

氧化锌/晶硅叠层太阳能电池紫外性能提升研究

王陈奇, 李金倍

西南科技大学数理学院, 四川 绵阳

收稿日期: 2025年5月14日; 录用日期: 2025年6月23日; 发布日期: 2025年6月30日

摘 要

晶硅太阳能电池带隙与短波段光子的能量不匹配影响了其光电转化效率的提升。ZnO作为一种宽禁带半导体, 其高透光率与SiN_x接近的折射率有望替代SiN_x实现高效减反射, 同时拓展硅太阳能电池的吸收光谱。本文通过Wafer Ray Trace软件对比了ZnO与SiN_x在硅片上的光学特性, 结果显示ZnO/Si叠层结构因ZnO对紫外波段光子高吸收可拓宽硅太阳能电池的光响应范围至紫外波段。基于此, 使用Silvaco软件在PERC太阳能电池基底上叠加了80 nm的ZnO, 设计了一种ZnO/Si叠层太阳能电池, 对其进行了深入的数值模拟和理论分析。具有80 nm SiN_x层的p型PERC太阳能电池被用来进行性能对比。结果显示, ZnO/Si叠层太阳能电池具有优异的紫外光电转换效率。通过调整ZnO的关键参数, 研究了ZnO/Si叠层太阳能电池性能的变化, 深入探讨了影响ZnO层中光生载流子利用的因素与ZnO中光生载流子的传输机制, 并对ZnO/Si叠层太阳能电池进行了优化。

关键词

硅基太阳能电池, 氧化锌, 叠层太阳能电池, 紫外光电转换效率

Research on the Improvement of Ultraviolet Performance of ZnO/Si Tandem Solar Cell

Chenqi Wang, Jinbei Li

School of Mathematics and Physics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan

Received: May 14th, 2025; accepted: Jun. 23rd, 2025; published: Jun. 30th, 2025

Abstract

The mismatch between the bandgap of crystalline silicon and the energy of short-wavelength photons affects the improvement of its photoelectric conversion efficiency. As a wide-bandgap semiconductor, ZnO has high transmittance and a refractive index close to that of SiN_x, making it promising to replace SiN_x for efficient antireflection, and at the same time expanding the absorption spectrum

of silicon solar cells. In this paper, the optical properties of ZnO and SiN_x on silicon wafers were compared using the Wafer Ray Trace software. The results show that due to the high absorption of ultraviolet photons by ZnO, the ZnO/Si tandem structure can broaden the optical response range of silicon solar cells to the ultraviolet band. Based on this, the Silvaco software was used to stack 80 nm of ZnO on the substrate of a PERC solar cell, and a ZnO/Si tandemsolar cell was designed, and in-depth numerical simulations and theoretical analyses were carried out. A p-type PERC solar cell with an 80 nm SiN_x layer was used for performance comparison. The results show that the ZnO/Si tandemsolar cell has excellent ultraviolet photoelectric conversion efficiency. By adjusting the key parameters of ZnO, the performance changes of the ZnO/Si tandem solar cell were studied, the factors affecting the utilization of photogenerated carriers in the ZnO layer and the transmission mechanism of photogenerated carriers in ZnO were discussed in depth, and the ZnO/Si tandemsolar cell was optimized.

Keywords

Si-Based Solar Cell, ZnO, Tandem Solar Cell, UV PCE

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

单结硅太阳能电池的光电转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)理论极限为 29.4% [1]。硅的禁带宽度与太阳光谱不完全匹配是限制硅太阳能 PCE 的关键因素。单晶硅的带隙宽度约为 1.12 eV, 无法充分利用能量高于其带隙宽度的紫外波段光子, 多余的能量以热能的形式损失。在目前先进的太阳能电池技术中, 叠层太阳能电池通过不同带隙半导体材料的堆叠, 能够提高对太阳光谱的利用率。其中, 硅基叠层太阳能电池是通过在硅太阳能电池基底上叠加不同带隙宽度的材料, 从而扩展硅太阳能电池的吸收光谱, 提高 PCE [2]。目前, 钙钛矿作为一种带隙可调控的材料, 对紫外波段光子的吸收能力强, 与硅的带隙宽度形成互补, 实验室中的效率可达 34.6%。但是, 钙钛矿较差的稳定性与大面积成膜的均匀性问题影响了其大规模的生产与商业化[3]-[5]。因此, 寻找更稳定的叠层材料, 与硅基太阳能电池工艺兼容, 在提高光电转换效率的同时保持较低的生产成本, 显得尤为必要。氧化锌(Zinc Oxide, ZnO)是一种II-VI族宽禁带金属氧化物半导体, 化学稳定性强, 能够制备成大面积薄膜和多种形态的纳米结构[6]。常温下, ZnO 带隙宽度约为 3.37 eV, 属于直接带隙半导体, 对短波段的紫外光吸收率极高, 呈现 n 型半导体特性。通过掺杂金属元素可调控其载流子浓度, 改善其电学性能[7] [8]。因此, 氧化锌有望成为一种稳定、低成本、高性能的叠层材料。

已有研究对 ZnO 在太阳能电池中的作为叠层材料的应用进行了探讨。Dinesh 等人采用 ZnO/CdS/CdTe 叠层结构, 将 n 型 ZnO 作为窗口层应用于纳米柱 n-CdS/p-CdTe 太阳能电池上[9]。利用基于物理的计算机辅助设计技术(Technology Computer-Aided Design, TCAD)软件 Silvaco 研究了器件的性能变化。仿真结果显示, ZnO 层减少了 CdS 对紫外波段光的吸收损失, 有效利用了紫外波段的光生载流子, 提升了 CdS/CdTe 太阳能电池的性能。CdS/CdTe 太阳能电池在 300~500 nm 的短波段内的内量子效率(Internal Quantum Efficiency, IQE)与外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)均有显著提升。基于此, 将 ZnO 与传统的硅太阳能电池工艺相结合, 设计一种 ZnO/Si 叠层太阳能电池, 有望拓宽硅太阳能电池的吸收光谱, 提高光电转换效率。

2. 理论基础

2.1. ZnO 的减反射性能

对于 ZnO/Si 叠层太阳能而言, 带隙更宽的 ZnO 窗口层位于顶部, 这意味着 ZnO 还需兼顾减反射层的作用。减反射层通过减少入射光的反射损失, 提升衬底的光吸收效率。其原理基于入射光的干涉效应与折射率匹配。当光线从一个介质射入折射率不同的另一个介质时, 会在两个介质的分界面发生反射。假设入射前的介质折射率为 n_0 , 入射的介质折射率为 n_1 , 对于垂直入射光, 不考虑介质的光吸收时, 界面处的反射率 R 可以如下表示:

$$R = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (1)$$

太阳光从空气直接入射到硅表面时会产生 30% 左右的反射[10], 造成了能量的损失。为了减少表面的反射, 可以在入射表面增加一层折射率介于两种介质之间的、厚度为 d 的薄膜。薄膜的存在使入射光在上下界面分别发生反射, 两束反射光因光程差产生干涉。当两束反射光振幅接近且相位相反时, 发生相消干涉, 反射能量被抵消, 导致透射率提高, 这就是减反射层的光波干涉原理。假设空气的折射率为 n_0 , 减反膜的折射率为 n_1 , 硅的折射率为 n_{Si} , 根据式 1, 两个界面处的反射率分别如式 2 与式 3 所示。

$$R_1 = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (2)$$

$$R_2 = \left(\frac{n_{\text{Si}} - n_1}{n_{\text{Si}} + n_1} \right)^2 \quad (3)$$

