

异质结太阳能电池硅衬底绒面陷光结构的优化

王利果^{1,2} 赵振越^{1,2} 张晓丹² 王奉友² 姜元建² 杜建^{1,2} 赵颖² 刘彩池¹ 魏长春²
许盛之² 郝秋艳¹

¹河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130

²南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071

摘要 硅异质结(SHJ)太阳能电池作为备受关注的新型高效太阳能电池,是在单晶硅表面沉积非晶硅薄膜制备而成的。将绒面结构的单晶硅衬底应用于异质结太阳能电池,可以减少光的反射,增强光吸收的效率,从而提高太阳能电池短路电流密度。利用湿法化学腐蚀对单晶硅衬底表面进行制绒,通过优化影响绒面形貌的几个关键参数,包括异丙醇浓度、时间、衬底类型和硅酸钠的含量,最终通过在n型单晶硅衬底上制绒,使波长为1011 nm处最低反射率从制绒前的34.7%降低到了9.14%,将制绒衬底应用到异质结太阳能电池上,短路电流由32.06 mA/cm⁻²提升到36.16 mA/cm⁻²,有效地改善了SHJ太阳能电池的性能。

关键词 光学设计;陷光;制绒;金字塔形貌;反射率;硅异质结太阳能电池

中图分类号 O649

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0216001

Optimization of Light Trapping Structure on Textured Silicon Substrate for Heterojunction Solar Cells

Wang Ligu^{1,2} Zhao Zhenyue^{1,2} Zhang Xiaodan² Wang Fengyou² Jiang Yuanjian²
Du Jian^{1,2} Zhao Ying² Liu Caichi¹ Wei Changchun² Xu Shengzhi² Hao Qiuyan¹

¹Institute of Information Functional Material, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

²Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Key Laboratory of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin City, Key Laboratory of Optoelectronic Information Technical Science of Ministry of Education, Tianjin 300071, China

Abstract Silicon heterojunction (SHJ) solar cells as a new high efficient solar cell have been paid much more attention in the past years is prepared by hydrogenated amorphous silicon films deposited on crystalline silicon. The textured structure in high efficiency heterojunction solar cells reduces the reflection and improves the light trapping. As a result, there is a subsequent higher short circuit current density in the solar cells. Wet chemical etching process is used to obtain texture on monocrystalline silicon substrate. Several key parameters which influence texturing processes, including concentration of isopropyl alcohol, etching time, substrate type and the content of sodium silicate, are selected to optimize and achieve the low reflection on silicon substrate. After that, the reflectance reduces from 34.7% to 9.14% (1011 nm) and the short circuit current density enhances from 32.06 mA/cm⁻² to 36.16 mA/cm⁻². The textured substrate can effectively improve

收稿日期: 2014-07-28; 收到修改稿日期: 2014-09-22

资助项目: 国家973计划(2011CBA00706, 2011CBA00707)、天津市重大科技支撑计划(11TXSYGX22100)和高等学校博士学科点专项科研基金(20120031110039)

作者简介: 王利果(1988—),女,硕士研究生,主要从事异质结太阳能电池衬底陷光方面的研究。

E-mail: xixiguniang@hotmail.com

导师简介: 张晓丹(1973—),女,博士,教授,主要从事太阳能电池、纳米材料、等离子体诊断和模拟等方面的研究。

E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

the performance of SHJ solar cells.

Key words optical design; light trapping; texturing; morphology of pyramids; reflectance; silicon heterojunction solar cell

OCIS codes 350.6050; 240.6700; 040.6040; 040.5350

1 引 言

硅异质结(SHJ)太阳电池是带有本征薄层的异质结太阳电池,它是在晶体硅衬底上沉积非晶硅薄膜制备而成的。它具有制备工艺温度低、转换效率高、高温特性好等特点,是一种低成本高效的太阳电池,近年来受到公司和广大科研院所的广泛关注^[1]。SHJ太阳电池性能的优化包含4个方面的工作:衬底陷光、界面钝化、栅线电极和透明导电膜(ITO)。其中,对于单晶硅衬底制绒可以使单晶硅衬底表面织构化,出现类似于金字塔的结构,这种结构可以使太阳光在衬底表面进行多次反射从而达到陷光的作用,同时增加了太阳电池的表面积,增强了SHJ太阳电池对于太阳光的吸收从而提高电池的短路电流和转换效率^[2-6]。本文主要利用NaOH和异丙醇(IPA)体系对SHJ太阳电池衬底进行制绒,通过研究不同IPA体积分数、时间、衬底类型和硅酸钠(Na_2SiO_3)的含量对衬底表面反射率和形貌的影响,来优化衬底陷光特性,为制备高效的SHJ太阳电池提供可能。

