

Study on the Effect of Metal-Doped TiO₂ Interface Layer on the Conversion Efficiency of Amorphous Silicon Solar Cell

Zhuanzhuan Yao^{1,2}, Yun Gao^{2*}, Xiaohong Xia², Yuwen Bao², Zhongbing Huang¹

¹Faculty of Physics and Electric Technology, Hubei University, Wuhan Hubei

²Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: gaoyun@hubu.edu.cn

Received: Apr. 22nd, 2016; accepted: May 16th, 2016; published: May 20th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In the present work, a layer of Nb-doped TiO₂ nano-film has been inserted between TCO and P-Si layers in the amorphous Si solar cell with PIN structure to improve the interface properties and enhance the conversion efficiency. The transmittances of Nb-doped TiO₂ thin films with various thicknesses were measured and the corresponding I-V curves with and without light illumination were compared. In addition, the photoelectric response was compared for Nb-TiO₂, Zn-TiO₂ and pure TiO₂ nano-films with the same thickness. It was found that Nb-TiO₂ film with thickness of 6 nm has the best photoelectric response. The conversion efficiency of the amorphous Si solar cell with various Nd-doped TiO₂ thicknesses showed that the cell inserted with 6 nm Nd-TiO₂ layer effectively reduces the series resistance, improves the filling factor and enhances the conversion efficiency by 8% compared with the cell without inserted layer.

Keywords

Nb-TiO₂, Amorphous Silicon Solar Cell, Interface Effect

金属掺杂TiO₂界面层对非晶硅电池效率的影响研究

姚赚赚^{1,2}, 高云^{2*}, 夏晓红², 鲍钰文², 黄忠兵¹

*通讯作者。

文章引用: 姚赚赚, 高云, 夏晓红, 鲍钰文, 黄忠兵. 金属掺杂TiO₂界面层对非晶硅电池效率的影响研究[J]. 材料科学, 2016, 6(3): 142-148. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.63018>

¹湖北大学物理与电子技术学院, 湖北 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

Email: gaoyun@hubu.edu.cn

收稿日期: 2016年4月22日; 录用日期: 2016年5月16日; 发布日期: 2016年5月20日

摘要

通过在PIN结构非晶硅(a-Si)电池的透明导电电极(TCO)和P-型非晶Si层间插入一层Nb掺杂的TiO₂层, 用于改善界面性质并提高电池转化效率。系统研究了不同厚度的Nb掺杂TiO₂层薄膜的透光性以及在有光照和无光照时的I-V特性。此外, 也比较了具有相同厚度的Nb-TiO₂, Zn-TiO₂以及纯的TiO₂薄膜的光电响应。研究表明, 厚度为6 nm的Nb-TiO₂纳米薄膜具有最佳的光电响应。具有不同厚度Nb-TiO₂插入层的非晶硅薄膜电池的性能测试表明, 插入6 nm厚Nb-TiO₂纳米薄膜的电池有效减小了寄生串联电阻, 改善了填充因子, 相比无插入层电池光电转化效率提高了8%。

关键词

Nb-TiO₂, 非晶硅太阳能电池, 界面效应

1. 引言

非晶硅太阳能电池作为一种较为成熟的且应用广泛的太阳能电池, 有着省材、无污染、工艺简单、便于大面积批量生产等诸多优点。然而, 相对于其他电池如晶硅电池、化合物电池和目前发展的钙钛矿电池, 非晶硅薄膜电池[1]的组件效率依然较低, 存在的光致衰退等问题制约了其大规模的应用。因此, 如何进一步提高电池的转化效率, 抑制光致衰退是非晶硅太阳能电池发展的首要任务。抑制光生载流子在界面的复合, 降低界面传输损耗是提高太阳能电池效率的一个重要方向。PIN型a-Si太阳电池[2]中, 影响到光生载流子复合速率的主要有如下两个方面: 一是组成PIN型器件的各层(P层、i层、n层)是否为低缺陷材料; 二是这些材料之间形成的界面是否能实现光生载流子向外电路的有效输运[3]。在过去发表的很多相关研究工作主要集中在采用宽带隙P型层改善p/i界面的能带适配问题[4], 从而提高非晶硅太阳能电池的开路电压、光电转化效率和稳定性。宽禁带氧化物如TiO₂、ZnO[5]通常用于电极与N型层间的空穴阻挡层, 而在非晶硅太阳能电池中用作TCO和p-Si层界面插入层的研究极少。本文通过在TCO和P-Si层之间插入不同元素掺杂的二氧化钛阻挡层, 用于改善TCO/P-Si界面空穴的传输[6], 并研究其光电响应对电池性能的影响。

