

非晶硅薄膜太阳能电池的紫外激光制绒工艺

张超^{1,2} 张庆茂¹ 郭亮^{1,3} 吴煜文¹ 吕启涛⁴

¹ 华南师范大学广东省微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广东 广州 510006
² 广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006
³ 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641
⁴ 深圳市大族激光科技股份有限公司, 广东 深圳 518000

摘要 为了提高非晶硅薄膜电池的转换效率和稳定性, 采用纳秒紫外激光进行透明导电薄膜制绒, 改变激光工艺参数, 研究激光功率密度、重复频率、刻蚀速度和填充间距对透明导电薄膜电学、光学和晶体结构特性的影响; 并根据不同制绒方式制备电池, 比较其输出性能。实验结果证明: 当激光功率密度 $P=0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 刻蚀速度 $v=600 \text{ mm/s}$, 重复频率 $f=50 \text{ kHz}$, 填充间距 $\Delta d=0.012 \text{ mm}$ 时, 获得薄膜方块电阻较小, 陷光效果良好的绒面结构, 有效地增强了电池吸收率, 提高了电池的转换效率。

关键词 光电子学; 激光制绒; 陷光效应; 方块电阻; 总透射率; 绒度

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0707004

Texturing Process with 355 nm Laser for Amorphous Silicon Film Solar Cell

Zhang Chao^{1,2} Zhang Qingmao¹ Guo Liang^{1,3} Wu Yuwen¹ Lü Qitao⁴

¹ Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510006, China
² School of Physics & Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China
³ School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China
⁴ Han's Laser Technology Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong 518000, China

Abstract In order to enhance conversion efficiency and stability of thin film amorphous silicon solar cells, the nanosecond pulse laser is used to make the transparent conducting films textured. Transparent conducting film's electrical, optical and crystal structure characteristics are discussed with changing laser parameters, such as laser power density, frequency repetition, etching speed and filling spacing. A comparison is made with the performance of cells manufactured by different texturing ways. The experiment results indicate that when laser power density is $0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, etching speed is 600 mm/s , repetition frequency is 50 kHz , and filling spacing is 0.012 mm , the textured structure of transparent conducting films has less square resistance and more effective light trapping. It effectively improves the absorption, and enhances the conversion efficiency of cells.

Key words optoelectronics; laser texturing; light trapping effect; square resistance; total transmittance; haze

OCIS codes 140.3610; 310.3840; 310.6860; 310.7005

收稿日期: 2013-01-25; **收到修改稿日期**: 2013-03-19

基金项目: 国家 863 计划(2012AA040210)、中央财政支持地方高校专项资金项目激光先进制造创新培养基地(510-C10293)、粤港关键技术招标东莞专项(20092052060010)、广东省教育部产学研结合重点项目(2010A090200048)、广东省教育厅学科建设专项(C10360)、华南理工大学国家金属材料近净成形工程技术研究中心开放基金(2011006)

作者简介: 张超(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光先进技术方面的研究。E-mail: zhchao85@163.com

导师简介: 张庆茂(1966—), 男, 博士, 教授, 主要从事激光先进制造技术方面的研究。

E-mail: zhangqm@sclnu.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

大量的理论和实验研究证明薄膜表面形貌对电池内形成有效的陷光结构非常重要^[1],一种有效的绒面结构能够提高电池内部粗糙界面的反射,形成陷光效应,从而提高电池的吸收率^[2-4]。目前常用的薄膜制绒方式是利用磁控溅射,然后经过湿化学刻蚀制备。Kluth 等^[5]报道经质量分数(下同)为 0.5%的稀 HCl 刻蚀后的 ZAO 薄膜以自组织的方式展现了横向长度为 1~2 μm、深度为 200~400 nm 坑状结构的表面形貌。Berginski 等^[6]和 Hüpkes 等^[7]分别证实溅射的 ZAO 薄膜经 0.5%的稀 HCl 刻蚀后可以实现优良的表面织构。这种方式制备的薄膜均匀性较差,且制备过程中可能会出现深孔,容易造成短路。为避免产生深孔, Fernández 等^[8]采用不同浓度的 HCl 两步湿刻蚀方式制备绒面织构薄膜。