总反射率 R 由两界面反射光的干涉决定, 如式 4 所示。

$$R = R_1 + R_2 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(\delta) \quad (4)$$

其中 δ 是反射光的相位差, 且满足式 5:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \theta \quad (5)$$

其中, λ 是波长, θ 是入射角。为了使 R 最小, 应该满足两反射光发生相消干涉, 即 $\delta = \pi$; 同时反射光的振幅相等, 即 $R_1 = R_2$ 。由以上式子联立可得:

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_{\text{Si}}} \quad (6)$$

这表明减反射层最佳的折射率与两种介质的折射率有关。带入空气折射率 $n_0 = 1$ 与晶硅折射率 $n_{\text{Si}} = 3.5$, 解得 $n_1 \approx 1.87$ 。ZnO 的折射率约 1.9~2.0 [7], 具有作为晶硅太阳能电池的减反射层的潜力。根据式 (5) 可知, 单层减反射膜的厚度 d 需满足 $d = \lambda/4n$, 才能使得 $\delta = \pi$ 。太阳光并非为单一波长的光源, 单独计算 d 过于复杂, 因此可以通过光学仿真软件 Wafer Ray Trace 软件对这最佳厚度 d 进行仿真研究[11]。通过软件模拟在 AM1.5 光照条件下, ZnO 在 Si 衬底上的反射率与 Si 衬底的光吸收情况, 以分析光损耗。传统的晶硅太阳能电池减反射层氮化硅(SiN_x)被用来作为对比。分别在 150 μm 晶硅衬底的前表面叠加不同厚度的 ZnO 与 SiN_x, 减反射层厚度在 40~120 nm 之间变化, 变化间隔为 20 nm。入射光选用标准太阳光谱 AM1.5, 垂直于堆叠结构表面, 波长范围 300~1200 nm, 变化间隔为 20 nm。两种叠加了不同材料的硅衬底结构如图 1 所示。图 2 展示了计算得出的硅衬底电流密度 J_{sc} 。可以看到, SiN_x 与 ZnO 均在厚度

为 80 nm 时, 衬底的 J_{SC} 最高, 说明此时最多的光进入了硅衬底中, 该厚度 d 具有最佳的减反射效果。

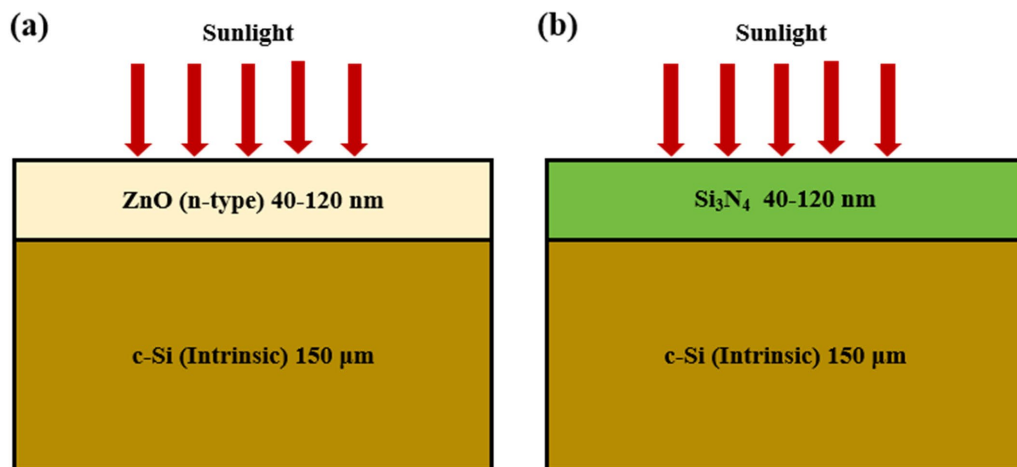


Figure 1. Schematic diagram of Si substrate with ZnO AR layer; (b) Schematic diagram of Si substrate with SiN_x AR layer
图 1. (a) 具有 ZnO 减反射层的硅片示意图; (b) 具有 SiN_x 减反射层的硅片示意图

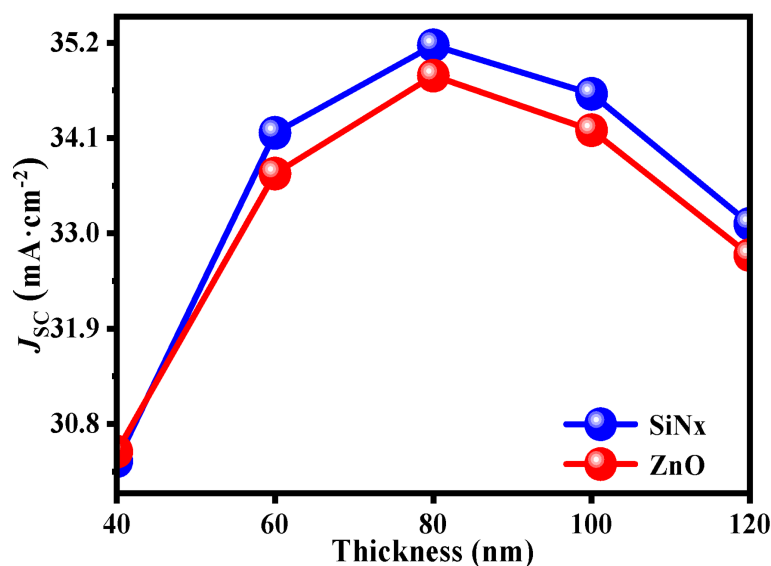


Figure 2. The effect of AR layers thickness on the J_{SC} of Si substrates
图 2. 减反射层厚度对硅衬底电流密度的影响

2.2. ZnO 的紫外光吸收性能

在 Wafer Ray Trace 软件中, 分别在 150 μm 晶硅衬底的前表面叠加 80 nm 的 SiN_x 与 ZnO, 二者的结构与图 1 中相同。通过软件计算得到硅衬底中的光生电流密度与各层的光吸收的损失情况, 计算结果如图 3 所示。图 3(a)展示了在两种窗口材料下, 前表面的两种减反射层与晶硅衬底在 300~1200 nm 波长范围内的光吸收情况。可以看出, 具有 SiN_x 窗口层的硅衬底具有更高的吸收率, 在 300~400 nm 的紫外波段的平均吸光率为 45%, 在 600~1000 nm 的可见-近红外波段的平均吸光率为 91%。相比之下, 具有 ZnO 减反射层的 Si 衬底在 300~400 nm 的紫外波段的平均吸光率为 33%, 在 600~1000 nm 的可见-近红外波长波段的平均吸光率为 88%。

