

## 详解钝化接触太阳能光伏电池

晶硅太阳能电池的表面钝化一直是设计和优化的重中之重。从早期的仅有背电场钝化，到正面氮化硅钝化，再到背面引入诸如氧化硅、氧化铝、氮化硅等介质层的钝化局部开孔接触的PERC/PERL设计。虽然这一结构暂时缓解了背面钝化的问题，但并未根除，开孔处的高复合速率依然存在，而且使工艺进一步复杂。近几年来，一种既能实现背面整面钝化，且无需开孔接触的技术成为机构研究的热点，这就是钝化接触（Passivated Contact）技术。当电池两面均采用钝化接触时，还可能实现无需扩散PN结的选择性接触（Selective Contact）电池结构。本文将详细介绍钝化接触技术的背景，特点及研究现状，并讨论如何使用这一技术实现选择性接触电池。

### 表面钝化的演进钝化的“史前时代”

在90年代之前晶硅电池商业化生产的早期，太阳能电池制造商已经开始采用丝网印刷技术，但与我们如今使用的又有所不同。主要的区别在于两点：首先当时的正面网印银浆没有烧穿（Fire-through）这一功能，因此在当时的生产线上，需要先进行网印，而后沉积当时的TiO<sub>2</sub>减反射层。另一个区别在于当时的银浆与硅形成有效欧姆接触的能力较差，只有与高掺杂的硅才可以接触良好。由于TiO<sub>2</sub>没有很好的钝化功能，人们在当时并没有过多的考虑钝化。而且由于减反射层在金属电极之上，因此沉积的时候需要用模版遮挡主栅，以便后续的串焊。

虽然这一时期，在实验室中，科研人员已经采用SiO<sub>2</sub>钝化电池表面，并取得不俗的开路电压和效率。

### SiNx:H第一次进化

90年代，科研机构 and 制造商开始探索使用等离子体增强化学气相沉积（PECVD）技术制备含氢的氮化硅（SiNx:H）薄膜用作电池正面的减反射膜。其中原因之一在于相对合适的折射率，但更重要的原因则在于氮化硅优良的钝化效果。氮化硅除了可以饱和表面悬挂键，降低界面态外，还通过自身的正电荷，减少正面n型硅中的少子浓度，从而降低表面复合速率。SiNx中携带的氢可以在烧结的过程中扩散到硅片中，对发射极和硅片的内部晶体缺陷进行钝化，这对品质较低的多晶硅片尤其有效，大幅提高了当时太阳能电池的效率。

伴随着钝化材料上的创新，银浆材料与烧结工艺上的变革也同时到来，那就是可以烧穿的浆料和共烧（Co-firing）烧结工艺。有了烧穿特性后，可以先进行减反射膜的沉积，后网印浆料，然后烧结。由于顺序的颠倒，不用再担心金属栅线上覆盖的减反射层影响焊接，也省去了沉积TiO<sub>2</sub>需要的部分遮挡。同时人们发明了将正反面浆料一次烧结的共烧工艺，在一次烧结中，正面的银浆穿过SiNx与硅形成接触，而背面的铝浆也同步形成背面电极和背电场（backsurfacefield）。这一系列改进大大简化了丝网印刷电池的工艺，并逐渐成为了晶硅电池生产的主流。



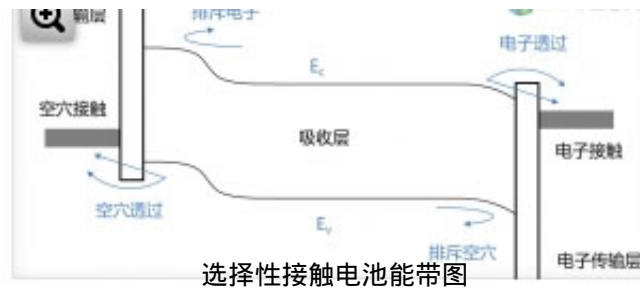
### AlOx第二次进化

随着电池正面的钝化效果和接触性能由于SiNx的使用和银浆改进在不断提高，进一步优化正面已经进入瓶颈阶段，人们把视线投向了另一个复合严重的区域，那就是电池的背表面。虽然在传统丝网印刷的晶硅电池中，铝背场可以减少少子浓度，减少复合，但仍然无法与使用介质层带来的钝化效果相比较。其实背面的介质层钝化也并非新鲜话题，UNSW早在90年代就提出了发射极和背面钝化（PERC）结构以及发射极和背面钝化局部扩散（PERL）结构，在早期设计中，这两种结构都在背面采用氧化硅层钝化，局部开孔实现点接触以减少非钝化区域的面积。两者的区别在于是否在开口区域进行局部掺杂扩散，局部扩散增加工艺难度，但会形成局部背电场，减少接触部分的复合速率。但高品质

