



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101866963 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 20

(21) 申请号 200910043930. 4

(22) 申请日 2009. 07. 20

(71) 申请人 湖南共创光伏科技有限公司

地址 421001 湖南省衡阳市雁峰区白沙洲工业园鸿园路 1 号

(72) 发明人 李廷凯 李晴风 陈建国

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 马强

(51) Int. Cl.

H01L 31/042(2006. 01)

H01L 31/06(2006. 01)

H01L 31/0216(2006. 01)

H01L 31/0232(2006. 01)

H01L 31/18(2006. 01)

H01L 31/20(2006. 01)

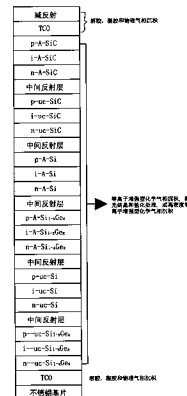
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明提出了多结多叠层的薄膜太阳能电池及其制造方法。所述多结多叠层结构可以从相关的六种材料中选用形成二结,三结,四结,五结,六结薄膜太阳能电池。本发明采用激光结晶工艺,等离子掺杂工艺和 PECVD 过渡层工艺来改善各层之间的界面性能,如降低各叠层之间的界面电阻和增强薄膜材料结晶性能,并用氢化处理工艺来保持各层材料性能的稳定和改善透明导电薄膜材料和界面的透光率和导电性。电池转换效率可望达到 12% -18%,并具有较好的稳定性。



1. 一种高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池,其特征是,该电池的结构为以下诸种之一:

(1) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(2) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(3) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(4) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(5) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(6) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(7) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(8) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(9) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

(10) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

其中,所述 p 层、i 层、n 层均是选自  $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 、 $\text{A-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 、 $\mu\text{c-SiC}$ 、 $\text{A-SiC}$ 、 $\mu\text{c-Si}$ 、 $\text{A-Si}$  半导体材料中的一种,TCO 层与相邻的中间反射层之间以及相邻两中间反射层之间的膜层为一结,每结中各膜层所用半导体材料相同并组成 pin 结或 pn 结; $0 \leq x \leq 1$ ;"/"表示两层之间的界面。

2. 根据权利要求 1 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池,其特征是,所述减反射膜可以是多孔  $\text{SiO}_2$  膜,或纳米纤维  $\text{SiO}_2$  膜,或  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合膜;所述多孔  $\text{SiO}_2$  膜选用孔隙率 10-50%,孔径 50nm-1000nm 的多孔  $\text{SiO}_2$  膜产品;所述纳米纤维  $\text{SiO}_2$  选用纤维直径 50nm-500nm,长径比 1 : 5-1 : 10 的纳米纤维  $\text{SiO}_2$ ;所述  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合膜可以是单层复合和多层复合,为  $\text{TiO}_2$ (厚度 145nm)/ $\text{SiO}_2$ (厚度 95nm),或  $\text{TiO}_2$ (厚度 15nm)/ $\text{SiO}_2$ (厚度 35nm)/ $\text{TiO}_2$ (厚度 150nm)/ $\text{SiO}_2$ (厚度 100nm)。

3. 根据权利要求 1 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池,其特征是,所述 TCO 为透明导电氧化物膜,它的技术参数为:纯度在 99.9%以上,可见光透过率大于 90%;电阻率小于  $1 \times 10^{-3}$  欧姆厘米,薄膜厚度 50nm-5000nm;所述 TCO 为 Ag 或 Al、Ga、掺杂的  $\text{ZnO}_x$ 、ITO 透明导电氧化物薄膜材料。

4. 根据权利要求 1 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池,其特征是,所述中间反射层为具有良好的导电性的膜层,它由 Ag 或 Al、Ga、掺杂的  $\text{ZnO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_x$ 、ITO 材料做成;该膜层一组技术参数为:材料纯度大于 99.9%,电阻率小于  $1 \times 10^{-3}$  欧姆厘米,薄膜厚度 50nm-5000nm。

5. 根据权利要求 1 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池,其特征是,该电池的结构为:基片/TCO/n- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/n- $\mu$ c-Si/i- $\mu$ c-Si/p- $\mu$ c-Si/中间反射层/n-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/n-A-Si/i-A-Si/p-A-Si/中间反射层/n- $\mu$ c-SiC/i- $\mu$ c-SiC/p- $\mu$ c-SiC/中间反射层/n-A-SiC/i-A-SiC/p-A-SiC/TCO/减反射膜。

6. 根据权利要求 1 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池,其特征是,该电池的结构为:减反射膜/玻璃/TCO/p-A-SiC/i-A-SiC/n-A-SiC/中间反射层/p- $\mu$ c-SiC/i- $\mu$ c-SiC/n- $\mu$ c-SiC/中间反射层/p-A-Si/i-A-Si/n-A-Si/中间反射层/p-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/n-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/p- $\mu$ c-Si/i- $\mu$ c-Si/n- $\mu$ c-Si/中间反射层/p- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/n- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/TCO/Al。

7. 一种高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池的制造方法,包括:

对不锈钢基片或玻璃基片进行清洗;

用常规工艺制备 TCO 层、中间反射层、减反射膜;其特征是,

采用 PECVD 沉积工艺,激光结晶工艺,等离子掺杂工艺和 PECVD 过渡层工艺制备硅基薄膜,以获得高质量的膜层和降低各叠层之间的界面电阻;或者用 HD-PECVD 工艺制备硅基薄膜;

采用 PECVD 氢化工艺,对硅基薄膜层进行氢化处理,以保持各膜层材料性能的稳定和改善透明导电薄膜材料与界面的透光率和导电性。

8. 根据权利要求 7 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池的制造方法,其特征是,对不锈钢基片或玻璃基片的清洗工艺分两步进行:

第一步,用 HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 10 : 1 : 50 的溶液在 60°C -70°C 清洗 5 分钟 -10 分钟;