2. 实验部分

本实验采用沈阳真空公司制造的磁控射频溅射设备进行不同掺杂TiO₂薄膜的制备。实验中非晶硅电池的PIN三层非晶硅薄膜采用沈阳真空公司制造的PECVD沉积系统在FTO衬底上进行沉积。工作频率为13.56 MHz。铝电极的制备采用泰科诺公司的热蒸发系统。最终制备的太阳能电池结构为glass/SnO₂:F/TiO₂/p(a-Si:H)/i(a-Si:H)/n(a-Si:H)/Al。对于FTO与P层非晶硅之间的二氧化钛层, 可以分为掺杂的与未掺杂的两种。所用的靶材分别为纯二氧化钛靶(纯度: 99.999%)、铌掺杂的二氧化钛靶(纯度: 99.999%, 铌含量: 6%)和氧化锌(纯度: 99.999%)靶材。其中溅射气压为0.1 Pa, 溅射功率为120 W。非晶硅薄膜制备中使用的气源有SiH₄, H₂, B₂H₆, 和PH₃, 具体的沉积参数见表1。

Table 1. Deposition parameters of amorphous silicon layer by PECVD
表 1. 通过 PECVD 沉积非晶硅薄膜的参数

沉积参数	
衬底温度(°C)	250
射频功率(W)	80
R (H ₂ /SiH ₄ 流量比)	4/40
沉积气压(Pa)	80
本底真空(Pa)	1 × 10 ⁻⁴
沉积时间(min)	2~20

采用扫描探针显微镜(SPM SOLVER NANO)测量二氧化钛薄膜的厚度。采用日本岛津的紫外-可见分光光度计(UV3600)分析样品的透射光谱。采用 CHI600E 电化学工作站, 三电极测试系统研究二氧化钛薄膜样品的光电响应性能。最终电池特性通过光太阳能模拟器在 100 mW/cm² (AM 1.5G)模拟太阳光照下测试, 测试系统采用吉时利 4200 半导体系统。

3. 实验结果与讨论

3.1. 铌掺杂二氧化钛与未掺杂二氧化钛的光学性质

图 1 是磁控溅射制备的二氧化钛薄膜的厚度随溅射时间的曲线图, 可以看出薄膜溅射厚度随时间成线性关系, 薄膜的沉积速率为 3.3 nm/min。图 2 为铌掺杂二氧化钛薄膜不同沉积时间的透射光谱图。通过图 2 我们可以看到, 薄膜的透射率随二氧化钛层厚度的增加而降低。FTO 衬底在 400~1000 nm 波长范围内的平均透射率为 80.6%, Nb 掺杂氧化钛薄膜沉积 2, 3, 5, 10 分钟相应于 FTO 衬底平均透射率降低分别为 1%, 2%, 4% 和 15%。可以看出, 沉积时间在 5 分钟以内引起的透射率的降低可以近似忽略不计。因此, 二氧化钛中间层的加入, 对于电池本征层对光的吸收损失可近似忽略。图 3 为掺杂及未掺杂 TiO₂ 薄膜的光吸收图谱。由于磁控溅射得到的 TiO₂ 薄膜为锐钛矿结构, 属于间接带隙半导体材料。因此, 通过 Touch 公式, 可以通过拟合得到材料的带隙宽度。可以看出, Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的带隙宽度为 3.05 eV, 相对纯 TiO₂ 薄膜的带隙宽度 3.13 eV 仅发生少量蓝移。

3.2. 铌掺杂与未掺杂二氧化钛薄膜的光电性质

图 3 为采用电化学工作站测量得到的铌掺杂二氧化钛薄膜在周期性光照与黑暗条件下的光电流随时间的变化曲线。以沉积于 FTO 衬底上的二氧化钛层为工作电极, 金属铂作为对电极, 饱和干汞电极为参比电极, 电解液为 1 mol/L 的氢氧化钾溶液。将样品置于氙灯光照下, 并以固定周期的时间打开关闭光源, 来测试样品的光电响应。由图 4 可以看出, 当薄膜沉积时间为 2 min 时, 具有最大的光电流。随着沉积时间的增加, 其光电流大小逐渐降低。纯 FTO 薄膜测量的光电流几乎为零。如光吸收图 3 中显示, Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜相对纯 TiO₂ 薄膜的带隙宽度蓝移了 0.08 eV。可以认为, 在相同光照条件下 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜由于带隙蓝移并不会产生更多的光生载流子。因此, 光电流大幅提高的主要原因在于在 FTO 衬底表面沉积 Nb:TiO₂ 层可以有效的实现光生载流子在表面的分离, 提高光电流的大小。减少 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜沉积时间可以相应降低薄膜厚度, 从而降低垂直薄膜传输方向的电阻, 这将进一步降低载流子在传输中的损耗, 提高光电流值[7]。