湿化学刻蚀方法制备绒面薄膜,织构结构具有随机性,不可重复性和散射特性不可控制,且制备过程中产生废水,容易污染环境。本文采用纳秒紫外激光进行 ZAO 薄膜制绒,与传统制绒方法相比,激光制绒制备的织构结构具有规律性,其散射特性可以利用激光参数的变化改变织构周期和刻槽深度来控制,制备过程可重复,且无环境污染。

2 实验材料与 方法

图 1 所示为实验装置图。该装置包括控制电脑、激光器、扩束镜、振镜组、聚焦镜和工作平台。其中控制电脑控制激光器的工作与 X-Y 振镜的摆动。实验采用深圳市大族激光科技股份有限公司 DRACO 系列激光器,激光器参数如表 1 所示。聚焦镜焦距 $f=160$ mm,为了提高光斑质量,扩束镜采用 6 倍扩束。采用四探针方块电阻测试仪测量透明导电薄膜方块电阻,采用电子扫描显微镜(SEM)(Zeiss EVO LS-15)和三维(3D)激光显微镜(KEYENCE-VK-9700)分析刻蚀边缘表面形貌结构,采用 X 射线衍射仪(XRD)(D/MAX-Ultima IV)分析透明导电薄膜的晶体结构,采用紫外-可见光分光光度计(HITACHI-U4100)结合积分球分析 ZAO 薄膜的透过率和绒度。

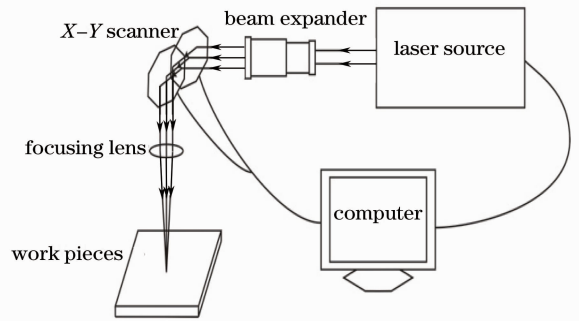


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

表 1 激光器特性

Table 1 Characteristics of the laser

Laser	Wavelength /nm	Pulsewidth /ns	Beam mode	Operation frequency /kHz	Maximum average power /W
IR(DRACO-11D40)	1064	<130 (30 kHz)	TEM00 ($M^2 < 1.3$)	10~150	25 (at 30 kHz)
GR(DRACO-51S40)	532	<60 (30 kHz)	TEM00 ($M^2 < 1.4$)	10~150	8 (at 30 kHz)
UV(DRACO-31S40)	355	<40 (30 kHz)	TEM00 ($M^2 < 1.5$)	15~150	3 (at 30 kHz)

3 实验结果与分析

3.1 不同制备方式的绒面效果

不同刻蚀方式制备绒面结构的 ZAO 薄膜 XRD 测试结果如图 2 所示,氧化锌(ZnO)晶体是六方纤锌矿结构,溅射制备的 ZnO 薄膜结构一般为 c 轴择优取向生长的晶粒结构。通过对样品的 X 射线衍射($2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$)分析发现,薄膜出现两个明显的衍射峰,说明 ZnO:Al 薄膜生长不是单一的择优取向,而是出现并行多向生长。突出的(002)面衍射峰表明薄膜具有平行于基体择优生长的(002)晶面结构^[9]。从图中可以看出,化学腐蚀和 355 nm 波长激光刻蚀两种制绒方式对薄膜晶粒结构的影响不

