

高效本征薄层异质结(HIT)太阳能电池技术研究进展

郝立成,张 明,陈文超,冯晓东

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要 高效本征薄层异质结(HIT)是由本征钝化层沉积在 a-Si/c-Si 界面处组成,这种硅异质结(SHJ)结构由于钝化性能好,实际效率值往往比同质结电池更高。本文首先介绍了 HIT 高效电池发展现状、电池基本结构的特点,然后从制备工艺、钝化原理、能带带阶等几个方面对衬底层、非晶硅层(本征/掺杂)、TCO 薄膜以及金属格栅电极展开讨论,并对未来高效 HIT 电池的工业化发展趋势做了展望。

关键词 能带带阶 钝化 载流子迁移率 高效本征薄层异质结(HIT) 太阳能电池

中图分类号: TM914 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.05.001

A Technological Review of the Highly Efficient Heterojunction with Intrinsic Thin-layer (HIT) Solar Cells

HAO Licheng, ZHANG Ming, CHEN Wenchao, FENG Xiaodong

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009)

Abstract Heterojunction with intrinsic thin-layer (HIT) consist of thin amorphous silicon layers deposited on crystalline silicon wafers, which forms a silicon heterojunction (SHJ) structure with the major advantages of full exploitation of the excellent passivation properties of a-Si:H films, and consequently, the energy conversion efficiencies higher than homogenous cells. The paper provides an introduction on the development and the structure of the HIT solar cells, and a discussion upon the wafer layers, the a-Si (undoped/doped) layers, the TCO (transparent conducting oxides) films and the metal grid electrodes from the perspectives of fabrication processes, the principle of passivation, and the band gap. Finally a prospect on the future trends are also proposed.

Key words band gap, passivation, carrier mobility, heterojunction with intrinsic thin-layer(HIT), solar cell

0 引言

能源问题关系到人类赖以生存的物质基础,人类利用的传统化石能源所排放的废弃物,加剧了温室气体的排放以及近年来的雾霾情况。而太阳能作为环境友好型能源,受到了人们的认可与推崇。

1954 年,美国著名 Bell 实验室首次研制出硅 P-N 结太阳能电池,其转化效率达到 6% 上下,这是光伏产业首次拉开序幕^[1]。到目前为止,人类已经研发出近 100 种不同的太阳能电池(包括无机太阳能电池与有机太阳能电池),全球光伏需求达到 73.9 GW,而中国经过十几年的发展,已经占据光伏市场最大的份额(图 1)。但是,传统太阳能电池组件制备成本较高,尤其是单晶硅薄片占电池组件成本的近 1/2。在保证转换效率不受影响的前提下,为降低成本,人们开始尝试减少光伏电池中对单晶硅的使用,使太阳能电池转化效率与经济成本之间更好地协调,成本更低的非晶硅材料逐渐被投放到光伏器件的制备。

1968 年,Grigorovici 等首次使用热蒸发沉积法制备出非晶硅/单晶硅异质结电池,但由于非晶硅层中悬挂键缺陷态密度高,制备效率并不高^[2]。直到 1991 年,日本 Sanyo 电机株式会社首次在非晶硅/晶体硅异质结结构的太阳能电池中

应用了本征非晶硅薄膜,这层没有掺杂的薄膜降低了界面缺陷态密度,使载流子复合降低,实现了异质结界面钝化作用,得到本征薄层异质结(Heterojunction with intrinsic thin layer,HIT)电池,获得 18.1% 的高电池转化效率,而这也强调了异质结电池界面钝化的重要性^[3-4]。

HIT 电池以价格低廉的非晶硅作为发射层,其发射层是掺杂非晶硅材料,在对单晶硅进行沉积制备时,只需要 200℃ 左右即可满足制备温度要求,而低温工艺也保证了单晶硅衬底的界面损伤更低,且本征层的存在使界面钝化性能更好。因此,HIT 太阳能电池具有工艺温度低、界面钝化性能好、转化效率高以及生产成本低商业价值,近年来得到了快速发展。通过使用本征非晶硅层作钝化层,掺杂非晶硅/单晶硅异质结界面的钝化性能得到改善。虽然引入本征非晶硅层会导致组件串联电阻的增加,引起填充因子降低,但优异的界面钝化可使组件获得更大的开路电压,总转化效率提高^[5]。近年来,国内外科研机构对制备工艺进行优化,效率在不断刷新纪录。2011 年 Sanyo 公司得到 23% 的转换效率($V_{oc}=729\text{ mV}$, $J_{sc}=39.5\text{ mA/cm}^2$, $FF=80\%$)^[6],2014 年 Panasonic 公司得到 24.7% 的转换效率($V_{oc}=750\text{ mV}$, $J_{sc}=39.5\text{ mA/cm}^2$, $FF=83.2\%$)^[7],2015 年 Kaneka 公司继续刷新纪录得到 25.1% 的转换效率($V_{oc}=738\text{ mV}$, $J_{sc}=40.8$

基金项目:江苏高校优势学科建设工程

郝立成:男,1993 年生,硕士研究生,主要从事高效 HIT 异质结电池研究 E-mail:njut_cheng@163.com 冯晓东:通信作者,男,1972 年生,教授,主要从事光伏电池与有机发光器件(OLED)的研究 E-mail:xiaodong_feng@njtech.edu.cn

mA/cm^2 , $FF=83.5\%$)^[8], Kaneka 公司 HBC 电池在日前得到 26.6% 的转换效率 ($V_{oc}=744\text{ mV}$, $J_{sc}=42.3\text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF=83.8\%$)^[9]。