第二步,用 NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 10 : 1 : 50 的溶液在 60°C -70°C 清洗 5 分钟 -10 分钟;最后用水清洗干净。

9. 根据权利要求 7 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池的制造方法,其特征是,所述激光结晶工艺使用波长为 308nm XeCl excimer 激光,通过控制激光的输出功率,步进速度和时间,使非晶 Si, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, SiC 重结晶形成微晶,甚至于形成类单晶的 Si, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, SiC 薄膜。

10. 根据权利要求 7 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池的制造方法,其特征是,所述 PECVD 氢化工艺通过调整氢气和氮气的体积比和等离子的能量,在 100°C -400°C 温度下对薄膜进行氢化处理,以增强薄膜材料的稳定性;所述氢气和氮气的体积比为 10-100 倍。

## 高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池,特别是硅基薄膜太阳能电池结构及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 自从法国科学家 AE. Becquerel 在 1839 年发现光电转换现象以后,1883 年第一个以半导体硒为基片的太阳能电池诞生。1946 年 Russell 获得了第一个太阳能电池的专利 (US. 2, 402, 662), 其光电转换效率仅为 1%。直到 1954 年,贝尔实验室的研究才发现了掺杂的硅基材料具有高的光电转换效率。这个研究为现代太阳能电池工业奠定了基础。在 1958 年,美国 Haffman 电力公司为美国的卫星装上了第一块太阳能电池板,其光电转换效率约为 6%。从此,单晶硅及多晶硅基片的太阳能电池研究和生产有了快速的发展,2006 年太阳能电池的产量已经达到 2000 兆瓦,单晶硅太阳能电池的光电转换效率达到 24.7%,商业产品达到 22.7%,多晶硅太阳能电池的光电转换效率达到 20.3%,商业产品达到 15.3%。

[0003] 另一方面,1970 年苏联的 Zhores Alferov 研制了第一个 GaAs 基的高效率 III-V 族太阳能电池。由于制备 III-V 族薄膜材料的关键技术 MOCVD(金属有机化学气相沉积)直到 1980 年左右才被成功研发,美国的应用太阳能电池公司在 1988 年成功地应用该技术制备出光电转换效率为 17%的 GaAs 基的 III-V 族太阳能电池。其后,以 GaAs 为基片的 III-V 族材料的掺杂技术,多级串联太阳能电池的制备技术得到了广泛的研究和发展,其光电转换效率在 1993 年达到 19%,2000 年达到 24%,2002 年达到 26%,2005 年达到 28%,2007 年达到 30%。2007 年,美国两大 III-V 族太阳能电池公司 Emcore 和 SpectroLab 生产了高效率 III-V 族太阳能商业产品,其光电转换率达 38%,这两家公司占有全球 III-V 族太阳能电池市场的 95%,最近美国国家能源研究所宣布,他们成功地研发了其光电转换效率高达 50%的多级串联的 III-V 族太阳能电池。由于这类太阳能电池的基片昂贵,设备及工艺成本高,主要应用于航空、航天、国防和军工等领域。

[0004] 国外的太阳能电池研究和生产,大致可以分为三个阶段,即有三代太阳能电池。

[0005] 第一代太阳能电池,基本上是以单晶硅和多晶硅基单一组元的太阳能电池为代表。仅注重于提高光电转换效率和大规模生产,存在着高的能耗、劳动密集、对环境不友善和高成本等问题,其产生电的价格约为煤电的 5~6 倍;直至 2007 年,第一代太阳能电池的产量仍占全球太阳能电池总量的 89%,专家预计,第一代太阳能电池将在十年后逐步被淘汰而成为历史。

[0006] 第二代太阳能电池为薄膜太阳能电池,是近几年来发展起来的新技术,它注重于降低生产过程中的能耗和工艺成本,专家们称其为绿色光伏产业。与单晶硅和多晶硅太阳能电池相比,其薄膜高纯硅的用量为 1%,同时,低温等离子增强型化学气相沉积沉积技术,电镀技术,印刷技术被广泛地研究并应用于薄膜太阳能电池的生产。由于采用低成本的玻璃、不锈钢薄片,高分子基片作为基板材料,大大降低了生产成本,并有利于大规模的生产。目前已成功研发的薄膜太阳能电池的材料为: CdTe,其光电转换效率为 16.5%,而商

业产品约为 7% ;CuInSe,其光电转换效率为 19.5%,商业产品为 11% ;非晶硅及微晶硅,其光电转换效率为 8.3 ~ 15%,商业产品为 7 ~ 13.3%,近年来,由于液晶电视的薄膜晶体管的研究,非晶硅和微晶硅薄膜技术有了长足的发展,并已应用于硅基薄膜太阳能电池。专家们预计,由于薄膜太阳能电池具有低的成本,高的效率,大规模生产的能力,在未来的 5 ~ 10 年,薄膜太阳能电池将成为全球太阳能电池的主流产品。

[0007] 围绕薄膜太阳能电池研究的热点是,开发高效、低成本、长寿命的光伏太阳能电池。它们应具有如下特征:低成本、高效率、长寿命、材料来源丰富、无毒,科学家们比较看好非晶硅薄膜太阳能电池。

[0008] 目前占最大份额的薄膜太阳能电池是非晶硅太阳能电池,通常为 pin 结构电池,窗口层为掺硼的 P 型非晶硅,接着沉积一层未掺杂的 i 层,再沉积一层掺磷的 N 型非晶硅,并镀电极。

[0009] 非晶硅电池一般采用 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition——等离子增强型化学气相沉积)方法使高纯硅烷等气体分解沉积而成的。此种制作工艺,可以在生产中连续在多个真空沉积室完成,以实现大批量生产。由于沉积分解温度低,可在玻璃、不锈钢板、陶瓷板、柔性塑料片上沉积薄膜,易于大面积化生产,成本较低。在玻璃衬底上制备的非晶硅基太阳能电池的结构为:Glass/TCO/p-a-SiC:H/i-a-Si:H/n-a-Si:H/Al,在不锈钢衬底上制备的非晶硅基太阳能电池的结构为:SS/ZnO/n-a-Si:H/i-a-Si(Ge):H/p-na-Si:H/ITO/Al。