大,晶面衍射峰没有发生明显的移动;而采用 1064 nm 和 532 nm 波长激光进行绒面刻蚀时,(002)晶面衍射峰向 2θ 角增大的方向移动 0.3° (图 3),这表明薄膜晶粒结构发生了变化。因为 532 nm 和 1064 nm 波长激光与材料的相互作用都是通过热传导传递能量的热效应,在刻蚀处周围薄膜会受到较严重的热影响,从而形成残余应力,导致薄膜的晶粒结构发生变化,甚至会引起薄膜产生裂纹。同时,刻蚀过程中溅射的熔融材料在刻蚀边缘薄膜表面冷却、重凝、积累,形成重凝边(图 4)。薄膜表面的重凝物使得薄膜方块电阻增大,降低薄膜导电率,影响导电薄膜的平整度,降低薄膜透射率,

破坏制绒结构的陷光效果。因此这两种波长的激光不适合于透明导电薄膜制绒工艺。

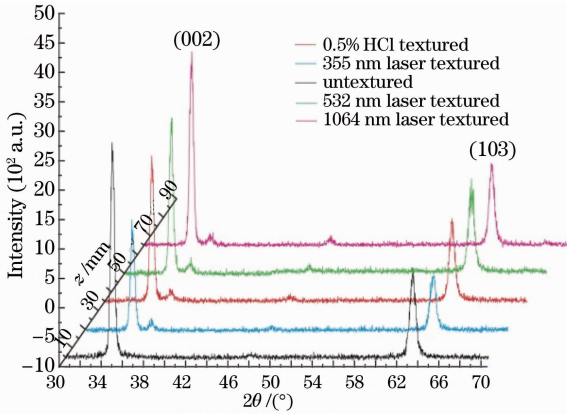


图2 不同制绒方式的ZAO薄膜XRD谱
Fig. 2 XRD spectra of ZAO films textured by different methods

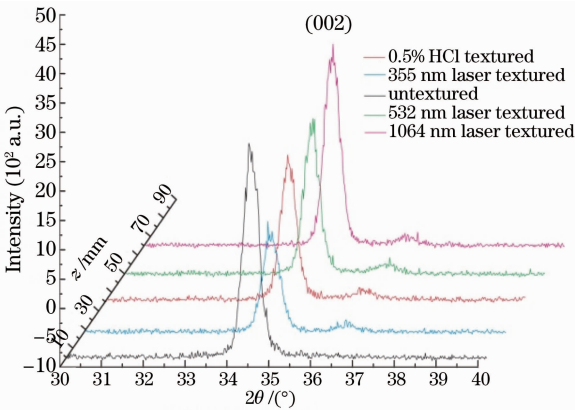


图3 (002)晶面衍射峰
Fig. 3 Diffraction peak of (002) crystal face

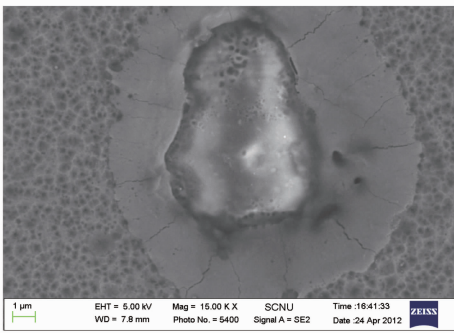


图4 IR/GR激光制绒ZAO薄膜表面形貌SEM图
Fig. 4 Surface topography SEM picture of ZAO film textured by IR/GR laser

从图3可以看出,跟未制绒光面薄膜材料衍射谱相比,制绒薄膜的衍射峰强度降低了,且晶面衍射半峰全宽有所变宽,说明薄膜的结晶度变差;在衍射谱 $2\theta=36.2^\circ$ 处都出现一个微弱的衍射峰,此峰为ZnO的(1011)衍射峰,说明制绒使得薄膜的织构发