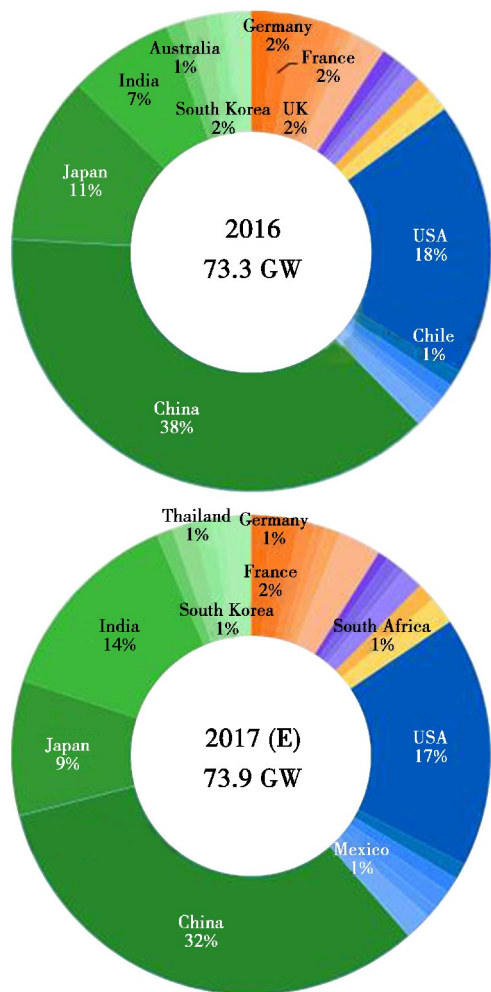


图1 2016—2017 年全球光伏需求分布

Fig.1 The distribution of the global PV demands for 2016—2017

1 电池结构与特征

1.1 HIT 电池结构

HIT 太阳能电池的基本结构是由单晶硅与掺杂非晶硅组成 PN 异质结,在异质结界面处嵌入本征非晶硅钝化层,然后在发射层两端溅射一层 TCO (Transparent conductive oxide) 薄膜,再低温沉积一层金属电极,如图 2 所示。

相比于单晶硅(在此举例为衬底层为 n-c-Si 层,发射层为 p-a-Si:H 层,背面场为重掺杂 n-a-Si:H),非晶硅半导体薄膜前表面导带带阶大,能够保证少子空穴在界面势阱处有效收集^[10-11]。本征非晶硅层内存在 H 键,饱和其内部悬挂键,对异质结界面进行钝化从而减少界面缺陷对载流子的复合,有效载流子数量增多,组件能获得更高的开路电压^[12]。但是,本征非晶硅层自身也存在不足,如寄生光吸收的原因限制了其短路电流的提高。在寻找本征非晶硅层钝化层替代物方面,也取得了一定进展。目前,Zhang 等^[13]研究了氢化非晶氧化硅钝化层,发现氢化非晶氧化硅具有更低的表面缺

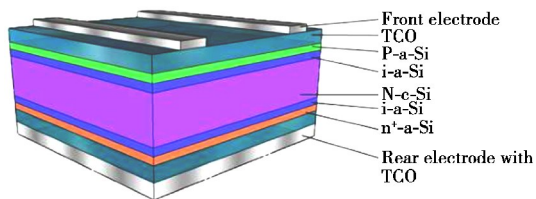


图2 HIT 太阳能电池基本结构

Fig.2 Schematic diagram of HIT solar cell structure

陷密度,在不掺杂的条件下,能够形成更好的界面钝化层,量子效率值更高,这在理论上能够形成比氢化非晶硅钝化层更高的开路电压。Zhong 等采用单晶硅同质结场效应钝化来降低背面复合速率,在硅表面能带弯曲处,形成较强的内建电场,并在界面处形成势垒达到电荷累积的目的,使电子空穴浓度差异变大,从而达到场效应钝化降低复合率的目的^[14-15]。掺杂非晶硅层与单晶硅在两侧分别形成发射层与背面场,从能带带阶出发,发射层保证少子收集,不会因热激发等因素造成少子空穴复合;背面场则形成少子反射镜,为载流子的输运提供了良好的背场效应。非晶硅材料本身存在导电性差的问题,使得掺杂非晶硅的发射层不能直接使用金属栅电极来收集电流,需要一层透光性好的导电层来与非晶硅层直接接触^[16]。在掺杂非晶硅两侧沉积一层 TCO 薄膜,一方面能够合理地进行电流传送,另一方面 TCO 薄膜本身光学带隙宽,能够更好地透过可见光。例如, ZnO 、 In_2O_3 等光学带隙都在 3.2 eV、3.75 eV 以上,这既保证了在电流传输过程中不会产生肖特基能垒造成载流子复合,又能保证吸收层能够更有效对不同波段光进行稳定吸收^[17]。最外层是金属栅电极,通过低温烧结来实现,要获得更好的发光效率,也需要在金属栅电极方面努力,选择更合理的高宽比以确保电极材料的串联电阻更低。

1.2 HIT 电池工艺特点

从制造成本以及工艺优化方面来看,HIT 电池相比于传统晶硅电池具有可靠的低温工艺($<200\text{ }^\circ\text{C}$),避免了高温情况下产生的衬底弯曲,满足工业化生产过程中大面积沉积的要求。另一方面,HIT 电池在不影响转换效率的同时,推动了硅基异质结电池薄片化工艺的发展。HIT 电池薄片化发展仍需要从工艺方面进行改进,如硅片热应力造成的弯曲、组件后续层压制作过程中更易发生机械应变、硅片减薄造成电池短路电流以及开路电压降低等一系列需要克服的问题。Panasonic 公司对工艺进行了一系列改进:通过制备低烧结温度栅电极,降低组件制备过程中热应力与机械应力产生的缺陷对组件的破坏;其次,钝化层质量的提高降低了缺陷态密度,使复合速率降低,并且提高了 TCO 与本征非晶硅薄膜的光透过率;优化清洗制绒工艺来降低光反射率。通过这一系列工艺优化,他们制备得到了仅有 $98\text{ }\mu\text{m}$ 的 HIT 电池,该电池转换效率达到了 24.7%^[7]。Kaneka 公司随后制备了厚度为 $160\text{ }\mu\text{m}$ 的 HIT 电池,效率突破 25.1%^[8]。