[0010] 提高电池效率最有效的途径是尽量提高电池的光吸收效率。对硅基薄膜而言,采用窄带隙材料是必然途径。如 Uni-Solar 公司采用的窄带隙材料为 a-SiGe(非晶硅锗)合金,他们的 a-Si/a-SiGe/a-SiGe 三结叠层电池,小面积电池(0.25cm<sup>2</sup>)效率达到 15.2%,稳定效率达 13%,900cm<sup>2</sup>组件效率达 11.4%,稳定效率达 10.2%,产品效率达 7% -8%。

[0011] 国际公认非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池是硅基薄膜电池的下一代技术,是实现高效低成本薄膜太阳能电池的重要技术途径,是薄膜电池新的产业化方向。2005 年日本三菱重工和钟渊化学公司的非晶硅/微晶硅叠层电池组件样品效率分别达到 11.1%(40cm×50cm)和 13.5%(91cm×45cm)。日本夏普公司 2007 年 9 月实现非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池产业化生产(25MW,效率 8% -8.5%),欧洲 Oerlikon(奥立康)公司、美国 Applied Materials(应用材料公司),也正研发产品级非晶硅/微晶硅电池关键制造技术。

[0012] 国内,南开大学以国家“十五”、“十一五”973 项目和“十一五”863 项目为依托,进行微晶硅材料和非晶硅/微晶硅叠层电池研究。小面积微晶硅电池效率达 9.36%,非晶硅/微晶硅叠层电池效率达 11.8%,10cm×10cm 组件效率达 9.7%。现正与福建钧石能源公司合作,进行平方米级非晶硅/微晶硅叠层电池关键设备及电池制造技术的研发。

[0013] 目前硅基薄膜电池主要有三种结构:以玻璃为衬底的单结或双结非晶硅电池,以玻璃为衬底的非晶硅和微晶硅双结电池,以不锈钢为衬底的非晶硅和非晶锗硅合金三结电池。由于各种产品都有其独特的优势,在今后一段时间里这三种电池结构还会同步发展。硅基薄膜电池的长远发展方向是很明显的,除了要充分利用其独特的优势,主要是克服产品开发、生产和销售方面存在的问题。硅基薄膜电池要进一步提高电池效率,利用微晶硅电池作为多结电池的底电池可以进一步提高电池效率,降低电池的光诱导衰退。

[0014] 目前微晶硅电池产业化的技术难点是实现微晶硅的高速沉积技术和实现大面积

微晶硅基薄膜材料的均匀性。如果微晶硅大面积高速沉积方面的技术难题可以在较短的时间里得到解决,预计在不远的将来,非晶硅和微晶硅相结合的多结电池将成为硅基薄膜电池的主要产品。非晶硅和微晶硅多结电池可以沉积在玻璃衬底上,也可以沉积在柔性衬底上,无论是以玻璃还是以柔性衬底沉积的硅基薄膜电池都可以采用非晶和微晶硅多结电池结构。

[0015] 虽然以上几个方面的技术和背景材料,已经有人提到采用不同能隙的材料来扩充对太阳能的吸收光谱。但是至今尚未有人采用一个系列,具有不同能隙的六种材料来构成多结多叠层 PIN 结构的薄膜太阳能电池。并且还没有人研发出制备这种多结多叠 PIN 结构的薄膜太阳能电池的制造技术。

[0016] 目前商业性的硅基薄膜太阳能电池是非晶硅薄膜太阳能电池。由于非晶硅的能隙为 1.7,它仅仅能吸收波长在 400-500nm 的太阳能。因其太阳能转换效率低,大约在 6%左右,该硅基薄膜太阳能电池的转换率有待改善。

## 发明内容

[0017] 本发明要解决的技术问题是,针对现有技术存在的不足,提出高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池及其制造方法,所述电池具有更高的转换效率和优良的稳定性。

[0018] 本发明的技术方案之一是,所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池的结构为以下诸种之一:

[0019] (1) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0020] (2) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0021] (3) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0022] (4) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0023] (5) 基片 /TCO/n 层 /i 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /i 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0024] (6) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0025] (7) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0026] (8) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0027] (9) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0028] (10) 基片 /TCO/n 层 /p 层 / 中间反射层 /n 层 /p 层 /TCO/ 减反射膜;

[0029] 其中,所述 p 层、i 层、n 层均是选自  $\mu c-Si_{1-x}Ge_x$ 、 $A-Si_{1-x}Ge_x$ 、 $\mu c-SiC$ 、 $A-SiC$ 、

$\mu$ c-Si、A-Si 半导体材料中的一种, TCO 层与相邻的中间反射层之间以及相邻两中间反射层之间的膜层为一结, 每结中各膜层所用半导体材料相同并因掺杂不同而组成 pin 结或 pn 结;  $0 \leq x \leq 1$ ; “/”表示两层之间的界面; n- 表示电子型 (n 型) 半导体, i- 表示本征半导体, P- 表示空穴型 (P 型) 半导体; A- 表示非晶体,  $\mu$ c- 表示微晶。

[0030] 上述第 (1) 种电池结构的一种具体组成是: 基片 /TCO/n- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/ 中间反射层 /n- $\mu$ c-Si/i- $\mu$ c-Si/p- $\mu$ c-Si/ 中间反射层 /n-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/ 中间反射层 /n-A-Si/i-A-Si/p-A-Si/ 中间反射层 /n- $\mu$ c-SiC/i- $\mu$ c-SiC/p- $\mu$ c-SiC/ 中间反射层 /n-A-SiC/i-A-SiC/p-A-SiC/TCO/ 减反射膜。