氧化硅的生长需要较高的温度，对于已经经过高温扩散的硅片来说，为减少对体少子寿命的影响，应尽量减少长时间的高温工艺，因此对其他材料的搜索在2000年左右提上议事日程。

既然SiNx已经在电池正面证明有诸多好处，那能否在背面继续使用这一材料呢。答案是否定的，上面已经提到，SiNx钝化的机制之一在于利用其正电荷减少正面n型区的少子浓度，可是到了p型的背面，其正电荷将有可能在背面诱导形成一层n型反转层（inversion layer），这会造成背面的旁路损失，影响电流，降低电压和填充因子。

那么问题来了，钝化背面究竟哪家强呢？在欧洲几家研究机构的努力下，一种对光伏研究人员并不陌生的材料的又一次走到台前，那就是氧化铝（AlOx）。其不但像SiNx一样可以钝化表面缺陷，还拥有与SiNx相反的负电荷，正是因为这一点，在p型硅背面使用AlOx钝化层，不但不会形成反转层造成漏电，反而会增加p型硅中多子浓度，降低少子浓度，从而降低表面复合速率。不过AlOx的使用也需要伴随这工艺的改进和设备的进步，例如解决高速沉积AlOx的问题，氧化铝本身的不稳定性以及良品率较低等问题。



钝化接触，第三次进化？

PERC以及PERL结构的电池已经拥有相对完善的表面钝化结构，不过将背面的接触范围限制在开孔区域，除了增加了工艺的复杂度外，开孔的过程采用不同的工艺还会对周围的硅材料造成不同程度的损伤，这也额外的增加了金属接触区域的复合。由于开孔限制了载流子的传输路径，使之偏离垂直于接触面的最短路径并拥堵在开口处，增大了填充因子的损失。有没有一种办法即能降低表面复合，又无需开孔呢。这就需要提到近几年呼声高涨的钝化接触（Passivated Contact）技术。

假设我们能找到这样一种材料或结构，其满足（1）拥有良好的表面钝化效果；（2）分离准费米能级；（3）可以高效传输一种载流子。那么就可以把这一结构用于电池的表面，形成即满足钝化要求，又无需开孔即可传输电流的钝化接触。

德国弗劳恩霍夫太阳能研究所已经开发出一项名为TOPCon（Tunnel Oxide Passivated Contact，隧穿氧化层钝化接触）的技术。研究人员首先在电池背面用化学方法制备一层超薄氧化硅，然后再沉积一层掺杂硅薄层，二者共同形成了钝化接触结构，这两层材料为硅片的背面提供了良好的表面钝化，而由于氧化层很薄，硅薄层有掺杂，多子可以穿透这两成钝化层，而少子则被阻挡，如果在其上再沉积金属，就可以得到无需开孔的钝化接触。这一技术的详细信息我们将在下文中讨论。

不过这样的钝化接触只能用在电池背面吗，如果用在正面会怎样？



没有扩散PN结的太阳能电池

其实这并非一个新鲜的问题，虽然钝化接触电池这一说法近两年才出现，但其所描述的结构确实不折不扣的早已为

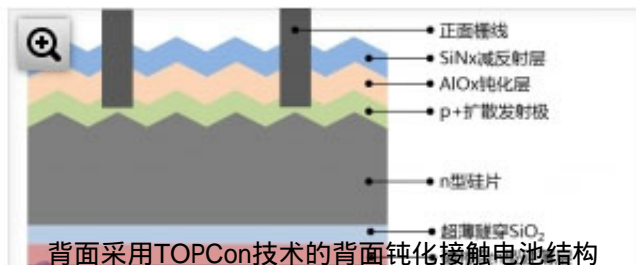
科学家们所研究。这种通过外加材料和结构弯曲能带，而非电池吸收层本身掺杂，来实现对载流子选择性通过的表面接触设计，我们称为选择性接触（SelectiveContact）电池，而这一设计与我们传统认识中的通过扩散得到PN结的电池有根本的不同。

虽然我们现在常见的电池有高温扩散得到的PN结，而PN结的内建电场被认为是分离光生载流子并让太阳能电池发电的动力。而其实太阳能电池并不一定必须要有明确的PN结。上世纪70年代，MartinGreen教授就提出了无需扩散PN结的金属-绝缘层-半导体（MIS）结构太阳能电池。1985年，EliYablonovitch教授就提出理想的太阳能电池应该是“采用两个异质结来设计”，即将吸收材料置于两个宽带隙材料之间。而SunPower的创始人之一RichardSwanson博士也在10年前预测接近理论效率的晶硅太阳能电池应“在硅和金属之间，放置一层宽带隙材料构成异质结”。这些结构都指向选择性接触电池。