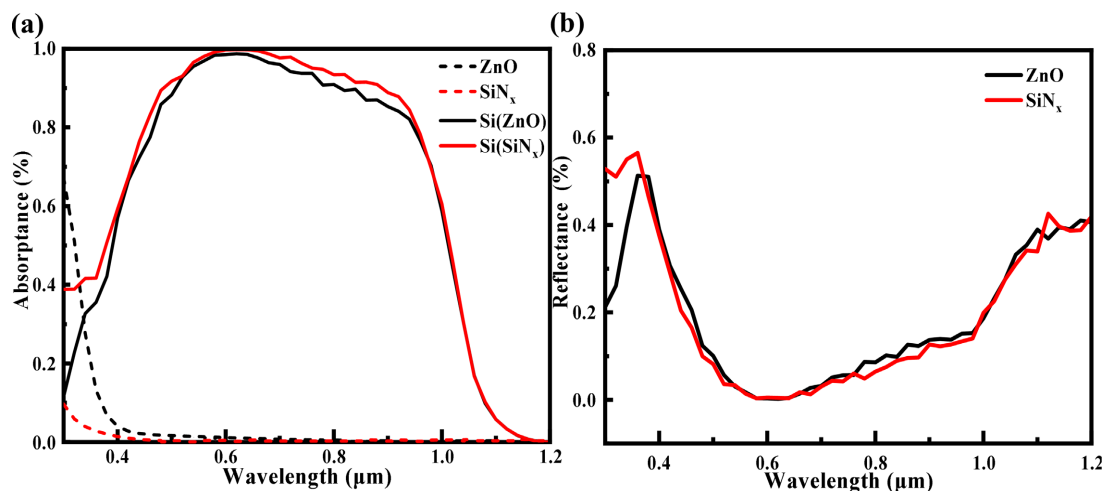


Figure 3. (a) Light absorption of the AR layer and Si substrate; (b) Light reflect of the AR layer
图 3. (a) 减反射层与硅衬底的光吸收; (b) 减反射层的光反射

从图 3(a)两种减反射层的光吸收情况可以看到, ZnO 相比于 SiNx 在 300~600 nm 的紫外-可见波段具有更高的吸光率, 在 300~400 nm 的紫外波段平均吸光率达到了 30%, SiNx 在该范围内的平均吸光率仅为 4%。图 4(b)展示了两种减反射层的光反射情况, 在 300~400 nm 的紫外波段 ZnO 的反射率更低, 在 600~1000 nm 的可见-近红外波段内 SiNx 的反射率更低。结合两种材料的光吸收率和反射率情况, 可以认为具有 ZnO 减反射层的硅衬底在紫外波段的吸收率低是因为 ZnO 层在该范围内的吸收率较高, 在可见-近红外波段内的平均吸光率低是因为 ZnO 在该范围内的反射率比 SiNx 高。表 1 展示了计算得出的硅衬底电流密度、减反射层中的电流密度与光反射损失的电流密度。从各层的光生电流密度与反射损失看来, 虽然具有 ZnO 层的硅衬底中的光生电流密度略低, ZnO 的反射损失比 SiNx 高, 但是 ZnO/Si 中的电流密度之和比 SiNx/Si 的电流密度之和更高。考虑到 SiNx 是一种绝缘体, 其产生的光生载流子难以被利用, 可以认为 ZnO/Si 叠层结构展现出比传统 SiNx/Si 结构更高的极限光电转换效率潜力。

Table 1. J_{SC} of the AR layer and Si substrate
表 1. 减反射层与硅衬底中的电流密度

Si substrate	Absorbed-Si ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Absorbed-AR laryer ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Reflected ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Total ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Si with ZnO	34.82	0.61	5.17	40.60
Si with SiNx	35.17	0.28	4.83	40.28

3. Zn3.ZnO/Si 叠层太阳能电池仿真

3.1. ZnO/Si 叠层太阳能电池模型

通过 Wafer Ray Trace 软件计算发现 ZnO/Si 叠层结构具有更高的紫外光电转换效率潜力, 且 ZnO 的最佳厚度为 80 nm。以此为基础, 基于无 SiNx 层的 PERC (Passivated Emitter and Rear Contact) 太阳能电池, 设计了 ZnO/Si 叠层太阳能电池, 如图 4(a)所示。使用半导体 TCAD 软件 Silvaco 来对该太阳能电池的性能进行仿真研究[12], 传统 SiNx 作为窗口层的 PERC 太阳能电池被用来进行对比, 如图 4(b)所示。电池顶部的 SiNx 与 ZnO 层厚度设定为 80 nm, p 型晶体硅衬底的厚度为 150 μm , 表面的 n 型发射极厚度为 0.3 μm , 背面氧化铝的厚度 100 nm, 用于钝化太阳能电池背面与反射长波段的光子。正面银电极位于电池正中间, 宽度为 4 μm , 与 n 型发射极直接接触。为了使背电极能够形成良好的欧姆接触, 背面电极

处具有 p 型重掺杂区域作为背面表面场, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。仿真所用到的更多材料参数如表 2 中所示[13] [14]。所有建立的太阳能电池的电学特性都是在标准测试条件下, 即在 25℃的 AM1.5 太阳光谱下获得的。对比了太阳能电池的关键性能参数, 包括光电转换效率 PCE、填充因子 FF、短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 以及外量子效率 EQE。

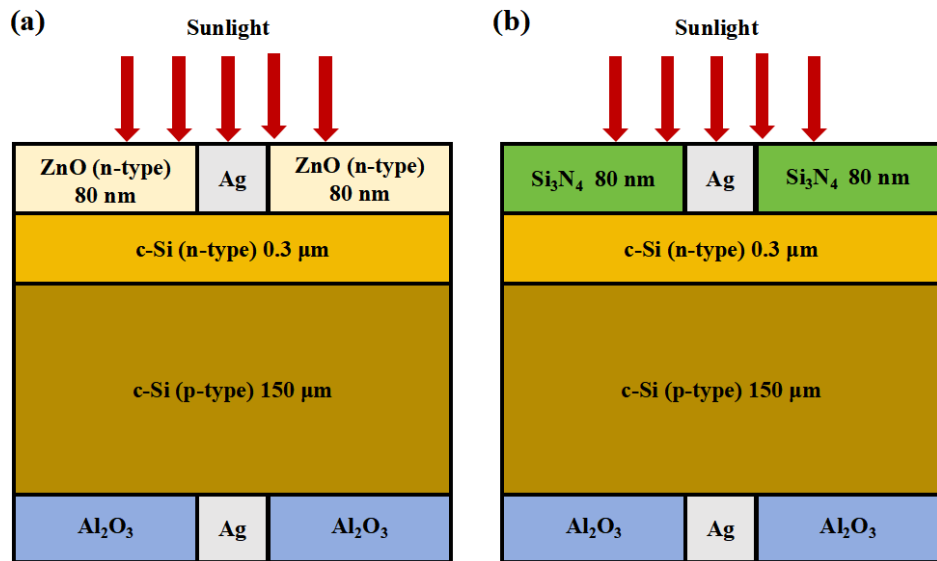


Figure 4. (a) Schematic diagram of solar cell with ZnO layer; (b) Schematic diagram of solar cell with SiN_x layer
图 4. (a) 具有 ZnO 层的太阳能电池示意图; (b) 具有 SiN_x 层的太阳能电池意图

