

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102157577 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 16

(21) 申请号 201110032963. 6

C23C 16/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 31

C23C 16/24 (2006. 01)

C23C 16/40 (2006. 01)

(73) 专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路 1 号

审查员 邵烨

(72) 发明人 袁宁一 丁建宁

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

H01L 31/0352 (2006. 01)

H01L 31/0224 (2006. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

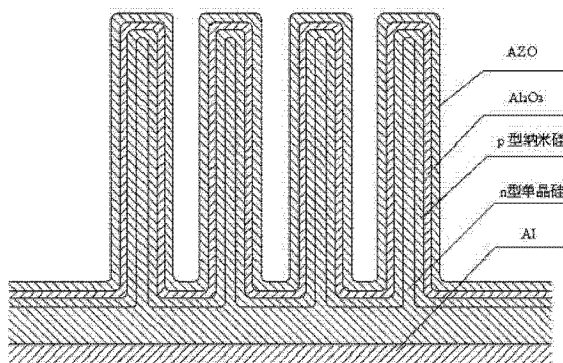
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

纳米硅 / 单晶硅异质结径向纳米线太阳能电池及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及太阳能电池,特指利用单晶硅、纳米硅和氧化铝形成异质结径向结构纳米线太阳能电池,其电池结构是 n 型单晶硅 /p 型纳米硅 / 氧化铝或 n 型单晶硅 /i 型纳米硅 /p 型纳米硅 / 氧化铝的电池结构。本发明利用湿法腐蚀工艺在 n 型单晶硅衬底上制备单晶硅(c-Si) 纳米线,采用 PECVD 方法在单晶纳米线上制备氢化的 i 型和 p 型纳米硅(nc-Si:H) 薄膜,形成由内至外的 c-Si (n) /nc-Si:H (p) 或 c-Si (n) /nc-Si:H (i) /nc-Si:H (p) 径向结构,随后利用 ALD 技术制备 Al₂O₃层,利用 ALD 技术制备制备掺铝氧化锌层;最后在 n 型单晶硅背面真空蒸镀铝电极,并进行快速退火;完成硅基纳米线太阳能电池的制备。本发明可以制备高效硅基纳米线太阳能电池,而且可以利用低品质的单晶硅材料,从而可以降低电池成本。



1. 纳米硅 / 单晶硅异质结径向纳米线太阳能电池的制备方法, 所述异质结径向纳米线电池结构从里至外依次为: n 型单晶硅纳米线、p 型纳米硅层、氧化铝钝化层、氧化锌导电层或 n 型单晶硅纳米线、i 型纳米硅层、p 型纳米硅层、氧化铝钝化层、氧化锌导电层; p 型纳米硅层厚度 3~6 nm, 光学带隙 1.7~1.9 eV, i 型纳米硅厚度 10~20 nm; 其特征在于所述制备方法具体为: 利用湿法腐蚀工艺在 n 型单晶硅片的正面制备 n 型单晶硅纳米线后, 利用 PECVD 在硅纳米线上生长 p 型纳米硅层或 i 型和 p 型纳米硅层, 再利用原子层沉积技术在 p 型纳米硅层沉积一层 1~5nm 厚的氧化铝层; 利用原子层沉积技术在氧化铝上再沉积一层 10~20 nm 厚的掺铝氧化锌层, 掺铝氧化锌层即为氧化锌导电层, 其电阻率为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$; 在未生长纳米线的 n 型单晶硅片背面真空蒸镀铝, 最后快速退火处理: 退火温度 400~500°C, 氮气氛围保护, 退火时间 10~30min。

2. 如权利要求 1 所述的纳米硅 / 单晶硅异质结径向纳米线太阳能电池的制备方法, 其特征在于: 所述 n 型单晶硅片的电阻率为 0.5~30 $\Omega \text{ cm}$, 厚度为 150~220 $\mu \text{ m}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的纳米硅 / 单晶硅异质结径向纳米线太阳能电池的制备方法, 其特征在于: 所述的氧化铝钝化层的厚度为 1~5 nm。

