



THE RESEARCH ON
SILICON BASED SOLAR CELLS WITH
NEW ANTI-REFLECTION
MICRO-NANO STRUCTURES

基于新型 微纳减反结构的 硅基太阳能电池研究

祝 俊 朱漪云 著



本书由江苏大学专著出版基金资助

基于新型 微纳减反结构的 硅基太阳能电池研究

祝 俊 朱漪云 著

THE RESEARCH ON
SILICON BASED SOLAR CELLS WITH
NEW ANTI-REFLECTION
MICRO-NANO STRUCTURES



江苏大学出版社
JIANGSU UNIVERSITY PRESS

镇 江

图书在版编目(CIP)数据

基于新型微纳减反结构的硅基太阳能电池研究 / 祝俊, 朱漪云著. —镇江: 江苏大学出版社, 2014. 11

ISBN 978-7-81130-864-8

I. ①基… II. ①祝… ②朱… III. ①硅太阳能电池—研究 IV. ①TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 294884 号

基于新型微纳减反结构的硅基太阳能电池研究

Jiyu Xinxing Weina Jianfan Jiegou de Guiji Taiyangneng Dianchi Yanjiu

著 者/祝 俊 朱漪云

责任编辑/汪再非

出版发行/江苏大学出版社

地 址/江苏省镇江市梦溪园巷 30 号(邮编: 212003)

电 话/0511-84446464(传真)

网 址/<http://press.ujs.edu.cn>

排 版/镇江文苑制版印刷有限责任公司

印 刷/丹阳市兴华印刷厂

开 本/890 mm×1 240 mm 1/32

印 张/6.375

字 数/175 千字

版 次/2014 年 11 月第 1 版 2014 年 11 月第 1 次印刷

书 号/ISBN 978-7-81130-864-8

定 价/32.00 元

如有印装质量问题请与本社营销部联系(电话:0511-84440882)

摘 要

随着薄膜技术的进步和微纳制造技术的发展,薄膜技术、微纳制造技术与硅基太阳能电池技术结合,形成了新型微纳结构的硅基薄膜太阳能电池技术。

近年来,氢化纳米晶硅薄膜太阳能电池备受瞩目,逐渐成为研究的热点。通过控制工艺条件,可实现带隙大小调节,从而调控有效利用光谱的响应范围。本研究提出利用纳米晶硅薄膜设计微纳减反结构,并对新型微纳减反结构的硅基太阳能电池进行研究。通过大量的实验和仿真研究得到以下结论和成果:

一、通过对纳米晶硅薄膜生长机理的研究和大量的纳米晶硅薄膜制备实验,初步得到了薄膜沉积时硅烷浓度、沉积速率、射频功率、直流偏压、衬底温度、反应室压强与所制备纳米晶硅薄膜晶粒的尺寸以及薄膜光学带隙存在的内在关系。通过大量的掺杂实验,得到了本征纳米晶硅掺硼和掺磷时,射频功率、直流偏压、衬底温度、反应室压强等对生成 P 型纳米晶硅薄膜和 N 型纳米晶硅薄膜的性能影响。采用 AMPS-1D 软件对薄膜光学带隙、前端势垒高度 Φ_{B0} 、界面层缺陷态、本征层厚度和本征层缺陷态密度进行了仿真,得出了相应的仿真参数,为高性能电池制备工艺的制定提供参考。

二、从理论上阐述了微纳结构的减反效应,并建立了相关光

学几何研究模型。采用 OptiFDTD. V8.0 软件对纳米线或纳米孔减反结构进行了仿真,得出了对应的纳米线或纳米孔的宽度、相邻的间距和深度等优化的结构参数,为制备纳米硅线减反层提供理论支撑。通过化学刻蚀的方法制备并表征了体硅纳米线;在采用飞秒激光烧蚀法纳米硅薄膜制备薄膜纳米线时,需控制飞秒激光的功率,使其不能超过晶相和非晶相的等离子气化阈值,否则会出现烧蚀击穿现象。

三、探明了纳米复合薄膜减反射的机理。纳米金属粒子对入射光线产生核外电子云,并发生振荡,产生局域表面等离子激元,等离子激元与光子相互作用,在适当条件下可以产生前散射,进而起到减反射的作用。

