

第八章 异质结太阳能电池数值模拟分析

前面的实验结果显示异质结太阳能电池的界面对太阳能电池的性能影响很大,并且采用纳米晶硅发射极和缓冲层代替非晶硅薄膜后,太阳能电池的性能得到进一步改善,纳米晶硅层的采用改善了蓝波段光谱响应,可以提高短路电流,从另一个角度来改善太阳能电池的转换效率。为了指导进一步实验提高纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的转换效率,我们对新结构纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池进行数值模拟计算。对太阳能电池进行模拟计算的方法很多,通常都是通过数值求解 Poisson 方程来对太阳能电池进行数值分析,林鸿生等通过应用 Scharfetter-Gummel 数值求解 Poisson 方程对 $P^+-a-Si:H/n-c-Si$ 异质结太阳能电池进行了数值模拟分析^[1],然而求解计算较复杂而且精确度不高。AMPS 和 AFORS-HET 软件的出现使得太阳能电池模拟计算大大简化,并且精确度也提高了。胡志华等利用 AMPS 程序分析了界面缺陷态和能带补偿等参数对纳米硅/晶体硅异质结太阳能电池性能的影响^[2],计算结果表明纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池理论极限效率为 31.17%,高于晶体硅的理论极限效率 27%^[3],说明了纳米晶硅/晶体硅结构异质结太阳能电池的高效率前景,然而由于 AMPS 程序的局限性,不能很好地建立异质结构太阳能电池的模型,故计算结果精确性不高。AFORS-HET (automat for simulation of hetero-structures) 软件^[4]是由 R. Stangl 等开发,专门应用于异质结构太阳能电池的数值模拟软件,可以自由建立合适的异质结构模型,精确度高。E. Conrad 等通过 AFORS-HET 软件模拟计算了非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中界面缺陷对太阳能电池性能的影响,并在模拟计算指导下通过实验制备了 19.8%高效率非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池^[5]。D. Schaffarzic 等通过 AFORS-HET 软件中的表面光电压 (SPV) 测试模拟方法对非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中的复合进行了分析^[6]。

本章通过 AFORS-HET 软件 2.2 版本模拟计算了不同能隙宽度、掺杂浓度、界面结构及界面缺陷态条件下异质结太阳能电池的性能参数,并且计算了采用不同带隙宽度纳米晶硅薄膜代替非晶硅以后,异质结太阳能电池性能参数以及光谱响应的变化。把计算结果与实验结果进行了比较,揭示了我们的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池开路电压较低的原因,并且通过计算分析了进一步提高我们

的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池性能的方法。

§ 8.1 计算模型

用于模拟计算的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池结构如图 8.1 所示, 衬底为 300 微米厚的 p 型 CZ 晶体硅, 掺杂浓度为 $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, Buffer Layer 厚度为 5nm, n-nc-Si:H 厚度为 10nm, ITO 层厚度为 80nm, 为了引入界面缺陷态的影响, 我们在晶体硅和缓冲层间引入 3nm 厚的界面层, 考虑 ITO 层对光的吸收, 不考虑陷光结构和背场, 且假定前后电极与外电路接触为理想欧姆接触。

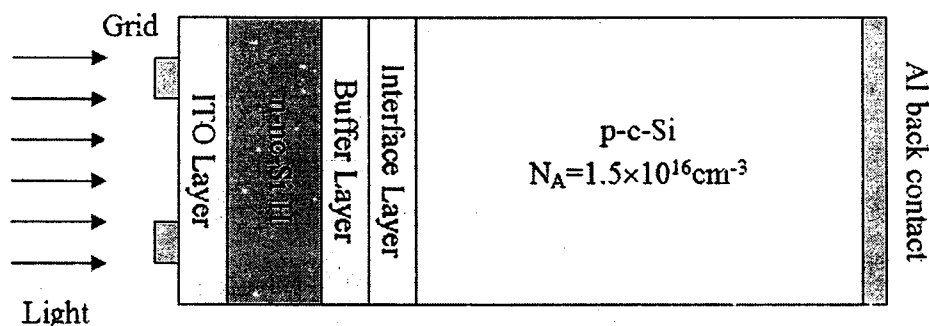


图 8.1: 模拟计算单面结构太阳能电池结构示意图

由于异质结太阳能电池是界面器件, 界面缺陷态的分布直接影响太阳能电池的性能, 因此在模拟计算过程中需要对界面缺陷态的分布进行合理的定义以保证计算的准确性, 通常对于单晶硅, 假定其带隙缺陷态以单缺陷能级为主, 即在某个能量位置存在一个缺陷能级。而对于 nc-Si:H 和外延硅则假定其带隙缺陷态是由连续的缺陷能级组成, 即在带隙能量范围内缺陷态是连续分布的。对于 a-Si:H 假定带隙内缺陷态密度分布除了有梯度分布的带尾态外, 还有满足高斯分布的带隙缺陷态, 总的缺陷态密度是各个能量位置缺陷态密度之和。

用于模拟计算的 p 型晶体硅、n 型纳米晶硅、本征缓冲层以及界面层的材料参数如表 8.1 所示, 对于 J-V 测试模拟计算, 光照条件为 AM1.5, 100mW/cm^2 , 对于 QE 测试模拟计算, 采用波长在 300~1100nm 范围内的单色光。