[0031] 上述结构中, 所述基片可以是不锈钢基片或铝基片、玻璃基片、高分子基片等等。

[0032] 上述结构中, 所述减反射膜内侧的 TCO 层可用玻璃基片代替, 参见图 3。

[0033] 上述结构中, 所述减反射膜可以是多孔 SiO<sub>2</sub> 膜, 或纳米纤维 SiO<sub>2</sub> 膜, 或 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜等等。其中, 多孔 SiO<sub>2</sub> 膜可选用孔隙率 10-50%, 孔径 50nm-1000nm 的多孔 SiO<sub>2</sub> 膜产品; 所述纳米纤维 SiO<sub>2</sub> 可选用纤维直径 50nm-500nm, 长径比 1 : 5-1 : 10 的纳米纤维 SiO<sub>2</sub>; 所述 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜可以是单层复合和多层复合, 例如: TiO<sub>2</sub>(145nm)/SiO<sub>2</sub>(95nm) 或 TiO<sub>2</sub>(15nm)/SiO<sub>2</sub>(35nm)/TiO<sub>2</sub>(150nm)/SiO<sub>2</sub>(100nm) 等等 (括号中为膜厚度)。

[0034] 上述结构中, 所述 TCO 为透明导电氧化物膜, 它的技术参数可选用: 纯度在 99.9% 以上, 可见光透过率大于 90%; 电阻率小于  $1 \times 10^{-3}$  欧姆厘米, 薄膜厚度 50nm-5000nm; TCO 可以是 Ag, Al, Ga, 掺杂的 ZnO<sub>x</sub>, ITO 透明导电氧化物薄膜材料等等, 可以用 PVD 或溶胶, 凝胶方法制备。

[0035] 上述结构中, 所述中间反射层为具有良好的导电性的膜层, 它可以由 Ag 或 Al、Ga、掺杂的 ZnO<sub>x</sub>、SiN<sub>x</sub>、SiO<sub>x</sub>、ITO 等材料做成, 并且可以用 PVD 或 PECVD, 或溶胶, 凝胶方法制备; 该膜层一组可选用的技术参数为: 材料纯度大于 99.9%, 电阻率小于  $1 \times 10^{-3}$  欧姆厘米, 薄膜厚度 50nm-5000nm。所述中间反射层可以让特定的波长范围的长波通过并反射特定的波长范围的短波。

[0036] 本发明的多结多叠层 PIN 结构的电流变化不大, 通过增加结数来提高电压, 从而改善薄膜太阳能电池的效率。因为一种材料的太阳能电池可以利用的能量为波长比为  $1.24E_g$ (eV) 的谱域的光能 ( $E_g$  是材料的能隙宽度)。如果把同质异带隙材料的薄膜叠加则可利用更宽谱域的光能, 可由此增加太阳能电池的光吸收效率; 本发明的多结多叠层太阳能电池中, 利用宽隙材料做顶电结, 将短波长的光能转化为电能; 利用窄带材料做底电结, 可将特长波长光能转化为电能。由于更加充分利用了阳光的谱域, 多结多叠层太阳能电池具有更高的光电转换效率。如果在多结多叠层太阳能电池中, 在具有不同能隙宽度的各结之间, 加入中间反射层对各波段的入射光进行逐级的入射和全反射, 增加其在电池中的光程从而增加太阳能电池对光的吸收, 而提高了转换效率。

[0037] 本发明的技术方案之二是, 所述高转化率硅基多结多叠层 PIN 薄膜太阳能电池的制造方法包括:

[0038] 对不锈钢基片或玻璃基片进行清洗;

[0039] 用常规工艺制备 TCO 层、中间反射层、减反射膜;

[0040] 采用 PECVD 沉积工艺, 激光结晶工艺, 等离子掺杂工艺和 PECVD 过渡层工艺制备硅

基薄膜,以获得高质量的膜层和降低各叠层之间的界面电阻;

[0041] 对硅基薄膜层进行氢化处理,以保持各膜层材料性能的稳定和改善透明导电薄膜材料与界面的透光率和导电性。

[0042] 这些薄膜材料也可以用 HD-PECVD 制备。

[0043] 本发明所述制造方法中,对不锈钢基片或玻璃基片的清洗工艺分两步进行:

[0044] 第一步,用  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 1 : 50$  的溶液在  $60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$  清洗 5 分钟 -10 分钟;

[0045] 第二步,用  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 1 : 50$  的溶液在  $60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$  清洗 5 分钟 -10 分钟;最后用水清洗干净。

[0046] 本发明所述制造方法中,所述激光结晶工艺使用波长为 308nm XeCl excimer 激光,通过控制激光的输出功率,步进速度和时间,使非晶 Si,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , SiC 重结晶形成微晶,甚至于形成类单晶的 Si,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , SiC 薄膜。

[0047] 本发明所述制造方法中,PECVD 氢化工艺通过调整氢气和氮气的体积比和等离子的能量,在  $100^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$  温度下对薄膜进行氢化处理,以增强薄膜材料的稳定性;所述氢气和氮气的体积比为 10-100 倍(即氢气体积:氮气体积 = 10-100)。

[0048] 本发明采用 PECVD 或 HD-PECVD 薄膜沉积工艺,等离子掺杂工艺,激光结晶工艺和氢化处理工艺相结合,成功的制备了高质量的非晶(A)和微晶( $\mu\text{c}$ )的 Si 和 SiGe、SiC 薄膜。这些材料的能隙宽度如表 1 所示。

[0049] 表 1 非晶(A)和微晶( $\mu\text{c}$ )的 Si, SiGe 和 SiC 薄膜材料的能隙宽度

[0050]

材料	能隙宽度 (ev)	材料	能隙宽度 (ev)
A- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	1.3-1.7	$\mu\text{c}$ -Si	~ 1.2
$\mu\text{c}$ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$	0.7-1.2	A-SiC	~ 2.1
A-Si	~ 1.7	$\mu\text{c}$ -SiC	~ 1.8