Table 2. Main material parameters of ZnO/Si solar cell simulation
表 2. ZnO/Si 太阳能电池模拟的主要材料参数

Parameters	ZnO	c-Si (p)	c-Si (n)
Bandgap (eV)	3.3	1.12	1.12
Electron Affinity (eV)	Varying	4.1	4.1
Permittivity	9.0	11.9	11.9
Acceptor Concentration (cm ⁻³)	/	5.0×10^{15}	/
Donor Concentration (cm ⁻³)	Varying	/	1.0×10^{20}
Electron Mobility (cm ² ·Vs ⁻¹)	100	800	800
Hole Mobility (cm ² ·Vs ⁻¹)	25	400	400
Carrier Lifetime (s)	1×10^{-7}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
Thickness (nm)	80 nm	1.5×10^5	3×10^2

3.2. ZnO/Si 叠层太阳能电池性能研究

表 3 展示了使用 Silvaco 的 Atlas 模块计算得到的两种太阳能电池 PCE、FF、 J_{sc} 与 V_{oc} 的值。可以看到, ZnO/Si 叠层硅太阳能电池的 PCE 比 SiN_x/Si 太阳能电池降低了 0.02%, J_{sc} 降低了 $0.32 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 增加了 2.15 mV, FF 增加了 0.46%。图 5 展示了两种电池的 EQE 对比。可以看到, SiN_x/Si 太阳能电池在可见与长波段具有更高的 EQE, 体现为在 600~1000 nm 的平均 EQE 比 ZnO/Si 叠层硅太阳能电池高出了 2%。ZnO/Si 叠层硅太阳能电池在该波长范围内的 EQE 较低, 从图 4(b)可以看出, 这是由于 ZnO 在该波

长范围内的反射率高于 SiN_x 。 ZnO/Si 叠层硅太阳能电池在 300~400 nm 的紫外波段具有更高的 EQE，平均 EQE 高出了 0.05，结合图 4(a)和表 1，可以认为太阳光中更多的紫外波段光子被该太阳能电池吸收并转化为电能，弥补了可见与长波段的损失，带来了更高的 V_{oc} 与 FF， ZnO 与硅太阳能电池的结合有效提高了紫外波段的 EQE。

Table 3. Performance parameters of the ZnO/Si tandem solar cells

表 3. ZnO/Si 叠层太阳能电池的性能参数

Solar Cell	PCE (%)	FF (%)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (mV)
ZnO/Si solar cell	17.98	83.90	33.69	662.92
SiN_x/Si solar cell	18.00	83.44	34.01	660.84

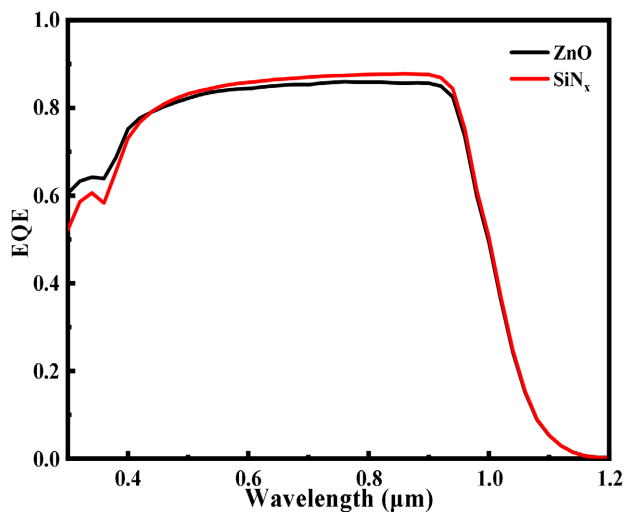


Figure 5. The EQE of ZnO/Si solar cell and SiN_x/Si solar cell

图 5. ZnO/Si 太阳能电池与 SiN_x/Si 太阳能电池的 EQE

4. ZnO/Si 叠层太阳能的性能优化

4.1. ZnO 施主浓度对太阳能电池性能的影响

在磁控溅射制备 ZnO 薄膜的过程中， ZnO 的施主浓度是一个重要参数，易受到磁控溅射功率、氧流量等参数的影响[15]。图 6 展示了使用 Atlas 模块计算得到的太阳能电池的 PCE、填充因子 FF、短路电流密度 J_{sc} 与 V_{oc} 随 ZnO 施主浓度的变化趋势。图 6(a)展示了 PCE 和 FF 的变化情况，图 6(b)展示了 J_{sc} 和 V_{oc} 的变化情况。当 ZnO 的施主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时，PCE 为 17.83%，FF 为 83.89%， J_{sc} 为 $33.41 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， V_{oc} 为 662.9 mV。随着施主浓度增至 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，PCE 提升至 18.05%，FF 增至 83.91%， J_{sc} 增至 $33.80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， V_{oc} 增至 663 mV。由此可见，当施主浓度为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时，太阳能电池展现出最佳性能。与施主浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时相比，PCE 提升了 0.22%，FF 提升了 0.02%， J_{sc} 提升了 $0.39 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图 7 展示了太阳能电池 EQE 的变化情况。可以看出，EQE 的变化主要发生在 300~400 nm 的紫外波段，并随着 ZnO 施主浓度的提高而增加。在此波段内，EQE 的平均值分别为 0.503，0.622，0.672，0.727，0.728。当施主浓度超过 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 后，紫外波段的 EQE 的提升极小。这表明，随着施主浓度的增加， ZnO/Si 叠层太阳能电池的性能得到提升，具体表现为紫外波段外部量子效率 EQE 的增加，当施主浓度达到 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时，性能提升达到饱和。

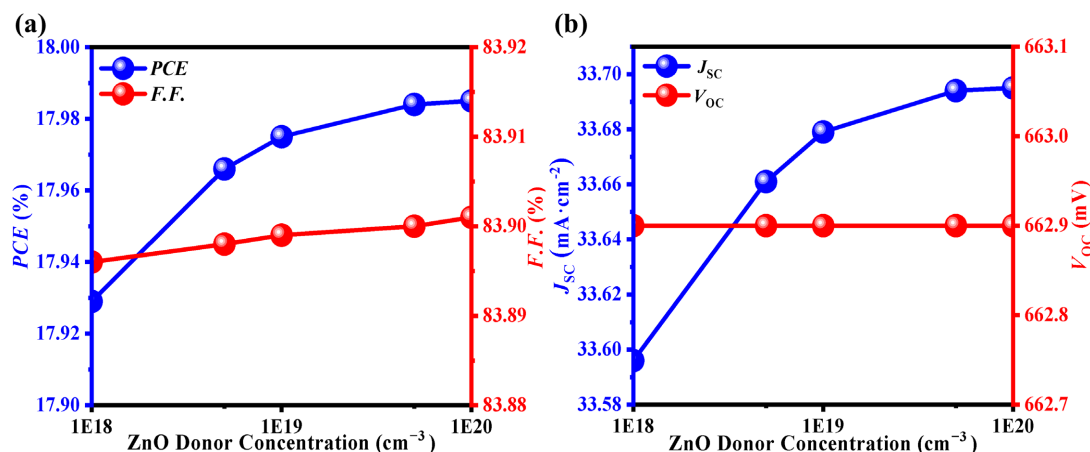


Figure 6. Effect of ZnO donor concentration on the performance of ZnO/Si solar cell (a) PCE and FF; (b) J_{sc} and V_{oc}
图 6. 氧化锌施主浓度对 ZnO/Si 太阳能电池性能的影响 (a) 光电转换效率与填充因子; (b) 短路电流与开路电压