高转化效率一直是太阳能电池追求的目标,HIT 电池由于发射层存在的寄生光吸收以及前表面光栅电极对有效光的遮蔽浪费,造成有效光不能被充分吸收利用。结合 IBC 电池结构,将发射层与栅电极移至背面,前表面由减反射层与钝化层构成,可制作出 SHJ-IBC(图 3)电池结构。其优点

有:(1)增加对可见光的利用率,降低发射层寄生光吸收的影响;(2)在界面处形成电荷累积层,阻止少子界面复合,保证较高 V_{oc} 值;(3)降低组件的串联电阻,使得该结构能够提供可靠的 J_{sc} 。实际研究中,已有了新的突破,Kaneka 公司^[9]采用的 SHJ-IBC 电池能够达到 26.3% 的高转换效率,并且短路电流密度相比传统晶硅异质结电池提高到 42.3 mA/cm²,而少子寿命是影响组件效率的主要因素,通过这方面的优化未来可能接近理论 29% 的转换效率^[18-19]。

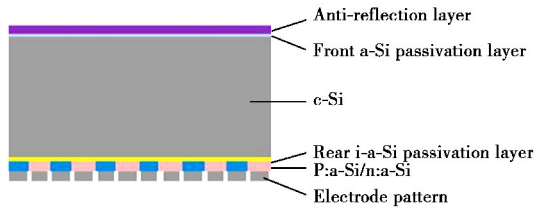


图 3 SHJ-IBC 电池结构示意图

Fig.3 Schematic illustration of the SHJ-IBC cell structure

2 电池制备工艺

2.1 衬底制备

在实际研究中,根据单晶硅衬底材料的不同导电类型,可将其分为 n-c-Si 与 p-c-Si 两类,P 型单晶硅相比于 N 型单晶硅更易制备且价格便宜,成为光伏市场的主流产品。但 HIT 电池通常选择 N 型单晶硅作为衬底层,这样能够得到更高的转换效率,其内在的物理机制可以从以下几个方面来解释^[20-23]:(1)少子寿命反映的是太阳能电池界面与基体对载流子的复合程度,即光生载流子对太阳能光电流与光电压所做的贡献,由于掺杂杂质在金属界面处存在较多缺陷态,少子寿命对电池性能的影响更为重要,相同掺杂浓度下 N 型单晶硅少子寿命更高;(2)钝化机制在异质结界面具有重要影响,N 型单晶硅比 P 型单晶硅更容易钝化;(3)从光学方面考虑,P 型硅掺杂杂质中含有硼元素,B-O 复合体会对少子寿命产生不利影响,引起光致衰减,而 N 型硅不会导致这种现象。

在异质结电池中,衬底表面作为异质结界面的部分,其制备工艺直接影响了电池的最终特性。一般单晶硅原材料的处理工艺为:成形切割,去损伤层,表面制绒,去除氧化层等清洗制绒工艺^[24]。原料硅片在切割加工过程中会在表面层产生损伤层,工业生产中常采用碱性腐蚀工艺进行处理,该法成本低,并且对环境污染小,去除损伤层的硅片组件,相比于未处理损伤层的组件,界面态密度 D_{it} (Density of interface states) 更低,少子寿命提高约 10%,表面损伤层一般需要腐蚀清洗 5~10 μm 。制绒表面主要作用是降低硅片表面反射率,使硅片形成制绒表面来充分吸收太阳光,产生更多的有效载流子。通常使用碱性腐蚀液进行各向异性腐蚀,对 Si(100)晶面腐蚀速率较快,对 Si(111)晶面腐蚀较慢,腐蚀形成(111)晶面的四方锥体金字塔结构,在制绒过程中,必须控制制绒速率以及金字塔表面均匀度^[25]。目前 Danel 等^[26]使用臭氧超纯水清洗来代替成本更高的 RCA 清洗方式,臭氧相比浓硫酸(H_2SO_4)与过氧化氢(H_2O_2)等清洗液其氧化还原势更高,一方面可去除金属杂质以及有机物,另一方面保

持硅片现有粗糙度,更有发展前景。

2.2 非晶硅沉积

2.2.1 本征非晶硅沉积与钝化机制

从异质结太阳能电池结构来看,为了获得更高的转换效率,高质量的异质结界面钝化层不可或缺,各类钝化层材料也因此得到了研究与发展。相比之下,本征非晶硅薄膜可以形成更好的异质结钝化界面,且本征层的钝化效果直接影响发射层与背表面场处的载流子利用效率。因此,研究本征非晶硅层的制备工艺与方法,对提高异质结电池光电转换性能尤为重要。大多数本征非晶硅层薄膜通过 PECVD 法进行沉积,再利用硅烷(SiH_4)作为前驱体,加入 H_2 进行稀释,通过 13.56 MHz 频率的等离子体激发^[27-29],也会使用甚高频射频源如 40 MHz^[30]、70 MHz^[31]等频率制备,可以提高成膜速率以及成膜质量。对于这种器件级薄膜的沉积工艺,一般传统方法在 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右、10~130 Pa 下进行,但是该法的不足之处在于等离子体弧光放电会对表面造成应力损伤,虽然制备钝化层效果好,但制备氛围硅烷(SiH_4)并不能充分反应,造成成本浪费,而大面积低温沉积工艺符合工业化生产要求^[32-34]。其他通过直流 PECVD(DC-PECVD)^[35]方法制备薄膜也曾有过报道。热丝化学气相沉积(HWCVD)法^[36-38]近年来得到发展,其具有沉积薄膜生长速率快,设备工艺简单以及避免 PECVD 沉积过程中等离子体对表面损伤的特点,但是由于其高温过程产生热辐射,造成衬底温度不能精确控制,更重要是沉积过程中容易导致 Si 的低温外延,这对异质结界面载流子是不利的,所以在 HWCVD 沉积过程中需要进一步控制温度效应。另外,也有研究机构研究了电子回旋共振法(CVE)以及膨胀热等离子法等沉积工艺^[34,39]。