假设图二中间是吸收材料，左右两侧分别是空穴电极和电子电极，而电极与吸收材料之间则是选择性传输层，左侧为空穴传输层，右侧为电子传输层。由于选择性接触材料自身带隙、逸出功和费米能级的影响，吸收材料能带被迫弯曲，这使得只有与选择性传输层对应的载流子才能流向并穿透界面，同时排斥另一种载流子，进而降低了表面载流子浓度，从而带来了良好的表面钝化效果。

下面，我们用选择性接触的理论解释一下松下异质结（HIT）电池的原理。HIT电池吸收层采用n型单晶硅片，正面首先沉积很薄的本征非晶硅层，作为表面钝化层，然后沉积硼掺杂的p+型非晶硅层，二者共同构成正面空穴传输层。沉积后，硅片靠近表面由于能带弯曲，阻挡了电子向正面的移动，电子只能向后表面移动。相反的对空穴来说，虽然本征层对空穴有一个小的阻挡，但由于本征层很薄，空穴可以隧穿然后通过高掺杂的p+型非晶硅。在背面同样沉积本征非晶硅薄层和掺磷的n+非晶硅层，同样由于能带弯曲，空穴无法轻易传过背面，而电子可以传过，所以二者构成了电子传输层。通过在电池正反两面沉积选择性传输层，使得光生载流子只能在吸收材料中产生富集然后从电池的一个表面流出，从而实现二者的分离。

松下异质结HIT电池是一种典型的选择性接触结构。另一种典型的选择性接触电池为Silevo公司的Triex隧道异质结电池，与HIT电池结构相似但钝化层采用氧化硅而非本征非晶硅。而与这两种完全意义上的选择性电池不同，上文中提到的背面钝化接触电池其实是一种只在背面实现了选择性接触的电池。背面钝化接触技术究竟性能如何，有没有双面采用钝化接触技术实现选择性接触电池的设计呢？下面让我们看一下这个领域的最新进展。



### 钝化接触技术的研究进展

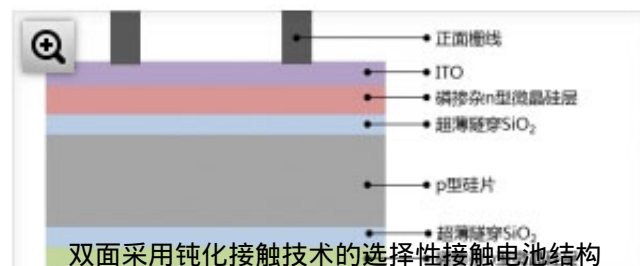
近年来，先后有多家研究机构对钝化接触太阳能电池展开研究。虽然松下已经展示了采用非晶硅薄膜作为钝化层的HIT电池，最新破纪录的效率达到25.6%，不过非晶硅薄膜由于其对表面准备要求较高，无法承受较高温度后续工艺，人们开始将视野投向其他有钝化效果的薄膜材料。几家研究机构目前的研究热点集中在氧化硅薄层和高掺杂硅薄层的叠层结构。

### 德国弗劳恩霍夫太阳能研究所（FraunhoferISE）

FraunhoferISE已在钝化接触电池方向耕耘多年。在2013年推出了自己的隧穿氧化层钝化接触（TOPCon）技术。使用一层超薄的氧化层与掺杂的薄膜硅钝化电池的背面。其中背面氧化层厚度1.4nm，采用湿法化学生长。随后在氧化层之上，沉积20nm掺磷的非晶硅，之后经过退火重结晶并加强钝化效果。经过上述步骤，双面钝化的200 μm厚度的n型FZ硅片的隐开路电压（iVoc）可以达到710mV以上，即使后续工艺温度超过400 °C，iVoc仍可保持在700mV以上。其中氧化硅减少了表面态保持了较低的隧穿电阻，掺杂多晶硅提供了场致钝化并对载流子选择性透过。需要指出的是，早期MIS电池的研究中，研究人员就已经发现当氧化层厚度超过2nm后，其隧穿效应就开始显著下降，影响填充因子。

具体到电池工艺方面，Fraunhofer ISE采用n型FZ硅片，正面采用普通金字塔制绒，硼扩散，ALD氧化铝加PECVD氮化硅钝化层起到钝化和减反射效果。背面采用上述TOPCon技术，正反金属化采用蒸镀Ti/Pd/Ag叠层实现，电池开路电压达到690.4mV，填充因子也达到81.9%。为了进一步提高效率，其进一步优化正面电极设计，降低金属接触面积，背面换用单层1 μm的银提高背面内部反射，开路电压达到700mV，填充因子82%，效率达到23.7%。而在今年三月份的SiliconPV会议上，其公布的采用TOPCon技术的最新效率为24.9%。而相比PERL结构电池，TOPCon技术无需背面的开孔及对准。