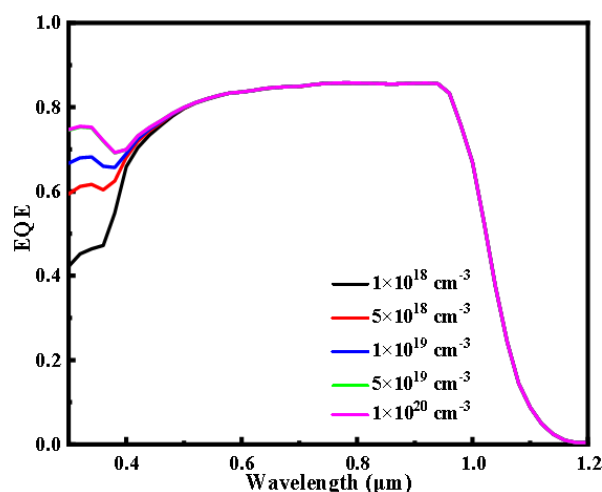


Figure 7. The effect of ZnO donor concentration on the EQE of ZnO/Si solar cell
图 7. 氧化锌施主浓度对 ZnO/Si 太阳能电池 EQE 的影响

图 8(a)展示了太阳能电池中 ZnO 与 Si 界面的能带图。可以看到, 当施主浓度低于 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, ZnO 的价带高于 Si 的价带。由于 ZnO 的费米能级低于 Si 的费米能级, 电子从 Si 向 ZnO 迁移并在界面处聚集, 导致 Si 因电子缺失而形成带正电的耗尽区。ZnO 与晶硅界面的电场方向从晶硅指向 ZnO, 如图 8(b)所示。随着 ZnO 施主浓度的增加, 其费米能级相对于导带上升, ZnO 与 Si 的费米能级差减小, 导致迁移到 ZnO 的电子数量减少, 进而 ZnO 中积累的电子数量也相应减少, 能带弯曲程度降低。这使得界面电场强度减小。图 8(c)和图 8(d)分别展示了 ZnO/Si 界面处的空穴电流密度与电子电流密度。可以看出, 随着施主浓度的提高, 界面处的空穴电流密度也随之增加, 说明更多的 ZnO 中的光生空穴扩散进入晶硅。当施主浓度达到 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 后, 空穴电流密度达到饱和, 这与图 7 中紫外波段 EQE 的饱和对应。

值得注意的是, 在图 8(d)中, 随着 ZnO 施主浓度的提升, 界面处的电子电流密度增加, 在施主浓度达到 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 后电流方向发生了反转, 说明电子由 ZnO 向 Si 流动变为 Si 向 ZnO 流动。这是由于太阳能电池受到光照时, ZnO 中的光生载流子呈现浓度梯度分布, 导致光生空穴与光生电子都有扩散至太阳能电池的背面的趋势。界面处 ZnO 能带向下弯曲是因为电子在此的积累, 这会阻碍 ZnO 中光生电子的扩散。随着施主浓度的提升, ZnO 一侧积累的电子浓度降低, 导致了对光生电子扩散运动的阻碍减弱,

因此施主浓度从 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的过程中, 界面处的电子电流密度上升, 如图 8(d) 所示。随着施主浓度继续上升, ZnO 导带能级低于 Si 的导带能级, 此时的能带结构有利于 Si 中大量的光生电子向 ZnO 中运输, 因此界面处的光生电流减弱, 电子大量从 Si 向 ZnO 中移动。