表 8.1: 模拟计算中各层参数

参数	p-c-Si	Interface layer	Buffer layer	n-nc-Si:H
厚度 (nm)	300000	3	5	10
电子亲和势 (eV)	4.05	4.05	3.8~4.05	3.8~4.05
能隙宽度 (eV)	1.12	1.12	1.12~1.72	1.12~1.72
导带态密度 N_C (cm ⁻³)	2.8×10^{19}	2.8×10^{19}	1×10^{20}	1×10^{20}
价带态密度 N_V (cm ⁻³)	1.04×10^{19}	1.04×10^{19}	1×10^{20}	1×10^{20}
电子迁移率 (cm ² /V.s)	1040	1040	5	25~100
空穴迁移率 (cm ² /V.s)	412	412	1	5~20
掺杂浓度 (cm ⁻³)	$N_A = 1.5 \times 10^{16}$	$N_A = 1.5 \times 10^{16}$	-	$N_D = 1 \times 10^{19}$
电子热速率 (cm/s)	10^7	10^7	10^7	10^7
空穴热速率 (cm/s)	10^7	10^7	10^7	10^7
带尾态密度 (cm ⁻³ eV ⁻¹)	-	-	$10^{19} \sim 10^{22}$	-
Urbach 尾宽 (eV)	-	-	0.094/0.047	-
带尾电子俘获截面 (cm ⁻²)	-	-	1×10^{-17}	-
带尾空穴俘获截面 (cm ⁻²)	-	-	7×10^{-16}	-
带隙态密度 (cm ⁻³ eV ⁻¹)	1×10^{12}	$10^{12} \sim 10^{19}$	$10^{16} \sim 10^{19}$	$10^{16} \sim 10^{20}$
带隙电子俘获截面 (cm ⁻²)	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}	1×10^{-15}
带隙空穴俘获截面 (cm ⁻²)	1×10^{-14}	1×10^{-14}	1×10^{-14}	1×10^{-14}

§ 8.2 计算结果和讨论

§ 8.2.1 能隙宽度对 J-V 特性的影响

我们知道可以通过沉积参数来控制纳米晶硅材料的晶化度,不同晶化度的纳米晶硅材料能隙宽度也不同,不同能隙宽度的纳米晶硅对太阳能电池光伏特性会有不同的影响,为了能找到合适的能隙宽度以成就最大的光电转换效率,我们首先模拟计算了不同发射极能隙宽度纳米晶硅对太阳能电池光伏特性的影响,假定发射极掺杂浓度 ($\sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) 和带隙缺陷态密度 ($\sim 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) 不变,只改变其能隙宽度,保持缓冲层和界面层参数不变。图 8.2 画出了不同发射极纳米晶硅能隙宽度时太阳能电池的性能参数,可以看出,在掺杂浓度和界面缺陷态密度一定的情况下,随着能隙宽度的增加,开路电压几乎不变。在 1.4eV 时,最高短路电流可以达到 40.01mA/cm^2 (没有考虑陷光结构和背场),之后随能隙宽度从 1.4eV 增加到 1.72eV,短路电流从 40.01mA/cm^2 降低到 37.4mA/cm^2 。当能隙宽

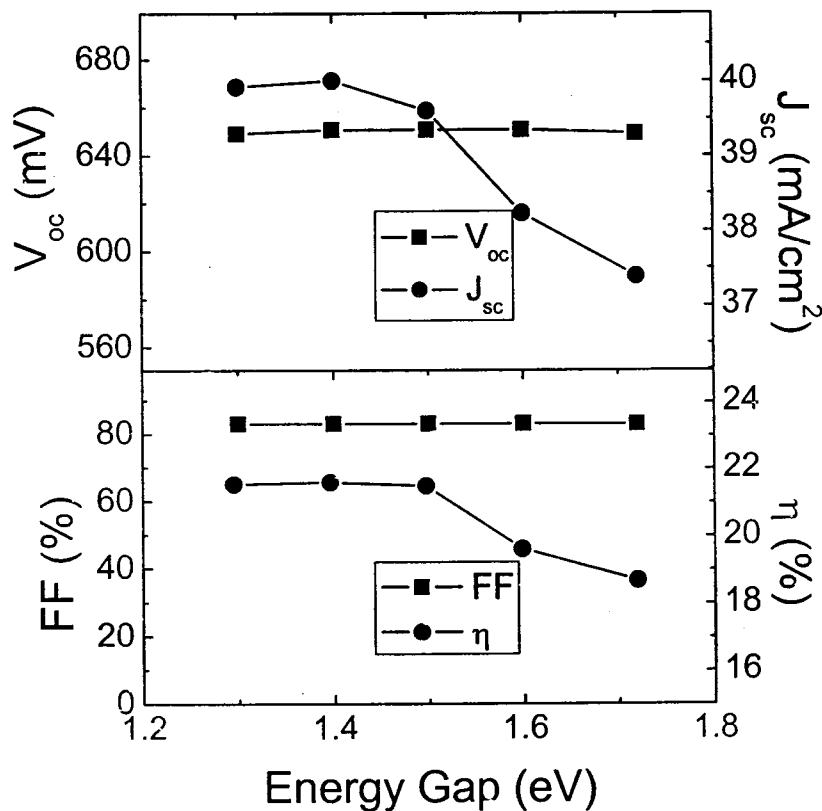


图 8.2: 不同发射极能隙宽度时太阳能电池性能参数

度在 1.3~1.5eV 范围内变化时, 太阳能电池性能几乎不变。模拟计算结果显示当采用带隙宽度为 1.4eV 的发射极以后, 太阳能电池的填充因子为 83.02%, 转换效率达 21.62%, 比带隙宽度为 1.72eV 的非晶硅异质结 (转换效率为 20.68%) 太阳能电池效率高出约 4.5%, 主要体现在短路电流的增加, 由于假定掺杂浓度和界面缺陷态相同, 此时短路电流的增加主要是由于光谱响应的变化。图 8.3 给出了能隙宽度分别为 1.4 和 1.72eV 时太阳能电池的量子效率, 可以看到使用能隙宽度为 1.4eV 的纳米晶硅发射极太阳能电池在短波响应很高, 在 600nm 波长以下量子效率可以达到 100%。以上结果表明纳米晶硅/晶体硅结构的异质结太阳能电池结合了晶体硅的大电流和非晶硅的高开路电压特性, 具有高效率的潜能。