[0051]

[0052] 因此,我们可以用上述的六种材料加以组合去拓宽硅基薄膜太阳能电池的能谱吸收宽度,以提高硅基薄膜太阳能电池的光电转换率。各种材料的吸收能谱范围如图 1 所示。

[0053] 本发明所述方法制得 1 非晶和微晶 Si, SiGe 和 SiC 薄膜性能如表 2 所示。

[0054] 表 2 非晶和微晶 Si, SiGe 和 SiC 薄膜性能

[0055]



技术参数	a-Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	mc-Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	p,n-(a, $\mu$ c)-SiC <sub>x</sub>
暗室导电率 ( $\Omega\text{-cm}$ ) <sup>-1</sup>	$\sim 10^{-8}$	$< 10^{-7}$	$\sim 10^{-5}\text{-}10^{-6}$
活化能	$\sim 0.7$		$\sim 0.5$
光能隙 (eV) (300k)	1.5-1.7	$\sim 0.9$	1.8-2.1
ESR 自旋密度 (cm <sup>-3</sup> )	$< 10^{17}$	$< 10^{17}$	
离子迁移速度 $\mu_r$ (cm <sup>2</sup> /V)	$> 10^{-7}$ (600nm)	$> 10^{-7}$ (600nm)	
吸收系数 (cm <sup>-1</sup> )	$> 10^3$ (800nm)	$> 10^3$ (800nm)	$> 10^4$ (400nm)

[0056] 本发明采用激光结晶工艺,等离子掺杂工艺和 PECVD 过度层工艺来改善各层之间的界面性能,如降低各叠层之间的界面电阻和增强薄膜材料结晶性能,并用氢化处理工艺来保持各层材料性能的稳定和改善透明导电薄膜材料和界面的透光率和导电性;多结串联的薄膜太阳能电池转换效率可望达到 12-18%,并具有较好的稳定性。

### 附图说明

[0057] 图 1 是描述非晶和微晶的硅 (Si),锗化硅 (SiGe) 和碳化硅 (SiC) 的能谱吸收范围;

[0058] 图 2 是本发明一种实施例的不锈钢基片多结多叠层结构之薄膜太阳能电池膜层结构及制备工艺示意图,电池为不锈钢基片六结多层 pin 结构薄膜太阳能电池;

[0059] 图 3 是本发明另一种实施例的玻璃基片多结多叠层结构之薄膜太阳能电池膜层结构及制备工艺示意图,电池为玻璃基片六结多层 pin 结构薄膜太阳能电池。

### 具体实施方式

[0060] 一、两种组合的多结多叠层结构薄膜太阳能电池:

[0061] 第一种组合:基片/TCO/n- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/n- $\mu$ c-Si/i- $\mu$ c-Si/p- $\mu$ c-Si/中间反射层/n-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/n-A-Si/i-A-Si/p-A-Si/中间反射层/n- $\mu$ c-SiC/i- $\mu$ c-SiC/p- $\mu$ c-SiC/中间反射层/n-A-SiC/i-A-SiC/p-A-SiC/TCO/减反射膜,如图 2 所示;

[0062] 第二种组合:减反射膜/玻璃/TCO/p-A-SiC/i-A-SiC/n-A-SiC/中间反射层/p- $\mu$ c-SiC/i- $\mu$ c-SiC/n- $\mu$ c-SiC/中间反射层/p-A-Si/i-A-Si/n-A-Si/中间反射层/p-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/n-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/p- $\mu$ c-Si/i- $\mu$ c-Si/n- $\mu$ c-Si/中间反射层/p- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/n- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/TCO/Al,如图 3 所示。

[0063] 二、制造方法。

[0064] 实施例 1:不锈钢基多结多叠层结构的薄膜太阳能电池

[0065] (1) 电池结构:不锈钢/TCO/n- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/n- $\mu$ c-Si/i- $\mu$ c-Si/p- $\mu$ c-Si/中间反射层/n-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/i-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/p-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/中间反射层/n-A-Si/i-A-Si/p-A-Si/中间反射层/n- $\mu$ c-SiC/i- $\mu$ c-SiC/p- $\mu$ c-SiC/中间反射层/n-A-SiC/i-A-SiC/p-A-SiC/TCO/减反射膜;

[0066] (2) 制备工艺:

[0067] 1. 不锈钢薄板清洗后,用 PVD 方法制备 ZnO:Ag, Al 薄膜(或用溶胶凝胶方法制备),然后烘干,再在 400℃、含氢气氛下热处理 1 分钟-10 分钟;

[0068] 2. 用 PECVD 方法沉积磷 (P) 掺杂的非晶  $A-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜 ( $1 > x > 0$  均匀过度), 然后激光结晶处理形成 n 型微晶  $\mu c-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 n 型微晶  $\mu c-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0069] 3. 用 PECVD 方法沉积 i 型非晶  $A-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜 ( $1 > x > 0$  均匀过度), 然后激光结晶处理形成 i 型微晶  $\mu c-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 i 型微晶  $\mu c-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0070] 4. 用 PECVD 方法沉积硼 (B) 掺杂的非晶  $A-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜 ( $1 > x > 0$  均匀过度), 然后激光结晶处理形成 p 型微晶  $\mu c-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 p 型微晶  $\mu c-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0071] 5. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0072] 6. 用 PECVD 方法沉积磷 (P) 掺杂的非晶 A-Si 薄膜, 然后激光结晶处理形成 n 型微晶  $\mu c-Si$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 n 型微晶  $\mu c-Si$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0073] 7. 用 PECVD 方法沉积 i 型非晶 A-Si 薄膜, 然后激光结晶处理形成 i 型微晶  $\mu c-Si$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 i 型微晶  $\mu c-Si$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0074] 8. 用 PECVD 方法沉积硼 (B) 掺杂的非晶 A-Si 薄膜, 然后激光结晶处理形成 p 型微晶  $\mu c-Si$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 p 型微晶  $\mu c-Si$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0075] 9. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0076] 10. 用 PECVD 方法或和 HD-PECVD 方法沉积 n 型磷 (P) 掺杂的非晶  $A-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜 ( $1 > x > 0.5$  均匀过度), i 型非晶  $A-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜 ( $1 > x > 0.5$  均匀过度), p 型硼 (B) 掺杂的非晶  $A-Si_{1-x}Ge_x$  薄膜 ( $1 > x > 0.5$  均匀过度), 并用 PECVD 氢化处理,