2 实验过程

实验用的衬底材料为2 inch(5.08 cm) n型和p型直拉(CZ)切割单晶硅片,(100)晶向,电阻率 $1\sim 3 \Omega\cdot\text{cm}$ 和2 inch(5.08 cm) n型抛光片,(111)晶向,电阻 $1\sim 3 \Omega\cdot\text{cm}$ 。采用由常州捷佳创公司和南开大学共同研发的手动实验清洗制绒机。用丙酮和无水乙醇分别对硅片超声清洗10 min,去除表面的有机物和杂质后,用80℃的质量分数为10%的NaOH对硅片预清洗2 min,去除硅片表面的机械损伤层。在手动实验清洗制绒机中加入腐蚀液,进行一定时间的鼓泡使其溶液组分均匀并加热,再将预清洗后的硅片放入到恒温80℃的腐蚀液中进行制绒。基于前期实验条件的探索和IPA沸点的问题,选用质量分数为1%的NaOH,恒温80℃,改变IPA体积分数、制绒时间、衬底类型和 Na_2SiO_3 的含量进行绒面的优化。绒面金字塔形貌采用Zeiss公司SUPRA 55VP扫描电子显微镜(SEM)进行观察,反射率采用带有积分球的Varian-Cary 5000的紫外-可见光-近红外分光光度计进行测试,QEX10光谱响应/量子效率测量系统测试SHJ太阳电池的量子效率。型号为WXS-156S-L2的太阳模拟器($\text{AM}1.5, 100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)测试电流-电压($I-V$)曲线。

优化后的绒面衬底经过美国无线电公司(RCA)研发的方法和1%HF清洗后放入等离子体增强化学气相沉积设备(PECVD)中双面沉积本征非晶硅(i-a-Si:H),钝化硅片表面,然后正面沉积非晶P层(p-a-Si:H),背面沉积非晶N层(n-a-Si:H),正面热蒸发掺Sn的 In_2O_3 (ITO),最后正面蒸银电极,背面蒸铝电极。SHJ电池的结构如图1所示。

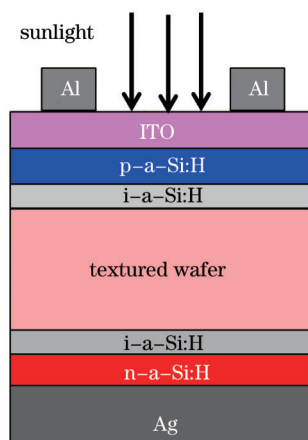


图1 硅异质结太阳电池结构图

Fig.1 Schematic plot of SHJ solar structure

3 结果与讨论

3.1 IPA 的浓度对制绒的影响

IPA 是一种比较常见的表面活性剂。尽管 IPA 不直接参与腐蚀过程,但是它直接影响硅片腐蚀的速率和表面形貌。IPA 可以降低硅片的表面张力,提高绒面的均匀性;同时增加硅片表面的可润湿性,减缓 NaOH 溶液的腐蚀速率,有利于金字塔的成核和生长,保证各向异性腐蚀的平稳进行^[7]。

图 2 显示了 p 型(100)硅片在质量分数为 1% 的 NaOH 溶液中加入不同体积分数 IPA 反应 30 min 得到硅片表面形貌的 SEM 图。由图中可以明显地看出,随着 IPA 体积分数的增加,硅片表面的金字塔逐渐变均匀,金字塔尺寸差异变小。但当 IPA 体积分数增加到 8% 时,过高 IPA 体积分数抑制了局部区域各向异性腐蚀的进行,硅片表面出现未形成金字塔的区域,如图 2(d)中红色圈内的高亮标注。