四、制备出两种石墨烯复合薄膜。一是在石墨烯薄膜上增加 TiO_2 纳米颗粒涂层,形成复合薄膜,其既可以作为电极增强收集载流子能力,又可以作为减反层。二是在石墨烯薄膜中添加纳米银颗粒,形成 Ag/NPs/RGO 复合薄膜,既可以作为电极,也可以作为减反层。对两种复合薄膜进行了性能表征,发现这两种电极具有优异的电学性能和光学性能,这为制备微纳减反结构的纳米硅基电池提供依据。

五、制备出两种新型微纳减反结构的硅基太阳能电池:硅纳米线微纳减反结构电池和基于石墨烯复合薄膜的纳米硅基渐变带隙电池。其中,基于石墨烯复合薄膜的纳米硅基渐变带隙电池因采用两种不同结构的石墨烯复合薄膜作为减反层,从而形成了不同结构的纳米硅基渐变带隙薄膜电池:采用二氧化钛为减反层的渐变带隙电池和采用石墨烯中沉积纳米银颗粒为减反层的渐变带隙电池。以二氧化钛复合薄膜为减反层的电池效率为

4.97%,以纳米银颗粒复合薄膜为减反层的电池效率为4.59%,高于没有采用减反层的“基体”电池的效率(2.82%)。这些影响电池效率的主要因素是:在沉积纳米硅薄膜时,薄膜沉积的表面不是很平整,导致在涂石墨烯复合薄膜时难以做到石墨烯与硅薄膜表面很好结合,影响了载流子的收集,降低了短路电流和开路电压,其填充因子也受到很大制约。此外,石墨烯在提拉的过程中,薄膜厚度不均匀也会影响入射光线,进而影响吸收光子的有效数量。经检测,在硅纳米线微纳减反电池中,有减反层的电池性能明显优于没有减反层的电池性能。

关键词: 太阳能电池;纳米晶硅薄膜;硅纳米线;飞秒激光;
减反射;光学模型;光学带隙;渐变带隙;石墨烯;
二氧化钛

ABSTRACT

At present, with the progress of the thin film technology and the development of micro-Nano manufacturing technology, a new generation of micro silicon thin film solar cells is created by combining the two technologies.

In recent years, high-profile hydrogenated silicon thin film solar cells gradually become the focus of research. By controlling the technology conditions the band gap size adjustment can be realized, so as to increase the available spectral response range. In order to obtain low cost, high efficiency of hydrogenated nanometer silicon thin film solar cells, a great deal of experiments have been conducted in the past years and much progress has been achieved. By changing process conditions, different proportion and different grain size of films can be deposited, and meanwhile the relationship between sedimentary process time and film thickness can be clarified. By doping boron and phosphorus into the nanometer silicon thin film, a P-type silicon thin film and N-type silicon thin film can be created. Then, the tests of characteristic performance and simulation of these films are carried out, which results in optimizing parameter of the cell

performance. Based on the current research situation of solar cell in light effect, by employing the structure of silicon wire and metal nano graphene thin-film coating as decreased layer, this paper presents micro silicon thin film solar cells. The experimental and simulation results show that the following conclusions can be drawn.

First, by producing the nanometer silicon thin film, the growth mechanism of nanometer silicon thin film has been verified. After a great deal of experiments of nanometer silicon thin film preparation, we preliminarily obtained that the thin film deposition, silane concentration, deposition rate, RF power, DC bias and substrate temperature, reaction chamber pressure, the size of the prepared nanometer silicon thin film, and the inner relation of thin film optical band gap, which provides theoretical and practical study for nanometer silicon thin film deposition gradient band gaps. At the same time, by conducting a lot of experiments, some conclusions can be drawn. When nanometer silicon film is doped, the radio frequency power, DC bias, substrate temperature and the reaction chamber pressure have an impact on the produced good P-type silicon thin film and N-type silicon thin film. By using the AMPS-1D software to simulate the thin film optical band gap, the front barrier height Φ_{B0} , interface layer defect mode, intrinsic layer thickness and intrinsic defect density, the corresponding performance parameters are presented, which provides practice reference for preparation of high performance

battery.

Second, the light effect of micro-nano structure is theoretically elaborated, and the related optical geometry research model is established. By simulating the light structure of nanowires or nanopores with OptiFDTD V8.0 software, the width of the nanowires and nanopores and adjacent spacing and depth of the optimization of structural parameters can be obtained. In using the femtosecond laser ablation method, femtosecond laser power must be very small, which can't exceed crystal phase and amorphous phase plasma gasification threshold, otherwise there will be a breakdown of the ablation phenomenon.