生了变化。

不同制绒方式优化参数下薄膜的方块电阻如表2所示,从表中可以看出,与未制绒光面薄膜比较,制绒后薄膜的方块电阻都增大了。分析原因如下:一方面是制绒后薄膜表面积变大、厚度变薄导致方块电阻变大;另一方面是532 nm和1064 nm刻蚀中热效应形成的薄膜刻蚀边缘重凝边和薄膜的晶粒结构变化使得薄膜方块电阻发生巨大变化。

表2 不同制绒方式的ZAO薄膜方块电阻
Table 2 Square resistance of ZAO films textured by different methods

Textured method	Square resistance / Ω
Untextured	10.7
0.5% HCl textured	13.6
355 nm laser textured	16.4
532 nm laser textured	40.8
1064 nm laser textured	189.8

如图5所示,各种最佳参数下的制绒方式的薄膜透射率不同。1064 nm和532 nm激光制绒的晶粒结构的变化导致紫外波段薄膜透射率提高,而热效应形成重凝层降低了可见光波段的薄膜透射率;使用0.5% HCl刻蚀绒面的无序性降低了薄膜的透射率;355 nm激光制绒晶粒结构没有明显的变化,绒面结构具有周期规律性,薄膜在可见光波段的透射率比其他制绒方式制备的绒面结构高,且具有稳定性。

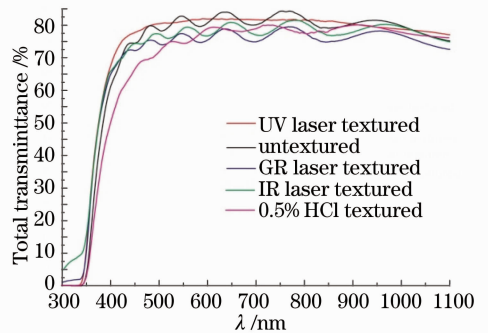


图5 不同制绒方式的ZAO薄膜透射光谱
Fig. 5 Transmittance spectra of ZAO films textured by different methods

根据上述制绒样品测试的导电率和透射率,可知采用紫外激光制绒可以获得较好的绒面结构,但是不同的激光制绒工艺会直接影响薄膜的性能。实验中紫外激光器的光束直径 $d=0.012$ mm,在实验范围内保持不变,采用定量分析方法,讨论了激光参数改变(如刻蚀速度 v ,重复频率 f ,激光功率密度 P ,填充间距 Δd)对薄膜光电特性的影响。

3.2 激光制绒工艺对薄膜电学特性的影响

从图 6(a)~(c)可以看出,薄膜方块电阻随填充间距和刻蚀速度的增大而变小,而重复频率的变化对薄膜方块电阻的影响不大。

当刻蚀速度 $v = 600 \text{ mm/s}$, 重复频率 $f = 60 \text{ kHz}$, 填充间距 $\Delta d = 0.01 \text{ mm}$ 时, 激光功率密度与薄膜方块电阻的关系如图 6(d)所示, 薄膜方块电阻随激光功率密度增加而变大。随着激光功率密度的增加, 制绒过程中会发生氧化反应, 刻蚀边缘出现

热效应, 使得薄膜晶粒间形成残余应力和吸附态氧, 导致晶界缺陷增加, 这些因素会使薄膜载流子的浓度和迁移率降低^[10]。Jeong 等^[11-12]认为载流子浓度的减小是由粗糙度增大引起的, 粗糙度的增大导致薄膜的表面可以吸附更多的氧, 一个氧原子可以吸附导带中的两个电子, 吸附氧原子的存在导致薄膜中的载流子浓度降低^[13]。当功率密度过高($P = 1.10 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$)时, 薄膜会产生龟裂(如图 7), 形成微裂纹, 使得薄膜电阻率急剧增大。