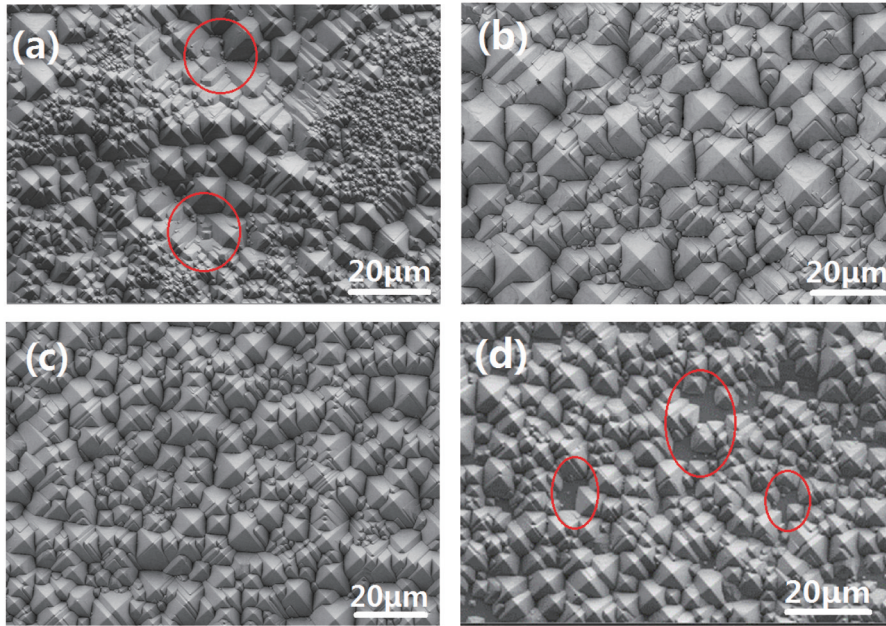


图 2 不同体积分数 IPA 的绒面 SEM 的形貌。(a) 2% IPA; (b) 4% IPA; (c) 6% IPA; (d) 8% IPA

Fig.2 SEM images of silicon wafers with different volume fraction of IPA. (a) 2%IPA; (b) 4%IPA; (c) 6%IPA; (d) 8%IPA

不同体积分数的 IPA 制绒后得到的硅片反射率如图 3 所示。当 IPA 体积分数为 2% 时,高反射率是由于硅片表面金字塔尺寸相差悬殊且分布不均匀所致。IPA 体积分数为 4%~6% 时,绒面连续性较好,金字塔布满整个硅片表面,反射率明显下降。当 IPA 体积分数为 8% 时,出现局部未制绒区域,使得反射率增加。其中 IPA 体积分数为 6% 时,各个金字塔比较独立,少有嵌套且尺寸均匀,有利于后续非晶硅的薄膜沉积和 SHJ 太阳能电池的制备,所以体积分数 6% 的 IPA 为最佳浓度。

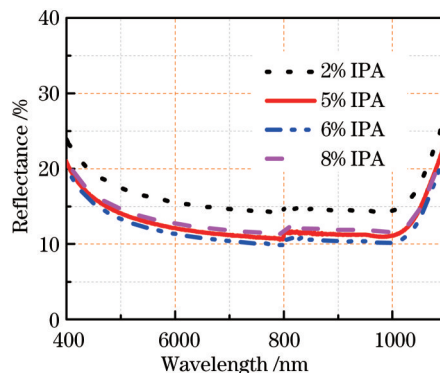


图 3 不同体积分数的 IPA 反应后绒面的反射率

Fig.3 Reflectance curves of silicon wafers with different volume fraction of IPA

3.2 不同衬底类型对绒面的影响

图4是n型和p型硅衬底在质量分数为1%的NaOH、体积分数为6%的IPA、80℃制绒30min条件下的SEM图。从图4可以看出,制绒后绒面的连续性和均匀性都比较好。n型衬底上金字塔比p型衬底上金字塔尺寸要小,相同面积内n型衬底金字塔数量要多。