4. 如权利要求 1 所述的纳米硅 / 单晶硅异质结径向纳米线太阳能电池的制备方法, 其特征在于: 所述的氧化锌导电层的厚度为 10~20 nm, 电阻率 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。

纳米硅 / 单晶硅异质结径向纳米线太阳能电池及制备方法

技术领域

【0001】 本发明涉及太阳能电池,特指利用单晶硅、纳米硅和氧化铝形成异质结径向结构纳米线太阳能电池,其电池结构是 n 型单晶硅 /p 型纳米硅 / 氧化铝或 n 型单晶硅 /i 型纳米硅 /p 型纳米硅 / 氧化铝的电池结构。

背景技术

【0002】 由于硅原料丰富、工艺成熟、性能稳定以及对环境污染较小,硅太阳能电池在商用太阳能电池市场上占据统治地位;目前,通过各种减反射膜和硅表面织构化技术改进电池的光学性能仍是提高太阳能电池性能的一条重要途径;除此之外,近十几年来微电子领域中涌现出的各种新型纳米结构,有望实现继以硅片技术的第一代太阳能电池和第二代以半导体薄膜技术的太阳能电池后,高转换效率、低生产成本、原材料丰富、无毒无污染的第三代太阳能电池。

【0003】 近期硅纳米线阵列的制备及其在太阳能电池领域的应用受到了广泛的关注,文献【E. C. Granett, P. D. Yang, Silicon nanowires radial p-n junction solar cells, Journal of the American Chemical Society, 2008, 130 (29) : 9224- 9225 ;L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand, Applied Physics Letters, 2007, 91:233117】报道了晶体硅纳米线和非晶硅薄膜相结合制备的径向 p-n 结太阳能电池,但电池效率较低;文献【Lieber C M, Tian B Z, Zheng X L, et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. Nature, 2007, 449: 8852889.】报道了哈佛大学 Charles M. Lieber 组在导电玻璃或金属衬底上采用气相-液相-固相(VLS)方法制备中心 p 型非晶硅纳米棒,接着在高温低压状态下用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)生长 i 型外壳,最后掺杂形成最外层的 n 型结构。

【0004】 总体来说利用低品质硅材料上制作径向硅纳米线太阳能电池,有利于提高光吸收,提高电池效率,降低电池的材料成本,但目前, Si 基纳米线太阳能电池的研究尚处于实验室阶段,而且效率较低,在 5 % 左右;研究较多的是在硅基底上通过各种方法形成纳米线,然后通过扩散形成 pn 电池结构;或在硅纳米线外再利用气相化学沉积方法制备非晶硅薄膜,制成 pin 电池结构,径向 p-n 结虽然有利于载流子的收集,并且被理论预计有较高的转换效率,但较高的表面复合速率和较差的电极接触造成了纳米线电池的低效率。

【0005】 经国内专利检索,硅纳米线 / 非晶硅异质结太阳能电池(CN101262024A)专利和一种新型结构硅纳米线太阳能电池(CN101369610A)专利利用湿法腐蚀工艺制备硅纳米线,并利用 PECVD 技术在 P 型单晶硅纳米线上生长非晶硅,分别形成 pn 和 pin 结构,随后利用磁控溅射方法制备 ITO 透明导电膜。

【0006】 纳米硅薄膜是一种呈现量子化效应的半导体材料,具有比非晶硅薄膜更优越的性能,纳米晶硅是纳米尺寸的晶粒和非晶硅的混合物,相对于非晶硅,其载流子迁移率高,吸收系数高,通过调节晶化率,纳米晶粒的尺寸和薄膜中氢的含量,可以在较大范围内调节节