Third, when the photon light is projected on the metal nanoparticles, an extra nuclear electron cloud is produced on the surface of metal nanoparticles. Metal nanoparticles oscillate to produce localized surface plasmons, which interacted with the photons to produce a scattering under the appropriate conditions.

Fourth, two kinds of graphene film composite film have been investigated and prepared. The first one can not only form a composite electrode, but also increase carrier collection ability as a decreased layer by increasing the TiO_2 nanoparticles on graphene film coating. The second one can be formed AgNPs/RGO composite film by increasing the nano size silver particles in the graphene films, which can be used as both electrode and decreased layer. Study of the performance characteristics of two kinds of composite electrode shows that the two kinds of

electrodes have excellent electrical properties and optical properties, which provides practical reference for the preparation of nanometer silicon cells.

Fifth, two kinds of nanometer silicon thin-film solar cell based on graphene electrode gradient band gap have been prepared and investigated in details. One kind is the gradient band gap solar cell with decrease layer of TiO_2 . The other is the gradient of the band gap decreased layer solar cells with deposition silver nanoparticles in graphene. The cells with TiO_2 as decrease layers has efficiency of 4.97%, while the other is 4.59%. If there isn't reflect layer, it is called bare solar cell. It's efficiency is 2.82%. Such efficiency is mainly because when nanometer silicon thin film is deposited, PECVD equipment accuracy is not high and the surface of the thin film deposition is uneven, thus graphene is unable to fully contact with the surface of silicon thin film when graphene films is coated on the silicon thin film surface. This affects the collection ability of carrier and reduces the value of the short circuit current and open circuit voltage, and thus solar cell fill factor is also affected. In addition, when graphene is lifted, the nonuniform thickness of graphene film will affect the incoming light and effective number of photons. This paper also presents some difficulties during the process of preparing and producing cells, which may be used for reference in the latecomers.

Key words: solar cell; nanometer silicon thin film; silicon nanowires; femtosecond laser; DC negative bias; optical model; the optical band gap; the gradient band gap; graphene; titanium dioxide; fill factor

目 录

第 1 章 绪论 001

- 1.1 太阳能电池研究背景、现状及意义 001
 - 1.1.1 能源短缺的现实危机 001
 - 1.1.2 太阳能利用的状况和发展前景 004
 - 1.1.3 太阳能电池的特点和分类 004
 - 1.1.4 国内外太阳能电池的研究现状和进展 005
- 1.2 硅基太阳能电池分类及研究现状 009
 - 1.2.1 硅基太阳能电池的分类 009
 - 1.2.2 硅基太阳能电池的研究现状 009
- 1.3 当前硅基太阳能电池存在的问题及解决方案 012
 - 1.3.1 当前硅基太阳能电池存在的问题 012
 - 1.3.2 硅基太阳能电池存在问题的解决方案 012
- 1.4 当前硅基电池减反结构现状 013
 - 1.4.1 高效单晶硅电池减反结构 013
 - 1.4.2 高效多晶硅电池减反结构 015
 - 1.4.3 本书研究的新型微纳减反结构 016
- 1.5 本书研究内容和结构 018
 - 1.5.1 研究内容 018
 - 1.5.2 本书的结构安排 019