氢化非晶硅薄层钝化单晶硅表面机制主要是通过向本征非晶硅层中引入氢原子,对体内悬挂键进行钝化,并消除与悬挂键相关联的隙态。由于本征非晶硅中含有大量的 H,在单晶硅表面形成 Si-H 键,饱和界面态悬挂键,使得界面态密度降低,导致少子寿命提高,开路电压增大,产生良好的钝化作用^[40]。另外,对异质结界面器件来说,低表面态能够对非晶硅/单晶硅异质结起到整流作用,这是由于费米能级的钉扎效应与表面态相关联,通常钉扎效应不依赖掺杂浓度,并且在表面形成空间电荷区,能够阻止多子向表面态漂移^[41]。而对于高质量的异质结钝化效果,尽管其少子寿命只有毫秒级,但在沉积过程中对性能的控制应该把握得更精确。通常采用非晶硅层的光学测试方法来对沉积过程中光谱响应、量子效率、少子寿命等进行测量,如拉曼光谱、傅里叶变换红外吸收光谱测量、二次谐波光谱测量以及光电导衰减法测量等^[42-44]。

2.2.2 掺杂非晶硅沉积

制备异质结太阳能电池器件时,需要掺杂非晶硅层来形成发射极与背表面场。虽然掺杂发射层在界面处会产生场效应,但掺杂非晶硅层还是比本征层的钝化性能要差。这是因为掺杂非晶硅层内部存在掺杂原子,费米能级移动会偏离带隙中心,使缺陷的形成自由能降低,导致缺陷态密度升高以及钝化性能降低。尽管掺杂 a-Si 层比本征 a-Si 层的钝化性能更低,但掺杂 a-Si 层的主要作用是与单晶硅层构成 PN

结,因此,通过优化掺杂 a-Si 层来得到适合的电学与光学性能是获得高效率异质结电池组件的关键。此外,非晶硅具有宽带隙,构成 PN 异质结时,能够增大光谱吸收的范围,提高光利用率,并在短波区有效降低光吸收,保障异质结能够产生较大的开路电压。

通常情况下,在沉积掺杂非晶硅薄膜工艺过程中,P 型掺杂非晶硅层一般使用硼烷(B_2H_6)或三甲基硼(TMB)作为掺杂源气体,N 型掺杂层则使用磷烷(PH_3)作为掺杂源气体,并且通过 H_2 进行稀释。对沉积工艺而言,掺杂气体浓度会在很大程度上影响电池组件性能。对于 P 型发射层的制备,当 B_2H_6/SiH_4 为 $2\,000 \times 10^{-6}$ 时,能够使得电池性能保持最优状态^[45],而对于 N 型掺杂发射层, PH_3/SiH_4 的最佳掺杂浓度也为 $2\,000 \times 10^{-6}$ ^[39]。对发射层来说,需要较高的掺杂浓度来保障薄膜优异的导电性,以及在沉积 TCO 薄膜时,能够有较好的电接触界面,但掺杂浓度过高会造成薄膜缺陷密度增加,并对电池造成不利影响。在上述掺杂浓度下进行制备,可以产生足够高的电场来充分利用电荷载流子。在背面场则会对载流子向背面的输运产生阻碍,不能产生有效的场效应以提高电池性能。对于异质结界面,掺杂层会导致缺陷态的形成,使界面钝化效果变差。掺杂非晶硅层形成内建电场时,可通过插入本征层来改善界面钝化效果,而掺杂层势必会在本征层中引入缺陷态,造成整体钝化性能降低。这一点可以在退火试验中^[46]通过观察 H_2 的溢出(图 4)得到验证,掺杂 a-Si 层的存在使得本征层中 Si-H 键断裂能降低,而断裂后更容易导致缺陷的形成,使钝化性能降低^[41]。通过二次离子质谱(Second ion mass spectrometry)观测到,在对 N 型掺杂层进行沉积时,会造成 P 元素扩散入本征层,对 P 型掺杂层沉积时,同样也会使 B 元素穿过发射层与本征层界面,进入到 i-a-Si:H 层从而会影响本征层的钝化效果。

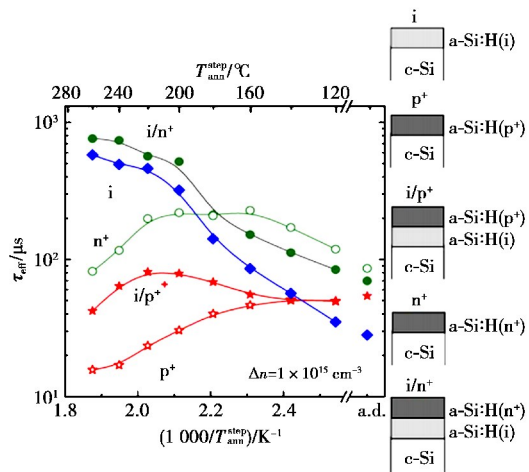


图 4 退火对掺杂 a-Si/本征 a-Si 钝化性能的影响

Fig.4 Influence of annealing treatment on the a-Si/c-Si surface passivation quality