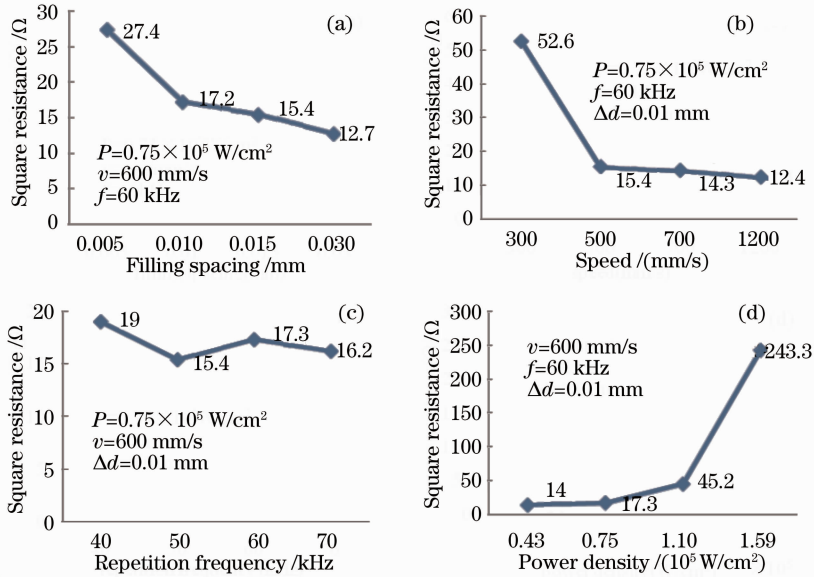


图 6 ZAO 薄膜方块电阻的变化曲线。(a) 薄膜方块电阻与填充间距的关系;

(b) 薄膜方块电阻与刻蚀速度的关系; (c) 薄膜方块电阻与重复频率的关系; (d) 薄膜方块电阻与激光功率密度的关系

Fig. 6 Curves of ZAO films' square resistance. (a) Relationship between square resistance and filling spacing; (b) relationship between square resistance and speed; (c) relationship between square resistance and repetition frequency; (d) relationship between square resistance and laser power density

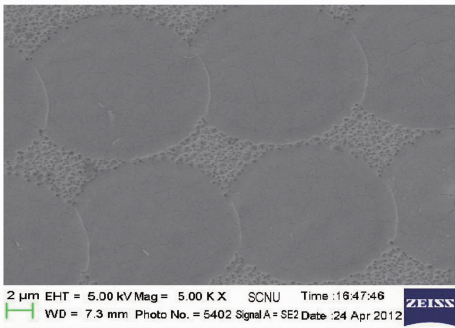


图 7 UV 激光制绒 ZAO 薄膜表面形貌 SEM 图

Fig. 7 Surface topography SEM picture of ZAO film textured by UV laser

3.3 激光制绒工艺对薄膜光学特性的影响因素

薄膜的光学特性用薄膜的透射率和绒度来表征。绒度的定义为:若用 T_t 代表薄膜总的透射率, T_d 代表分散透射率, 则绒度的计算公式为 $H = T_d / T_t$ 。由

电池的光路传播图可知绒度的提高可以增加光线在电池中的光程(图 8), 从而提高电池吸收率。

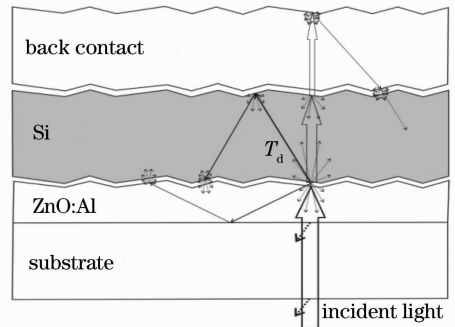


图 8 制绒结构电池的绒面光路图

Fig. 8 Light path of the surface in the textured cell

3.3.1 激光功率密度对薄膜光学特性的影响

当刻蚀速度 $v = 600 \text{ mm/s}$, 重复频率 $f = 50 \text{ kHz}$, 填充间距 $\Delta d = 0.01 \text{ mm}$ 时, 薄膜透射率和绒