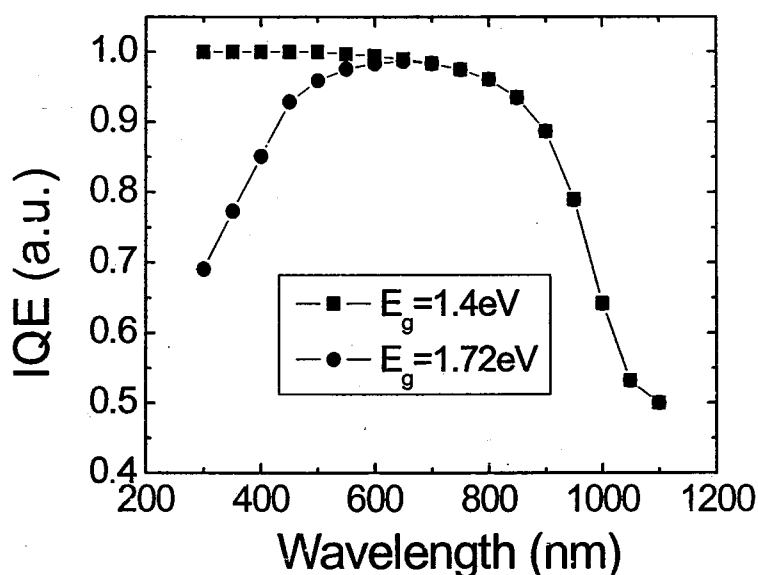


图 8.3: 能隙宽度为 1.4 和 1.72eV 时内量子效率

通过模拟计算发现不同能隙宽度的纳米晶硅缓冲层对太阳能的短路电流也会影响, 当缓冲层能隙宽度从 1.72eV 减小到 1.5eV 时, 短路电流从 $38.11\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加到 $40.01\text{mA}/\text{cm}^2$, 此后随着缓冲纳米晶硅层能隙宽度的减小, 短路电流几乎不变。

§ 8.2.2 n 型纳米晶硅掺杂浓度对光伏特性的影响

掺杂浓度的改变会影响太阳能电池的性能, 图 8.4 给出了计算的不同掺杂浓度时太阳能电池的性能参数, 可以看出随着掺杂浓度从 10^{15}cm^{-3} 增加到 10^{17}cm^{-3} , 开路电压从 328.9mV 增加到 647.7mV, 这是由于 n 型掺杂使费米能级移向导带

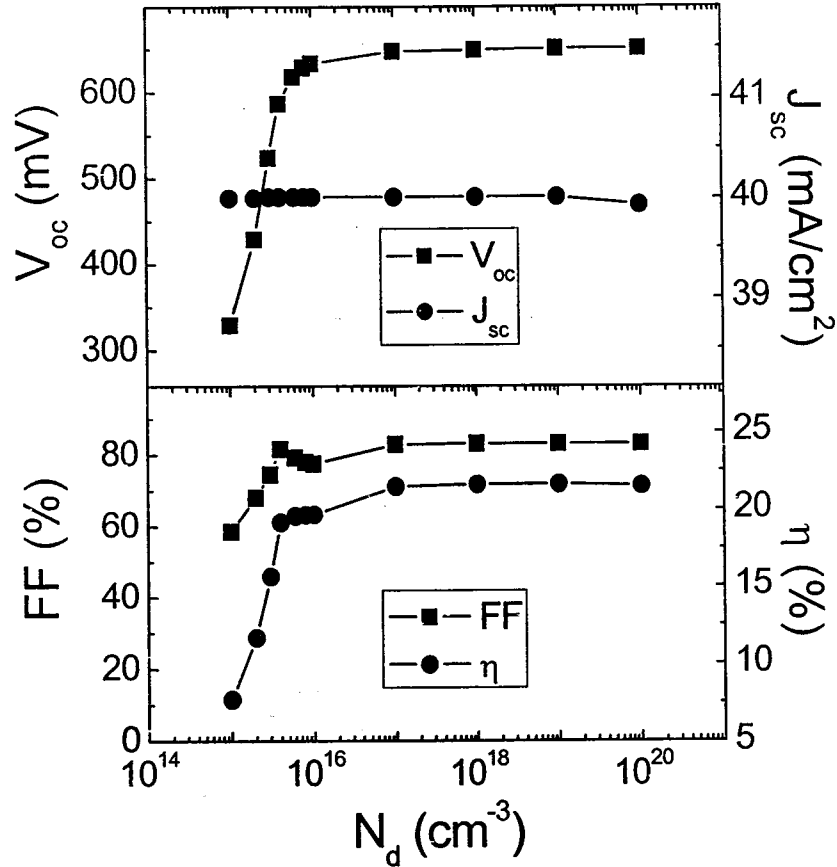


图 8.4: 不同掺杂浓度时太阳能电池性能参数

边, 内建势场增加, 从而提高开路电压。当掺杂浓度从 10^{17}cm^{-3} 继续增加时, 开路电压几乎不变, 因为开路电压可表示为:

$$V_{oc} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (8.1)$$

其中 I_{sc} 为短路电流受到能隙宽度的限制, 因此当掺杂浓度继续增加时, 开路电压趋向饱和。图 8.4 中可以看出短路电流开始时几乎不随掺杂浓度变化, 这可能是因为拟合过程中假设载流子迁移率和缺陷态密度不变的原因, 当掺杂浓度达到 10^{20}cm^{-3} 时, 由于掺杂浓度的提高, 缺陷杂质对载流子的散射几率增大, 载流子