[0077] 11. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0078] 12. 用 PECVD 方法或和 HD-PECVD 方法沉积 n 型磷 (P) 掺杂的非晶 A-Si 薄膜, i 型非晶 A-Si, n 型硼 (B) 掺杂的非晶 A-Si, 并用 PECVD 氢化处理;

[0079] 13. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0080] 14. 用 PECVD 方法沉积磷 (P) 掺杂的非晶 A-SiC 薄膜, 然后激光结晶处理形成 n 型微晶  $\mu c-SiC$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 n 型微晶  $\mu c-SiC$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0081] 15. 用 PECVD 方法沉积 i 型非晶 A-SiC 薄膜, 然后激光结晶处理形成 i 型微晶  $\mu c-SiC$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 i 型微晶  $\mu c-SiC$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0082] 16. 用 PECVD 方法沉积硼 (B) 掺杂的非晶 A-SiC 薄膜, 然后激光结晶处理形成 p 型微晶  $\mu c-SiC$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 p 型微晶  $\mu c-SiC$  薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0083] 17. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0084] 18. 用 PECVD 方法或和 HD-PECVD 方法沉积 n 型磷 (P) 掺杂的非晶 A-SiC 薄膜, i 型非晶 A-SiC, p 型硼 (B) 掺杂的非晶 A-SiC, 并用 PECVD 氢化处理;

[0085] 19. 用 PVD 方法制备 ZnO:Ag, Al 薄膜 (或用溶胶凝胶方法制备), 然后烘干, 再在 400°C、含氢气氛下热处理 1 分钟-10 分钟;

[0086] 20. 用 PVD 或溶胶凝胶方法镀减反射膜, 可以是多孔 SiO<sub>2</sub> 或纳米纤维 SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜结构。

[0087] 这种不锈钢基多结 PIN 多叠层结构的薄膜太阳能电池转换效率可望达到 15-18%, 并具有较好的稳定性。

[0088] 实施例 2: 玻璃基片多结多叠层结构的薄膜太阳能电池

[0089] (1) 电池结构: 减反射膜 / 玻璃 / TCO / p-A-SiC / i-A-SiC / n-A-SiC / 中间反射层 / p- $\mu$ c-SiC / i- $\mu$ c-SiC / n- $\mu$ c-SiC / 中间反射层 / p-A-Si / i-A-Si / n-A-Si / 中间反射层 / p-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> / i-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> / n-A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> / 中间反射层 / p- $\mu$ c-Si / i- $\mu$ c-Si / n- $\mu$ c-Si / 中间反射层 / p- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> / i- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> / n- $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> / TCO / Al ;

[0090] (2) 制备工艺如下:

[0091] 1. 玻璃薄板清洗后, 用 PVD 方法制备 ZnO:Ag, Al 薄膜 (或用溶胶凝胶方法制备), 然后烘干, 再在 400°C、含氢气氛下热处理 1 分钟-10 分钟;

[0092] 2. 用 PECVD 方法或和 HD-PECVD 方法沉积 p 型硼 (B) 掺杂的非晶 A-SiC, i 型非晶 A-SiC, 磷 (P) 掺杂的 n 型非晶 A-SiC 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0093] 3. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0094] 4. 用 PECVD 方法沉积硼 (B) 掺杂的非晶 A-SiC 薄膜, 然后激光结晶处理形成 p 型微晶  $\mu$ c-SiC 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 p 型微晶  $\mu$ c-SiC 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0095] 5. 用 PECVD 方法沉积 i 型非晶 A-SiC 薄膜, 然后激光结晶处理形成 i 型微晶  $\mu$ c-SiC 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 i 型微晶  $\mu$ c-SiC 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0096] 6. 用 PECVD 方法沉积磷 (P) 掺杂的非晶 A-SiC 薄膜, 然后激光结晶处理形成 n 型微晶  $\mu$ c-SiC 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 n 型微晶  $\mu$ c-SiC 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0097] 7. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0098] 8. 用 PECVD 方法或和 HD-PECVD 方法沉积 p 型硼 (B) 掺杂的非晶 A-Si, i 型非晶 A-Si, n 型磷 (P) 掺杂的非晶 A-Si 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0099] 9. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0100] 10. 用 PECVD 方法或和 HD-PECVD 方法沉积 p 型硼 (B) 掺杂的非晶 A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜 (1 > x > 0.5 均匀过度), i 型非晶 A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜 (1 > x > 0.5 均匀过度), n 型磷 (P) 掺杂的非晶 A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜 (1 > x > 0.5 均匀过度), 并用 PECVD 氢化处理;

[0101] 11. 用 PVD 方法制备中间反射层 (或用溶胶凝胶方法制备);

[0102] 12. 用 PECVD 方法沉积硼 (B) 掺杂的非晶 A-Si 薄膜, 然后激光结晶处理形成 p 型微晶  $\mu$ c-Si 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 p 型微晶  $\mu$ c-Si 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理;

[0103] 13. 用 PECVD 方法沉积 i 型非晶 A-Si 薄膜, 然后激光结晶处理形成 i 型微晶  $\mu$ c-Si 薄膜, 并用 PECVD 氢化处理; 也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 i 型微晶  $\mu$ c-Si 薄