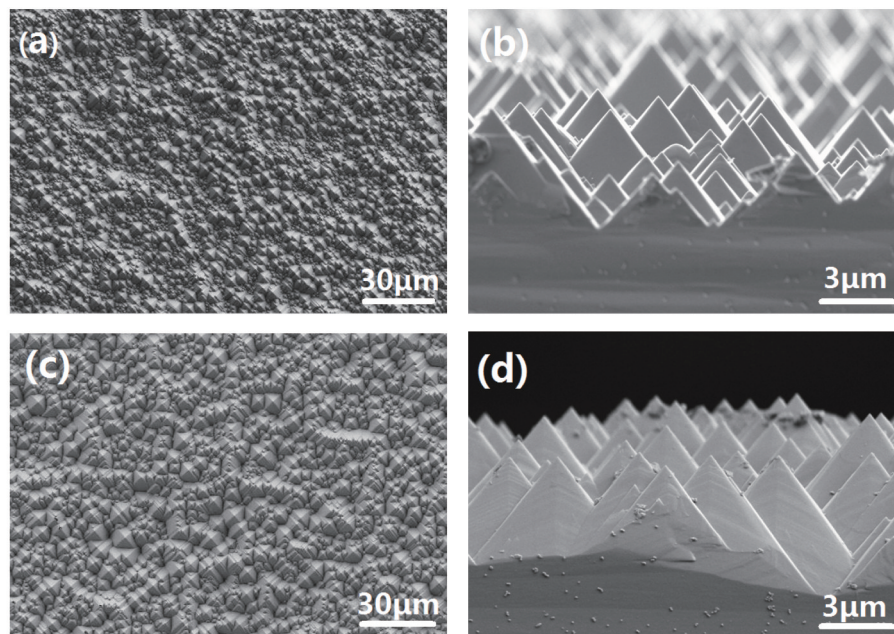


图4 两种不同类型的硅片制绒后的SEM图。(a)n型表面;(b)n型截面;(c)p型表面;(d)p型截面

Fig.4 SEM images of two different types textured silicon wafers. (a) n-type surface; (b) n-type cross section; (c) p-type surface (d) p-type cross section

不同类型衬底的反射率情况如图5所示,n型衬底的反射率比p型衬底反射率要略低一些。这种差异由两种衬底的形貌决定。由图4(b)和(d)可以看到,n型的硅片腐蚀后出现的金字塔高度不等,大的金字塔之间分布着小金字塔,有利于光的多次反射,而p型金字塔的高度较为一致^[8]。周春兰等^[9]证实,小尺寸的金字塔有利于硅片表面的钝化,提高少数载流子的寿命,有利于提高异质结太阳能电池效率。另外,在制备异质结太阳能电池方面,n型衬底的电池性能要优于p型衬底^[10]。n型硅主要的优势有:1)高的载流子寿命,有利于光生载流子的收集;2)不存在硼氧对造成的光致衰减现象;3)对杂质有更高的容忍度,使得更为廉价的硅片能够应用到太阳能电池上,从而降低太阳能电池的成本^[11-13]。基于以上分析,选用n型硅片来进行下一步的优化。

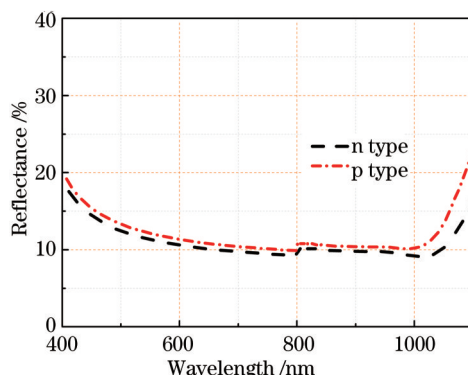


图5 不同类型的硅片制绒后的反射率

Fig.5 Reflectance curves of two different type textured silicon wafer.

3.3 腐蚀时间对制绒的影响

图6为n型衬底质量分数为1%的NaOH,体积分数为6%的IPA,不同制绒时间下绒面的SEM图。由图中可以看出,随着腐蚀时间的延长,金字塔尺寸不断变大,成核的小金字塔不断生长变大,在40min达到了

最大值。随着腐蚀时间的进一步延长,到 60 min 时,大金字塔又逐渐分解成若干个小金字塔并且又有新成核的小金字塔出现。在整个腐蚀过程中,金字塔的成核与生长过程是同时进行的,并且是反复不断地进行^[14]。40 min 时成核的金字塔比较独立且数目少,沟壑密度最少,这样的形貌有利于后续非晶硅的沉积和异质结太阳能电池的制作。