迁移率会减小(参考图 5.3), 因此短路电流会减小。填充因子是随掺杂浓度增加而增大的, 因为低掺杂时, 由于薄膜材料电导率低, 因此 pn 结中串联电阻较大, 导致填充因子较差。转换效率开始也是随着掺杂浓度增加从 7.7% 提高到 21.62%。

§ 8.2.3 缺陷态密度对光伏特性的影响

为了进一步了解界面缺陷态和太阳能电池光伏特性之间的关系, 我们模拟计算了不同界面层、缓冲层以及发射层缺陷态密度对太阳能电池的性能的影响。在模拟计算过程中, 为了更接近实际器件过程, 我们引入了一层界面层, 除了带隙缺陷态密度不同之外, 其他参数与晶体硅参数一致(表 8.1), 界面层的厚度相当薄, 其带隙缺陷态密度主要是由晶体硅表面态和悬键态组成, 因此带隙缺陷态密度要高于晶体硅体内缺陷态密度。发射极为纳米晶硅, 带隙为 1.4eV, 缓冲层为外延硅, 带隙为 1.12eV, 其他参数如表 8.1 所示。不同界面层缺陷态密度时太阳

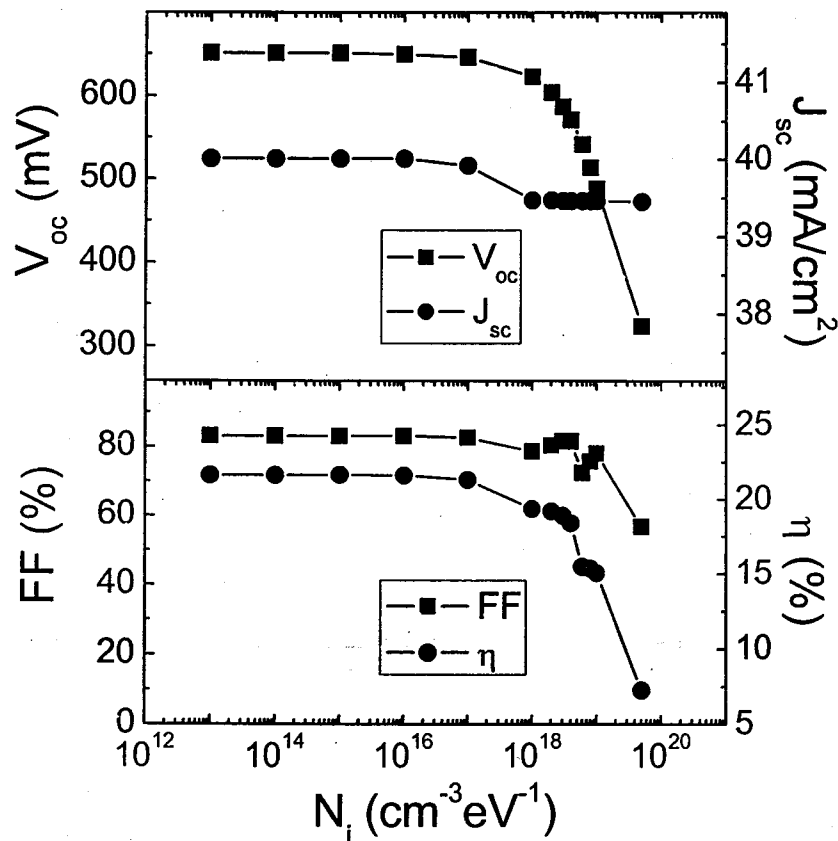


图 8.5: 不同界面层缺陷态密度时太阳能电池性能参数

能电池性能参数如图 8.5 所示, 当 $N_i < 10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 时, 太阳能电池的性能几乎不受界面缺陷态的影响, 但是当 $N_i > 10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 时, 太阳能电池的短路电流和开路电压均减小, 界面缺陷态密度从 $10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 增加到 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$, 开路电压从 646.1mV 减小到 324.2mV, 减少了一半, 填充因子变差, 转换效率从 21.3% 减小到 7.26%。开路电压的减少主要是由于 pn 结反向饱和电流的增加, 由于界面缺陷态密度的增加, 载流子在界面复合几率增大, 导致反向饱和电流的增加。短路电流的减小是由于光生载流子在界面层内复合增加, 但是由于界面层很薄 ($\sim 3 \text{nm}$), 短路电流减小量较小。由此可以看出界面层缺陷态密度对太阳能电池性能的影响是非常大的。为了获得高效率太阳能电池, 需要研究晶体硅表面钝化方法, 尽可能降低界面层的缺陷态密度使其值低于 $10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 。

由于载流子在输运过程中需要通过本征缓冲层和发射层而被电极收集, 因此本征缓冲层和发射层的带隙缺陷态密度也会对太阳能电池的性能产生影响, 图 8.6 给出了不同本征缓冲层带隙缺陷态密度时太阳能电池性能参数, 表明缓冲层

