

## 免掺杂、非对称异质接触晶体硅太阳能电池的研究进展

赵生盛 徐玉增 陈俊帆 张力 侯国付 张晓丹 赵颖

### Research progress of crystalline silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts

Zhao Sheng-Sheng Xu Yu-Zeng Chen Jun-Fan Zhang Li Hou Guo-Fu Zhang Xiao-Dan Zhao Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 048801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181991

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181991>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

载流子选择性接触:高效硅太阳能电池的选择

Carrier selective contacts:a selection of high efficiency silicon solar cells

物理学报. 2017, 66(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.158801>

Cu<sub>2</sub>O/ZnO氧化物异质结太阳能电池的研究进展

Progress of Cu<sub>2</sub>O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报. 2018, 67(11): 118401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

新型碳材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展

Progress of new carbon material research in perovskite solar cells

物理学报. 2016, 65(5): 058801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.058801>

硅异质结太阳能电池的物理机制和优化设计

Physical mechanism and optimal design of silicon heterojunction solar cells

物理学报. 2017, 66(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.108801>

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Recent advances in planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038401>

# 免掺杂、非对称异质接触晶体硅 太阳电池的研究进展\*

赵生盛<sup>1)2)3)4)</sup> 徐玉增<sup>1)2)3)4)</sup> 陈俊帆<sup>1)2)3)4)</sup> 张力<sup>1)2)3)4)</sup>  
侯国付<sup>1)2)3)4)</sup>† 张晓丹<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 300350)

2) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

3) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300350)

4) (天津市中欧太阳能光伏发电技术联合研究中心, 天津 300350)

(2018年11月8日收到; 2018年12月6日收到修改稿)

免掺杂、非对称异质接触的新型太阳电池由于近几年的飞速发展, 理论转化效率已达到 28%, 具有较大的发展空间, 引起了人们的重视. 由于传统晶硅太阳电池产业存在生产设备成本高、原材料易燃易爆等诸多限制, 市场对太阳电池产业低成本、绿色无污染的期待越来越高, 极大地增加了免掺杂、非对称异质接触的新型太阳电池研究和开发的必要性. 为了进一步加快免掺杂、非对称异质接触晶体硅太阳电池的研究进度, 本文对其发展现状进行了综述, 着重讨论了过渡金属氧化物 (TMO) 载流子选择性运输的基本原理、制备技术以及空穴传输层、电子传输层和钝化层对基于 TMO 构建的免掺杂、非对称异质接触 (DASH) 太阳电池性能的影响, 以期对电池的工作机理、材料选择有更深刻的认识, 为新型高效的 DASH 太阳电池制备提供指导.

**关键词:** 免掺杂、非对称异质接触, 空穴传输, 电子传输, 过渡金属氧化物

**PACS:** 88.40.H-, 84.60.Jt, 88.40.jj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181991

## 1 引言

当前光伏市场中晶体硅电池的占有率达 90% 左右, 且在未来很长一段时间内都将占据主导地位. 光伏市场的发展对高效率的高端太阳电池需求越来越大, 单晶硅 (c-Si) 由于其自身完美的晶体结构和相对较低的成本成为高效光伏电池的理想选择<sup>[1]</sup>, 目前最高效率已经达到 26.6%<sup>[2]</sup>.

在影响 c-Si 电池的各种因素中, 硅片质量的提高使得 c-Si 电池的体复合越来越小, 新型钝化

层及其制备技术的发展使得表面复合大幅降低, 金属电极与 c-Si 接触处的复合成为影响电池效率的关键因素, 也被认为是接近理论极限效率的最后一个障碍<sup>[3,4]</sup>. 为减小金属与 c-Si 接触处的复合, 一方面可以通过电池背面局部开孔来减小金属与 c-Si 直接接触面积, 这类电池包括 PERC, PERL 和 PERT 等电池<sup>[1]</sup>, 利用这种方法虽然效率达到或者接近 25%, 但是这些电池中金属与 c-Si 直接接触依然存在. 而且背面开孔工艺复杂, 会对开孔处的硅材料造成损伤, 另外, 局部开孔使得载流子偏离垂直于接触面的最短路径并拥堵在开口处, 导致填

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61474066, 61504069)、天津市自然科学基金 (批准号: 15JCYBJC21200)、高等学校学科创新引智计划 (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: [gfhou@nankai.edu.cn](mailto:gfhou@nankai.edu.cn)

充因子损失. 另一方面, 已经开发出既能够实现优异表面钝化、又无需开孔便可分离和输运载流子的新型接触方案, 即载流子选择性钝化接触<sup>[2-9]</sup>. 使用这一方法能够实现硅片表面的全面积 (包括接触区和非接触区) 钝化, 此时载流子在两端电极之间是一维输运, 有利于获得高填充因子.

钝化接触对于电子和空穴的选择性可通过掺杂来实现, 这类电池主要包括硅异质结 (SHJ) 电池和隧穿氧化层钝化接触 (TOPCon) 电池, 分别采用 i-a-Si:H/doped a-Si:H 和 SiO<sub>2</sub>/doped poly-Si 的组合来同时实现全表面钝化和载流子选择性输运, 最高效率分别达到 26.6%<sup>[2]</sup> 和 25.7%<sup>[5]</sup>. 但是, 上述载流子选择性钝化接触需要相对昂贵的 PECVD 设备, 使用了易燃易爆的 SiH<sub>4</sub> 以及剧毒 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 和 PH<sub>3</sub> 等原材料, 且硅薄膜相对较小的禁带宽度会导致寄生光吸收偏大导致电池性能降低.

另外, 钝化接触对于电子和空穴的选择性也可以通过接触材料的功函数与 c-Si 导带和价带的匹配来实现. 目前, 电子选择性接触材料主要包括低功函数的 LiF<sub>x</sub>, MgF<sub>x</sub>, MgO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub> 和 ZnO, 以及具有极低功函数的碱土金属 Mg 和 Ca<sup>[6,7]</sup>. 空穴选择性接触材料大多为过渡金属氧化物 (TMO), 比如 MoO<sub>x</sub>, WO<sub>x</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 和 NiO<sub>x</sub> 等<sup>[6,7]</sup>. 当 c-Si 两侧均采用与 TMO 构成的异质结来实现电子和空穴选择性接触时, 该类无掺杂、非对称异质接触的太阳能电池被称为 DASH(dopant-free asymmetric heterocontacts) 电池<sup>[8]</sup>. 基于 TMO 构建的 DASH 太阳能电池具有多方面的优势<sup>[6-12]</sup>, 如 TMO 禁带宽度较大、寄生光吸收很小、以及有利于提高电池短路电流密度等. 并且大多数的 TMO 可以采用热蒸发技术或溶液法等低成本技术来制备, 避免了使用易燃易爆和有毒气体, 安全性更高.

DASH 太阳能电池具有高效率的潜力, 已经报道的理论最高效率达 28%<sup>[9]</sup>. 本文阐述了基于 TMO 构建的 DASH 太阳能电池的研究进展, 并且针对现存问题提出使用 MoO<sub>x</sub> 作为空穴选择性接触、ZnO 作为电子选择性接触构建新型高效的 DASH 太阳能电池.

## 2 基于 TMO 载流子选择性输运的基本原理

### 2.1 TMO/c-Si 电池中的载流子分离机理

在常规太阳能电池中, PN 结的内建电场被认为是分离光生载流子形成电流的内动力, 而现在的研究认为, 太阳能电池并不一定必须要有明确的 PN 结, 形成电流的驱动力可以是准费米能级梯度. 光照使平衡的费米能级分裂形成准费米能级, 准费米能级的梯度为光生载流子的移动提供动力. 吸收层两侧载流子接触区的非对称电导率提供动力使被分离的光生载流子向不同的方向移动<sup>[13,14]</sup>. 如果将太阳能电池抽象为吸收层、钝化层以及接触三部分, 载流子的运输过程如图 1 所示.