2.3 TCO 溅射工艺

透明导电氧化薄膜兼具优异的导电性与光透过性。在电学方面,非晶硅层晶体呈长程无序结构^[47],使得非晶硅层电子与空穴迁移率较低,PN 结产生的电流不能充分被栅极电极收集,而电导率高的平铺式薄膜则可解决电荷的输运问

题。在光学方面,由于在选择 TCO 薄膜时,光学带隙一般在 3.1 eV 以上(如 In_2O_3 、ZnO 的光学带隙为 3.75 eV、3.2 eV),能够在 400~760 nm 之间的可见光范围内保持 90% 以上的光透过率^[17]。另外,在选择 TCO 材料的过程中,采用 80 nm 的 TCO 薄膜,折射率约为 1.9,作为减反射层来增加可见光在电池组件内有效利用率;方块电阻则控制在 20 Ω 以下保证电池效率最大化。通常情况下电阻率与载流子浓度大小以及迁移率成反比,关系式如下:

$$\rho = \frac{1}{qN\mu}$$

式中: ρ 为电阻率; N 为自由载流子浓度; q 为电子电量; μ 为载流子迁移率。但另一方面,载流子掺杂浓度过高会导致 TCO 薄膜对可见光的透过率降低,吸收率增大,影响电池效率^[48]。因此,要从优化 TCO 薄膜载流子迁移率方面出发,可以考虑对 H、Ti^[49] 或 Mo^[50] 元素进行掺杂,从而获得高迁移率、低电阻率的薄膜,以及控制沉积薄膜厚度,降低方块电阻的影响。

对于传统 TCO 材料,通常选择锡掺杂 In_2O_3 ,其特点是可见光透过率高($\geq 90\%$)、电导率低($7 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$)、化学稳定性好、红外反射比高以及与玻璃基体结合牢固等;其次是 Al 掺杂 ZnO 薄膜,其主要特点是来源广泛,且沉积工艺过程中无毒,以及在氢等离子氛围中较 ITO 更稳定。这是目前主要应用的两种主流材料,前者由于可大面积沉积,已经商业化生产,后者因其环境友好性、光电稳定性以及成本较低而具有广阔的发展前景。

TCO 薄膜制备工艺主要为溶胶-凝胶法、喷雾热解法、电化学沉积法以及化学气相沉积法(CVD)^[51-52]与物理气相沉积法(PVD)^[53-54]等,其中最常用的是磁控溅射技术。磁控溅射沉积技术已经应用到非晶硅/单晶硅异质结电池的实际工业化生产中,并且通过利用其他元素对 In_2O_3 进行掺杂来优化电阻率以及载流子迁移率。例如,Fujiwara 等^[55]用 H 进行掺杂,经过退火工艺处理后,得到的 IO:H 薄膜具有较高的载流子迁移率($>100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$),自由载流子复合速率降低,在近红外区,IO:H 薄膜光透过率明显高于 ITO 薄膜。IO:H 薄膜具有比 ITO 薄膜更高的载流子迁移率和近红外透过率,因此展现出应用于光伏器件上的潜力。磁控溅射在沉积过程中可以通过改变溅射功率来控制溅射速率,进行膜厚可控的大面积沉积。在沉积过程中,由于反复镀膜质量稳定,成膜粘附性好,所以在低基片温度下可以沉积薄膜。另外,有其他研究机构通过 Al、B、In、Ga 等^[56-58]元素掺杂 ZnO 薄膜,得到与 ITO 相似的载流子迁移率并且光透过率可保持在 80% 以上。

在掺杂非晶硅与 TCO 接触界面处,由于改善载流子迁移率而进行的元素掺杂,会对电池效率造成一定影响。对 ITO 薄膜进行分析,掺杂元素 In、Sn、O 等随着 ITO 薄膜的沉积,会继续向 a-Si:H/c-Si 界面渗透。Ulyashin 等^[59-60]通过 SIMS、AFM 以及 SSRM 等测量手段对 TCO/a-Si:H/c-Si 界面进行分析。ITO 在沉积过程中,In 离子穿过了掺杂 a-Si:H 层,从发射层渗透进入 c-Si 中,对 N 型衬底 c-Si 来说,In 作为补偿施主元素,使得 N 型单晶硅被反掺杂,对异质结载流子的收集起到了增强作用,而 P 型则相反,In 原子渗透会在 a-

Si/c-Si 界面处对 p-c-Si 衬底提供额外的掺杂,形成一个受主梯度,从而成为异质结区域电子分离的势垒,导致载流子的收集效率降低。

2.4 金属格栅电极制备

金属格栅电极通常为硅基异质结电池光照侧电极,并且与 PN 结形成良好的欧姆接触。通常,在制备工艺过程中,狭窄细长的金属格栅电极有利于增加光照面积,降低电极自生电阻,改善电池 J_{sc} ,提高效率。目前制备电极有多种工艺,如 Kaneka 公司^[61]采用电镀法制备铜镀电极,Roth&Rau 公司^[10, 62]研究了磁控溅射 Ag 制备背电极,满足低温制备工艺要求,为降低工艺成本与提高生产效率,丝网印刷工艺也被用来制作 HIT 电池的电极。通常,丝网印刷电极表面处理工艺在 200 °C 进行烧结制备,以防止高温退火工艺对掺杂层产生破坏,相比于传统热扩散型晶硅电池需要 800 °C 以上烧结银浆,晶硅异质结结构则需要制备低温烧结且导电性优异的低温银浆。通常为了获得更好的电池性能,需对格栅做一系列优化,如提高格栅电极高宽比例、对低温银浆粘度流变性优化、改进印刷工艺参数,以及优化接触金属烧结温度与烧结时间等^[7]。传统银浆材料制备金属电极成本更高,而具有更低材料成本的铜浆材料电镀工艺制备电极是一个可替代的选择。