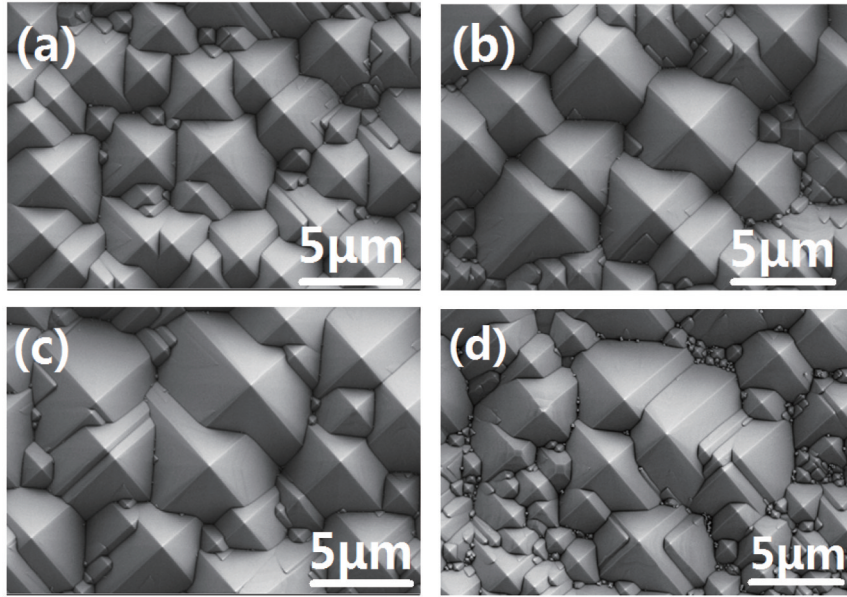


图 6 不同腐蚀时间绒面形貌 SEM 图。(a) 20 min; (b) 30 min; (c) 40 min; (d) 60 min

Fig.6 SEM images of textured silicon wafer with different etching time. (a) 20 min; (b) 30 min; (c) 40 min; (d) 60 min

n 型衬底 1%NaOH, 6%IPA,不同制绒时间的硅片反射率情况如图 7 所示。随着腐蚀时间的增加,反射率变化呈现先低后高的趋势,这样的变化是和绒面金字塔形貌变化密切相关。在 20 min 到 40 min 时间段,绒面金字塔处于不断成核和生长的阶段,并在 40 min 时金字塔尺寸达到最大,因而反射率在 40 min 时达到最低值。从 40 min 到 60 min 时,反射率又开始逐渐升高,这是由于在这个时间内小尺寸金字塔的数量又开始逐渐增多。也就是说均匀连续的绒面-大金字塔之间布满小金字塔的绒面形貌更有利于在 400~1000 nm 的范围内的减反。结合不同时间的金字塔形貌和反射率,选择反射最低,且形貌较好的衬底(40 min)作为最佳条件并进行下一步优化。

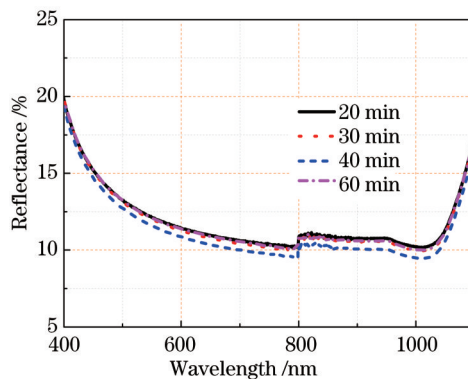


图 7 不同腐蚀时间绒面的反射率

Fig.7 Reflectance curves of textured silicon wafer with different etching time

3.4 硅酸钠对制绒的影响

硅酸钠(Na_2SiO_3)水溶液具有较强的碱性,多次水解产物中包含有硅酸、多种硅酸盐和硅酸氢盐,其中存在大量的极性和非极性功能团,可以有效降低溶液的表面张力并改善单晶硅片表面的润湿效果,有利于形成均匀的绒面,这与 IPA 在碱腐蚀溶液中的作用类似^[15]。

n型CZ(100)片在质量分数为1%的NaOH,体积分数为6%的IPA和80℃腐蚀40min条件下加入不同含量的 Na_2SiO_3 ,绒面SEM形貌如图8所示。随着 Na_2SiO_3 含量的增加,绒面大金字塔的尺寸也在增加,这是由于 Na_2SiO_3 的加入增强了溶液的碱性,使腐蚀速率加快^[7]。 Na_2SiO_3 质量分数从1%增加到2%时,绒面上这种成核期的小尺寸金字塔数量逐渐增多,这是由于 Na_2SiO_3 水解出的极性和非极性功能团,阻碍 OH^- 离子对Si的腐蚀反应,为金字塔的成核提供更多的起点,同时也证明了腐蚀过程中金字塔的成核和长大是不断重复进行的,并贯穿腐蚀反应的始末。