在吸收层激发出的电子-空穴对分别沿着导带和价带迁移. 由于电池表面良好的钝化, 载流子极少在表面复合, 而是最终移动到两侧的接触区域. 理想情况下, 图 1 中电子向左流动, 通过电子接触到达外电路, 电子接触区对电子 (多子) 电流的电阻损耗称为接触电阻 ( $\rho_c$ ), 该数值表明钝化接触对多子的输出能力. 理想情况下, 图 1 中空穴向右流动, 通过空穴接触到达外电路. 如果有些空穴“错误”地向左流向电子接触区, 虽然电子接触区将阻挡多数的空穴 (少子), 但是仍然难以避免该区域少子空穴与多子电子的复合, 称之为复合电流

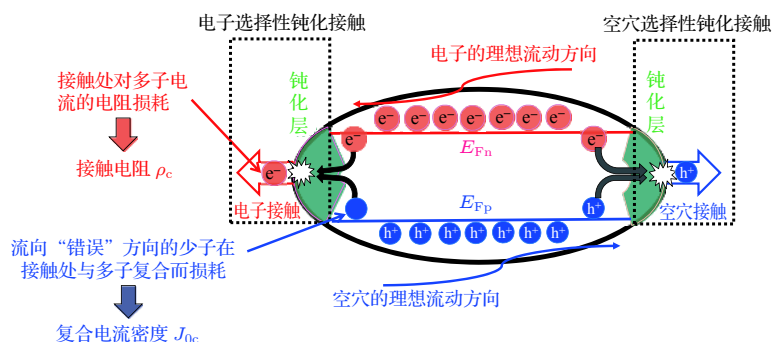


图 1 钝化接触太阳能电池结构及载流子运输方式<sup>[13]</sup>

Fig. 1. Passivated contact solar cell structure and carrier transport mode<sup>[13]</sup>.

( $J_{0c}$ ), 该数值表明钝化接触对少子的阻挡能力. 因此, 复合电流  $J_{0c}$  和接触电阻  $\rho_c$  是表征钝化接触对载流子的选择性的最重要的两个参数<sup>[13]</sup>.

Gerling 等<sup>[15]</sup>认为 TMO 高功函数与 n-Si 费米能级之间的能级差异是达到费米能级平衡的驱动力, 载流子选择性是由 n-Si 诱导产生的能带弯曲控制的. TMO 功函数与 n-Si 费米能级之间的能级差异 (约 1.2 eV) 无法满足费米能级平衡的需要, 所以 TMO/n-Si 界面应该存在负电荷的偶极子, 导致能带偏移, 使得载流子的输运更加复杂. 而 Battaglia 等<sup>[16,17]</sup>则认为  $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$  电池中  $\text{MoO}_x$  更多地表现出高功函数的类金属行为, 不仅 c-Si 表面能带发生弯曲, 而且  $\text{MoO}_x$  能带也会有一定的弯曲. Sun 等<sup>[18]</sup>通过 UPS 和 XPS 测试研究了  $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$  的能级排列, 发现在界面的两侧均存在一个与能带弯曲 (约 0.80 eV) 相关的界面偶极子 (约 0.97 eV), 以此来保持热动力学的平衡.

## 2.2 载流子在 TMO/c-Si 界面的输运过程

基于 TMO 的钝化接触对电子和空穴的选择性可以通过 TMO 功函数和 c-Si 导带和价带的匹配来实现. 以高功函数  $\text{MoO}_x$  和低功函数  $\text{ZnO}$  ( $\text{SnO}_2$ ) 为例, 如图 2 所示, 由于  $\text{MoO}_x$  和 c-Si 之间存在较大的功函数差, 使得 c-Si 表面能带弯曲, 电子被诱导反型层势垒排斥; 空穴可以在靠近界面的势阱中聚集, 并通过带间隧穿或缺陷辅助隧穿而到达  $\text{MoO}_x$  导带, 实现对空穴的选择性输运<sup>[6-8]</sup>. 对于  $\text{ZnO}(\text{SnO}_2)/\text{c-Si}$  界面, 两者的导带带阶差  $\Delta E_c$  很小, 可以方便电子的输运, 而两者的价带带阶差  $\Delta E_v$  较大, 可以充分阻挡空穴, 从而实现对电子的选择性输运<sup>[19]</sup>.

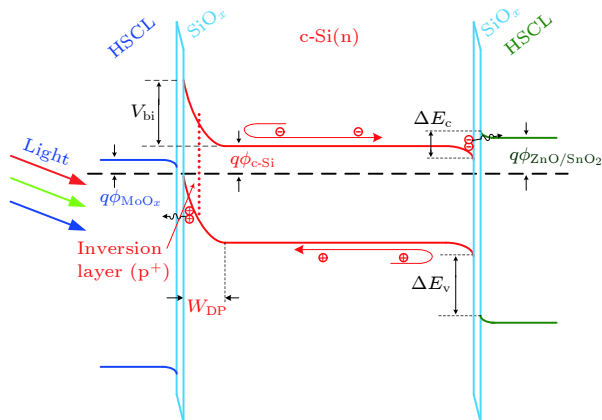


图 2 能带结构示意图

Fig. 2. energy band structure diagram.

Battaglia 等<sup>[17]</sup>比较了  $\text{MoO}_x$  与 p-type a-Si:H 能带排列图, 两种接触共同的特点是在 n-Si 表面形成反型层, n-Si 的能带弯曲以及 n-Si 和 a-Si:H 的导带带阶差共同形成对电子较大的势垒. 两种情形下  $\text{MoO}_x$  和 p-a-Si:H 都能够提供类似的空穴抽取条件, 即空穴首先越过 n-Si 和 a-Si:H 价带带阶差形成的势垒, 然后经过 a-Si:H 的带尾态或者  $\text{MoO}_x$  的氧空位缺陷, 最终到达 ITO 前电极<sup>[16,20]</sup>.

Vijayan 等<sup>[21]</sup>和 Messmer 等<sup>[22]</sup>分别模拟研究了 TMO/Si 界面的空穴输运路径, 一致认为包含直接带间隧穿 (B2B) 和缺陷辅助隧穿 (TAT) 两种可能, 具体是哪种运输机制主要取决于 TMO 电子亲和势的大小. 如果 TMO 具有足够大的电子亲和势 (即具有高功函数), 使得 TMO 导带低于 c-Si 价带, 此时直接带间隧穿是主要的输运机制. 如果 TMO 电子亲和势较小 (即功函数较低), 则需要借助 TMO 的体缺陷来实现缺陷辅助隧穿, 这可能会带来额外的串联电阻. 电子亲和势进一步减小时, 由于 TMO 中没有足够的缺陷状态, 电池的  $J-V$  曲线将呈现 S 形状. 这些结果进一步表明, 增大 TMO 的功函数 (电子亲和势) 对提高 TMO/Si 太阳能电池的性能非常关键. 但是上述模拟结果需要与实际电池性能分析相结合来进行验证<sup>[23,24]</sup>.

## 3 基于 TMO 载流子选择性接触的硅异质结太阳能电池的研究现状

### 3.1 TMO 空穴选择性接触材料的选择及电池性能

TMO 中可作为空穴选择性接触的最常见材料是  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{V}_2\text{O}_x$  和  $\text{WO}_x$ , 虽然这些材料表现为 n 型特征, 但这些材料的功函数最高约达 6.0 eV, 与功函数相对低的 n 型 c-Si (约 4.35 eV) 有较大的功函数差. 当 TMO/c-Si 接触时, 电子从 c-Si 费米能级流向 TMO 功函数能级, 引起 c-Si 表面能带弯曲值与 p+-a-Si:H 引起的能带弯曲值相近, 这为 TMO/c-Si 电池的高效率奠定了基础<sup>[25]</sup>.