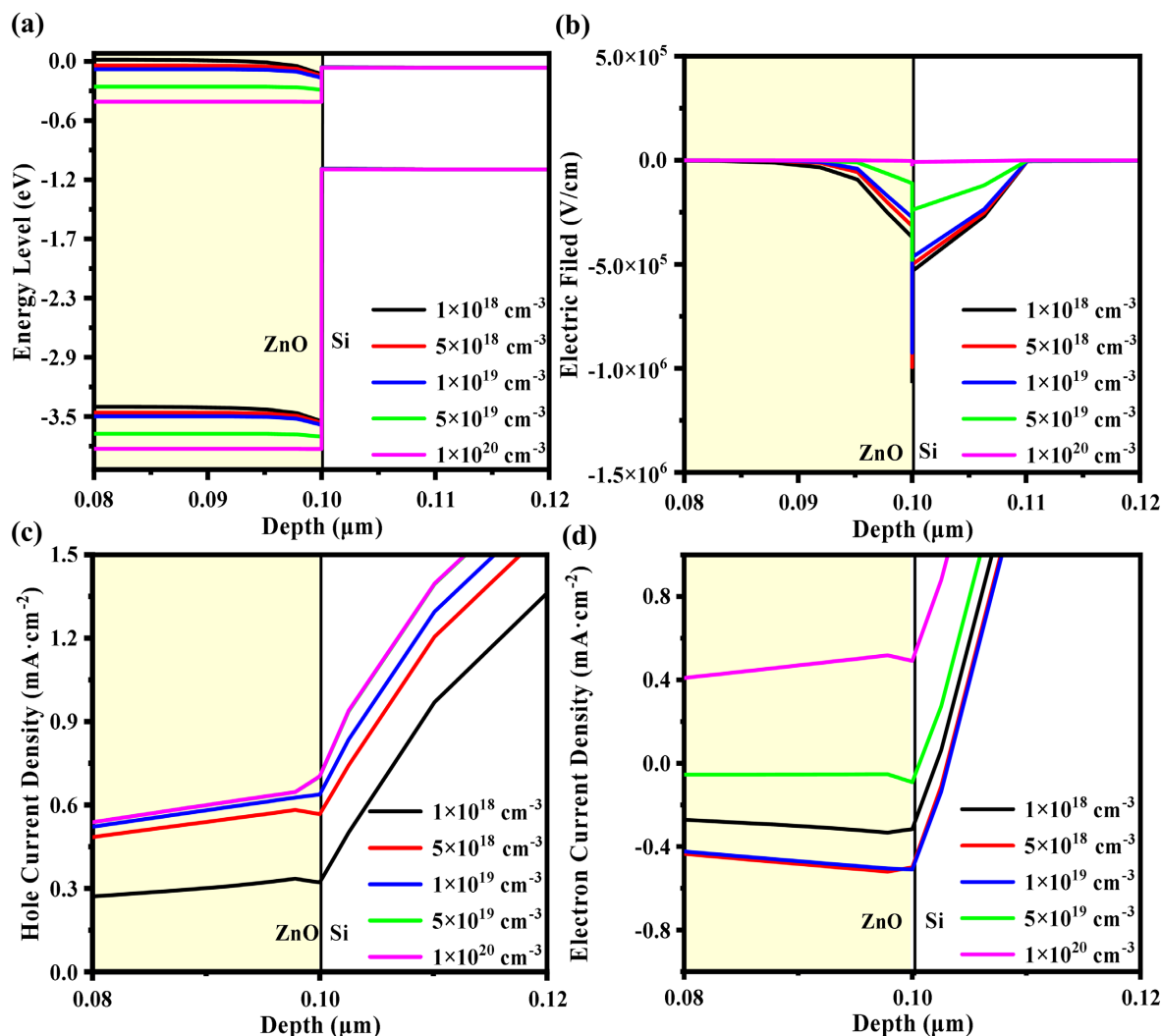


Figure 8. (a) Band diagram at the ZnO/Si interface; (b) Electric field distribution at the ZnO/Si interface; (c) Hole current density at the ZnO/Si interface; (d) Electron current density at the ZnO/Si interface

图 8. (a) 氧化锌/硅界面处的能带图; (b) 氧化锌/硅界面处的界面电场分布图; (c) 氧化锌/硅界面处的空穴电流密度; (d) 氧化锌/硅界面处的电子电流密度

4.2. ZnO 电子亲和能对太阳能电池性能的影响

磁控溅射生长的 ZnO 薄膜进行退火处理, 会改变其电子亲和能, 进而影响整个器件的性能[16][17]。本小节中, 将施主浓度设定为 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ZnO 的电子亲和能在 4.5~4.0 eV 范围内变化, 使用 Atlas 模块计算得到的太阳能电池的 PCE、FF、 J_{sc} 和 V_{oc} 的变化情况。图 9(a) 展示了太阳能电池的 PCE 和 FF 的变化情况, 图 9(b) 展示了太阳能电池的 J_{sc} 和 V_{oc} 的变化情况。当 ZnO 的电子亲和能为 4.5 eV 时, PCE 为 17.99%, FF 为 83.90%, J_{sc} 为 $33.71 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 662.9 mV。随着电子亲和能从 4.5 eV 降至 4.3 eV, 太阳能电池性能达到最佳, 当电子亲和能继续降低时, 性能不再变化。与电子亲和能为 4.5 eV 时相

比, PCE 提升了 0.053%, FF 提升了 0.01%, J_{SC} 提升了 $0.094 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。图 10 展示了太阳能电池外量子效率 EQE 的变化。可以看出, EQE 的变化主要出现在 300~400 nm 的紫外波段, 随着 ZnO 电子亲和能的减少而增加。其变化趋势与 J_{SC} 保持一致, 在 4.5~4.4 eV 的区间内, 变化较为明显, 在 300~400 nm 的紫外波段的平均 EQE 提升了 0.05, 在 4.4~4.0 eV 的区间内, 变化相对较小。这表明随着电子亲和能的降低, ZnO/Si 叠层太阳能电池的性能得到提升, 具体表现为紫外波段外部量子效率 EQE 的增加, 当电子亲和能达到 4.3 eV 时, 性能提升达到饱和。

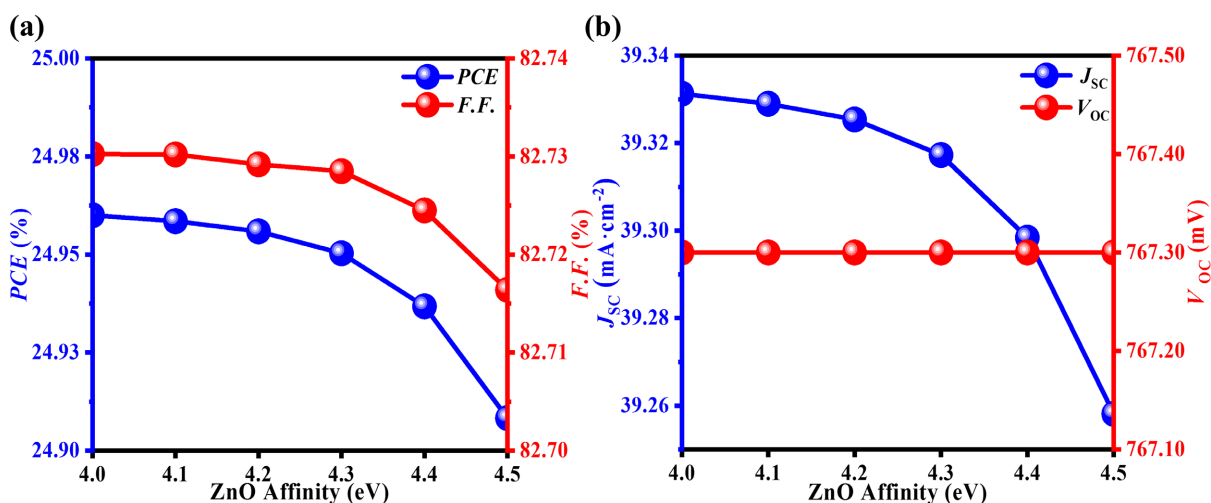


Figure 9. Effect of ZnO electronic affinity on the performance of ZnO/Si solar cell (a) PCE and FF; (b) J_{SC} and V_{OC}

图 9. 氧化锌电子亲和能对 ZnO/Si 太阳能电池性能的影响 (a) 光电转换效率与填充因子; (b) 短路电流与开路电压

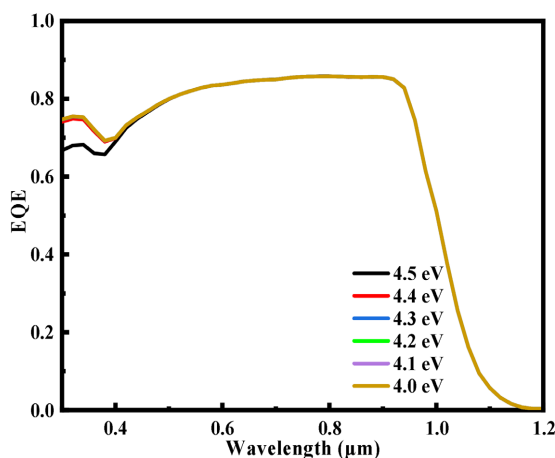


Figure 10. The effect of ZnO electronic affinity on the EQE of ZnO/Si solar cell

图 10. 氧化锌电子亲和能对 ZnO/Si 太阳能电池 EQE 的影响

图 11(a)展示了太阳能电池中 ZnO 与 Si 界面的能带图。由于两种材料费米能级的差异, 当 ZnO 的电子亲和能为 4.5 eV 时, 界面处会形成一个与 ZnO 中光生空穴扩散方向相反的电场, 如图 11(b)所示。对于半导体异质结, 导带偏移量 ΔE_C 和价带偏移量 ΔE_V 可以通过以下公式推导得出[18]:

