



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104393120 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201410556353.X

H01L 31/0352(2006.01)

(22)申请日 2014.10.20

H01L 31/076(2012.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104393120 A

(56)对比文件

CN 1697201 A,2005.11.16,

US 2003/0136440 A1,2003.07.24,

CN 102945886 A,2013.02.27,

(43)申请公布日 2015.03.04

(73)专利权人 上海空间电源研究所

地址 200245 上海市闵行区东川路2965号

审查员 姚日英

(72)发明人 杨君坤 刘成 徐正军 段波涛

叶晓军

(74)专利代理机构 上海信好专利代理事务所

(普通合伙) 31249

代理人 张静洁 贾慧琴

(51)Int.Cl.

H01L 31/20(2006.01)

H01L 21/205(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池P型层的制备方法  
及用途

(57)摘要

本发明公开了一种非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池P型层的制备方法  
及用途。该方法是采用RF-PECVD沉积制备顶电池的P型层,反应气体为  
氢气、硅烷、硼烷,沉积时氢气、硅烷与硼烷的气体流量体积比例保持  
在150~200:1:3~8,其中,硼烷为硼烷体积浓度为0.5%的硼烷氢气混合  
气体,气压为160~220 Pa,制备温度在100℃以内,腔室内功率密度在  
300 mW/cm<sup>2</sup>以上;该P型层带隙宽度在2.0 eV以上。该P型层使得顶电  
池获得更高的开路电压并适当降低其短路电流密度,使顶电池在双结及  
三结电池各子电池中产生的短路电流最低,从而形成“顶电池电流限制”  
效应,以有效地提高各子电池之间的电流匹配及整体电池的填充因子,  
从而提高双结及三结非晶硅锗薄膜电池的光电转换效率。

1. 一种非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池P型层的制备方法,其特征在于,该方法是采用等离子增强化学气相沉积法,沉积制备顶电池的P型层,反应气体为氢气、硅烷、硼烷,制备温度在100℃以内,沉积时氢气、硅烷与硼烷的气体流量体积比例保持在150~200:1:3~8,其中,硼烷为以氢气稀释,体积浓度为0.5%的硼烷氢气混合气体;腔室内气压保持在160-220 Pa,腔室内功率密度在300 mW/cm<sup>2</sup>以上;所述的P型层带隙宽度在2.0 eV以上;所述的P型层厚度为15~30nm。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的制备温度为70~80 ℃。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,沉积时腔室内气压保持在200 Pa。

4. 一种采用权利要求1的制备方法制备的P型层,其特征在于,该P型层带隙宽度在2.0 eV以上,厚度为15~30nm。

5. 一种采用权利要求1的制备方法制备的P型层的用途,其特征在于,该P型层能用于双结及三结非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池。

6. 一种双结非晶硅锗薄膜太阳能电池,其由依次从下向上设置的衬底、背电极、底电池、顶电池及前电极构成,其中,顶电池由N型掺杂层、非晶硅本征吸收层及P型掺杂层构成,其特征在于,该顶电池的P型掺杂层是由权利要求1的制备方法制成的P型层。

7. 一种三结非晶硅锗薄膜太阳能电池,其由依次从下向上设置的衬底、背电极、底电池、中间电池、顶电池及前电极构成,其中,顶电池由N型掺杂层、非晶硅本征吸收层及P型掺杂层构成,其特征在于,该顶电池的P型掺杂层是由权利要求1的制备方法制成的P型层。

## 非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池P型层的制备方法及用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于硅基薄膜太阳能电池领域,涉及一种非晶硅锗薄膜太阳能电池;具体来说,涉及一种用于双结及三结非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池的新型P层的制备方法及用途。

### 背景技术

[0002] 在各种薄膜电池中,非晶硅(a-Si:H)薄膜太阳能电池是开发最早、研究最多的薄膜电池。由于非晶硅薄膜材料本身带隙较宽,对太阳光谱中长波光吸收不充分,限制了电池效率的进一步提高。为了拓宽对太阳光谱的有效吸收范围,人们将带隙宽度较低并且连续可调的非晶硅锗(a-SiGe:H)材料应用到电池中,提出了非晶硅/非晶硅锗(a-Si:H/a-SiGe:H)双结薄膜太阳能电池以及非晶硅/非晶硅锗/非晶硅锗(a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H)三结薄膜太阳能电池的设计。双结及三结非晶硅锗薄膜太阳能电池可以有效的拓宽电池对太阳光谱的有效吸收范围,顶电池非晶硅子电池带隙最宽,其吸收短波长能量较高的光,中间电池及底电池依次吸收长波长处能量较低的光。