目前研究最多的空穴选择性接触材料是  $\text{MoO}_x$ <sup>[6-8,10,16,25,26]</sup>. 2014 年, Battaglia 等<sup>[16]</sup>采用热蒸发的方法直接在 n 型 c-Si 上沉积了 15 nm 的  $\text{MoO}_x$  作为空穴选择性接触, 制备的电池效率为 14.3%. 2016 年, Bullock 等<sup>[8]</sup>以 c-Si 为衬底吸收层, 前后表面全部由本征 a-Si:H 钝化, 空穴选择性

接触为  $\text{MoO}_x$ , 电子选择性接触为  $\text{LiF}_x$ . 在无掺杂的条件下实现了 714 mV 的开路电压和 19.4% 的效率. 2015 年, Geissbühler 等<sup>[26]</sup> 采用  $\text{MoO}_x$  代替传统 SHJ 电池中的 p+-a-Si:H 发射极, 电池效率达到 22.5%, 是目前基于 TMO 空穴选择性接触电池的最高效率.

而 Gerling 等<sup>[15]</sup> 和 Wu 等<sup>[27]</sup> 分别对比研究了基于  $\text{V}_2\text{O}_x$ ,  $\text{MoO}_x$  和  $\text{WO}_x$  的空穴选择性接触及相应的硅异质结电池, 普遍认为采用  $\text{V}_2\text{O}_x$  作为空穴选择性接触的电池性能更好. Wu 等<sup>[11]</sup> 设计并实现了  $\text{V}_2\text{O}_x/\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_x$  多功能空穴选择性接触, 全背电极接触 (IBC) 结构的电池效率达到 19.02%. Masmitjà 等<sup>[12]</sup> 采用单层  $\text{V}_2\text{O}_x$  作为空穴选择性接触, 电池效率达到 19.1%. 上述研究表明  $\text{V}_2\text{O}_x$  作为空穴选择性接触具有很大潜力.

Imran 等<sup>[9]</sup> 采用 NiO 作为空穴选择性接触, 利用其较宽的带隙 ( $> 3$  eV) 来消除标准硅异质结太阳电池的寄生吸收, 理论效率达到 28%. 由于 NiO 能带与 Si 的能带有着近乎完美的匹配, 确保了更高的填充因子. 建立的 NiO/c-Si/ $\text{TiO}_2$  器件模型如图 3 所示, 研究表明, 随着 NiO 的掺杂浓度降低, 表面陷阱引起的劣化显著增加, c-Si 中的表面电场降低引起的复合增加. Menchini 等<sup>[28]</sup> 通过实验表征了  $\text{NiO}_x$  的光电特性, 通过溅射的方法将  $\text{NiO}_x$  作为硅基异质结太阳电池的空穴选择性接触层, 降低了由 a-Si:H 作为发射极带来的滤波效应. 但是由于  $\text{NiO}_x$  电导率较低, 仍然需要高电导的 TCO 来完成异质结构以降低器件的串联电阻. 通过模拟表明, 提高电池的转化效率需要优化  $\text{NiO}_x$  的沉积工艺, 并且在  $\text{NiO}_x$  和 c-Si 的界面之间沉积优化缓冲层来提高钝化质量. Yin 等<sup>[29]</sup> 采用溶液法制备  $\text{NiO}_x$  薄膜并将其应用于倒置结构的钙钛矿太阳能电池中, 随着钙钛矿层的厚度增加光吸收和光生载流子的密度也会明显增大, 但是电子和空穴的传输距离也增加, 导致了较大的传输阻力. 通过优化  $\text{NiO}_x$  构成的空穴传输层, 该电池结构获得了 77.51% 的填充因子以及 15.7% 的转化效率. Chen 等<sup>[30]</sup> 通过在钙钛矿太阳能电池结构中添加  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$  等氧化物层来改善电子、空穴的通过效果, 电导率和填充因子得到了极大的提高 ( $> 80\%$ ), 效率达到 16.2%.  $\text{NiO}_x$  作为空穴传输层在钙钛矿电池中已经获得了良好的应用并取得了较好的结果, 但是在  $\text{NiO}_x/\text{c-Si}$  结构的太阳能电池中尚未取得良好结果,

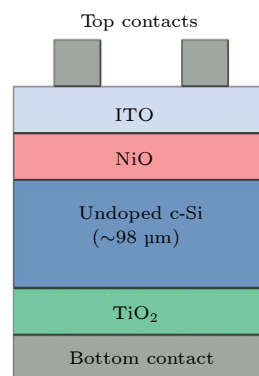


图 3 NiO/c-Si/ $\text{TiO}_2$  结构太阳电池示意图<sup>[9]</sup>

Fig. 3. Schematics of the NiO/c-Si/ $\text{TiO}_2$  solar cell structure<sup>[9]</sup>.

有着较大的发展空间.

### 3.2 TMO 电子选择性接触材料的选择及电池性能

TMO 中研究较多的可作为电子选择性接触的是  $\text{TiO}_2$ . Yang 等<sup>[31]</sup> 研究了 n 型 c-Si 电池中不同接触对电子运输的影响, 采用  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  双层结构, 提高了钝化效果, 电池效率提升至 22.1%. 2018 年, Bullock 等<sup>[32]</sup> 在之前研究<sup>[8]</sup> 的基础上采用了  $\text{TiO}_x/\text{LiF}_x$  复合电子选择性接触, 效率提高到 20.7%.

Liu 等<sup>[33]</sup> 研究表明,  $\text{TiO}_2$  获得良好钝化效果的原因在于形成的 Si-O-Ti 键钝化了悬挂键. 而 ZnO 虽然与  $\text{TiO}_2$  的能带结构非常相近, 但是 ZnO 却不能形成类似的键, 不能起到钝化作用. 最终, 采用  $\text{TiO}_2$  时电池开路电压为 643 mV, 填充因子为 72.4%; 而采用 ZnO 时电池开路电压为 637 mV, 填充因子为 75.2%, 两者并没有表现出显著的差别.

与此相反, Khan 等<sup>[34]</sup> 研究表明, 溶胶-凝胶法制备的银掺杂的富铝氧化锌 ( $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Ag}$ ) 对 n-Si 表现出明显的钝化效果, 少子寿命达到 1581.2  $\mu\text{s}$ ,  $iV_{\text{oc}}$  (implied  $V_{\text{oc}}$ ) 达到 688.1 mV. 并将这种钝化归因于  $\text{ZnO}:\text{Al}:\text{Ag}$  制备过程中自然形成的  $\text{SiO}_x$  的化学钝化, 以及  $\text{ZnO}/\text{Si}$  界面诱导电荷导致的场效应钝化.

### 3.3 TMO/c-Si 界面钝化层的研究

由于 TMO 与 c-Si 之间晶格不匹配, 对 c-Si 表面钝化较差, TMO/c-Si 界面缺陷态密度较高, 直接形成的异质结电池性能较差<sup>[16]</sup>. 为此, 人们采用在两者之间增加钝化层的方案, 最常用钝化材料为 a-Si:H 和  $\text{SiO}_x$ .

2014年, Battaglia等<sup>[17]</sup>在之前研究基础<sup>[16]</sup>上采用本征 a-Si:H 钝化层, 形成 MoO<sub>x</sub>/a-Si:H/c-Si 结构, 开路电压大幅提高, 达到 711 mV, 电池效率达到 18.8%. 而目前基于 MoO<sub>x</sub> 空穴选择性接触得到最高效率的电池中, c-Si 两个表面均采用了本征 a-Si:H 钝化, 开路电压 V<sub>oc</sub> 达到了 725.4 mV<sup>[26]</sup>.

Gerling等<sup>[15]</sup>、Khan等<sup>[34]</sup>和 Tong等<sup>[35]</sup>研究发现, 虽然采用热蒸发和溶液法制备 MoO<sub>x</sub> 时都会在 c-Si 表面自然形成 SiO<sub>x</sub>, 起到一定的化学钝化作用, 但是由于 SiO<sub>x</sub> 致密性较差, 难以获得优异的钝化效果. 所以需要单独的工艺过程来实现致密 SiO<sub>x</sub> 钝化层. 臭氧氧化、浓硝酸氧化和双氧水氧化获得的 SiO<sub>x</sub> 钝化层在 TOPCon 电池中取得了优

异的结果<sup>[4,5]</sup>, 这可以借鉴到 DASH 电池的研究中.