度与激光功率密度的关系如图9所示,结合薄膜透射率和绒度随激光功率密度增加的变化曲线,激光刻蚀中存在最佳的功率密度 $P=0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 。当功率密度过大 ($P=1.10 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$) 时,虽然获得较大绒度的陷光效果,但是由于刻蚀过程中薄膜表面出现龟裂的结构变化,降低了薄膜的总透射率;功率密度过小 ($P=0.43 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$) 时,激光刻蚀的深度很小,薄膜的绒度很小,不能形成良好的绒面陷光效果。

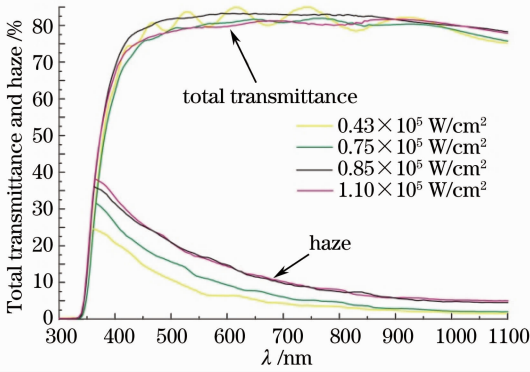


图9 薄膜透射率及绒度与激光功率密度的关系

Fig. 9 Relationship between transmittance, haze and laser power density

3.3.2 填充间距对薄膜光学特性的影响

当激光功率密度 $P=0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 刻蚀速度 $v=600 \text{ mm/s}$, 重复频率 $f=50 \text{ kHz}$ 时,薄膜透射率和绒度与填充间距的关系如图10所示。随着填充间距的减小,薄膜的透射率变大;而绒度在填充间距过大或过小时都变小,这是因为当填充间距过小时,光斑出现较大叠加使得绒度降低;当填充间距过大时,光斑的间距较大使得绒度减小。最佳的填充效果是使得光斑刚好搭接 ($\Delta d=0.012 \text{ mm}$), 形成良好的绒面效果。

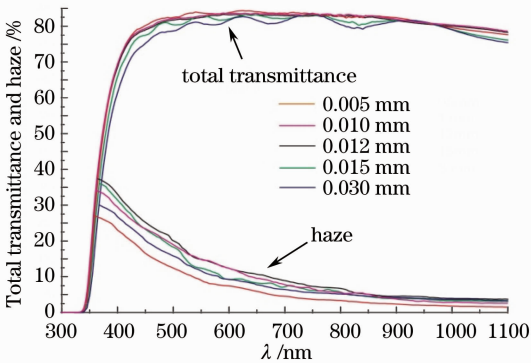


图10 薄膜透射率及绒度与填充间距的关系

Fig. 10 Relationship between transmittance, haze and filling spacing

3.3.3 刻蚀速度对薄膜光学特性的影响

当激光功率密度 $P=0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 重复频率 $f=50 \text{ kHz}$, 填充间距 $\Delta d=0.012 \text{ mm}$ 时,薄膜透射率和绒度与刻蚀速度的关系如图11所示。随着刻蚀速度的减小,薄膜的透射率变化不大;刻蚀速度的改变影响光斑的叠加率,从而使得薄膜的绒度产生改变。当刻蚀速度使得光斑刚好形成搭接时,薄膜的绒度最佳。

