

非晶硅太阳能电池研究现状*

The Status of Amorphous Silicon Solar Cell

吴建荣 杜丕一 韩高荣 寿瑾晖 张溪文 朱 懿

(浙江大学硅材料国家重点实验室,材料系,杭州 310027)

摘要 综述了非晶硅太阳能电池的研究现状,讨论了非晶硅太阳能电池的制备方法、发展及趋势,总结了影响非晶硅太阳能电池性能的一些因素。

关键词 非晶硅 太阳能电池 单结电池 叠层电池 集成电池

Abstract The status of amorphous silicon solar cell is reviewed. The development and tendency as well as preparation of a-Si:H solar cell are discussed. And some factors that affect the properties of a-Si:H solar cell are presented.

Key words amorphous silicon, solar cell, single junction solar cell, stacked solar cell, solar cell modules

太阳能是取之不尽用之不竭的新能源,在开发和利用太阳能过程中,人们研制了太阳能电池,从而把太阳能转换为电能或其它能量。制作太阳能电池的材料一般为半导体,其工作原理是利用半导体的光生伏特效应将光能转换为电能。当一个 p-n 结接受均匀光照的时候,能量大于或等于光隙的光子将在其中均匀地产生非平衡电子空穴对,在耗尽区及其附近的电子空穴对,将首先被 p-n 结的内建电场分开,分别扫向 n 区和 p 区, p 层内部的光生载流子和 n 层内部的光生空穴将同时从两边向耗尽区扩散,接着也被结电场分别扫向 n 区和 p 区。如果这时该 p-n 结处于开路状态,则在 n 区积累电子,处于低电位, p 区积累空穴,处于高电位,从而形成一个与内建电场方向相反的电场,削弱并阻止光生载流子的继续迁移。稳定时,该电位差有一确定的大小,称为开路电压,用 U_{oc} 表示。如果将 p-n 结两边的欧姆接触用一根导线短接,则光生载流子将通过外接导线继续迁移下去,从而在回路中形成电流。稳定时,该电流也有一定大小,称为短路电流,用 I_{sc} 表示。由上可知,当适当波长的光照在一个 p-n 结上时会产生一定大小的电动势,使其变成一个电池,这就是光生伏特效应。

依据所用材料的不同,太阳能电池的种类主要有:①硅系列太阳能电池(包括单晶硅、多晶硅、非晶硅太阳能电池);②多元化合物电池(如硫化镉电池、砷化镓电池、铜铟锡电池等);③聚光太阳能电池;④液结电池。在各类电池中,目前技术比较成熟且具有商业价值的仍为硅系列电池。在硅系列太阳能电池中,单晶硅和多晶硅虽然有极高的转换效率,但成本高,使其应用受到限制,非晶硅太阳能电池由于在可见光范围内有较好的光吸收系数,又具有大范围的价控性质^[1],使其成为有效的光电子器件用材料。同时由于非晶硅可实现低成本的大面积薄膜沉积,使之较单晶硅太阳能电池有着更为广泛的应用前景。

1 非晶硅太阳电池发展史

非晶硅太阳能电池的研制,最早是由 Carlson 于 1974 年在 RCA 实验室开始的,当时转换效率不到 1%, 1977 年, Carlson 等又研制成功了能量转换效率达 5.5% 的非晶硅肖特基势垒

电池^[2]。1978 年初,日本大阪大学研制出了非晶硅 PIN 电池,能量转换效率达 4.5%^[3], 1981 年秋,大阪大学又制备出了改进的 a-SiC:H/a-Si:H PIN 异质结太阳能电池,其能量转换效率突破了 8%^[4],其中, P 型宽禁带 a-SiC:H 被用来作为电池的窗口材料, 1982 年,这种 a-SiC:H/a-Si:H PIN 异质结太阳能电池的效率又突破了 10%^[5]。到 1987 年,非晶硅电池转换效率已达 12%。1990 年,日本 Sanyo 公司生产的 p/i(a-Si)/n-c-Si (HIT) 转换效率达到了 15.8%^[6], 1994 年,日本又出现了用 PECVD 方法制备的 Back Surface Field (BSF) 结构的非晶硅电池,转换效率可达 18.9%^[7]。