最近, Masmitjà等<sup>[12]</sup>在 TiO<sub>2</sub>/c-Si 界面采用原子层沉积 0.5 nm 的超薄 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为钝化层, 使得表面复合速率降低到 33 cm/s, 相应的 iV<sub>oc</sub> 达 680 mV.

### 3.4 DASH 电池器件结构的研究

基于 TMO 构建的 DASH 电池多数采用了前结双面接触结构, 如图 4 所示, 也就是说空穴选择性接触在光的入射面, 收集电子和空穴的电极分别在电池的两侧<sup>[8,9,16,25,26]</sup>. 这种常规结构的电池, 最高获得了 22.5% 的转化效率, 是目前所有基于 TMO 的电池中的最高记录<sup>[26]</sup>.

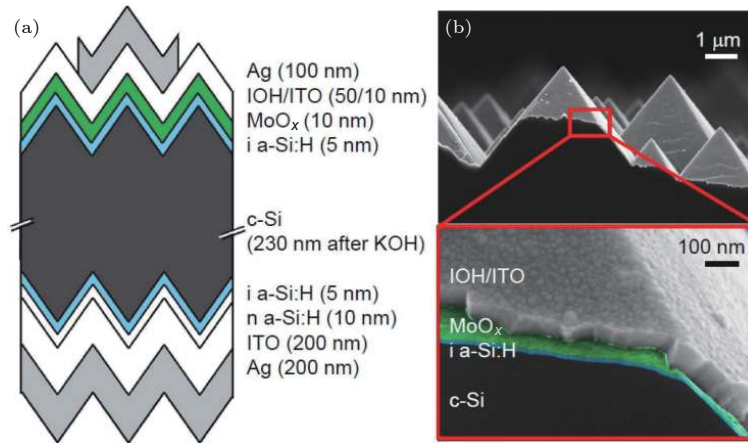


图 4 (a) MoO<sub>x</sub>/c-Si 异质结太阳能电池结构的示意图; (b) 通过扫描电子显微镜成像的横截面图<sup>[16]</sup>

Fig. 4. (a) Schematics of the MoO<sub>x</sub>/n-Si heterojunction solar cell structure; (b) cross section imaged by scanning electron microscopy<sup>[16]</sup>.

为了进一步提高光的利用率, 参考 SunPower 公司的 IBC 电池结构, Um等<sup>[10]</sup>、Wu等<sup>[11]</sup>和 Masmitjà等<sup>[12]</sup>将空穴选择性接触和电子选择性接触均放在电池背面, 如图 5 所示, 实现了全背接触电池, 效率分别达到 15.4%, 19.02% 和 19.1%.

实际上, PEDOT:PSS 也是一种性能优良的空

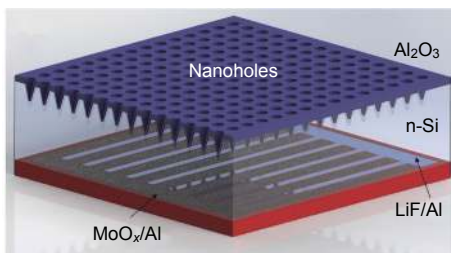


图 5 全背接触结构的太阳能电池示意图<sup>[10]</sup>

Fig. 5. Schematics of the full back contact solar cell structure<sup>[10]</sup>.

穴选择性接触材料<sup>[36]</sup>, 但是由于 PEDOT:PSS 自身的寄生光吸收较强, 放在光入射面时电池效率不够高. Zhang等<sup>[37]</sup>通过引入 SiO<sub>x</sub> 界面层, 改善了 Si 表面的润湿性, 并将 Si 表面的极性从负偶极子改变为正偶极子<sup>[38]</sup>, 使得 PEDOT:PSS 和界面有更好的接触, 电池转换效率提升到 13.31%. Zielke<sup>[39]</sup>将 PEDOT:PSS 放在电池的背面, 并且优化了 Si 表面的预处理工艺, 形成了“BackPEDOT”的电池结构, 如图 6 所示. 当太阳光从电子接触面入射时, 电流密度得到显著提升, 电池效率达到 20.6%.

### 3.5 国内研究现状

国内在基于 TMO 的载流子选择性接触及其构建的硅异质结太阳能电池方面也进行了诸多有意

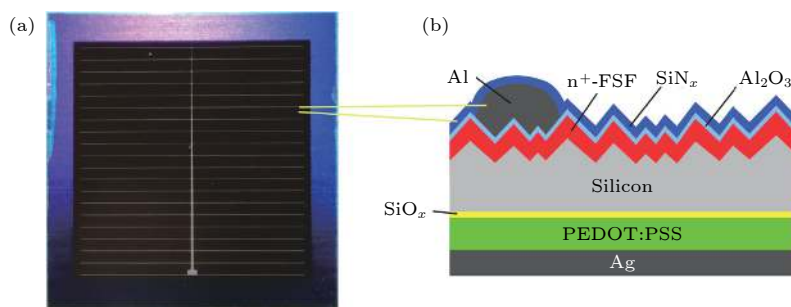


图 6 (a)BackPEDOT 太阳能电池正面; (b)BackPEDOT 太阳能电池横截面示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 6. (a)BackPEDOT solar cell front; (b) schematic cross-section of the BackPEDOT solar cell<sup>[39]</sup>.

义的研究. 2015 年, 暨南大学 Liang 等<sup>[27]</sup> 提出一种新颖的甲基钝化方式处理 TMO/Si 界面, 钝化效果明显改善, 电池性能得以提高. Ling 等<sup>[40]</sup> 在  $8 \Omega \cdot \text{cm}$  的 n 型 c-Si 上采用电子束蒸发沉积金属 Ti, 然后经过  $250^\circ\text{C}$  氧气氛围退火形成  $\text{TiO}_2$ , 表面复合速率可以降低到  $16 \text{ cm/s}$ , 表现出优异的钝化性能, 并归因于 c-Si/ $\text{TiO}_2$  界面形成 Si-O-Ti 键以及  $\text{SiO}_2$  界面层的化学钝化作用. 采用极低功函数的金属 Mg 和  $\text{SiO}_2$  作为背面全面积电子选择性接触, 接触电阻和复合电流密度分别降低到  $26 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  和  $115 \text{ fA/cm}^2$ <sup>[41]</sup>. 中山大学 Wu 等<sup>[41]</sup> 和 Bao 等<sup>[42]</sup> 提出并设计了基于 TMO/Au/TMO 结构的多功能发射极 (即空穴选择性接触). 其中第一层 TMO 主要与 c-Si 接触并引起 c-Si 表面的能带弯曲, 从而实现载流子的分离; Au 薄膜厚度只有几个纳米, 用于提高多层膜整体的导电性; 第二层 TMO 主要起到减反层和载流子收集的作用. 因此, TMO/Au/TMO 结构的多层膜方块电阻大大降低, 同时起到空穴选择性接触和透明导电前电极的作用, 可避免 ITO 的使用.

以  $\text{V}_2\text{O}_x/\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_x$  为空穴选择性接触, 采用 IBC 结构的电池被称作无掺杂多层背接触 (MLBC)

硅太阳能电池, 其结构如图 7 所示, 它的效率达到 19.02%, 为同类电池国内最高纪录<sup>[11]</sup>.

本课题组以热蒸发  $\text{MoO}_x$  为空穴选择性接触, 以 LPCVD 制备的低硼掺杂氧化锌 ( $\text{ZnO:B}$ ) 为电子接选择性接触, 分别构建了如图 8 所示的两种新型硅异质结太阳能电池.