3 HIT 电池界面特性

3.1 HIT 太阳能电池能带结构

HIT 太阳能电池加入了本征非晶硅钝化层,在异质界面处构成了不同的能带结构,并且 PN 异质结材料不同而具有不同电子亲和能、功函数以及禁带宽度,这对电池效率会产生不同影响。Sebastiani^[63]研究表明,在 SHJ 电池中价带带阶(~ 0.45 eV)相比于导带带阶(~ 0.15 eV)更大,导致在不同导电类型衬底电池中载流子输运情况也不相同。N 型 c-Si 中(如图 5(a)所示),前表面处 ΔE_v 更大,能够形成有效空穴势阱,并对少子空穴形成势垒,阻止了光生空穴的传输,使内建电势差更高。在背面场, i-a-Si:H/c-Si 存在较大的 ΔE_v ,导致在本征层处形成少子反射镜, ΔE_c 较小使得电子向背面的输运阻碍小, i-a-Si:H 给电子的输运提供了优异的背接触。而在 P 型 c-Si 电池中(如图 5(b)所示),由于前表面处 i-a-Si:H/c-Si 界面处 ΔE_c 很小,使得少子电子更容易受到激发越过势垒,导致内建电势差很低,背面场处,由于 ΔE_v 较大,空穴势垒大,造成空穴向背面接触处的运输阻碍更大。从能带结构中可以看出,N 型晶体硅衬底比 P 型晶体硅衬底

更适合双面 HIT 电池,掺杂 a-Si:H 层作为发射极,能产生更高的内建电压,并且 N 型电池的背面场钝化性能更好^[64]。

3.2 能带带阶对电池性能的影响

异质结电池中能带带阶对 a-Si/c-Si 异质结界面处荷电载流子的输运产生重要影响,能带带阶随组件制备工艺的不同而发生改变^[65]。如 VandeWalle^[66]通过理论计算发现带阶对非晶硅中 H 含量的敏感度不同,表现为未氢化处理的 a-Si 与 c-Si 直接形成异质结价带带阶为 -0.25 eV,随着 H 含量增加,价带带阶增加,并且当 H 含量增加到 15% 时, i-a-Si:H 的 $\Delta E_v = +0.25$ eV,主要是 H 饱和 c-Si 表面悬挂键引起异质结界面偶极子变化,而继续增加 H 含量则会造成薄膜致密度降低,形成微孔结构,影响电池效率。Korte^[67]发现 i-a-Si:H 厚度的改变同样会引起 ΔE_v 的变化,在 a-Si:H 薄膜生长初级阶段,由于 c-Si 表面的电荷并未全部饱和和悬挂键,使得 a-Si/c-Si 界面缺陷态密度较高,形成界面偶极子,当 a-Si:H 继续生长,悬挂键被氢饱和和形成 Si-H 键,使得 ΔE_v 降低^[68]。异质结界面处存在一定势垒能够保证界面处载流子复合降低,而过高势垒存在则会导致载流子有效输运受到阻碍,增加组件串联电阻,进而影响电池效率,加工过程中,能带带阶对电池性能的影响是不能忽略的^[69-70]。

4 现状与发展

近年来市面上高效太阳能电池层出不穷,而 HIT 电池技术取得的高性能,使人们对晶硅高效电池的发展充满期待。HIT 电池由于其特殊的异质结能带结构,相比传统高效晶硅电池开路电压能够达到 750 mV 以上,且成本低、稳定性好、效率高等特点也使其产业化指日可待。

未来 HIT 电池产业会继续发展前进,更多的研究会集中围绕在降低 HIT 太阳能电池成本、相关材料性能优化、简约制造工艺流程以及大规模可重复性生产等方面,而不是单纯地追求高效率。通过优化电池构成材料、制备工艺、组件结构等对 HIT 电池进行改良,如利用 a-SiO_x:H、 μ c-SiO_x:H、a-SiC_x:H 材料^[71]可变带隙等特点来替代发射层以及钝化层;优化界面钝化技术、吸收层减薄工艺、掺杂层扩散工艺、改善电极界面接触降低接触电阻;以及 HIT 电池双面结构,IBC-SHJ 背电极结构,MWT-HJ 金属穿孔结构(效率 20.3%)^[72]等。其中 De Wolf 团队^[73]利用宽带隙、高功函数的 MoO_x 材料作为空穴收集层,代替 a-Si:H 材料作为发射层,所制备的电池效率达到了 22.5%。高导电性二维 MoS₂ 材料^[74-75]也应用于 HIT 异质结电池中,充当电极材料与吸收层构成 P-N 结。

国内对 HIT 电池的研究依旧热度不减,常州天合光能、中科院电工所及杭州赛昂电力、协鑫集成等公司对 HIT 电池的自主研发取得了优异成绩。但目前生产工艺与传统晶硅电池生产工艺不能很好地匹配,关键技术所用设备需从国外引进,需要对 HIT 电池以及工艺进行深度创新性的自主研发,力求国产化工艺设备与原材料达到世界领先水平。对于 HIT 电池的发展,从成本方面考虑,硅片制绒工艺在国内生产已经十分成熟,非晶硅薄膜沉积所用的 PECVD 设备成本还较高,国内 SIMIT 实验室采用催化化学气相沉积(CAT-