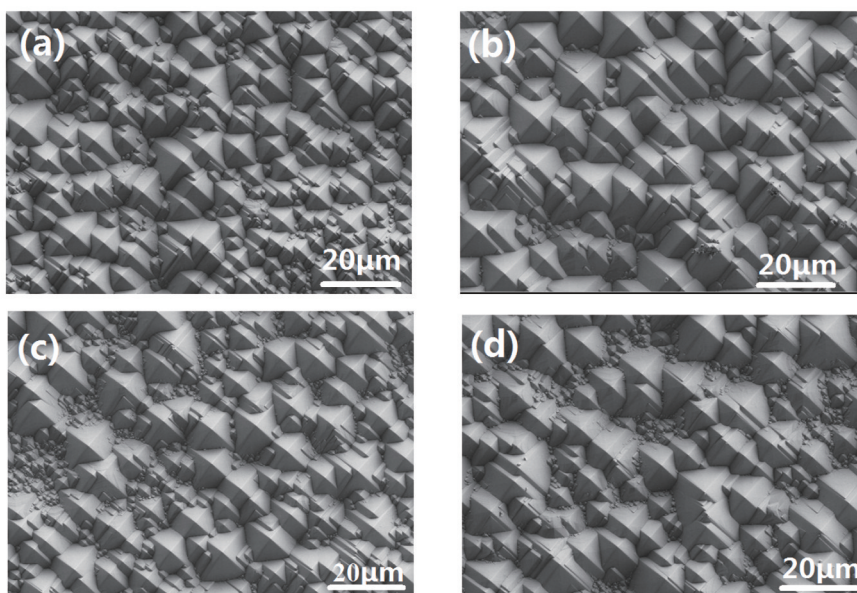


图8 加入不同质量分数的 Na_2SiO_3 后制绒硅片的SEM图。(a) 0.5% Na_2SiO_3 ; (b) 1% Na_2SiO_3 ; (c) 1.5% Na_2SiO_3 ; (d) 2% Na_2SiO_3

Fig.8 SEM images of textured silicon wafer with different mass fractions of Na_2SiO_3 (a) 0.5% Na_2SiO_3 ; (b) 1% Na_2SiO_3 ; (c) 1.5% Na_2SiO_3 ; (d) 2% Na_2SiO_3

加入不同含量硅酸钠后硅片的反射率如图9所示。加入不同浓度的 Na_2SiO_3 绒面反射率先低后高的趋势,并且在 Na_2SiO_3 质量分数为1%时达到一个最低值。这种变化和绒面形貌是密切相关的,质量分数从0.5%到1%,金字塔的尺寸在增大,所以其反射率在降低,而质量分数从1%~2%, Na_2SiO_3 小金字塔的数量在逐渐增加导致其反射率有所升高。再次说明均匀连续的绒面-大金字塔之间均匀布满小金字塔的绒面形貌更有利于在400~1000nm范围内的减反。

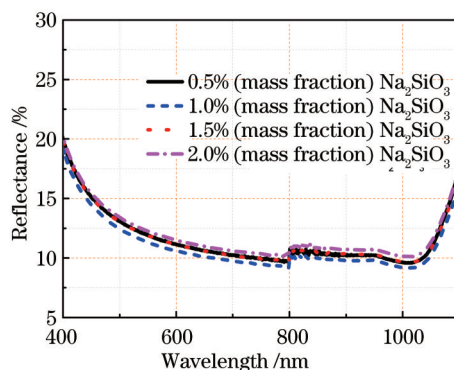


图9 加入不同质量分数的 Na_2SiO_3 制绒后硅片的反射率

Fig.9 Reflectance curves of textured silicon wafer with different mass fractions of Na_2SiO_3