如前所述,非晶硅是一种很好的太阳能电池材料,但由于材料本身的局限性,如在太阳光辐射光谱的长波区域低光敏性,光学带隙只有 1.7 eV 左右等,都限制了非晶硅电池转换效率的提高。此外,在单结非晶硅太阳电池中存在光致衰退 S-W 效应^[8],使得电池性能不稳定。解决这些问题的一个较好的途径就是制备叠层太阳能电池,叠层非晶硅太阳能电池能提高效率,解决单结电池存在的稳定性问题原因在于:①叠层电池把不同的禁带宽度材料组合在一起,加宽了光谱的响应范围,同时通过调节不同本征薄膜的禁带宽度可增加不同光谱范围的有效光吸收^[9]。②顶电池的 i 层较薄,光照后产生的空间电荷对 i 层电场调制已不明显, i 层中电场强度分布变化不大,仍是高场区,足以把 i 层中的光生载流子有效抽出,从而阻止光致衰退的发生。③底电池产生的光生载流子约为单结电池的一半,底电池的光致衰退效应减小。④叠层电池中的各子电池是串联在一起的,总的开路电压一般比单电池高很多,其转换效率主要受子电池的光生电流限制。

对 a-Si 基础上的叠层电池的研究已进行多年,转换效率已达 10% 以上,最高可达 12.4%。其结构大致有 a-Si:H/a-Si:H/a-SiC:H/a-Si:H/a-SiC:H/a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H/a-Si:H/a-Si:H 几类。叠层电池较单结电池稳定性有所改善^[10],但其转换效率并未超过单结电池,这主要是因为叠层电池的转换效率受子电池中最小光生电流限制,并且对各子电池之间的电流匹配要求高。

* 浙江省自然科学基金资助项目

非晶硅太阳能电池早期只对计算器、手表、干电池充电器、玩具等小型电器供电,现在已开始向农田灌溉及住宅乃至小型电力系统发展,因此对电池的输出能量要求很大,为此发展了非晶集成电池,非晶集成电池是在一大面积的单结或叠层电池上用光刻技术分成若干分立小电池,共用一块衬底组合而成。由于电池的面积越大,吸收的太阳能越多,输出的能量也多,故电池制作成大面积可提高功率,但由于所谓的电池尺寸效应,即电池的转换效率会随着面积的增大而衰减^[11],所以在工艺上先将大面积电池分割成独立的小电池,再用平面工艺将其连接起来。日本制作的面积为 $0.4\text{m}\times 1.2\text{m}$ 的a-Si/a-Si集成电池,输出功率达到了37W,转换效率为7.7%^[12]。

2 非晶硅电池的制备

非晶硅电池的制备方法很多,最常见的有辉光放电法、反应溅射法、低压化学气相沉积法、物理气相沉积法等。制作非晶硅膜所用原料气为氢气或氩气稀释的硅烷,如在其中加入 C_2H_4 或 NH_3 则可制备出SiC或 Si_3N_4 薄膜。若在硅烷中掺入 PH_3 或 B_2H_6 即可得到n型或p型非晶硅薄膜,膜的性能与反应室压力、衬底温度、气体流速、射频功率及气体比例等多种因素有关,对这些参数的控制条件要求十分严格。所用衬底主要为玻璃及不锈钢片,电极分为前电极和背电极,前电极所用材料一般为ITO(镀In的 SnO_2)或 SnO_2 或TCO,背电极一般为Al,也可用不锈钢衬底作背电极。

单结电池的制备较简单,先在衬底上镀ITO膜,随后依次淀积p、i、n层,最后镀上背电极。叠层电池则是在单结电池上再淀积一个或多个p-i-n子电池,最后淀积上背电极。集成电池由于需要分割,工艺较复杂,需要用到光刻法或掩版法。使用光刻法时需要进行三次光刻,第一次是在淀积完透明电极之后将大面积衬底上的透明电极分割开;然后依次淀积p、i、n三层半导体膜,完毕后进行第二次光刻,将大面积p-i-n电池分割成若干小电池;最后镀背电极,并进行第三次光刻,将两个相邻小电池之间的多余金属去掉,完成串联连接。掩版法则依次使用掩版淀积电极,p-i-n膜,背电极。