在上述设计中，Fraunhofer ISE只是将TOPCon技术用于正面。2014年，该研究机构公布了正反两面钝化接触的设计，实现了我们上文介绍的选择性接触电池结构。采用p型FZ硅片，250 μm厚度，无需扩散，正反两面直接化学生长1.4 nm氧化层，分别沉积15nm掺磷和掺硼的非晶硅，之后退火。正面采用溅镀ITO，蒸镀Ti/Pd/Ag叠层栅线，背面蒸银作为背面电极。该电池设计开路电压达到692.4mV，填充因子达到79.4%。由于退火温度的不同，这里沉积的非晶硅并未结晶为多晶硅，而是达到了类似薄膜硅电池中的微晶硅形态。但由于正面并未制绒，以及类似HIT电池中的正面ITO和微晶硅层的吸收，其短路电流只有31.6mA/cm<sup>2</sup>，效率17.3%。不过研究人员还特别对比了正面多晶硅和微晶硅的吸收，同厚度的微晶硅的吸收比非晶硅小最多两倍。因此研究人员认为通过后续优化，这一结构有望成为可以与HIT竞争的另一选择选择性接触电池的设计。



美国国家可再生能源实验室（NREL）

NREL同样采用了氧化硅和多晶硅薄膜，其首先在n型硅片正面扩散p型发射极，之后使用KOH平整背面，接下来采用700°C热生长或者硝酸化学方法制作约1.5nm厚度的二氧化硅层。之后在之上PECVD沉积几十纳米厚的高掺杂非晶硅（a-Si:H）。通过约850 °C的退火处理，非晶硅薄层结晶为多晶硅，之后再经过450 °C氮氢混合气氛退火（FGA），加强表面钝化。最后背面整面金属化。

NREL称SiO<sub>2</sub>

和多晶硅层对钝化接触的性质都有影响。通过850 °C的非晶硅重结晶过程后，化学和热生长得到的氧化层可以得到相似的钝化效果，隐开路电压（Implied Voc）可以达到700mV以上，暗饱和电流（Dark Saturation Current）低于10fA/cm<sup>2</sup>，接触电阻约为20mΩ·cm<sup>2</sup>。

。不过NREL认为高掺杂多晶硅/氧化硅/硅接触的良好品质的机理尚未完全弄清，良好的表面钝化可能来自氧化硅的化学钝化效果以及高掺杂多晶硅的场致钝化效果，良好的导电率则来自缺陷辅助隧穿机制以及氧化层上的微孔。

此外，澳大利亚国立大学（ANU）、美国加州大学（UC）、瑞士洛桑联邦理工学院（EPFL）等研究机构也都在这一领域进行研究，探索不同的钝化材料和结构。

综上，背面钝化接触太阳能电池的优点包括（1）优良的背面钝化效果，彻底根除了背面金属与硅的直接接触，提高开路电压，而这被认为是目前太阳能电池主要的复合损失，而这是传统铝背场和PERC结构都无法避免的；（2）无需复杂的钝化层开口工艺。如果将钝化接触技术用于正面还可以省去扩散掺杂工艺，防止扩散影响高品质硅片的载离子寿命，但也会面临与HIT电池类似的正面寄生吸收问题，因此寻找吸光更少的钝化薄膜材料也是当前研究的热点之一。

## 展望

还记得选择性发射极刚刚兴起的时候，这一技术解决了银浆需要低方阻区域形成欧姆接触，而方阻太低复合过高之间的矛盾。虽然需要额外的工艺进行不同区域的扩散，后续工艺也需要额外对准，但仍被给予厚望，并被尝试采用。可随着浆料的改进，正面银浆可以与方阻越来越高的硅形成良好的接触，均一发射极扩散浓度整体降低，不但解决了选择性发射极针对的问题，还避免了复杂的工艺，因此迅速得到推广和采用，选择性发射极技术如今也不像昔日那般受人追捧。

背面是否会经历类似的道路呢，PERC和PERL结构虽然部分解决了背面钝化的问题，但如何形成局部接触仍然给传统丝网印刷产线带来不小的调整。反观钝化接触技术，虽然无需开孔使电池背面的结构更加简单，但传统晶硅电池制造商缺乏钝化接触技术所需要的薄膜沉积及结晶的产业经验，简单的结构并不一定意味着简单的生产。背面钝化接触技术能否后来居上，而选择性接触电池家族由于双面钝化接触电池的加入也更加让人期待，这一技术有能力跟HIT一争高下吗，让我们一起拭目以待。

特别需要指出的是，在市场需求和成本结构变换的多重影响下，即使是FirstSolar这样的薄膜大厂近年来也通过收购Tetrasun布局晶硅电池和组件。国内的薄膜光伏制造商是否有类似的打算呢？凭借在非晶硅薄膜沉积和结晶方面人才、技术和设备的积累，钝化接触技术或者其他选择性接触技术也许是国内薄膜光伏制造商切入晶硅领域的不错的技术切入点。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/94108.html>