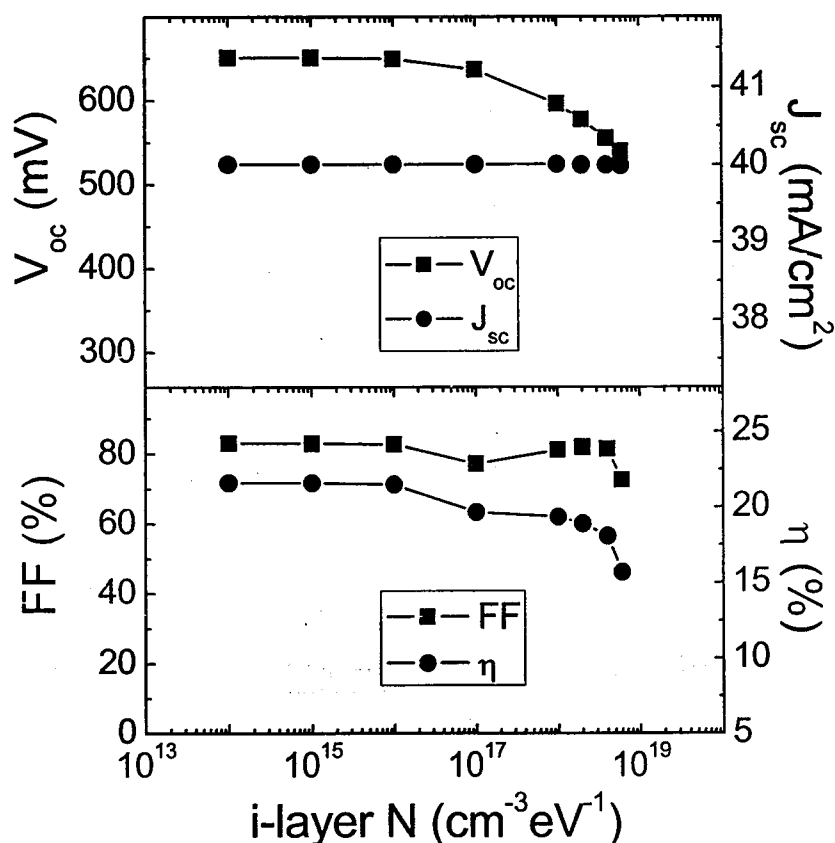


图 8.6: 不同缓冲层缺陷态密度时太阳能电池性能参数

界面缺陷态密度小于 $10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 时, 对太阳能电池的性能几乎没有影响, 当 $N > 10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 时, 随着缺陷态密度增加到 $6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$, 太阳能电池的开路电压从 650.8mV 减小到 539.8mV, 短路电流几乎不变, 填充因子变差, 转换效率从 21.61%降低到 15.68%, 开路电压的减小也是由于反向饱和电流增加的原因, 由于本征层缺陷态密度相对较低, 因此其对太阳能电池性能参数的影响相对较小, 然而模拟计算可以看出较高的本征层缺陷态密度仍然会降低电池性能, 主要表现在开路电压的减小, 故为了成就高效率太阳能电池, 本征缓冲层材料的缺陷态密度也不能高于 $10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 。

不同发射层带隙缺陷态密度对太阳能电池性能参数的影响如图 8.7 所示, 当发射层缺陷态密度低于 $10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 时, 太阳能电池性能不受其影响, 当高于 $10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 以后, 开路电压和短路电流均减小, 原因跟前面所描述的一样, 然而由于发射层相对较厚, 因此随着发射层缺陷态密度的增加, 短路电流减小相对较多。由图 8.7 可以看出当发射层缺陷态密度从 $10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 增加到 $10^{20}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$

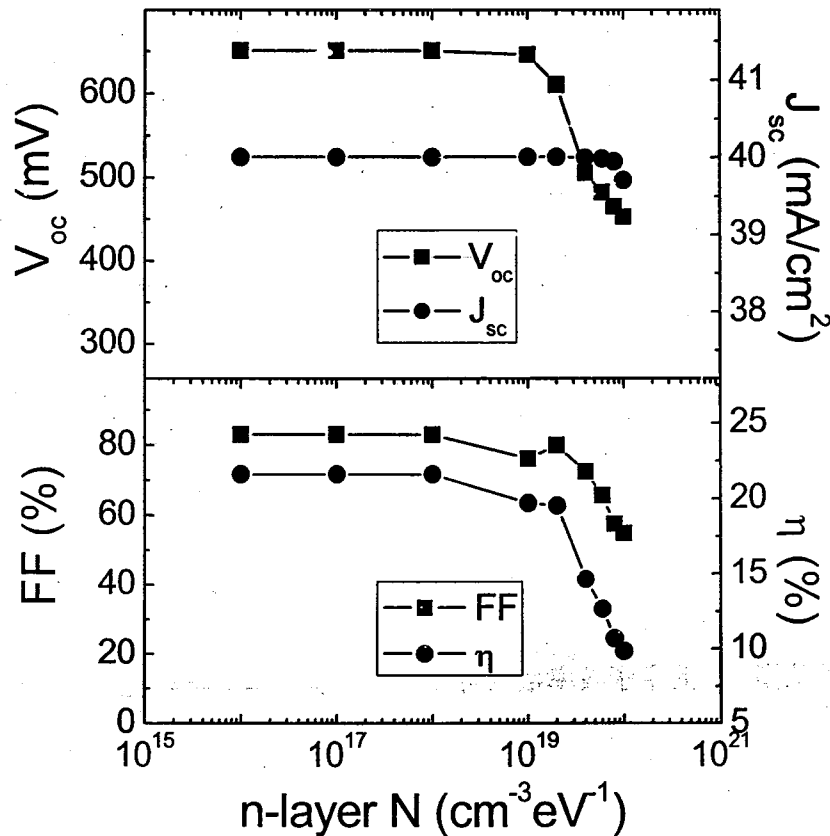


图 8.7: 不同发射层缺陷态密度时太阳能电池性能参数

时, 太阳能电池的性能迅速下降, 转换效率从 21.6% 迅速下降到 9.84%。说明发射层带隙缺陷态密度对太阳能电池性能影响较大, 实际情况下, 发射层带隙缺陷态密度是与掺杂浓度有关的, 随着掺杂浓度的增加, 发射层带隙缺陷态密度也会增加, 从而会降低太阳能电池性能, 因此发射层的掺杂浓度有个最优值, 使发射层带隙缺陷态密度尽可能低, 同时又具有好的电池性能。