在传统 SHJ 太阳能电池结构的基础上, 采用  $\text{MoO}_x$  (约 15 nm) 取代 p-a-Si:H/p-nc-Si:H 作为发射极, 形成  $\text{MoO}_x/\text{i-a-Si:H}/\text{n-c-Si}/\text{i-a-Si:H}/\text{n-nc-Si:H}$  结构的电池. 实验发现  $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$  异质结中插入 i-a-Si:H 作为钝化层可有效降低界面复合, 较厚 (约 10 nm) 的 i-a-Si:H 薄膜, 可提供更好的钝化效果, 但在太阳能电池中导致材料寄生吸收和串联电阻增大, 电流密度和填充因子下降.

在  $\text{MoO}_x/\text{c-Si}/\text{ZnO:B}$  结构太阳能电池中, 不同的 ZnO:B 掺杂浓度显示了不同的电池性能. 低掺杂的 ZnO:B 材料由于具有非简并半导体的特性, 可以起到良好的背场作用, 进而有助于提升太阳能电池的转换效率. 但是低掺杂 ZnO:B 材料的导电性相对不高, 所以过厚的 ZnO:B 将会增大电池的串联电阻, 实验证明相对优化的 ZnO:B 层厚度为 100 nm, 此时  $\text{MoO}_x/\text{c-Si}/\text{ZnO:B}$  结构电池获得了

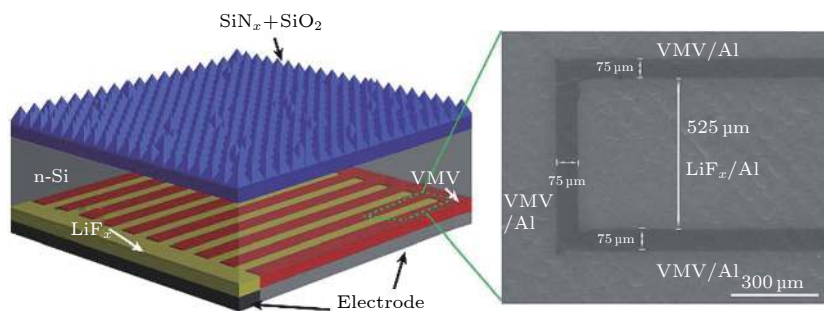


图 7 MLBC 太阳能电池结构<sup>[11]</sup>

Fig. 7. The structure of MLBC solar cell<sup>[11]</sup>.

16.6 % 效率, 结果如图 9 所示. 从图 9(b)QE 曲线还可以发现, 传统的 SHJ 太阳能电池采用 n-nc-Si:H 作为背场, 实验表明采用 ZnO:B 作为背场的电

池在 900—1200 nm 的长波区间具有更高的光谱响应.

本课题组通过将传统硅异质结电池与 TMO

表 1 基于 TMO 载流子选择性接触的硅异质结太阳能电池研究现状

Table 1. Summary of Silicon Heterojunction Solar Cells Based on TMO Carrier Selective Contact.

Device Architecture	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{mV}$	FF	Efficiency/%	Reference(Year)
$\text{MoO}_x/\text{nc-Si}/\text{n a-Si:H}$	37.8	580	65	14.3	Battaglia et al. <sup>[16]</sup> (2014)
$\text{MoO}_x/\text{i a-Si:H}/\text{c-Si}/\text{i a-Si:H}/\text{n a-Si:H}$	38.6	725.4	80.36	22.5	Jonas et al. <sup>[26]</sup> (2015)
$\text{p}^+\text{-Si}/\text{p-c-Si}/\text{MoO}_x$	37	616	72	16.4	Bullock et al. <sup>[43]</sup> (2015)
$\text{p}^+\text{-Si}/\text{n-c-Si}/\text{TiO}_2$	39.2	639	79.1	19.8	Yang et al. <sup>[44]</sup> (2015)
$\text{MoO}_x/\text{a-Si:H(i)}/\text{c-Si}/\text{a-Si:H(i)}/\text{LiF}_x$	37.07	716.4	73.15	19.42	Bullock et al. <sup>[8]</sup> (2016)
$\text{MoO}_x/\text{ia-Si:H}/\text{nc-Si}/\text{ia-Si:H}/\text{n a-Si:H}$	39.4	711	67.2	18.8	Battaglia et al. <sup>[17]</sup> (2016)
$\text{V}_2\text{O}_x/\text{c-Si}/\text{n a-Si:H}$	34.4	606	75.3	15.7	Gerling et al. <sup>[15]</sup> (2016)
$\text{MoO}_x/\text{c-Si}/\text{n a-Si:H}$	34.1	581	68.8	13.6	Gerling et al. <sup>[15]</sup> (2016)
$\text{WO}_x/\text{c-Si}/\text{n a-Si:H}$	33.3	577	65	12.5	Gerling et al. <sup>[15]</sup> (2016)
$\text{p}^+\text{-Si}/\text{n-c-Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	39.5	650	80	20.5	Yang et al. <sup>[45]</sup> (2016)
$\text{V}_2\text{O}_x/\text{Au}/\text{V}_2\text{O}_x$	38.7	651	75.49	19.02	Wu et al. <sup>[11]</sup> (2017)
$\text{p}^+\text{-Si}/\text{n-c-Si}/\text{MgO}_x$	39.5	628	80.6	20	Wan et al. <sup>[46]</sup> (2017)
$\text{MoO}_x/\text{i a-Si:H}/\text{c-Si}/\text{i a-Si:H}/\text{BZO}$	38.1	599	72.7	16.6	Wang et al. <sup>[47]</sup> (2017)
$\text{MoO}_x/\text{a-Si:H(i)}/\text{c-Si}/\text{a-Si:H(i)}/\text{TiO}_x/\text{LiF}$	38.4	706	76.2	20.7	Bullock et al. <sup>[32]</sup> (2018)

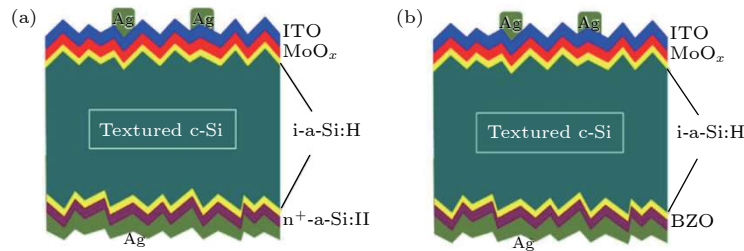


图 8 使用  $\text{MoO}_x$  作为空穴选择性接触的硅异质结电池结构 (a) n-a-Si:H 作为电子选择性接触; (b) ZnO:B 作为电子选择性接触<sup>[47]</sup>  
 Fig. 8. Silicon heterojunction cell structure using  $\text{MoO}_x$  as hole selective contact; (a) n-a-Si:H as electron selective contact; (b) ZnO:B as electron selective contact<sup>[47]</sup>.

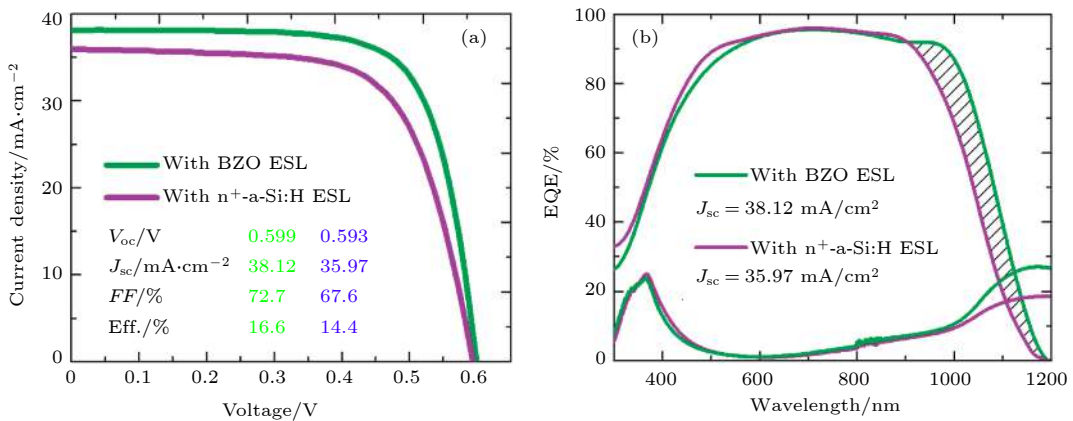


图 9 采用  $\text{MoO}_x$  作为空穴选择性接触, 分别 n<sup>+</sup>-a-Si:H 和 ZnO:B 作为电子选择性接触的硅异质结电池特性 (a) J-V 曲线; (b) EQE 曲线<sup>[47]</sup>

Fig. 9. Characteristics of silicon heterojunction cells with  $\text{MoO}_x$  as hole selective contact, n<sup>+</sup>-a-Si:H and ZnO:B as electron selective contact respectively: (a) J-V curve; (b) EQE curve<sup>[47]</sup>.