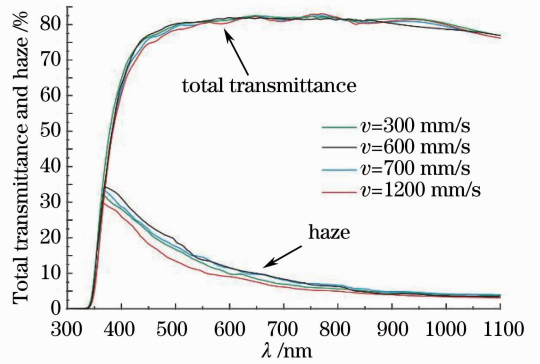


图11 薄膜透射率及绒度与刻蚀速度的关系

Fig. 11 Relationship between transmittance, haze and speed

3.3.4 重复频率对薄膜光学特性的影响

当激光功率密度 $P=0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 刻蚀速度 $v=600 \text{ mm/s}$, 填充间距 $\Delta d=0.012 \text{ mm}$ 时,薄膜透射率和绒度与重复频率的关系如图12所示。从图中可以看出,适当的重复频率范围的变化对薄膜透射率和绒度的影响不大。这是因为保持激光功率不变时,重复频率的变化会引起激光脉冲峰值功率的变化,从而影响激光刻蚀薄膜时形成的光斑尺寸。

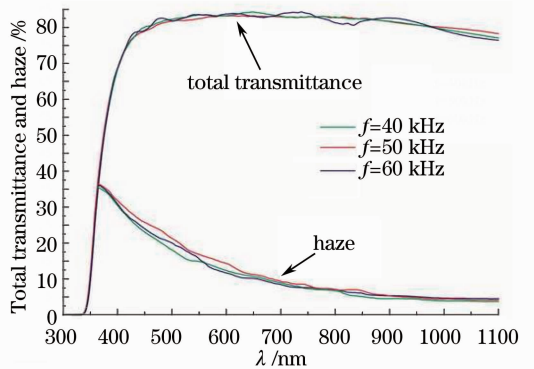


图12 薄膜透射率及绒度与重复频率的关系

Fig. 12 Relationship between transmittance, haze and repetition frequency

3.4 不同制绒工艺下电池性能的比较

在实际工业条件下,采用不同透明导电薄膜制绒工艺制备出几批规格为 150×150 的单结电池如

图 13 所示,并在相同测试条件下进行电池性能的测试,电池 $I-V$ 曲线特性如图 14 所示,具体的特征参数见表 3。制绒工艺是根据实验所得最优化工艺条件。化学腐蚀是采用浓度为 0.5% 的稀 HCl 腐蚀 20 s;激光刻蚀采用参数为激光功率密度

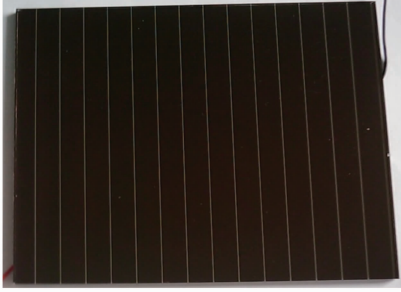


图 13 150×150 单结电池片
Fig. 13 150×150 unijunction cell

$P=0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$,重复频率 $f=50 \text{ kHz}$,刻蚀速度 $v=600 \text{ mm/s}$,填充间距 $\Delta d=0.012 \text{ mm}$ 进行制备。

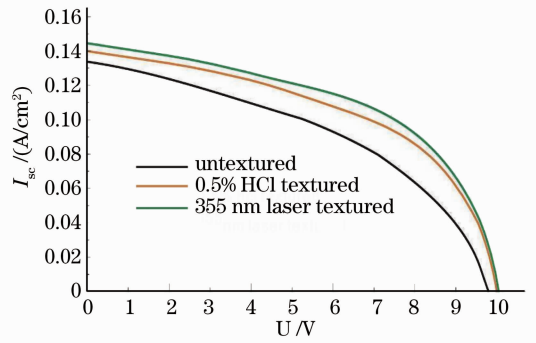


图 14 不同制绒工艺单结电池 $I-V$ 特性曲线
Fig. 14 $I-V$ curves of unijunction cell prepared by different textured methods

表 3 不同制绒工艺电池性能参数表

Table 3 Performance parameters of cells textured by different methods

Parameter	Untextured	0.5% HCl textured	355 nm laser textured
Short-circuit current density / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	133	140	145
Open-circuit voltage / V	9.80	10.00	10.05
Filling factor / %	44.7	48.6	50.5
Conversion efficiency / %	5.9	7.2	7.8