图 5 为具有相同厚度的 Nb, Zn 掺杂 TiO₂ 和纯 TiO₂ 薄膜的光电流图。可以看出, 纯 TiO₂ 薄膜的光电流最小, Nb 和 Zn 掺杂的光电流响应较大。这说明相比于纯 TiO₂ 薄膜, Nb 和 Zn 掺杂均能有效提高光生载流子的分离和传输。相同厚度条件下 Nb 掺杂薄膜的光电响应最高[8]。

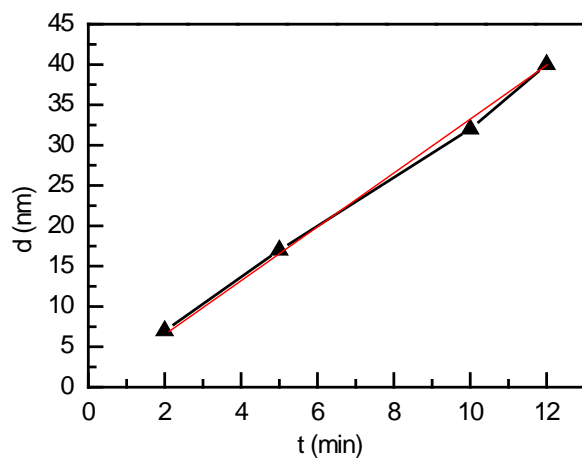


Figure 1. The relationship between the deposited thickness and the deposition time

图 1. 薄膜的沉积厚度随时间的变化关系

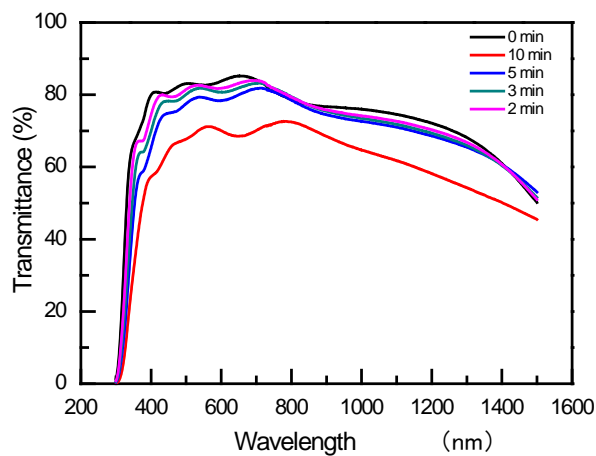


Figure 2. The transmittance spectra of TiO_2 thin films changed with various deposit times