相结合, 构建了双面的金属氧化物硅异质结太阳能电池, 并验证了由于 BZO 相较于 n+-a-Si:H 有更低的折射率和更高的电导率, 作为 ESL 改善了器件的长波响应并降低了串联电阻, 从而实现更高的转换效率. 我们也在开发带隙更宽的钝化层, 将其应用在更先进的太阳能电池架构上.

#### 4 TMO 载流子选择性接触材料制备技术研究

制备 TMO 的技术很多, 如热蒸发和电子束蒸发技术等, 由于制备过程中的低粒子轰击成本较低而得到广泛的应用<sup>[6,7,16,26,48]</sup>, 原子层沉积因其可实现对薄膜组分和厚度的精确控制也得到了重视<sup>[49]</sup>.

TMO 材料中氧空位对电学性能的调控至关重要, 并最终影响电池性能<sup>[50]</sup>. 针对蒸发技术不能大范围控制 TMO 中氧空位的问题, Greiner 等<sup>[50]</sup>采用反应磁控溅射制备  $WO_x$ , 可以方便地调控薄膜的导电性、功函数以及寄生光吸收, 最终电池效率达到 16.6%. Boccard 等<sup>[51]</sup>采用磁控溅射的方法

在 c-Si 上制备  $MoO_x$ , 通过调整氧含量改变  $MoO_x$  的空穴选择能力, 由于溅射的方法对硅片的损伤较大, 在  $MoO_x$  和 c-Si 之间增加了 a-Si 作为钝化层, 尽管此时少子寿命急剧下降, 但是通过后续退火可以恢复大部分少子寿命, 验证了通过磁控溅射代替热蒸发的方法获得  $MoO_x$  层并应用在太阳能电池中的可行性. 磁控溅射还有望通过掺杂来调控并提高材料的光电性能, 但是溅射过程的粒子轰击作用较强, 还需要提出有效的控制方案.

溶液法也是制备薄膜的常用方法<sup>[35,52,53]</sup>. 溶液法制备的氧化钼属于青铜结构, 并且含有氢元素, 表示为  $H-MoO_x$ . 该类溶液法制备的  $H-MoO_x$  最大的优点是材料的氧空位可以通过后续的低温退火方便地改变, 从而可以对其功函数进行调控, 因此在有机太阳能电池领域得到广泛应用<sup>[52,54]</sup>. Tong 等<sup>[35]</sup>尝试将类似溶液法制备的  $H-MoO_x$  用作晶硅电池的空穴选择性接触, 发现制备过程中会自然形成  $SiO_x$ , 有一定的钝化作用, 如图 10 所示. 最后, 溶液法制备的  $H-MoO_x$  和热蒸发制备的  $MoO_x$  分别与 c-Si 形成异质结, 接触电阻和钝化效果性能

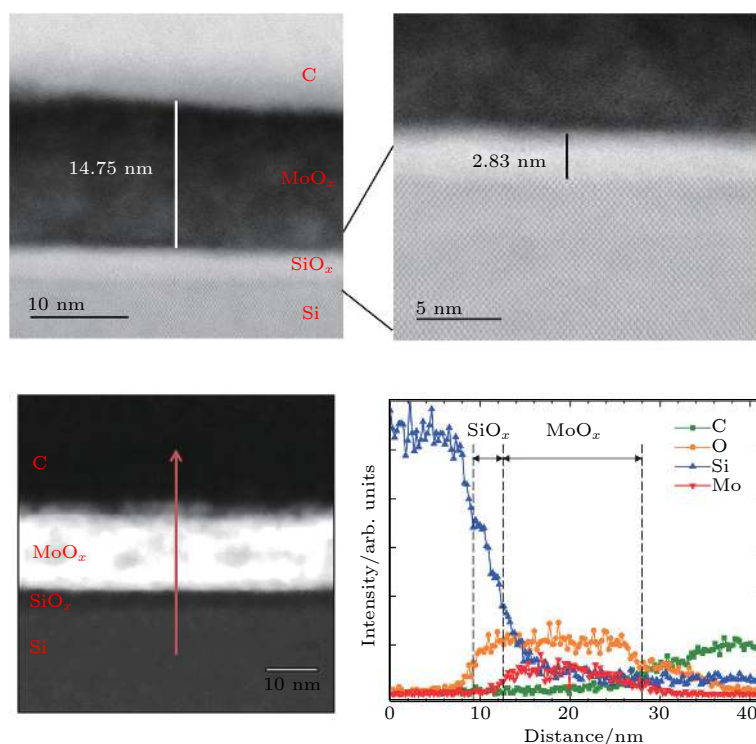


图 10 (a) 在 c-Si 上沉积  $MoO_x$  薄膜的横截面图像; (b)  $MoO_x$  和 c-Si 的交界处图像; (c) EDS 线扫描区域的横截面 STEM 图像; (d) 使用 EDS 线测量每个元素的组成分布, 显示在  $MoO_x$  和 c-Si 之间形成薄的  $SiO_x$  层<sup>[35]</sup>

Fig. 10. (a) The image of an as-deposited  $MoO_x$  film on c-Si; (b) the image of the  $MoO_x$  and c-Si interface; (c) cross-sectional STEM image for the region of the EDS line scan; (d) compositional distribution of each element measured using the EDS line scan showing a thin  $SiO_x$  layer formed between the  $MoO_x$  and the c-Si<sup>[35]</sup>.

相当<sup>[17]</sup>, 表明该方法制备的 H-MoO<sub>x</sub> 在硅异质结电池中具有良好的应用前景. 另一个潜在的优势是, 采取适当的后续处理方案, 使 H-MoO<sub>x</sub> 含有的氢元素迁移到 H-MoO<sub>x</sub>/c-Si 的界面处, 也许可以进一步增强钝化效果<sup>[55,56]</sup>.

## 5 现有研究中存在的问题及发展方向

从上述国内外研究现状的分析可知, DASH 太阳电池的研究近年来取得了快速进展, 但依然存在一些问题有待深入研究.

1) 空穴选择性接触: TMO/Ag/TMO 多功能发射极具有高导电性和高透过率, 但是 Ag 膜的存在导致长波透过率降低<sup>[57]</sup>, 所以需要 IBC 结构的电池. 而银纳米线 (AgNWs) 既能够提高导电性, 又能够兼顾宽谱域的高透过率<sup>[36,58,59]</sup>, 但是其功函数以及能带位置与 c-Si 匹配不够理想. 因此, 如果使用 MoO<sub>x</sub>/Ag NWs/MoO<sub>x</sub> 多层膜结构的空穴选择性接触, 兼顾高功函数、高导电性和宽谱域的高透过率, 有望提高电池性能.