膜,并用 PECVD 氢化处理;

[0104] 14. 用 PECVD 方法沉积磷 (P) 掺杂的非晶 A-Si 薄膜,然后激光结晶处理形成 n 型微晶  $\mu$ c-Si 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 n 型微晶  $\mu$ c-Si 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;

[0105] 15. 用 PVD 方法制备中间反射层(或用溶胶凝胶方法制备);

[0106] 16. 用 PECVD 方法沉积硼 (B) 掺杂的非晶 A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜 ( $1 > x > 0$  均匀过度),然后激光结晶处理形成 p 型微晶  $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 p 型微晶  $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;

[0107] 17. 用 PECVD 方法沉积 i 型非晶 A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜 ( $1 > x > 0$  均匀过度),然后激光结晶处理形成 i 型微晶  $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 i 型微晶  $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;

[0108] 18. 用 PECVD 方法沉积磷 (P) 掺杂的非晶 A-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜 ( $1 > x > 0$  均匀过度),然后激光结晶处理形成 n 型微晶  $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;也可以用 HD-PECVD 方法来直接镀上 n 型微晶  $\mu$ c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 薄膜,并用 PECVD 氢化处理;

[0109] 19. 用 PVD 方法制备 ZnO:Ag, Al 薄膜(或用溶胶凝胶方法制备),然后烘干,再在 400°C、含氢气氛下热处理 1 分钟-10 分钟,并用 PVD 方法镀上 Al 电极;

[0110] 20. 在玻璃反面用 PVD 或溶胶凝胶方法镀减反射膜,可以是多孔 SiO<sub>2</sub> 或纳米纤维 SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合膜结构。

[0111] 这种玻璃基片多结 PIN 多叠层结构的薄膜太阳能电池转换效率可望达到 15-18%,并具有较好的稳定性。

[0112] 在上述薄膜太阳能电池制造工艺流程中:

[0113] 1、基片(如玻璃基片或不锈钢基片)清洗工艺分两步进行:

[0114] 第一步,用 HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 10 : 1 : 50 的溶液在 60°C -70°C 下清洗 5 分钟-10 分钟;

[0115] 第二步,用 NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 10 : 1 : 50 的溶液在 60°C -70°C 下清洗 5 分钟-10 分钟;最后用水清洗干净。

[0116] 2、激光结晶处理工艺:使用波长为 308nm XeCl excimer 激光. 通过控制激光的输出功率,步进速度和时间,使非晶 Si, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, SiC 重结晶形成微晶,甚至于形成类单晶的 Si, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, SiC 薄膜。

[0117] 3、PECVD 氢化处理工艺:通过调整氢气和氮气的比例(10-100 倍)和等离子的能量,在一定的温度下(100°C -400°C)对薄膜进行氢化处理,以增强薄膜材料的稳定性。