米硅薄膜的平均禁带宽度,从而提高纳米硅薄膜对光谱的吸收范围。

[0007] 本发明不同于文献和专利报道的在 p 型单晶硅衬底上制备 p-n 或 pin 纳米线电池结构,而是利用 n 型单晶硅制备 n 型硅纳米线,然后在 n 型硅纳米线上利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备 p 型纳米硅层,形成 np 或 nip 纳米硅 / 单晶硅径向异质纳米线太阳能电池结构,利用原子层沉积(ALD)技术在 p 型纳米硅层上制备氧化铝(Al_2O_3)钝化层,一方面降低纳米线电池的表面复合,另一方面在 p 型纳米硅层上 / Al_2O_3 界面处形成一层固定的负电荷层,从而大大提高了载流子的收集效率,利用溅射方法制备透明导电薄膜。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种硅基纳米线太阳能电池的制备方法,利用湿法腐蚀工艺在 n 型单晶硅衬底上制备单晶硅(c-Si)纳米线,采用 PECVD 方法在单晶纳米线上制备氢化的 i 型和 p 型纳米硅(nc-Si:H)薄膜,形成由内至外的 c-Si (n) /nc-Si:H (p) 或 c-Si (n) /nc-Si:H (i) /nc-Si:H (p) 径向结构(如图 1),随后利用 ALD 技术制备 Al_2O_3 层,利用 ALD 技术制备制备掺铝氧化锌(AZO)层;最后在 n 型单晶硅背面真空蒸镀铝电极,并进行快速退火;完成硅基纳米线太阳能电池的制备。

[0009] 实现本发明的技术方案为:

[0010] np 径向结构硅纳米线太阳能电池(如图 1):

[0011] 1、在 n 型单晶硅上利用湿法腐蚀方法形成纳米线;所述 n 型单晶硅片的电阻率在 $0.5 \sim 30 \Omega \text{ cm}$,厚度在 $150 \sim 220 \mu \text{ m}$ 。

[0012] 2、利用 PECVD 方法和硼的掺杂制备 p 型纳米硅层;

[0013] 调整硅烷和氢气的流量比、硼烷的流量、射频功率和沉积温度来控制薄膜的结构和性能;所述的 p 型纳米硅层厚度 $3 \sim 6 \text{ nm}$,光学带隙 $1.7 \sim 1.9 \text{ eV}$ 。

[0014] 3、利用 ALD 技术制备氧化铝钝化层:

[0015] 采用 $Al(CH_3)_3$ (TMA) 源制备 Al_2O_3 钝化层,厚度 $1 \sim 5 \text{ nm}$ 。

[0016] 4、利用 ALD 技术制备 AZO 层:

[0017] 采用 $Zn(CH_2CH_3)_2$ (DEZ) 源和三甲基铝(TMA)源制备 AZO 层,厚度 $10 \sim 20 \text{ nm}$,电阻率 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。

[0018] 5、在单晶硅背面制备铝电极:

[0019] 在未生长纳米线的 n 型单晶硅背面真空蒸镀铝。

[0020] 6、快速退火处理

[0021] 退火温度 $400 \sim 500^\circ \text{C}$, 氮气氛围保护,退火时间 $5 \sim 15 \text{ min}$ 。

[0022] nip 径向结构硅纳米线太阳能电池:

[0023] 1、在 n 型单晶硅上利用湿法腐蚀方法形成纳米线;

[0024] 所述的 n 型单晶硅片的电阻率在 $0.5 \sim 30 \Omega \text{ cm}$,厚度在 $150 \sim 220 \mu \text{ m}$ 。

[0025] 2、利用 PECVD 方法分别制备本征纳米硅吸收层:改变硅烷和氢气的流量比、

[0026] 射频功率和沉积温度来控制本征纳米硅层的晶化率、晶粒大小和薄膜中氢的含量,所述本征纳米硅吸收层的厚度 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。

[0027] 3、利用 PECVD 方法和硼的掺杂制备 p 型纳米硅层:调整硅烷和氢气的流

[0028] 量比、硼烷的流量、射频功率和沉积温度来控制纳米硅层的结构和性能,所述 p 型

纳米硅层厚度 3~6 nm, 光学带隙 1.7~1.9 eV。

[0029] 4、利用 ALD 技术制备氧化铝钝化层；

[0030] 采用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA) 源制备 Al_2O_3 钝化层, 厚度 1~5 nm。