[0003] 由于各子电池之间的串联的结构,电池最终的电流输出由产生电流最小的那个子电池决定,因此各子电池之间的电流匹配就显得十分重要,在制备双结及三结非晶硅锗电池时,存在的问题主要是太阳光主要被顶电池吸收,剩余被中间电池及底电池有效吸收的光不足,从而造成顶电池电流较高,而中电池及底电池电流较低,最终限制了总的电流输出。如果一味降低顶电池的厚度,则容易造成顶电池的开路电压降低,从而导致电池总的电压下降,影响电池光电转换效率提高。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对上述存在的问题,提供一种应用于双结及三结非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池的新型P层,在制备双结及三结非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池的P层时,相比于底电池和中间子电池的P层,采用更高的氢稀释比例、更高的功率和气压以及较低的沉积温度,沉积形成带隙宽度更高的P型纳米硅层。从而,使得制备的顶电池获得更高的开路电压并适度降低其短路电流密度,使顶电池在双结及三结电池各子电池中产生的短路电流最低,从而形成“顶电池电流限制”效应,这样的设计能有效地提高各子电池之间的电流匹配及整体电池的填充因子,从而提高双结及三结非晶硅锗薄膜电池的光电转换效率。

[0005] 为达到上述目的,本发明提供了一种非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池P型层的制备方法,该方法是采用等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)方法沉积制备顶电池的P型掺杂层,反应气体为氢气、硅烷、硼烷,制备温度在100℃以内,沉积时氢气、硅烷与硼烷的气体流量体积比例保持在150~200:1:3~8,其中,硼烷为以氢气稀释,体积浓度为0.5%的硼烷氢气混合气体;腔室内气压保持在160-220 Pa,腔室内功率密度在300 mW/cm<sup>2</sup>以上;所述的P型掺杂层带隙宽度在2.0 eV以上。所述功率密度越高,在一定范围内,薄膜生长速率越快,成膜质量会相应降低,同时伴随腔室内黄粉等污染增多,因此并不是越高越好的趋势;但为了制备出本发明所要求的P型层,应保持在300 mW/cm<sup>2</sup>以上。另外,带隙宽度在2.0 eV以上,

已经是一个非常高的值,且由于材料本身特性所限,该带隙宽度值并不能随意继续增大。

[0006] 上述的制备方法,其中,所述的制备温度为70~80 °C。

[0007] 上述的制备方法,其中,沉积时腔室内气压保持在200 Pa(2.0 mbar)。

[0008] 上述的制备方法,其中,所述的P型掺杂层厚度为15~30nm。

[0009] 本发明还提供了一种上述方法制备的P型层,其中,该P型掺杂层带隙宽度在2.0 eV以上,厚度为15~30nm。

[0010] 本发明还提供了一种上述的制备方法制备的P型层的用途,该P型层能用于双结及三结非晶硅锗薄膜太阳能电池顶电池。

[0011] 本发明还提供了一种双结非晶硅锗薄膜太阳能电池,其由依次从下向上设置的衬底、背电极、底电池、顶电池及前电极构成,其中,顶电池由N型掺杂层、非晶硅本征吸收层及P型掺杂层构成,该顶电池的P型掺杂层是由上述的制备方法制成的。

[0012] 本发明还提供了一种三结非晶硅锗薄膜太阳能电池,其由依次从下向上设置的衬底、背电极、底电池、中间电池、顶电池及前电极构成,其中,顶电池由N型掺杂层、非晶硅本征吸收层及P型掺杂层构成,其中,该顶电池的P型掺杂层是由上述的制备方法制成的。

[0013] 本发明的工作原理:相比较中间子电池及底层子电池的P层,采用更高的氢稀释比例、更高的功率和气压以及较低的沉积温度,沉积形成带隙宽度更高的P型纳米硅层,将其应用于顶电池中,原先一部分被P层吸收的高能量光子可以透过这种带隙更高的P层,被顶电池本征层有效吸收产生电子空穴对,因此即使顶电池厚度保持在较低的水平,也能产生需要的电流值。顶电池厚度较低,可以让更多的光入射至中间子电池及底电池,使得下面的子电池产生足够的电流,形成“顶电池电流限制效应”,这种设计可以使得双结及三结电池的电流值达到最优,同时,宽带隙的P层还可以进一步提高顶电池的开路电压,从而提高电池总体的开路电压。

[0014] 本发明的有益效果是:本发明的方法制备的这种带隙宽度更高的顶电池P型掺杂层可以使得顶电池的电流保持在较低水平,形成顶电池电流限制效应,优化双结及三结电池的电流匹配,同时提高电池整体的开路电压,同时,由于各子电池之间的优化,电池的填充因子也会上升,从而提高双结及三结非晶硅锗薄膜电池的光电转换效率。