图 2. 不同时间的铌掺杂二氧化钛层透射光谱图

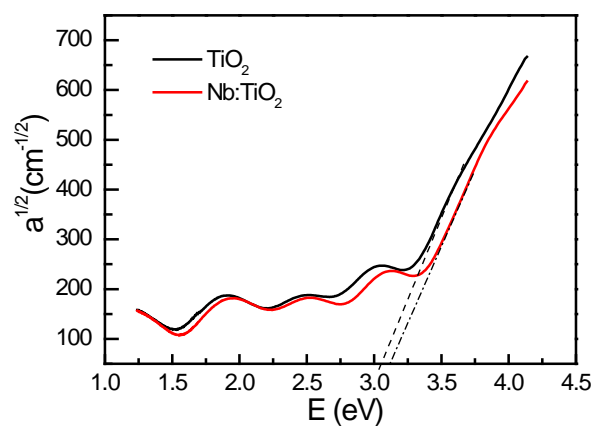


Figure 3. The optical absorption spectra of TiO_2 and Nb:TiO_2 films

图 3. 二氧化钛与铌掺杂二氧化钛薄膜的光吸收图谱

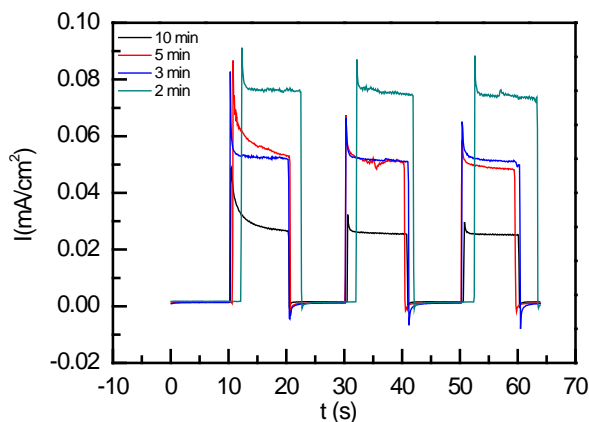


Figure 4. Time-dependent photocurrent density of Nb doped TiO_2 films with various deposition times

图 4. 不同溅射时间的铌掺杂二氧化钛薄膜的光电流随时间的变化曲线

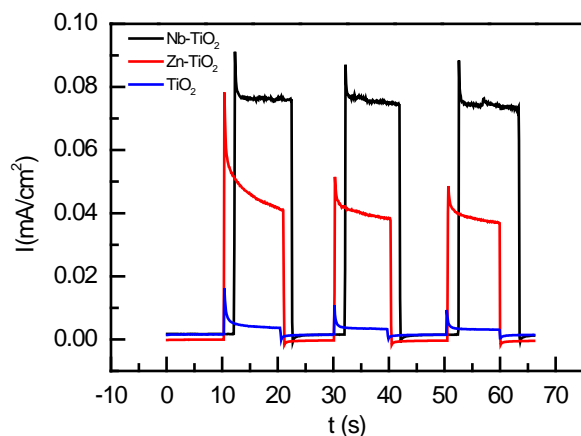


Figure 5. Time-dependent photocurrent density of doped TiO_2 and undoped TiO_2 films

图 5. 掺杂二氧化钛与未掺杂二氧化钛薄膜样品的光电流随时间的变化曲线

3.3. 不同厚度二氧化钛插入层对非晶硅电池性能的影响

采用不同厚度的铌掺杂二氧化钛层作为 PIN 非晶硅结构的 P-Si 层与 FTO 界面的插入层, 测试非晶硅电池的性能与铌掺杂二氧化钛层厚度的关系。图 6 为不同 Nb: TiO_2 薄膜厚度相应的电池参数。随着薄膜沉积时间由 0 到 5 分钟增加, 电池的短路电流密度逐渐降低。而相应开路电压先增加后减少, 但都高于未插入 TiO_2 层的开路电压值。电池填充因子得到明显提升。当沉积时间为 2 和 3 分钟时, 薄膜电池的光电转化效率为 5.16% [9] [10], 相应于无插入层的转化效率 4.76% 提升了 8%。这主要归功于插入层提高了界面载流子分离的效率, 提高了填充因子, 从而提升了光电转化效率。

4. 结论

本文通过非晶硅电池的 TCO/P-Si 界面处插入一层铌掺杂 TiO_2 层, 研究了插入层的光电性质。研究表明, 合适插入层的厚度对入射光谱平均透射率降低小于 4%, 避免入射光谱的损耗。相比纯 TiO_2 层, 铌掺杂 TiO_2 作为中间插入层, 可以有效实现光生载流子在界面的分离, 提高光电导。有助于电池填