从电池 $I-V$ 特性曲线图和性能参数表可知,在工厂现有条件下,制备出来的电池转换效率较低,但是相比光面结构电池,绒面结构的电池转换效率有明显提高,且激光刻蚀制备的绒面结构具有更高的转换效率。制备绒面结构时,采用 0.5% 的稀 HCl 腐蚀制备的薄膜方块电阻较小,且薄膜杂乱无章的表面形貌的绒度较大,但是透射率较低;而激光刻蚀制备的绒面结构规律,薄膜具有较高的透射率和适当的绒度,形成很好的陷光效应,有效地增加非晶硅薄膜电池对光的吸收,从而提高了电池的短路电流和转换效率。

4 结 论

1) 比较不同波长激光和常规湿化学刻蚀在优化参数下制备绒面结构的薄膜性能,355 nm 激光可以获得电阻率较小、薄膜总透射率较高的绒面结构。

2) 采用定量分析方法,改变激光参数对薄膜性能的影响,得出在最佳激光参数 $P=0.85 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, $v=600 \text{ mm/s}$, $f=50 \text{ kHz}$, $\Delta d=0.012 \text{ mm}$ 时,可获得陷光效果良好的绒面结构。

3) 在实际工业条件下,比较不同制备方式生产的单结非晶硅薄膜电池,采用 355 nm 激光制备的

透明导电薄膜绒面结构电池具有良好的陷光效应,有效地增加了光线在吸收层的有效光程,提高电池的转换效率。

综上所述,使用 355 nm 激光能够制备良好的绒面陷光效果,有效地增加入射光的薄膜吸收层的光程,增强电池的吸收率,提高了电池的转换效率。

参 考 文 献

- 1 S Faÿ, L Feitknecht, R Schlüchter, *et al.*. Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(18-19): 2960-2967.
- 2 M Berginski, H Hüpkes, W Reetz, *et al.*. Recent development on surface-textured ZnO:Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(17): 5836-5841.
- 3 J Muller, B Rech, J Springer, *et al.*. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells [J]. *Solar Energy*, 2004, 77(6): 917-930.
- 4 J Krc, F Smole, M Topic. Analysis of light scattering in amorphous Si:H solar cells by a one-dimensional semi-coherent optical model [J]. *Progress and Photovoltaics: Research and Application*, 2003, 11(1): 15-26.
- 5 O Kluth, G Schöpe, J Hüpkes, *et al.*. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 442(1-2): 80-85.
- 6 M Berginski, J Hüpkes, M Schulte, *et al.*. The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells [J]. *J Appl Phys*, 2007, 101(7): 074903.

- 7 J Hüpkes, B Rech, O Kluth, *et al.*. Surface textured MF-sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(18-19): 3054-3060.
 - 8 S Fernández, O Abril, F B Naranjo, *et al.*. High quality textured ZnO:Al surfaces obtained by a two-step wet-chemical etching method for applications in thin film silicon solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(8): 2281-2286.
 - 9 K Ellmer, R Cebulla, R Wendt. Transparent and conducting ZnO(:Al) films deposited by simultaneous RF- and DC-excitation of a magnetron[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 317(1): 413-416.
 - 10 K S Weipenrieder, J Müller. Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 300(1-2): 30-41.
 - 11 W J Jeong, G C Park. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, 65(1-4): 37-45.
 - 12 K C Park, D Y Ma, K H Kim. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 305(1-2): 201-209.
 - 13 Zou Lu, Ye Zhizhen. Influence of growing parameter on the performance of ZnO film in MC sputtering[J]. *Semiconductor Information*, 2001, 38(6): 55-58.
- 邹璐, 叶志镇. 磁控溅射中生长参数对氧化锌薄膜性能的影响[J]. *半导体情报*, 2001, 38(6): 55-58.

栏目编辑: 韩峰