由于n型CZ(100)硅片制绒后表面均为由(111)面组成的金字塔^[11],选取未制绒的n型(111)抛光片与制绒片做对比。优化后的绒面衬底与抛光片的反射率如图10所示,波长1011nm处,抛光片的反射率为34.7%,而制绒后的硅片反射率达到最低值9.14%。图10中示意图为抛光面和绒面的光路图,可以看出入射光在抛光面上只有一次反射,在绒面经过多次反射后达到陷光的效果,极大地减少了光损失^[16]。

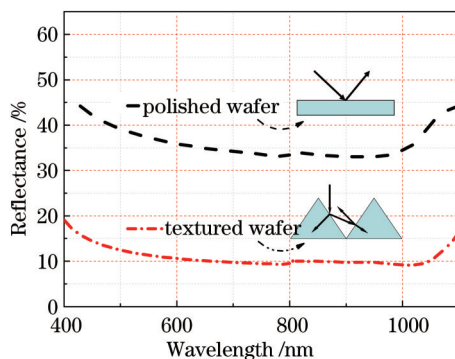


图 10 制绒后硅片和抛光片的反射率及其光路图。

Fig.10 Reflectance curves of textured and polished silicon wafer and schematic plot of beam path.

3.5 SHJ 太阳电池的制备

优化后衬底和抛光片两种衬底同时经过 RCA 清洗之后,用 PECVD 沉积非晶硅制备异质结太阳电池,得到的电池电流密度-电压(J - V)曲线和外量子效应(EQE)结果如图 11(a),(b)所示。图 11(a)中电池的 J - V 测试表明,制绒后硅片的电池短路电流密度明显增加,而其他输出参数与在抛光衬底上所得到的基本相同,这一方面说明优化后的制绒衬底可以通过沉积非晶硅钝化层实现良好的钝化效果,从而使电池的开路电压和填充因子不受影响,另一方面也说明良好的陷光作用使得电池的短路电流增强,从而为制备高效的 SHJ 太阳电池提供可能。从图 11(b)中可以明显观察到,绒面制得 SHJ 太阳电池光谱响应明显比未制绒的抛光片具有更宽的波谱响应,尤其在 400 nm 处响应达到 70%。再次说明绒面电池不仅增加了光吸收的表面积,同时增强了入射光在绒面金字塔 4 个锥面的多次反射,提高了硅片对入射光的吸收,增加了光生载流子的数量,从而提高短路电流。

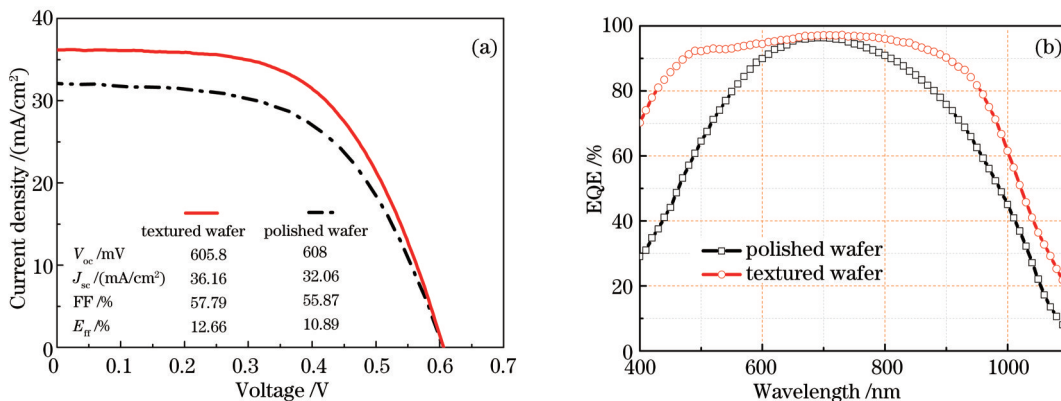


图 11 制绒硅片和抛光片制备异质结太阳电池的(a) J - V 曲线和(b) EQE 曲线

Fig.11 (a) J - V characteristics (b) EQE curves of SHJ solar cells on textured and polished silicon wafers