第2章 实验原理、实验设备及仿真软件 023

2.1 实验室研究设备、薄膜的相关表征技术 023

2.1.1 拉曼测试与分析原理 023

2.1.2 X射线衍射(XRD)测试晶粒尺寸 024

2.1.3 原子力显微镜 025

2.1.4 四探针电阻测试仪 025

2.1.5 紫外—可见光光谱 026

2.1.6 薄膜的光暗电导率 027

2.1.7 OES谱(等离子体光谱) 027

2.2 仿真软件介绍 028

2.2.1 AMPS-1D 仿真软件 028

2.2.2 OptiFDTD 仿真软件 030

第3章 纳米硅薄膜的制备 033

3.1 纳米薄膜制备的方法 033

3.1.1 物理气相沉积法 033

3.1.2 化学气相沉积法 034

3.2 纳米硅薄膜制备及生长机理研究 035

3.2.1 射频等离子体增强化学气相沉积法 制备薄膜 035

3.2.2 纳米硅薄膜生长机理分析 039

3.2.3 纳米硅薄膜生长模型简述 044

3.3 生长工艺条件对制备纳米硅薄膜的影响 044

3.3.1 硅烷浓度对纳米硅薄膜性能的影响 044

3.3.2 反应室压强对纳米硅薄膜性能的影响 048

3.3.3	射频功率对纳米硅薄膜性能的影响	050
3.3.4	衬底温度对纳米硅薄膜性能的影响	053
3.4	纳米硅薄膜掺杂工艺的研究	056
3.4.1	纳米硅薄膜掺硼工艺的研究	056
3.4.2	纳米硅薄膜掺磷工艺	061
3.5	纳米硅薄膜光学性能的研究	064
3.6	纳米硅薄膜工艺参数对电池性能的影响仿真研究	066
3.6.1	AMPS-1D 仿真软件的主要物理模型	066
3.6.2	渐变带隙薄膜电池结构参数的优化	069
3.6.3	电池其他参数对性能的影响	078
 第 4 章 硅纳米线微纳减反结构设计、仿真与制备 081		
4.1	微纳减反结构设计的理论依据	081
4.2	硅纳米线微纳减反射结构模型设计与仿真	084
4.2.1	硅纳米线减反射结构的几何模型	084
4.2.2	硅纳米线微纳减反射结构的仿真	086
4.3	硅纳米孔微纳减反射结构模型与仿真	089
4.4	微纳减反结构硅纳米线的制备	092
4.4.1	体硅纳米线的制备方法	093
4.4.2	体硅纳米线的制备	098
4.4.3	薄膜硅纳米线的制备方法	101
4.4.4	薄膜硅纳米线的制备	107
 第 5 章 石墨烯复合薄膜微纳减反结构及电极的研究 115		
5.1	石墨烯	116

- 5.1.1 石墨烯简介 116
- 5.1.2 石墨烯的特性 117
- 5.2 石墨烯的制备方法 120
 - 5.2.1 石墨层间插层法 121
 - 5.2.2 微机械剥离法 121
 - 5.2.3 外延生长法 121
 - 5.2.4 化学气相沉积法 122
 - 5.2.5 胶体溶液法 123
- 5.3 制备石墨烯的实验步骤和结果分析 125
 - 5.3.1 实验器材和实验步骤 125
 - 5.3.2 氧化石墨烯和石墨烯样品的表征 127
- 5.4 石墨烯复合薄膜的制备 130
 - 5.4.1 试剂和仪器 130
 - 5.4.2 样品的制备 131
 - 5.4.3 测试与表征 132
 - 5.4.4 结果与讨论 133

第6章 两种新型微纳减反结构硅基太阳能电池的性能 143

- 6.1 硅纳米线微纳减反结构太阳能电池 144
 - 6.1.1 结构设计 144
 - 6.1.2 硅纳米线微纳减反结构电池的制备 144
 - 6.1.3 性能仿真测试 145
- 6.2 基于石墨烯复合薄膜的纳米硅基渐变带隙太阳能电池 148
 - 6.2.1 结构设计 148
 - 6.2.2 石墨烯复合薄膜的纳米硅基渐变带隙电池的

制备 149

6.2.3 纳米硅薄膜本征层性能表征以及电池性能
测试 152

6.2.4 结果与讨论 159

第 7 章 总结与展望 161

7.1 总结 161

7.2 展望 164

参考文献 167

后 记 187

第 1 章 绪 论

1.1 太阳能电池研究背景、现状及意义

1.1.1 能源短缺的现实危机

随着世界人口的不断增长,能源显得越来越匮乏,由能源引发的争端甚至是战争到处可见。中东战争造成了大量的平民伤亡,其根本诱因之一就是对石油资源的控制。某些国家为了中国东海和南海油气资源,不惜铤而走险。这些都是因为能源是国民经济发展的基本动力,是每个国家的经济命脉。从上世纪 90 年代开始,能源危机已经成为全球关注的焦点,伴随经济的快速增长,自然资源与人类需求的矛盾显得越发突出,人类社会的可持续发展备受关注。

一方面,社会的发展对能源的需求量越来越大,全球消耗的能源呈稳定增长态势,年增长比例接近 3%;另一方面,全球的不可再生能源(煤、石油、天然气等)储量急剧减少。人类在社会发展过程中对不可再生资源无节制的开发使用,最终会导致不可再生资源的枯竭。据推测,若仅使用单一能源,石油和天然气将在未来 50 年左右枯竭,煤炭的开采年限也仅 200 年左右,见图 1-1。