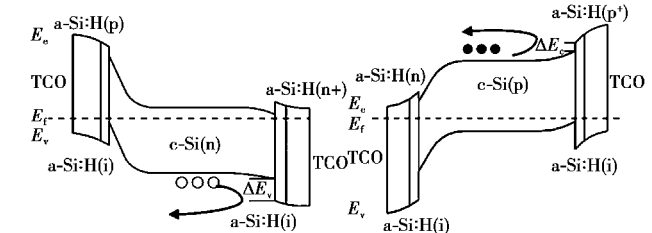


图 5 (a)N 型衬底 HIT 电池和(b)P 型衬底 HIT 电池能带图
Fig.5 Band diagram of (a) N-type HIT cell and
(b) P-type HIT cell

CVD)设备进行非晶硅制备,另外,透明导电薄膜双面一体化沉积结合了活性等离子沉积(RPD)与物理气相沉积(PVD)的优点,降低了原材料消耗,缩短了工艺时间,是未来降低工艺成本的发展方向。因此,在今后的工作中,科研人员对 HIT 电池的研究应集中在以下几个方面:研制低电阻低温浆料,优化沉积工艺,改善钝化层性能,寻求光透过率高及导电性好的发射层取代材料等。同时,还需精简工艺流程,尝试新型组件结构,进一步降低大面积制备成本,才能真正对实现 HIT 异质结电池产业化提供有效帮助,缓解目前我国面临的环境污染与能源危机问题。

参考文献

- Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power[J]. *Journal of Applied Physics*, 1954, 25(5): 676.
- Grigorovici R, Croitoru N, Marina M, et al. Heterojunctions between amorphous Si and Si single crystals[J]. *Revue Roumaine de Physique*, 1968, 13(4): 317.
- Tanaka M, Taguchi M, Matsuyama T, et al. Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT (artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer)[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, 31(11R): 3518.
- Wakisaka K, Taguchi M, Sawada T, et al. More than 16% solar cells with a new 'HIT' (doped a-Si/nondoped a-Si/crystalline Si) structure[C]//Conference Record of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Las Vegas, NV, USA, 1991: 887.
- Tsunomura Y, Yoshimine Y, Taguchi M, et al. Twenty-two percent efficiency HIT solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(6): 670.
- Mishima T, Taguchi M, Sakata H, et al. Development status of high-efficiency HIT solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(1): 18.
- Taguchi M, Yano A, Tohoda S, et al. 24.7% record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014, 4(1): 96.
- Adachi D, Hernández J L, Yamamoto K. Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(23): 233506.
- Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17032.
- Descœudres A, Holman Z C, Barraud L, et al. >21% efficient silicon heterojunction solar cells on n- and p-type wafers compared[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2013, 3(1): 83.
- Wang T H, Page M R, Iwaniczko E, et al. Toward better understanding and improved performance of silicon heterojunction solar cells[C]//Proc. 14th Workshop Crystalline Silicon Solar Cells Modules. Colorado, 2004.
- Wang T H, Iwaniczko E, Page M R, et al. High-Performance amorphous silicon emitter for crystalline silicon solar cells[C]//MRS Proceedings. Cambridge Univ Press, 2005.
- Zhang Y, Cong R, Zhao W, et al. Improved hetero-interface passivation by microcrystalline silicon oxide emitter in silicon heterojunction solar cells[J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(10): 787.
- Zhong S, Hua X, Shen W. Simulation of high-efficiency crystalline silicon solar cells with homo-hetero junctions[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2013, 60(7): 2104.
- Harder N. Heterojunction solar cell with absorber having an integrated doping profile; EP, 2291862[P]. 2009-06-30.
- Ghannam M, Abdullaheem Y, Shehada G. Interpretation of the degradation of silicon HIT solar cells due to inadequate front contact TCO work function[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 423.
- Ruske F. Deposition and properties of TCOs[M]//Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells. Springer, 2012: 301.
- Richter A, Hermle M, Glunz S W. Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2013, 3(4): 1184.
- Kerr M J, Cuevas A, Campbell P. Limiting efficiency of crystalline silicon solar cells due to Coulomb-enhanced Auger recombination[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2003, 11(2): 97.
- Macdonald D, Geerligs L J. Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(18): 4061.
- Schmidt J, Cuevas A. Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(6): 3175.
- Bai Y, Phillips J E, Barnett A M. The roles of electric fields and illumination levels in passivating the surface of silicon solar cells[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1998, 45(8): 1784.
- Lagowski J, Edelman P, Kontkiewicz A M, et al. Iron detection in the part per quadrillion range in silicon using surface photovoltage and photodissociation of iron-boron pairs[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(22): 3043.
- Angermann H, Rappich J. Wet-chemical conditioning of silicon substrates for a-Si:H/c-Si Heterojunctions[M]//Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells. Springer, 2012: 45.
- Kegel J, Angermann H, Stürzebecher U, et al. Over 20% conversion efficiency on silicon heterojunction solar cells by IPA-free substrate texturization[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 301: 56.
- Danel A, Jay F, Harrison S, et al. Surface passivation of c-Si textured wafer for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: Correlation between lifetime tests and cell performance of a pilot line[C]//26th European PV Solar Energy Conference. Hamburg, Germany, 2011.
- Descœudres A, Barraud L, De Wolf S, et al. Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(12): 123506.
- Schulze T F, Beushausen H N, Leendertz C, et al. Interplay of amorphous silicon disorder and hydrogen content with interface defects in amorphous/crystalline silicon heterojunctions[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(25): 252102.
- Strahm B, Andraut Y, Bætzner D, et al. Uniformity and quality of monocrystalline silicon passivation by thin intrinsic amorphous silicon in a new generation plasma-enhanced chemical vapor deposition reactor[C]//MRS Proceedings. Cambridge Univ Press, 2010.
- Descœudres A, Barraud L, Bartlome R, et al. The silane depletion fraction as an indicator for the amorphous/crystalline silicon interface

