which is for acquiring optimal experimental processing conditions to promote the chemical passivation. In addition, the p-a-Si:H and p-nc-Si:H are comparatively studied as buffer layers to further improve the I/P interface passivation by varying the hydrogen dilution in the gas mixture during deposition. It can be found that p-nc-Si:H buffer layer with high conductivity and wide bandgap can not only reduce the defect density at the I/P interface, but also increase the conductivity of P-type emitter, which further improves the field passivation effect. By the above-mentioned optimization, the highest minority carrier lifetime and implied open-circuit voltage ( $iV_{oc}$ ) of the structure of P-type emitter/a-Si:H(i)/c-Si/a-Si:H(i)/N-type layer (inip) sample can respectively reach 2855  $\mu$ s and 709 mV, which demonstrates authentically outstanding passivation performance. An efficiency of 18.76% can be obtained for the planar a-Si/c-Si heterojunction solar cell with a  $V_{oc}$  of 681.5 mV, which is 34.3 mV higher than that of the reference device. Regarding the optimized planar a-Si:H/c-Si heterojunction solar cell as the bottom cell, we also obtain an efficiency of 21.24% for perovskite/silicon heterojunction tandem solar cell with an open-circuit voltage of 1780 mV, which proves that the above strategies are very effective for improving the passivation optimization and performance of bottom cell in the tandem device.

**Keywords:** a-Si/c-Si heterojunction, interface passivation, minority lifetime, perovskite/silicon heterojunction tandem solar cell

**PACS:** 81.65.Cf, 81.65.Rv, 88.40.hj, 88.40.jj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181759

\* Project supported by the International Cooperation of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2014DFE60170), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61474065, 61674084, 61474066), the Overseas Expertise Introduction Project for Discipline Innovation of Higher Education of China (Grant No. B16027), the Open Project of the Key Laboratory of Optical Information Science and Technology of the Ministry of Education of China (Grant No. 2017KFKT015), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China.

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

‡ Corresponding author. E-mail: [gfhou@nankai.edu.cn](mailto:gfhou@nankai.edu.cn)