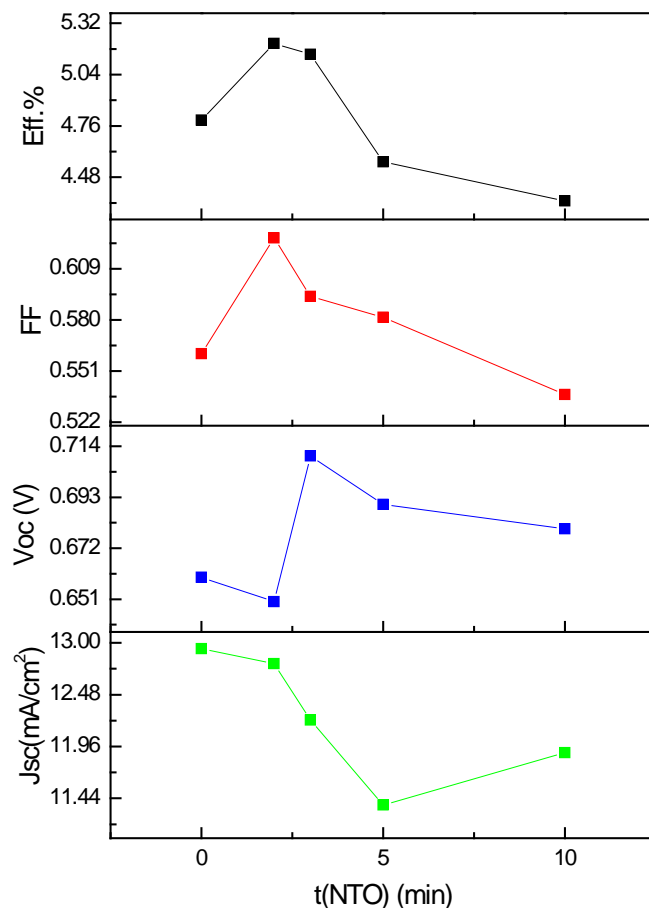


Figure 6. The performance of amorphous Si solar cell with various Nb-TiO₂ deposition times

图 6. 不同铌掺杂二氧化钛层厚度对于非晶硅电池性能的影响

充因子和开路电压的提升,有Nb掺杂TiO₂插入层最高电池光电转化效率相比无插入层的电池提升了8%,可用于改善非晶硅薄膜电池的性能。

基金项目

作者感谢教育部基金(211108, 20134208110005)和湖北省科技厅基金(No: 2011BAB032)支持。

参考文献 (References)

- [1] 蔡宁, 耿新华, 赵颖. 非晶/微晶硅叠层电池中间层的研究进展[J]. 太阳能学报, 2009, 30(3): 1-5.
- [2] Yang, T., Song, S., Li, Y., Xin, Y., Du, G., Lv, M. and Han, S. (2012) The Enhanced Conductivity and Stability of AZO Thin Films with a TiO₂ Buffer Layer. *Physica B: Condensed Matter*, **407**, 4518-4522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.08.015>
- [3] Kaplan, R., Kaplan, B. and Hegedus, S.S. (2010) A Comparative Study of Photoconductivity and Carrier Transport in a-Si:H p-i-n Solar Cells with Different Back Contacts. *Solid-State Electronics*, **54**, 22-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sse.2009.09.008>
- [4] Chang, P.K., Hsieh, P.T., Lu, C.H., Yeh, C.H. and Houng, M.P. (2011) Development of High Efficiency p-i-n Amorphous Silicon Solar Cells with the p-μc-Si:H/p-a-SiC:H Double Window Layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 2659-2663. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.036>
- [5] Fang, L., Baik, S.J. and Lim, K.S. (2014) Transition Metal Oxide Window Layer in Thin Film Amorphous Silicon So-

- lar Cells. *Thin Solid Films*, **556**, 515-519. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.037>
- [6] Tsvetkov, N.A., Larina, L.L., Shevaleevskiy, O., Al-Ammar, E.A. and Ahn, B.T. (2012) Design of Conduction Band Structure of TiO₂ Electrode Using Nb Doping for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **20**, 904-911. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2253>
- [7] Zhu, J., Yu, Z., Burkhard, G.F., Hsu, C.M., Connor, S.T., Xu, Y., Wang, Q., McGehee, M., Fan, S. and Cui, Y. (2009) Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays. *Nano Letters*, **9**, 279-82. <http://dx.doi.org/10.1021/nl802886y>
- [8] Yin, X., Guo, Y., Xue, Z., Xu, P., He, M. and Liu, B. (2015) Performance Enhancement of Perovskite-Sensitized Mesoscopic Solar Cells Using Nb-doped TiO₂ Compact Layer. *Nano Research*, **8**, 1997-2003. <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-015-0711-4>
- [9] Yan, B., Yue, G., Sivec, L., Yang, J., Guha, S. and Jiang, C.S. (2011) Innovative Dual Function nc-SiOx:H Layer Leading to a >16% Efficient Multi-Junction Thin-Film Silicon Solar Cell. *Applied Physics Letters*, **99**, 113512. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3638068>
- [10] Söderström, K., Bugnon, G., Biron, R. and Pahud, C. (2012) Thin-Film Silicon Triple-Junction Solar Cell with 12.5% Stable Efficiency on Innovative Flat Light-Scattering Substrate. *Journal of Applied Physics*, **112**, 114503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4768272>