§ 8.3 纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池性能改善

§ 8.3.1 纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池存在的问题

通过上面的分析, 我们知道纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池性能主要受到掺杂浓度和界面缺陷态密度的影响, 假设这样的太阳能电池有低的界面缺陷态密度和合适的掺杂浓度, 纳米晶硅的能隙宽度为 1.4eV, 没有抗反射层、陷光结构和背场时, 通过计算可知这种电池的性能最高为: $V_{oc}=650.8\text{mV}$, $J_{sc}=40\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF=83.02\%$, $\eta=21.61\%$ 。而实验中我们获得的最好太阳能电池参数为: $V_{oc}=576.3\text{mV}$, $J_{sc}=40.84\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF=73.75\%$, $\eta=17.36\%$, 比较这两组数据可以看出, 短路电流已经接近理论计算的数值, 然而开路电压却比理论计算低了 74.5mV, 这可能是由于我们制备的太阳能电池背面复合较大反向饱和电流较高的原因, 此外高的缺陷态密度会增加光生载流子在界面的复合, 短路电流减小, 从而导致开路电压降低。我们的太阳能电池开路电压较低还可能是由于纳米晶硅掺杂效率较低导致掺杂浓度低于 10^{16}cm^{-3} 的原因引起的。图 5.1 中不同掺杂浓度电导率数据显示在掺杂比为 2% 时, 暗电导率仅为 $1.68\times 10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 说明在我们所用的沉积气压 (2Pa) 下掺杂效率不够高, 因此可能会导致掺杂浓度较低, 而引起开路电压降低。具体是什么原因造成我们实验中太阳能电池开路电压较低还需要进一步的研究。

此外从图 8.3 的量子效率数据可以看出, 能隙为 1.4eV 的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池在短波向已经具有好的响应, 理想情况量子效率达到 1, 然而在长波向的响应较差, 在波长为 1000nm 时, 量子效率仅 0.64。实验制备的太阳能电池量子效率 (图 6.9, 6.11) 数据显示在波长为 1000nm 时, 量子效率仅为 0.3,

是相当低的, 因此需要研究改进纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的长波响应, 实验表明采用 BSF 或双面结构的方法可以有效地改善太阳能电池的长波响应。

§ 8.3.2 纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池性能的改善建议

通常采用双面结构的非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池可以改善开路电压, Eiji Maruyama 等制备的双面结构非晶硅/晶体硅 HIT 太阳能电池开路电压可以达到 718mV^[7], 他们制备的太阳能电池转换效率已经达到 21.8%。所谓双面的结构即在晶体硅背面生长一层掺杂和本征薄膜硅材料替代常用的 Al 背场 (如图 8.8 所示), 实验证明采用了双面结构以后有效地改善了载流子在晶体硅背面的复合速率, 改善了太阳能电池的开路电压^[8]。因此为了改善我们太阳能电池的开路电压, 需要考虑双面的太阳能电池结构, 计算的单面结构和双面结构的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的性能如表 8.2 所示, 可以看出当采用了纳米晶硅背场

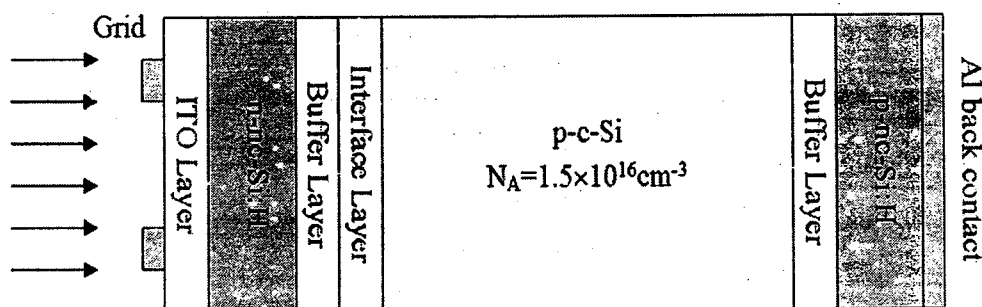


图 8.8: 模拟计算双面结构太阳能电池结构示意图

表 8.2: 单面结构和双面结构纳米晶硅/晶体硅太阳能电池性能比较

BSF Structure	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
None	650.8	40.01	83.01	21.61
i-nc-Si:H/p+-nc-Si:H	686.7	42.02	83.88	24.2

的双面结构以后, 太阳能电池的开路电压提高了 36mV, 短路电流也增加了 2mA/cm², 转换效率从 21.6%增加到 24.2%。开路电压的增加主要是由于 P⁺层的

存在有效地提高了内建势场。短路电流的提高是由于采用了背场结构以后,背表面载流子复合的减少,有效地改善了太阳能电池的长波响应(图 8.9),在 1000nm 时,单面结构太阳能电池量子效率仅为 0.64,而双面结构太阳能电池的量子效率可以达到 0.93。

纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中晶体硅的厚度会对太阳能电池性能产生一定的影响,计算发现当晶体硅的厚度从 300 微米减小到 200 微米后,开路电压达到 696.1mV,升高了约 10mV,而短路电流减小了 $0.52\text{mA}/\text{cm}^2$,转换效率从 24.2%变化到 24.12%,这个结果说明,通过缩减晶体硅厚度,仍然可以得到高效率的太阳能电池,晶体硅厚度的减少缩减了太阳能电池的成本,因此从某种意义上说,缩减晶体硅厚度也提高太阳能电池性能。

§ 8.4 本章小结

纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池模拟计算结果表明:

1. 在掺杂浓度和界面缺陷态密度一定的情况下,随着能隙宽度的增加,开路电压几乎不变。在 1.4eV 时,最高短路电流可以达到 $40.01\text{mA}/\text{cm}^2$ (没有考虑陷光结构和背场),之后随能隙宽度从 1.4eV 增加到 1.72eV,短路电流从 $40.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $38.39\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

2. 纳米晶硅代替非晶硅以后,太阳能电池的短路电流会增大,主要是由于太阳能电池短波响应的增加。

3. 随着掺杂浓度从 10^{15}cm^{-3} 增加到 10^{17}cm^{-3} ,纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的开路电压从 328.9mV 增加到 647.7mV,当掺杂浓度从 10^{17}cm^{-3} 继续增加时,开路电压几乎不变。

4. 当界面缺陷态密度 $N_i < 10^{17}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 时,太阳能电池的性能几乎不受界面缺陷态的影响,但是当 $N_i > 10^{17}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 时,太阳能电池的短路电流和开路电压均减小。为了成就高效率太阳能电池,本征缓冲层材料的缺陷态密度不能高于 $10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$,发射层缺陷态密度应低于 $10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 。

考虑到目前我们的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池开路电压较低的问题,主要原因可能是界面复合较大,没有背场的缘故。要进一步提高纳米晶硅/晶体

硅异质结太阳能电池的性能,采用双面的异质结太阳能电池结构是一种比较合适的方法,不但可以提高开路电压,同时也会改善太阳能电池的长波响应,从而增加短路电流。模拟计算表明若采用了纳米晶硅背场的双面结构,太阳能电池的开路电压可提高 36 mV, 短路电流也可增加 $2\text{mA}/\text{cm}^2$, 转换效率从 21.6%增加到 24.2%。此外缩减晶体硅厚度也会提高太阳能电池的开路电压,然而由于短路电流会降低,并不能提高太阳能电池转换效率,但是晶体硅厚度的减少降低了成本,也是一种提高太阳能电池性能的方法。

参考文献:

- [1] 林鸿生, 段开敏等, 光电子·激光, 13, 5, 2002
- [2] 胡志华, 博士论文, 中国科学院半导体研究所, 2004
- [3] Green M. A., Clean Electricity From Photovoltaics, 149-189, Imperial College Press, UK, 1999
- [4] R. Stangl, M. Kriegel, et al., IEEE WCPEC-4, Hawaii, USA, 2006
- [5] E. Conrad, K. V. Maydell, et al., IEEE WCPEC-4, Hawaii, USA, 2006
- [6] D. Schaffarzik, R. Stangl, et al., Proc. PVSEC-20, 20th EPVC, Barcelona, Spain, 2005
- [7] Eiji Maruyama, Akira Terakawa, et al., IEEE, WCPEC-4, Hawaii, USA, 2006
- [8] T. H. Wang, E. Iwaniczko, et al., IEEE, WCPEC-4, Hawaii, USA, 2006
- [9] Fontoni A et al., Thin Solid Films, 383, 314-317, 2001

第九章 总结

纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池具有低成本高效率太阳能电池的发展和应用前景, HWCVD 技术具有设备简单、气体分解充分以及无离子轰击等特点, 因此采用 HWCVD 技术制备纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池具有低成本高效率的潜能, 本论文围绕 HWCVD 技术制备纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中存在的问题开展研究, 在深入研究 HWCVD 沉积器件质量薄膜硅材料的基础上, 通过优化太阳能电池各层的沉积参数和工艺参数, 制备出高效率纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池, 主要结果如下:

1. 研究了 HWCVD 过程中不同沉积参数对 n 型纳米晶硅薄膜电导率和缺陷态密度的影响, 获得了 n 型器件质量纳米晶硅薄膜, 最高电导率可达到 20S/cm 。确定了优化的 n 型器件质量纳米晶硅薄膜的沉积参数为 $T_s=250^\circ\text{C}$, $R=1\%$, $P_g=2\text{Pa}$, $T_f=1800^\circ\text{C}$, $S_H=90\%$ 。

2. 研究发现纳米晶硅的 n 型掺杂具有一定的退晶化作用, 特别是在氢稀释度变化情况下更明显, 当 S_H 从 75%变化到 90%时, 未掺杂 nc-Si:H 晶态比从 40%变化到 60%, 而掺杂 nc-Si:H 的晶态比仅从 38%变化到 46%。

3. 原子氢处理晶体硅表面可以有效地降低了纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池界面缺陷态密度, 从 $3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 减小到 $5.1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。氢处理时间有个最优值, 经过适当的氢处理, 太阳能电池的 V_{oc} 增加了 110mV, J_{sc} 增加了 2.6mA/cm^2 。

4. 不同氢处理时间条件下异质结太阳能电池的暗 I-V 测试结果显示合适的氢处理时间可以降低与复合机制相关的 0.15~0.45V 偏压区的暗电流, 减小反向饱和电流, 提高太阳能电池性能。