## 具体实施方式

[0015] 以下结合实施例对本发明的技术方案作进一步地说明。

[0016] 实施例1

[0017] 以25 mm厚的柔性聚酰亚胺为衬底,采用等离子体辅助化学气相沉积方法(PECVD,工作频率为13.56 MHz),在具有Ag/ZnO复合背反射层的衬底上沉积N-I-P结构的双结非晶硅锗薄膜(a-Si:H/a-SiGe:H),其中N层反应气体为氢气、硅烷、磷烷,厚度约为50 nm;I层反应气体为氢气、硅烷及锗烷,厚度约为200~300 nm;P层反应气体为氢气、硅烷、硼烷,厚度约为15~30 nm。采用磁控溅射方法(工作频率为13.56 MHz)沉积相同的ITO(铟锡氧化物)薄膜作为前电极,厚度约为70 nm。

[0018] 以上结构的非晶硅锗薄膜电池在本征层的沉积过程中均采用了V型渐变带隙结构。电池在25°C,AM 0太阳光谱(1353 W/m<sup>2</sup>)下进行太阳能电池输出特性测试。

[0019] 分别制备了普通的非晶硅(a-Si)P型层以及不同工艺条件的纳米硅(nc-Si:H)P型

层作为双结非晶硅锗薄膜电池顶电池的P层,具体参数如表1所示,对应电池的I-V性能如表2所示。从微观尺度上,所有硅基薄膜电池的各个膜层都是纳米结构的,为了区别于普通的非晶硅以及微晶硅,研究人员特意将这种宽带隙的P层称为“纳米硅”(nc-Si:H),以区别于普通掺杂的P型非晶硅。

[0020] 现有技术中,典型非晶结构的P层采用与N型层相似的沉积条件,应用到电池中由于顶电池带隙宽度的限制导致电池开路电压和填充因子都相对较低,两子电池(顶电池、底电池)电流的匹配较差导致短路电流密度很低,目前已很少使用。采用非晶硅单结电池中所通常使用的P型层条件,即表1中nc-Si:H-1条件,电池样品B的开路电压和填充因子都大幅提升,这一改进已经普遍地应用在硅基薄膜太阳能电池的工艺制备中。在此基础上,采用优化后的新纳米P层条件,即nc-Si:H-2条件,制备的双结非晶硅锗薄膜电池样品C的开路电压和填充因子进一步提高,优化的各子电池电流匹配也使得其短路电流密度得到提升,从而使得制备的电池光电转换效率得到进一步提高。这一实验结果表明,新型的P型掺杂层相比较已经普遍采用的P型层,更适合应用于双结电池的顶电池当中。

[0021] 表1 不同结构的顶电池P层制备参数

[0022]

顶电池 P 层	氢稀释比 (H <sub>2</sub> : SiH <sub>4</sub> )	功率 (W)	气压 (Pa)	沉积温度 (°C)
a-Si	10	20	133	200
nc-Si:H-1	100	100	170	100
nc-Si:H-2	200	140	200	75

[0023] 表2 不同结构的顶电池P层对应的双结非晶硅锗电池性能

[0024]

样品编号	顶电池 P 层	Voc(mV)	Jsc(mA/cm <sup>2</sup> )	FF	eff(%)
A	a-Si	1430	10.86	0.57	6.46
B	nc-Si:H-1	1530	11.40	0.64	8.22
C	nc-Si:H-2	1573	11.96	0.66	9.18

[0025] 实施例2

[0026] 将三种不同制备参数的P型层应用到三结非晶硅锗薄膜电池(a-Si:H /a-SiGe:H/a-SiGe:H)的顶电池当中,制备的电池I-V特性如表3所示。

[0027] 样品D的顶电池P层采用普通P型层条件,样品E和F分别采用nc-Si:H-1 条件和nc-Si:H-2条件,可以清晰的看出,与双结非晶硅锗系列实验的规律基本一致,随着P层条件的不断改进,电池的各项I-V特性参数均得到优化提升。

[0028] 表3 不同结构的顶电池P层对应的双结非晶硅锗电池性能

[0029]

样品编号	顶电池 P 层	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF	eff(%)
D	a-Si	2189.11	5.80	0.576	5.40
E	nc-Si:H-1	2247.33	6.52	0.621	6.72
F	nc-Si:H-2	2289.40	6.72	0.630	7.16

[0030] 以上两个实例说明,这种经过优化后的新型P型层非常适合应用于双结以及三结非晶硅锗薄膜太阳能电池的顶电池当中,其可以使电池的性能得到较大的提升。

[0031] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。