3 影响非晶硅太阳能电池性能的因素

影响单结太阳能电池性能的因素主要有:①各界面的接触。p-n界面、p-i界面及n-i界面的接触,匹配的好坏都会对电池性能产生影响。在p-n界面中插入i层形成p-i-n可提高转换效率;对p-i界面的改进则使用引入缓变层来减少p-i界面复合这一技术,曾使单结a-Si:H太阳能电池转换效率突破12%^[13];②窗口材料的使用对非晶硅太阳能电池的性能提高有很大的作用。最先使用的窗口材料是P型a-Si:H,后来用P型a-SiC:H及a-Si/a-SiC的P型超晶格取代,使能量转换效率得到提高;③电极材料与p、n层的欧姆接触;④i层能隙与p层的匹配;⑤电池中各层硅基薄膜材料本身的物理特性好坏。

影响叠层电池性能的因素除上述几点外,子电池之间的电流匹配是影响电池转换效率的关键因素,必须控制好各子电池的i层厚度及光学能隙以实现电流匹配。此外,子电池之间n/p结的接触性能对电池性能影响很大。

4 非晶硅太阳能电池存在的问题及发展趋势

非晶硅太阳能电池由于其成本低、重量轻等特性在今后的民用乃至工业应用上有着极大的潜力。目前存在的主要问题有以下几点:一是电池的转换效率低;二是电池的稳定性不高。尽管已采取了一些措施,如制作叠层电池,改善电池各膜层性能等,但一般经过一段使用时间后,输出功率依然会下降很多^[7];三是集成电池中的尺寸效应影响到电池的输出功率及转换效率,也影响到集成电池的大规模应用。由于这几个问题直接影响到非晶硅电池的实际应用,所以今后对非晶硅电池的研究依然会集中在这几个问题上:首先要提高转换效率,改进并探索窗口及各层材料,如纳米硅及纳米硅系复合薄膜,有着优异的光电性能,极有可能成为优异的太阳能电池材料并引起转换效率的再一次飞跃。此外采取有效方法减少i层中的缺陷,改善各层间的能隙匹配,改善各种界面接触,都有可能提高转换效率;其次要提高非晶硅电池的稳定性。稳定性是非晶硅电池实用化过程中亟须解决的问题,稳定性不好会导致产品无法使用,解决的方法主要集中在i层材料性能的改善上;最后也是最重要的是必须大力发展非晶硅集成电池,使集成电池进一步民用化、工业化。非晶硅集成电池目前在住宅及小型电力系统有些应用,如果它的输出功率足够高,生产成本足够低,可望在将来提供人类所需求的一部分电能,从而实现能源清洁化、再生化。要达到这一目的,一方面需提高集成电池的输出功率及转换效率,另一方面需探索新的工艺,降低的集成电池的生产成本,并寻找更好的分割和组合子电池的方法,提高电池的集成度。

参考文献

- 1 Spear W E, Lecomber P G. Solid State Commun. 1975, 17:1193
- 2 Carlson D E, Wroski C R. J Elect Mater. 1977, (6):95
- 3 Ukamoto H, Nitta Y, Adachi T, et al. Surf Sci. 1979, 86:486
- 4 Tawada T, Kondo M, Okamoto H, et al. Sol Energy Mater. 1982,61:29
- 5 Catalano A, Daiello R V, Dreswer J, et al. Conf Rec IEEE Photovoltaic Spec Conf. 1982, 16:1421
- 6 Yoshihiro Hamaleawa. Solar Energy Materials, 1991, 23:139
- 7 Fujimoto K, Sogawa Y, Shima K et al. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1994,34:193
- 8 Staebler D L, Wroski C R. Appl Phys Lett. 1977, 31:292
- 9 Hamakawa Y, Okamoto H. Amorphous Semiconductor-Device and Technology, V. 16, JARECT Series, ed by Hamakawa Y, Ohmsha and North-Hollan. 1984. 200
- 10 于化丛,杨红,等. 太阳能学报,1995,16:274
- 11 Kawano Y, et al. Proc. 2nd PVSEC. 1980. 213
- 12 Hiroshi Sakai. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1994. 34:9
- 13 Catalano A, Arya R R, Fortmann C, et al. Proceedings of the 19th IEEE PVSC New York, 1987. 1506

(责任编辑 张明)