4 结 论

通过优化影响绒面形貌的不同参数,得到了较理想的绒面形貌和较低的反射率,使反射率从原始的 34.7%降到了 9.14%,促使更多的光子进入硅片,增强了陷光作用,从而提高 SHJ 太阳电池的短路电流。异质结太阳电池的短路电流密度由 32.06 mA/cm^2 (抛光片做衬底)增加到 36.16 mA/cm^2 (优化后的制绒片做衬底)。实验结果表明,腐蚀过程中金字塔的成核和生长是同时反复不断进行的;在腐蚀的过程中,金字塔形貌和反射率呈现一定程度的对应关系。

参 考 文 献

- 1 S C B Finch, K R McIntosh. Reflection of normally incident light from silicon solar cells with pyramidal texture [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2011, 19(4): 406-416.
- 2 N Marrero, B G Díaz, R G Lemus, *et al.*. Optimization of sodium carbonate texturization on large-area crystalline silicon solar cells

- [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91(20): 1943–1947.
- 3 U Gangopadhyay, K H Kim, S K Dhungel, *et al.*. A novel low cost texturization method for large area commercial mono-crystalline silicon solar cells [J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2006, 90(20): 3557–3567.
- 4 Zhou Tao, Lu Xiaodong, Zhang Ming, *et al.*. Crystalline silicon solar-cell development status and trends [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(3): 030002.
周 涛, 陆晓东, 张 明, 等. 晶硅太阳能电池发展状况及趋势[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(3): 030002.
- 5 Qiu Mingbo, Huang Yinhui, Liu Zhidong, *et al.*. Numerical study on effect of silicon texture structure on reflectance of light [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(12): 2394–2399.
邱明波, 黄因慧, 刘志东, 等. 硅片绒面形貌影响光线反射的数值研究[J]. *光学学报*, 2008, 28(12): 2394–2399.
- 6 Wang Kunxia, Feng Shimeng, Xu Huatian, *et al.*. Relation between the multicrystalline silicon surface structure and the pit-trap effect [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(3): 0324001.
王坤霞, 冯仕猛, 徐华天, 等. 多晶硅不同晶面陷阱坑形貌与陷光效应的关系[J]. *光学学报*, 2012, 32(3): 0324001.
- 7 I A Shah, W J P V Enckevort, E Vlieg. Absolute etch rates in alkaline etching of silicon (111) [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2010, 164(1): 154–160.
- 8 S Y Lien, C H Yang, C H Hsu, *et al.*. Optimization of textured structure on crystalline silicon wafer for heterojunction solar cell [J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 133(1): 63–68.
- 9 Zhou Chunlan, Wang Wangjing, Zhao Lei, *et al.*. Preparation and characterization of homogeneity and fine pyramids on the textured single silicon crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(08): 5777–5783.
周春兰, 王文静, 赵 雷, 等. 单晶硅表面均匀小尺寸金字塔制备及其特性研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(8): 5777–5783.
- 10 U K Das, M Z Burrows, M Lu, *et al.*. Surface passivation and heterojunction cells on Si (100) and (111) wafers using dc and rf plasma deposited Si: H thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(6): 063504.
- 11 A Cuevas, M J Kerr, C Samundsett, *et al.*. Millisecond minority carrier lifetimes in n-type multi-crystalline silicon [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(26): 4952–4954.
- 12 S W Glunz, S Rein, J Y Lee, *et al.*. Minority carrier lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon [J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(5): 2397–2404.
- 13 L J Geerligns, D Macdonald. Base doping and recombination activity of impurities in crystalline silicon solar cells [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2004, 12(4): 309–316.
- 14 N Bachtouli, S Aouida, R H Laajimi, *et al.*. Implications of alkaline solutions-induced etching on optical and minority carrier lifetime features of monocrystalline silicon [J]. *Appl Surface Sci*, 2012, 258(22): 8889–8894.
- 15 Yang Zhiping, Yang Yong, Li Xudong, *et al.*. Effect of sodium silicon on texture of single crystalline silicon wafer for solar cell [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(12): 1472–1476.
杨志平, 杨 勇, 励旭东, 等. 硅酸钠在太阳能电池单晶硅表面织构化的作用[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(12): 1472–1476.
- 16 Chen Yongsheng, Wang Haiyan, Yang Shi'e. Application of light trapping in the crystal silicon solar cell [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, 41(5): 56–58.
陈永生, 王海燕, 杨仕娥. 光陷阱在晶硅太阳能电池中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2004, 41(5): 56–58.

栏目编辑: 张浩佳