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2 \quad (7)$$

$$\Delta E_V = (E_{g2} - E_{g1}) - (\chi_1 - \chi_2) \quad (8)$$

其中, χ_1 和 χ_2 分别是 Si 和 ZnO 的电子亲和能, E_{g1} 和 E_{g2} 分别是 Si 和 ZnO 的带隙宽度。由于晶硅的电子亲和能 χ_1 (4.1eV) 小于 ZnO 的电子亲和能 χ_2 (4.5eV), 随着 χ_2 的减小, 导带偏移量 ΔE_C 也会相应减小。同时, 由于 ZnO 的带隙(3.4eV)大于非晶硅的带隙(1.7eV), 随着 χ_2 的减小, 价带偏移量 ΔE_V 同样减小。因此, 随着电子亲和能的降低, 价带偏移量 ΔE_V 与导带偏移量 ΔE_C 均减小, 价带与导带的弯曲程度减弱, 界面处的电场强度降低。当电子亲和能降至 4.1 eV 时, 电场方向发生反转, 如图 11(b)所示。此时界面处的空穴电流不再显著增加, 如图 11(c)所示, 这说明 ZnO 中光生空穴的扩散已接近饱和。由于导带的能级位置未发生改变, ZnO 的导带能级仍然高于硅的导带, 因此晶硅中的电子没有大量运输到 ZnO 中, 最终导致了电子电流的饱和, 如图 11(d)所示。结合图 10 中的 EQE 图像, 可以认为 J_{sc} 的增加是由于 ZnO 中光生载流子在紫外波段得到了更有效的利用。当电子亲和能为 4.3 eV 时, 电子与空穴的扩散均达到饱和, 界面处的电流密度大小不再增加。

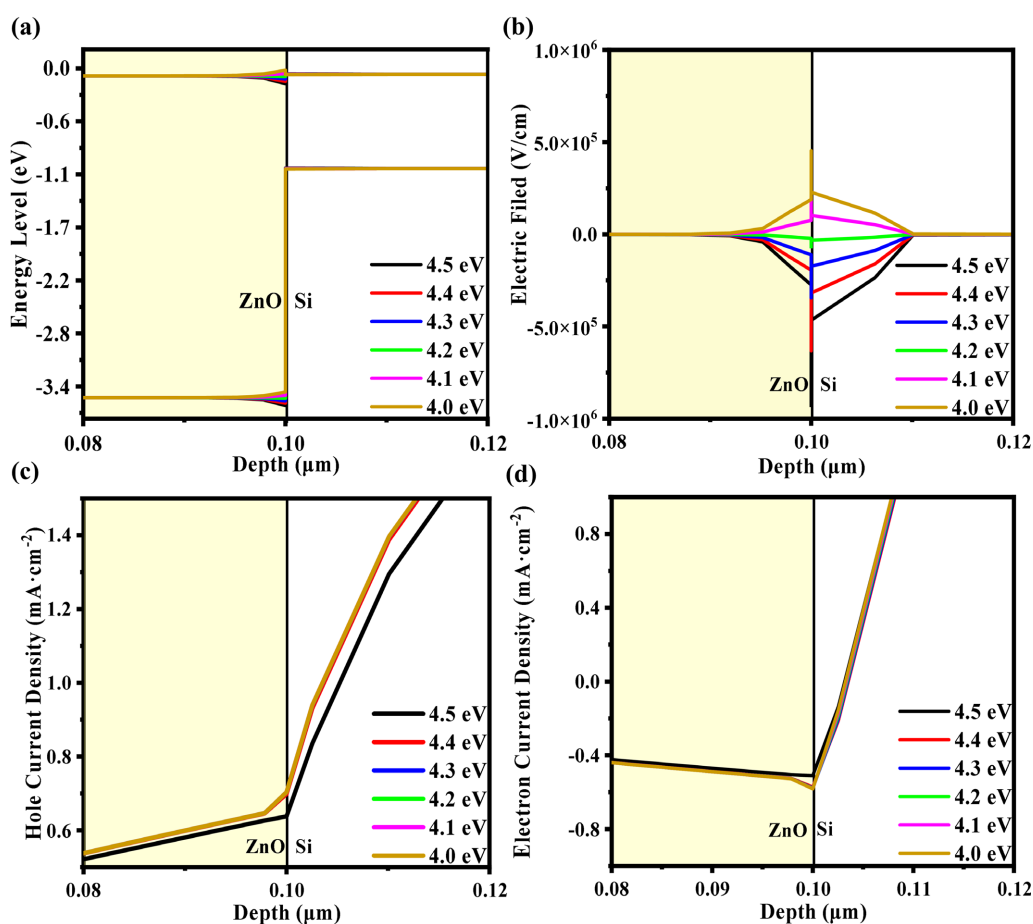


Figure 11. (a) Band diagram at the ZnO/Si interface; (b) Electric field distribution at the ZnO/Si interface; (c) Hole current density at the ZnO/Si interface; (d) Electron current density at the ZnO/Si interface

图 11. (a) 氧化锌/硅界面处的能带图; (b) 氧化锌/硅界面处的界面电场分布图; (c) 氧化锌/硅界面处的空穴电流密度; (d) 氧化锌/硅界面处的电子电流密度

4.3. ZnO/Si 太阳能电池的性能优化

前文的研究发现施主浓度的提高和电子亲和能的降低能够优化 ZnO/Si 界面的能带结构, 促进 ZnO

中紫外光生载流子的有效利用,但是对性能的提升提升存在一个阈值。当施主浓度达到 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 电子亲和能降至 4.3 eV 时, 各项性能指标均实现了饱和。因此, 选取施主浓度 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 电子亲和能为 4.3 eV 对 ZnO/Si 叠层太阳能电池进行优化。在 AM1.5 光照下, 太阳能电池 PCE、FF、 J_{sc} 与 V_{oc} 的值如表 4 中所示。优化后的 ZnO/Si 叠层硅太阳能电池与 SiN_x/Si 太阳能电池相比, PCE 增加了 0.05%, J_{sc} 降低了 0.2 mA·cm⁻², V_{oc} 增加了 2.15 mV, FF 增加了 0.47%。图 12 展示了优化后的 ZnO/Si 叠层太阳能电池与 SiN_x/Si 太阳能电池 EQE 对比, 可以看到经过优化后, ZnO/Si 叠层硅太阳能电池在 300~400 nm 的紫外波段的 EQE 提升更为显著, 平均 EQE 高出了 15.3%, 但是 J_{sc} 依然存在不足, 这是因为 ZnO/Si 叠层硅太阳能电池在 300~1000 nm 的可见 - 近红外波段的反射率较高的问题没有改善。这说明后续实验中, 在 PERC 太阳能电池基底上叠加 ZnO 层来制备 ZnO/Si 叠层硅太阳能电池时, 需要保证所制备的 ZnO 层具有较高的掺杂浓度与较低的电子亲和能, 同时利用表面微结构来降低可见 - 近红外波段的反射率。