2) 界面钝化层: 常用的 a-Si:H 钝化层既存在寄生吸收, 又需要相对昂贵的 PECVD 设备; 而自然氧化层钝化效果则难以满足要求. SiO<sub>x</sub> 钝化层已经在 TOPCon 电池中应用并取得了良好效果<sup>[4,5]</sup>, 可采用热氧化<sup>[60]</sup>、浓 HNO<sub>3</sub> 氧化<sup>[61]</sup> 以及场诱导<sup>[62]</sup> 等方法来制备超薄致密的 SiO<sub>x</sub> 钝化层, 良好的 SiO<sub>x</sub> 界面层能够减少 c-Si 衬底表面上的悬挂键, 并且有效阻止光生载流子在表面附近的复合<sup>[63]</sup>. 进一步可以探索等离子体技术制备新型 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 钝化层的可能性.

3) BackDASH 电池器件结构: 以 MoO<sub>x</sub>/c-Si 异质结作为光入射面的常规电池既要考虑 MoO<sub>x</sub> 光学性能, 又要兼顾其电学性能<sup>[8,64]</sup>. 采用 Back DASH 电池新结构, 将 MoO<sub>x</sub> 放在电池背面, 则不必过多考虑其光学性能, 更多考虑如何调控其功函数和导电率等电学特性. 此外, 这种电池以 ZnO 作为光入射面, 特别是 LPCVD 生长的 ZnO:B 具有特征尺寸在几十纳米量级的绒面结构, 而 c-Si 制绒后的金字塔绒面特征尺寸在几个微米量级, 所以电池前表面可以形成纳米/微米复合陷光结构, 有望进一步减小电池前表面的反射率, 获得宽谱域的超低反射效果.

4) 载流子的分离机理和输运过程: TMO/c-

Si 电池的光生载流子分离机理还不够清楚, 虽然提出了一些模型, 但是都仅表明与材料的性能密切相关. 使用 MoO<sub>x</sub>/AgNWs/MoO<sub>x</sub> 空穴选择性接触和 ZnO 电子选择性接触功函数和导电性可以在较大的范围内调控, 相应电池中载流子的分离机理和输运过程应该有很大的不同. 明确其中的载流子分离机理与输运过程, 将指导器件结构的优化以及电池性能的提高.

此外, 高、低功函数的 TMO 不仅在硅基异质结太阳电池领域得到了广泛研究, 在有机太阳电池和钙钛矿太阳电池中也有着重要应用<sup>[65,66]</sup>. 高效 Si 电池和钙钛矿电池均可以通过基于 TMO 载流子选择性接触来实现, 并且可以将两者结合组成钙钛矿/Si 叠层电池<sup>[67]</sup>. 特别是溶液法制备的 TMO 和溶液法制备的钙钛矿电池工艺兼容, 易于实现良好的隧穿复合结, 最终实现高效率的钙钛矿/Si 叠层太阳电池<sup>[68]</sup>.

## 参考文献

- [1] Shen W Z, Li Z P 2014 *Physics and Devices of Silicon Heterojunction Solar Cells* (Beijing: Science Press) pp2-4 (in Chinese) [沈文忠, 李正平 2014 硅基异质结太阳电池物理与器件 (北京: 科学出版社)第2-4页]
- [2] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, Irie T, Konishi K, Nakano K, Uto T, Adachi D, Kanematsu M, Uzu H 2017 *Nature Energy* **2** 17032
- [3] Xiao Y P, Gao C, Wang T, Zhou L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 158801 (in Chinese) [肖友鹏, 高超, 王涛, 周浪 2017 物理学报 **66** 158801]
- [4] Feldmann F, Simon M, Bivour M, Reichel C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 1184
- [5] Richter A, Benick J, Feldmann F, Fell A, Hermle M, Glunz S W 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (in Press)
- [6] Gao P, Yang Z, He J, Yu J, Liu P, Zhu J, Ge Z, Ye J 2018 *Adv. Sci.* **5**
- [7] Melskens J, Loo B W H V D, Maccio B, Black L E, Smit S, Kessels W M M 2018 *IEEE J. Photovoltaics* **8** 373
- [8] Bullock J, Hettick M, Geissbühler J, Ong A J, Allen T, Sutterfella C M, Chen T, Ota H, Schaler E W, Wolf S D 2016 *Nature Energy* **1** 15031
- [9] Imran H, Abdolkader T M, Butt N Z 2016 *IEEE Trans. Electron Devices* **63** 3584
- [10] Um H D, Kim N, Lee K, Hwang I, Seo J H, Seo K 2016 *Nano Lett.* **16** 981
- [11] Wu W, Lin W, Bao J, Liu Z, Liu B, Qiu K, Chen Y, Shen H 2017 *RSC Adv.* **7** 23851
- [12] Masmijà G, Gerling L G, Ortega P, Puigdollers J, Martín I, Voz C, Alcubilla R 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 9182
- [13] Cuevas A, Allen T, Bullock J, Wan Y, Zhang X 2014 *Photovoltaic Specialist Conference* pp1-6
- [14] Würfel U, Cuevas A, Würfel P 2014 *IEEE J. Photovoltaics* **5** 461
- [15] Gerling L G, Mahato S, Morales-Vilches A, Masmijà G,