- passivation quality [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97 (18): 183505.
- 31 Olibet S, Vallat Sauvain E, Fesquet L, et al. Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 2010, 207(3): 651.
- 32 Schüttauf J A, van der Werf K H, Kielen I M, et al. Excellent crystalline silicon surface passivation by amorphous silicon irrespective of the technique used for chemical vapor deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(15): 153514.
- 33 Wang Q, Page M R, Iwaniczko E, et al. Efficient heterojunction solar cells on p-type crystal silicon wafers[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(1): 13507.
- 34 Illiberi A, Sharma K, Creatore M, et al. Role of a-Si:H bulk in surface passivation of c-Si wafers[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2010, 4(7): 172.
- 35 Das U K, Burrows M Z, Lu M, et al. Surface passivation and heterojunction cells on Si (100) and (111) wafers using dc and rf plasma deposited Si:H thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(6): 63504.
- 36 Agarwal M, Dusane R O. Passivation study of multi-crystalline silicon wafer with ia-Si:H layer deposited by HWCVD[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 575: 64.
- 37 Soni S K, Phatak A, Dusane R O. High deposition rate device quality a-Si:H films at low substrate temperature by HWCVD technique [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(9): 1512.
- 38 Wu B R, Wu D S, Wan M S, et al. Fabrication of selective-emitter silicon heterojunction solar cells using hot-wire chemical vapor deposition and laser doping[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 4749.
- 39 Maydell K V, Conrad E, Schmidt M. Efficient silicon heterojunction solar cells based on p- and n-type substrates processed at temperatures < 220 °C [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2006, 14(4): 289.
- 40 Ballif C, De Wolf S, Descoeudres A, et al. Amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells[J]. *Semiconductors & Semimetals*, 2014, 90(12): 73.
- 41 De Wolf S. Intrinsic and doped a-Si:H/c-Si interface passivation [M]// *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. Springer, 2012: 223.
- 42 Gielis J, van Den Oever P J, Hoex B, et al. Real-time study of a-Si:H/c-Si heterointerface formation and epitaxial Si growth by spectroscopic ellipsometry, infrared spectroscopy, and second-harmonic generation[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(20): 205329.
- 43 van den Oever P J, van de Sanden M, Kessels W. Real time spectroscopic ellipsometry on ultrathin (< 50 Å) hydrogenated amorphous silicon films on Si (100) and GaAs (100) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(12): 123529.
- 44 Cuevas A, Sinton R A. Prediction of the open-circuit voltage of solar cells from the steady-state photoconductance[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 1997, 5(2): 79.
- 45 De Nicolás S M, Muñoz D, Ozanne A S, et al. Optimisation of doped amorphous silicon layers applied to heterojunction solar cells [J]. *Energy Procedia*, 2011, 8: 226.
- 46 De Wolf S, Kondo M. Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(10): 103707.
- 47 刘湘娜,何宇亮,沈宗雍,等.非晶与多晶硅薄膜电导特性的研究[J]. *电子学报*, 1983(2): 21.
- 48 Tomasi A, Sahli F, Seif J P, et al. Transparent electrodes in silicon heterojunction solar cells: Influence on contact passivation[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2016, 6(1): 17.
- 49 Yan L T, Schropp R. Changes in the structural and electrical properties of vacuum post-annealed tungsten-and titanium-doped indium oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(6): 2096.
- 50 Yamada N, Yamada M, Toyama H, et al. High-throughput optimization of near-infrared-transparent Mo-doped In₂O₃ thin films with high conductivity by combined use of atmospheric-pressure mist chemical-vapor deposition and sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 626: 46.
- 51 Beh H, Hiller D, Laube J, et al. Deposition temperature dependence and long-term stability of the conductivity of undoped ZnO grown by atomic layer deposition[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017, 35(1): 1B.
- 52 Moulin E, Bittkau K, Ghosh M, et al. Comparison of LPCVD and sputter-etched ZnO layers applied as front electrodes in tandem thin-film silicon solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 185.
- 53 Lee K S, Oh G, Kim E K. Optimization of the p+-ZnTe layer for back contacts of ZnTe thin-film solar cells[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2016, 69(3): 416.
- 54 Lai K, Liu C, Lu C, et al. Characterization of ZnO: Ga transparent contact electrodes for microcrystalline silicon thin film solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(3): 397.
- 55 Koida T, Fujiwara H, Kondo M. High-mobility hydrogen-doped In₂O₃ transparent conductive oxide for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(6): 851.
- 56 Tong C, Yun J, Chen Y, et al. Thermally diffused Al: ZnO thin films for broadband transparent conductor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3985.
- 57 Kim J, Yer I. Characterization of ZnO nanowires grown on Ga-doped ZnO transparent conductive thin films: Effect of deposition temperature of Ga-doped ZnO thin films[J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (2): 3304.
- 58 Favier A, Munoz D, De Nicolás S M, et al. Boron-doped zinc oxide layers grown by metal-organic CVD for silicon heterojunction solar cells applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95 (4): 1057.
- 59 Ulyashin A, Sytychkova A. Hydrogen related phenomena at the ITO/a-Si:H/Si heterojunction solar cell interfaces[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2013, 210(4): 711.
- 60 Christensen J S, Ulyashin A G, Maknys K, et al. Analysis of thin layers and interfaces in ITO/a-Si:H/c-Si heterojunction solar cell structures by secondary ion mass spectrometry[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511: 93.
- 61 Hernández J L, Adachi D, Schroos D, et al. High efficiency copper electroplated heterojunction solar cells and modules—The path towards 25% cell efficiency [C] // *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Paris, 2013.
- 62 Ballif C, Barraud L, Descoeudres A, et al. a-Si:H/c-Si heterojunctions: A future mainstream technology for high-efficiency crystalline silicon solar cells[J]. *Photovoltaic Specialists Conference*, 2012, 42 (11): 001705.