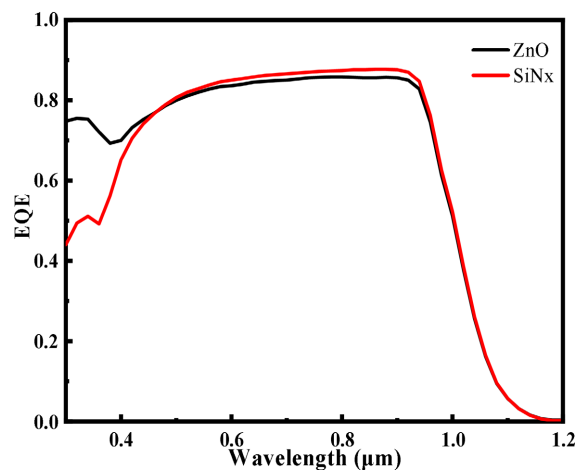


Figure 12. The EQE of optimized ZnO/Si solar cell and SiN_x/Si solar cell after
图 12. 优化后的 ZnO/Si 太阳能电池与 SiN_x/Si 太阳能电池的 EQE

Table 4. Performance parameters of the optimized ZnO/Si solar cells
表 4. 优化后 ZnO/Si 太阳能电池的性能参数

Solar Cell	PCE (%)	FF (%)	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (mV)
ZnO/Si solar cell	18.05	83.91	33.81	662.99
SiN _x /Si solar cell	18.00	83.44	34.01	660.84

5. 总结

本文通过 Wafer Ray Trace 软件模拟, 对比了 ZnO 与 SiN_x 在硅片上的光学特性, 结果显示 ZnO 的减反性能在 80 nm 时达到最佳。同时, ZnO 在 300~400 nm 的紫外波段吸收率更高, ZnO/Si 叠层结构因 ZnO 的紫外吸收特性与晶硅形成光谱互补, 能够减少了短波段光子损失, 展现出更高的理论光电转换潜力。据此, 设计了具有高紫外 EQE 的 ZnO/Si 叠层太阳能电池, Silvaco 软件的仿真结果表明, ZnO/Si 叠层太阳能电池具有更高的紫外波段 EQE 与 PCE。探究了在制备 ZnO 薄膜的过程中的重要参数(载流子浓度, 电子亲和能)对 ZnO/Si 叠层太阳能电池性能的影响, 揭示了紫外 EQE 提升的机制。当 ZnO 的施主浓度从 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, PCE 提升了 0.22%, FF 提升了 0.02%, J_{sc} 提升了 0.39 mA·cm⁻²。这是因为随着施主浓度的增加, ZnO 的导带和价带能级低于晶硅的导带和价带, 这有利于 ZnO 中的紫外

光生空穴从 ZnO 传输到 Si 中, 最终到达背面电极, 提高了 300~400 nm 波段的 EQE。通过调整 ZnO 的电子亲和能发现, 当电子亲和能从 4.5 eV 降低到 4.3 eV 时 PCE 提升了 0.053%, FF 提升了 0.01%, J_{sc} 提升了 $0.094 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 性能到了饱和。针对 ZnO/Si 叠层太阳能电池继续优化可以获得 18.05% 的 PCE, 具体表现为更高的开路电压与更高的紫外波段 EQE。该仿真研究为后续实验制备提供了理论依据。

参考文献

- [1] Shockley, W. and Queisser, H.J. (1961) Detailed Balance Limit of Efficiency of *P-N* Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, **32**, 510-519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- [2] Yu, S., Rabelo, M. and Yi, J. (2022) A Brief Review on III-V/Si Tandem Solar Cells. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **23**, 327-336. <https://doi.org/10.1007/s42341-022-00398-5>
- [3] Cheng, Y. and Ding, L. (2021) Perovskite/Si Tandem Solar Cells: Fundamentals, Advances, Challenges, and Novel Applications. *SusMat*, **1**, 324-344. <https://doi.org/10.1002/sus2.25>
- [4] 薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 等. 钙钛矿太阳能电池研究进展: 薄膜形貌控制与界面工程[J]. 化学学报, 2015, 73(3): 179-192.
- [5] Mishra, Y.K. and Adelung, R. (2018) ZnO Tetrapod Materials for Functional Applications. *Materials Today*, **21**, 631-651. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.003>
- [6] Giambastiani, B.M.S. (2007) Evoluzione Idrologica ed Idrogeologica della Pineta di San Vitale (Ravenna). Ph.D. Thesis, Bologna University.
- [7] 王玉新, 刘佳慧, 宋欣, 等. B 掺 ZnO 薄膜的制备及其光学性能研究[J]. 光电子·激光, 2021, 32(10): 1119-1123.
- [8] 高悍津, 高晓红, 孙玉轩, 等. 镓掺杂对氧化锌薄膜晶体管性能的影响[J]. 电子制作, 2022, 30(10): 30-32.
- [9] Kumar, D., Krishnan N., S. and Ramasesha, S.K. (2021) Spectral Response Enhancement of the CdS/CdTe Solar Nano-Structured Cell Using ZnO Window Layer. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **68**, 4504-4508. <https://doi.org/10.1109/ted.2021.3097014>
- [10] Englert, C.R., Birk, M. and Maurer, H. (1999) Antireflection Coated, Wedged, Single-Crystal Silicon Aircraft Window for the Far-Infrared. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **37**, 1997-2003. <https://doi.org/10.1109/36.774710>
- [11] Lighthouse, P.V. (2021) SunSolve. <https://www.pvlighthouse.com.au/sunsolve>
- [12] 唐龙谷. 半导体工艺和器件仿真软件 Silvaco TCAD 实用教程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2014.
- [13] Kashyap, S., Pandey, R. and Madan, J. (2023) 25.7% Efficient PERC Solar Cell Using Double Side Silicide on Oxide Electrostatically Doped (SILO-ED) Carrier Selective Contacts: Process and Device Simulation Study. *Semiconductor Science and Technology*, **38**, Article ID: 055010. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/acc199>
- [14] Richter, A., Müller, R., Benick, J., Feldmann, F., Steinhäuser, B., Reichel, C., *et al.* (2021) Design Rules for High-Efficiency Both-Sides-Contacted Silicon Solar Cells with Balanced Charge Carrier Transport and Recombination Losses. *Nature Energy*, **6**, 429-438. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00805-w>
- [15] 李召阳, 陈祎祎, 雷金坤, 等. 溅射功率对 Mo 掺杂 ZnO(MZO)透明导电薄膜的影响[J]. 功能材料, 2022, 53(2): 2114-2122.
- [16] Yamada, T., Miyake, A., Makino, H., Yamamoto, N. and Yamamoto, T. (2009) Effect of Thermal Annealing on Electrical Properties of Transparent Conductive Ga-Doped ZnO Films Prepared by Ion-Plating Using Direct-Current Arc Discharge. *Thin Solid Films*, **517**, 3134-3137. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.081>
- [17] Hodes, G. and Kamat, P.V. (2015) Understanding the Implication of Carrier Diffusion Length in Photovoltaic Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 4090-4092. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02052>
- [18] 刘恩科. 半导体物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.