- Ortega P, Voz C, Alcubilla R, Puigdollers J 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145** 109
- [16] Battaglia C, Yin X, Zheng M, Sharp I D, Chen T, McDonnell S, Azcatl A, Carraro C, Ma B, Maboudian R 2014 *Nano Lett.* **14** 967
- [17] Battaglia C, Nicolás S M D, Wolf S D, Yin X, Zheng M, Ballif C, Javey A 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 1
- [18] Sun T, Wang R, Liu R, Wu C, Zhong Y, Liu Y, Wang Y, Han Y, Xia Z, Zou Y 2017 *Phys. Status Solidi RRL* **1700107**
- [19] Yang X, Bi Q, Ali H, Davis K, Schoenfeld W V, Weber K 2016 *Adv. Mater.* **28** 5891
- [20] Greiner M T, Helander M G, Tang W M, Wang Z B, Qiu J, Lu Z H 2012 *Nature Mater.* **11** 76
- [21] Vijayan R A, Essig S, Wolf S D, Ramanathan B G, Löper P, Ballif C, Varadharajaperumal M 2018 *IEEE J. Photovoltaics* **8** 473
- [22] Messmer C, Bivour M, Schön J, Glunz S W, Hermle M 2018 *IEEE J. Photovoltaics* **1**
- [23] Neusel L, Bivour M, Hermle M 2017 *Energy Procedia* **124** 425
- [24] Bivour M, Zähringer F, Ndione P, Hermle M, Bivour M, Zähringer F, Ndione P, Hermle M 2017 *Energy Procedia* **124** 400
- [25] Bivour M, Temmler J, Steinkemper H, Hermle M 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **142** 34
- [26] Geissbühler J, Werner J, Nicolas S M D, Barraud L, Hesslerwyser A, Despeisse M, Nicolay S, Tomasi A, Niesen B, Wolf S D 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 1433
- [27] Wu W, Bao J, Jia X, Liu Z, Cai L, Liu B, Song J, Shen H 2016 *Phys. Status Solidi RRL* **10** 662
- [28] Menchini F, Grilli M L, Dikonimos T, Mittiga A, Serenelli L, Salza E, Chierchia R, Tucci M 2016 *Phys. Status Solidi* **13**
- [29] Yin X, Yao Z, Luo Q, Dai X, Zhou Y, Zhang Y, Zhou Y, Luo S, Li J, Wang N 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 2439
- [30] Chen W, Wu Y, Yue Y, Liu J, Zhang W, Yang X, Chen H, Bi E, Ashraful I, Grätzel M 2015 *Science* **350** 944
- [31] Yang X, Weber K, Hameiri Z, De Wolf S 2017 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **25**
- [32] Bullock J, Wan Y, Xu Z, Essig S, Hettick M, Wang H, Ji W, Boccard M, Cuevas A, Ballif C 2018 *ACS Energy Lett.* **3**
- [33] Liu Y, Zhang J, Wu H, Cui W, Wang R, Ding K, Lee S T, Sun B 2017 *Nano Energy* **34** 257
- [34] Khan F, Baek S H, Kim J H 2015 *Nanoscale* **8** 1007
- [35] Tong J, Wan Y, Cui J, Lim S, Song N, Lennon A 2017 *Appl. Surface Science* **423**
- [36] Vosgueritchian M, Lipomi D J, Bao Z 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 421
- [37] Zhang C, Zhang Y, Guo H, Jiang Q, Dong P, Zhang C 2018 *Energies* **11**
- [38] He L, Jiang C, Wang H, Lai D, Rusli 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 12344
- [39] Zielke D, Niehaves C, Lövenich W, Elschner A, Hörteis M, Schmidt J 2015 *Energy Procedia* **77** 331
- [40] Ling Z, He J, He X, Liao M, Liu P, Yang Z, Ye J, Gao P 2017 *IEEE J. Photovoltaics* **1**
- [41] Tong H, Yang Z, Wang X, Liu Z, Chen Z, Ke X, Sui M, Tang J, Yu T, Ge Z 2018 *Adv. Energy Mater.* 1702921
- [42] Bao J, Wu W, Liu Z, Shen H 2016 *AIP Adv.* **6** 96
- [43] Bullock J, Yan D, Cuevas A, Wan Y, Samundsett C 2015 *Energy Procedia* **77** 446
- [44] Yang X, Weber K *Photovoltaic Specialist Conference* pp1-4
- [45] Yang X, Zheng P, Bi Q, Weber K 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. ar Cells* **150** 32
- [46] Wan Y, Samundsett C, Bullock J, Hettick M, Allen T, Yan D, Peng J, Wu Y, Cui J, Javey A 2017 *Adv. Energy Mater.* **7**
- [47] Wang F, Zhao S, Liu B, Li Y, Ren Q, Du R, Wang N, Wei C, Chen X, Wang G 2017 *Nano Energy* **39**
- [48] Kamei K, Miyachi M, Tanaka K 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 27409
- [49] Macco B 2016 Ph. D. Dissertation (Eindhoven: Eindhoven University of Technology)
- [50] Greiner M T, Chai L, Helander M G, Tang W M, Lu Z H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 4557
- [51] Boccard M, Ding L, Koswatta P, Bertoni M, Holman Z *Photovoltaic Specialist Conference* pp1-3
- [52] Xie F, Choy W C, Wang C, Li X, Zhang S, Hou J 2013 *Adv. Mater.* **25** 2051
- [53] Soultati A, Douvas A M, Georgiadou D G, Palilis L C, Bein T, Feckl J M, Gardelis S, Fakis M, Kennou S, Falaras P 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1441
- [54] Mews M, Lemaire A, Korte L 2017 *IEEE J. Photovoltaics* **1**
- [55] Meyer J, Hamwi S, Kröger M, Kowalsky W, Riedl T, Kahn A 2012 *Adv. Mater.* **24** 5408
- [56] McDonnell S, Azcatl A, Addou R, Gong C, Battaglia C, Chuang S, Cho K, Javey A, Wallace R M 2014 *ACS Nano* **8** 6265
- [57] Liu R, Tan M, Zhang X, Xu L, Chen J, Chen Y, Tang X, Wan L 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **174** 584
- [58] Kim A, Won Y, Woo K, Jeong S, Moon J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 2462
- [59] De S, Higgins T M, Lyons P E, Doherty E M, Nirmalraj P N, Blau W J, Boland J J, Coleman J N 2009 *ACS Nano* **3** 1767
- [60] Stegemann B, Gad K M, Balamou P, Sixtensson D, Vössing D, Kasemann M, Angermann H 2017 *Appl. Surface Science* **395** 78
- [61] Feldmann F, Reichel C, Müller R, Hermle M 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159** 265
- [62] Tong J, Wang X, Ouyang Z, Lennon A 2015 *Energy Procedia* **77** 840
- [63] Jiang S, Jia R, Tao K, Hou C X, Sun H C, Yu Z Y, Li Y T 2017 *Chin. Phys. B* **26** 481
- [64] Yang J H, Kang S J, Hong Y, Lim K S 2014 *IEEE Electron Device Lett.* **35** 96
- [65] Hu J, Cheng Q, Fan R, Zhou H 2017 *Solar RRL* **1**
- [66] Bush K A, Palmstrom A F, Yu Z J, Boccard M, Cheacharoen R, Mailoa J P, Mcmeekin D P, Hoyer R L Z, Bailie C D, Leijtens T 2017 *Nature Energy* **2** 17009
- [67] Albrecht S, Saliba M, Baena J P C, Lang F, Kegelmann L, Mews M, Steier L, Abate A, Rappich J, Korte L 2015 *Energy & Environ. Sci.* **9** 81
- [68] Zhu S, Yao X, Ren Q, Zheng C C, Li S, Tong Y, Shi B, Guo S, Fan L, Ren H 2017 *Nano Energy* **45**

# Research progress of crystalline silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts\*

Zhao Sheng-Sheng<sup>1)2)3)4)</sup> Xu Yu-Zeng<sup>1)2)3)4)</sup> Chen Jun-Fan<sup>1)2)3)4)</sup> Zhang Li<sup>1)2)3)4)</sup>  
Hou Guo-Fu<sup>1)2)3)4)</sup>† Zhang Xiao-Dan<sup>1)2)3)4)</sup> Zhao Ying<sup>1)2)3)4)</sup>

1) (*Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Tianjin 300350, China*)

2) (*Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300350, China*)

3) (*Engineering Center of Thin Film Photoelectronic Technology of Ministry of Education, Tianjin 300350, China*)

4) (*Sino-Euro Joint Research Center for Photovoltaic Power Generation of Tianjin, Tianjin 300350, China*)

( Received 8 November 2018; revised manuscript received 6 December 2018 )

## Abstract

Due to the rapid development of dopant free asymmetric heterogeneous contacts in recent years, the theoretical conversion efficiency can reach 28%, which has large room for development and has attracted one's attention. With the expectation of low cost and green pollution-free solar cell, the traditional crystalline silicon solar cell has many limitations due to its high equipment cost and flammable and explosive raw materials. It greatly increases the necessity of research and development of new solar cells with no doping and asymmetric heterogeneous contacts. The new solar cell is safe and environmental friendly due to the multi-faceted advantages of dopant-free asymmetric heterogeneous contact (DASH) solar cells constructed by transition metal oxide (TMO): the TMO has been widely studied as an alternative option, because of its wide band gap, little parasitic absorption, as well as repressed auger recombination, and conducting to the increase of the short-circuit current density of the solar cells; the DASH solar cell has high efficiency potential, its theoretical efficiency has reached 28%, and it can be produced by low-cost technology such as thermal evaporation or solution method; it always avoids using flammable, explosive and toxic gases in the manufacturing process. Our group proposed using  $\text{MoO}_x$  as a hole selective contact and  $\text{ZnO}$  as an electron selective contact to construct a new and efficient DASH solar cell. It has achieved a conversion efficiency of 16.6%. Another device, in which  $\text{MoO}_x$  is used as the hole selective contact and n-nc-Si:H as the electron selective, was fabricated, and its efficiency has reached 14.4%. In order to further speed up the research progress of the dopant-free asymmetric heterogeneous contact crystalline silicon solar cell, the development status is reviewed, and the basic principle and preparation technology of selective transport of transition metal oxide (TMO) carriers are discussed. And the effect of the hole transport layer, the electron transport layer and the passivation layer on the performance of the TMO dopant-free asymmetric heterogeneous contact (DASH) solar cells are discussed in order to have an in-depth understanding of the working mechanism and material selection of the battery, thereby providing guidance in preparing new and efficient DASH solar cells.

**Keywords:** dopant-free asymmetric heterocontacts, hole-selective contacts, electron-selective contacts, transition metal oxide

**PACS:** 88.40.H-, 84.60.Jt, 88.40.jj

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181991

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61474066, 61504069), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 15JCYBJC21200), the Key Laboratory of Optical Information Technical Science, Ministry of Education of China (Grant No. 2017KFKT015), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China.

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