5. 当本征缓冲层稀释度 (S_{Hi}) 从 50%变化到 97%时, 缺陷态密度从 $7.8\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 增加到 $1.7\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, 而当 S_{Hi} 为 99%时, 缺陷态密度迅速增加到 $6.2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 提高了将近两个量级。随着 S_{Hi} 的增加, 太阳能电池的开路电压会稍微减小, 从 586mV 变化到 552mV 减少了约 4%, 而短路电流却从 30mA/cm^2 增加到 38mA/cm^2 , 增大了 27%, 这是由于太阳能电池蓝波段响应的改善。当 $S_H>97\%$ 时短路电流迅速减小, 这是由于过高的氢稀释度会导致薄膜中微空洞等缺陷增加, 载流子的复合几率增大。

6. 高分辨透射电镜 (HRTEM) 结果表明本征缓冲层在纯硅烷沉积条件下, 尽管发射层采用较高的氢稀释度 ($\sim 90\%$), 发射层和本征层仍然表现为非晶相, 这可能是由于发射层很薄 ($\sim 12\text{nm}$), 而微晶硅薄膜在生长初期会存在几十纳米厚的非晶孵化层。当 $S_{\text{Hi}}=50\%$ 和 86% 时, 晶体硅表面有部分外延生长, 但是界面晶格匹配不完整。当 $S_{\text{Hi}}=97\%$ 时, 观察到了比较完整的薄膜外延生长, 界面比较平滑。低温下的外延生长为我们提供了新的获得高效太阳能电池的技术路线。

7. 研究了 HWCVD 过程中不同沉积参数和工艺参数条件下太阳能电池的性能和光谱响应, 给出 HWCVD 技术制备纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池工艺参数: $T_{\text{F}}=1800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{s}}=250^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{g}}=2\text{Pa}$, $S_{\text{Hi}}=97\%$, $S_{\text{H}}=90\%$, $R=1.5\%$, $D_{\text{i}}=6\text{nm}$, $D_{\text{n}}=11\text{nm}$ 。

8. 通过优化太阳能电池界面和各层工艺参数, 我们制备出新颖的结构为 Grid/ITO/n-nc-Si:H/i-nc-Si:H/p-c-Si/Al 的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池, $V_{\text{oc}}=576.3\text{mV}$, $J_{\text{sc}}=40.84\text{mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF}=73.75\%$, $\eta=17.36\%$, 面积为 1.2cm^2 , 达到同类电池国际先进水平。

9. 真空蒸发法制备 ITO 薄膜过程中由于不存在离子轰击, 有利于改善电池的界面, 提高太阳能电池的性能。优化了蒸发 ITO 材料的性质, 在 $T_{\text{s}}=220^{\circ}\text{C}$, $S_0=8\text{sccm}$ 条件下获得了重复可靠的高透过率 ($>90\%$) 低方块电阻 ($20\Omega/\square$) 的 ITO 薄膜, 并应用到纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的制备中。

10. 对于均匀的进气系统, 在气体流量充分的条件下, 热催化器的辐射能量分布是直接影响气体反应、反应基元扩散和衬底温度的主要因素, 运用 Stefan-Boltzman 定律和 Lambert 定律, 模拟计算了热丝化学气相沉积硅薄膜中不同热丝几何结构下热丝辐射到衬底上的能量分布。采用非均匀的平行热丝结构的催化器可以有效地改善 x 方向薄膜厚度均匀性, 将 x 方向 R (均匀性宽度 U 与催化器最外端间距之间的比值) 从 55% 提高到 80% 。采用非线性热丝结构可以改善 y 方向均匀性提高 y 方向的 R, 通过实验采用四根热丝 $16\times 16\text{cm}^2$ 的热丝架结构获得了 $12\times 12\text{cm}^2$ 大面积均匀性薄膜硅。

11. 纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池模拟计算结果表明: 纳米晶硅代替非晶硅以后, 太阳能电池的短路电流增大, 主要是由于太阳能电池短波响应的改善。当界面缺陷态密度 $N_{\text{i}} < 10^{17}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 时, 太阳能电池的性能几乎不受界面缺陷态的

影响,但是当 $N_i > 10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 时,太阳能电池的短路电流和开路电压均减小。随着掺杂浓度从 10^{15}cm^{-3} 增加到 10^{17}cm^{-3} , 纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的开路电压从 328.9mV 增加到 647.7mV, 当掺杂浓度从 10^{17}cm^{-3} 继续增加时, 开路电压几乎不变。为了成就高效率太阳能电池, 本征缓冲层材料的缺陷态密度不能高于 $10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$, 发射层缺陷态密度应低于 $10^{18} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 。

12. 要进一步提高纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的性能, 采用双面的异质结太阳能电池结构是一种比较合适的方法, 不但可以提高开路电压, 同时也会改善太阳能电池的长波响应, 从而增加短路电流。模拟计算表明若采用了纳米晶硅背场的双面结构, 太阳能电池的开路电压可提高 36 mV, 短路电流也可增加 2mA/cm^2 , 转换效率从 21.6% 增加到 24.2%。

13. 我们制备的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池短路电流接近理论计算结果, 但是开路电压不高, 低于 600mV, 可能的原因是: (1) 掺杂效率较低, 内建势场较小, 载流子复合几率增加, 反向饱和电流增加。(2) 背面复合较大, 不利于光生载流子收集, 减小了短路电流, 从而降低了开路电压。(3) 界面缺陷态密度较高, 光生载流子在界面复合增加, 不利于载流子收集, 降低开路电压。这些问题还有待于进一步研究。