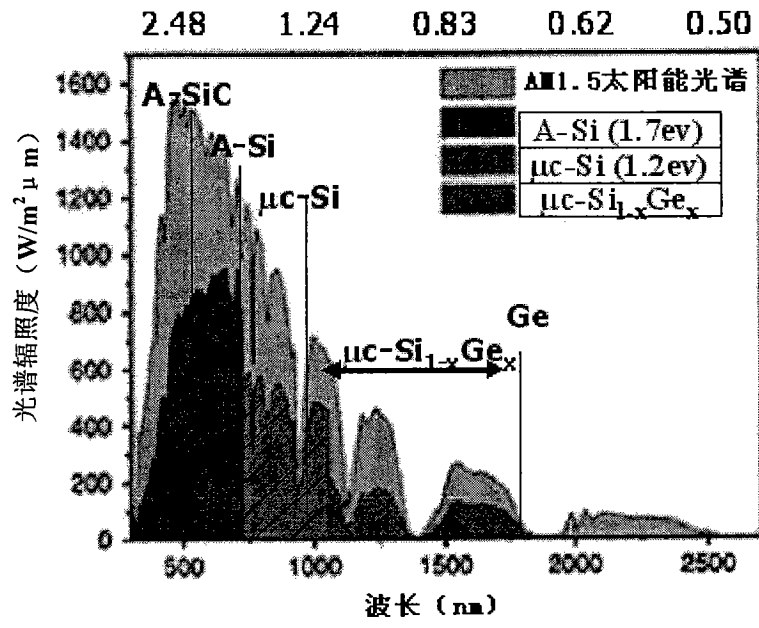


图 1

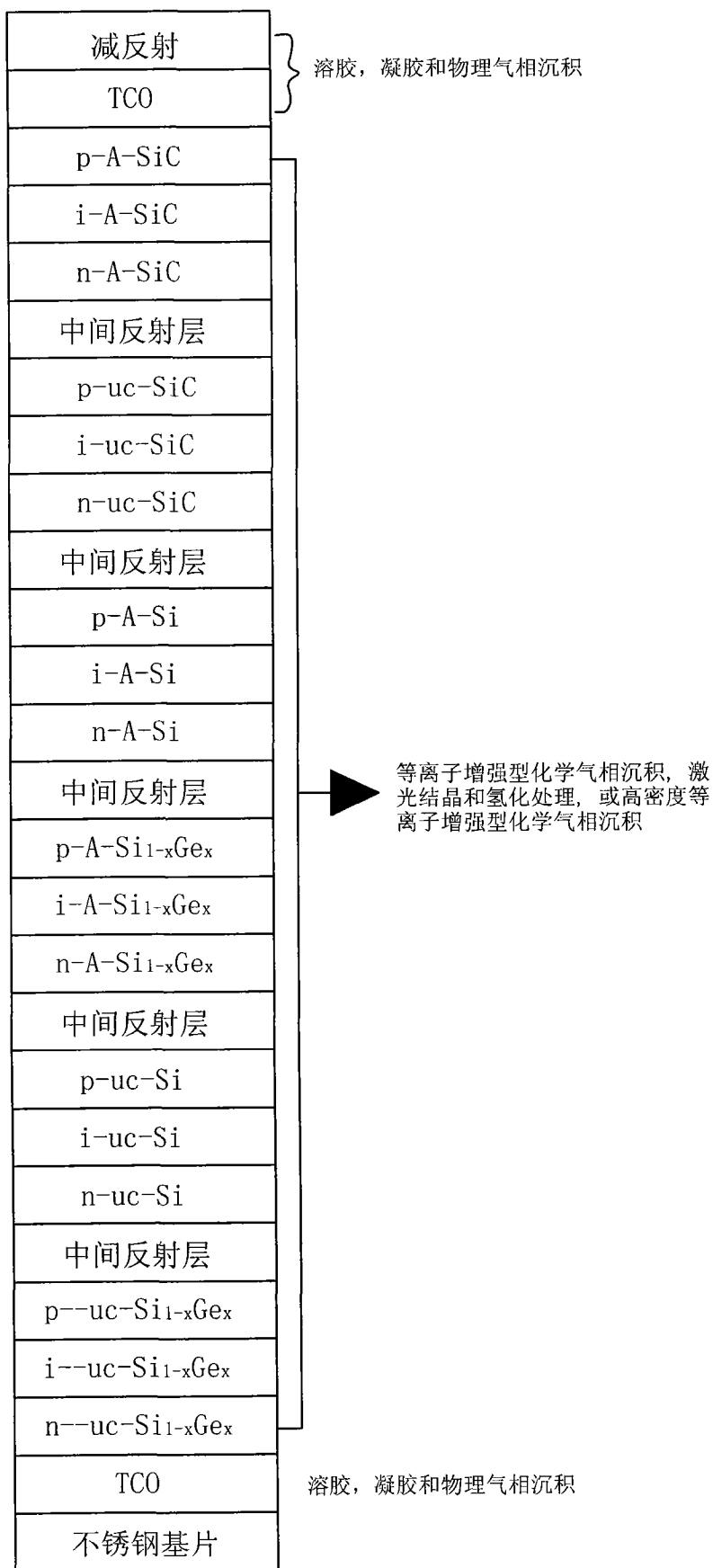


图 2

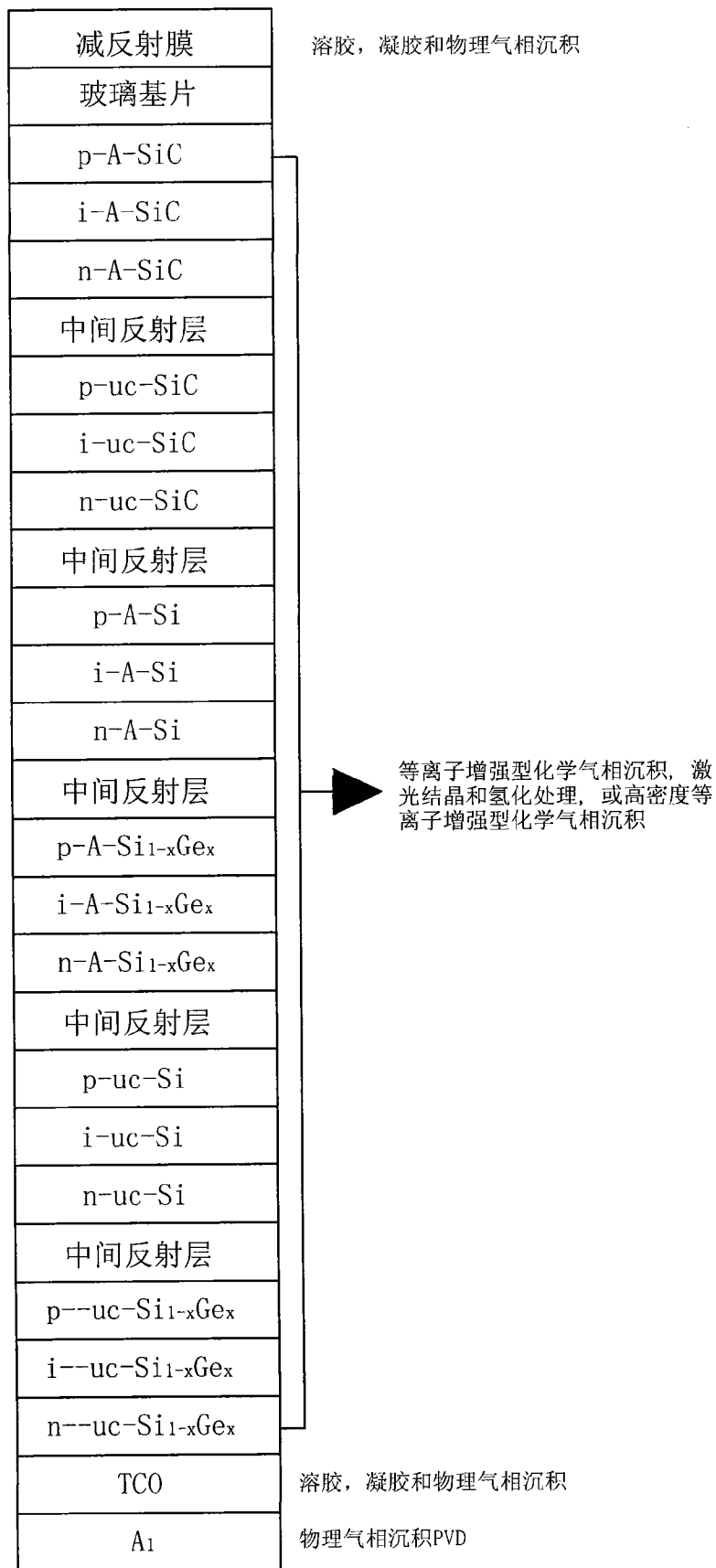


图 3