[0031] 5、利用 ALD 技术制备透明上电极；

[0032] 采用 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (DEZ) 源和三甲基铝(TMA)源制备 AZO 层, 厚度 10~20 nm。电阻率 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 。

[0033] 6、在单晶硅背面制备铝电极；

[0034] 在未生长纳米线的 n 型单晶硅背面真空蒸镀铝。

[0035] 7、快速退火处理；

[0036] 退火温度 400~500°C, 氮气氛保护, 退火时间 5~15 min。

[0037] 本发明的优点是利用纳米硅宽的带隙可调范围和相对较高的吸收系数, 提高对太阳光的吸收, 利用 ALD 技术优异的包覆效果, 实现 Al_2O_3 优异的钝化效果和 AZO 良好的电极接触效果, 而且由于采用了纳米线由内至外的 np/ Al_2O_3 /AZO 结构(如图 1)或 nip/ Al_2O_3 /AZO 结构(如图 2), 在 p/ Al_2O_3 界面处形成了一层固定的负电荷层, 从而可以制备高效硅基纳米线太阳电池, 而且可以利用低品质的单晶硅材料, 从而可以降低电池成本。

附图说明

[0038] 图 1 np 径向结构硅纳米线太阳电池示意图；

[0039] 图 2 nip 径向结构硅纳米线太阳电池示意图。

[0040] 实例一

[0041] 一、单晶硅 / 纳米硅 / 异质径向 np 结构纳米线太阳电池的结构见图 1；

[0042] 二、太阳电池的制备

[0043] 1、单晶硅纳米线制备；

[0044] 选用(100)掺杂的 n 型硅片, 电阻率为 2 $\Omega \text{ cm}$, 厚度 200 $\mu \text{ m}$; 将 n 型的 (100) 硅片依次浸入丙酮和乙醇中超声清洗 10 min 以除去表面的有机物杂质, 用去离子水洗净; 再浸入硫酸和双氧水的混合溶液中 10 min 后, 用去离子水洗净; 随后将清洗过的硅片浸入 HF (4.8 M) 和 AgNO_3 (10 mM) 混合水溶液中, 慢慢搅拌, 沉积银颗粒, 将覆盖有银颗粒的硅片浸入 HF (4.8 M) 和 H_2O_2 (0.45 M) 混合水溶液中腐蚀 10 min. 后, 样品用去离子水清洗。

[0045] 2、利用 PECVD 在单晶硅纳米线上生长 p 型纳米硅层；

[0046] 在上述样品上利用 PECVD 生长 p 型纳米硅层, 生长条件: 氢稀释比为 95 % 的硅烷, 硼烷的的稀释比 $[\text{PH}_3]/[\text{PH}_3 + \text{H}_2]$ 是 0.5 %, 生长温度 250 °C, 硅烷流量 10 sccm, 硼烷流量 2 sccm, 氢流量 50 sccm, 射频功率 100 W, 生长的薄膜厚度 5 nm, 带隙 1.78 eV。

[0047] 3、利用 ALD 技术在 p 型纳米硅层上生长一层 2 nm 厚的 Al_2O_3 层

[0048] 沉积条件: 在反应腔室先通入 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA) 2 s, 氮气清洗 2s, 再通水 700 ms, 氮气清洗 1 ms; 重复上述过程 30 次, 反应温度 200 °C。

[0049] 4、利用 ALD 技术在 Al_2O_3 层上生长 10 nm 厚的 AZO 层

[0050] 沉积条件: 反应温度 200 °C, 在反应腔室通入 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (DEZ) 1 s, 氮气清洗 1.5 s, 通水 500 ms, 氮气清洗 1s; 重复上述过程 20 次后, 再通入 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA) 1.5 s, 氮气清

洗 2s, 通水 500 ms, 氮气清洗 1s。完成一个循环; 重复上述循环 5 次。

[0051] 5、硅片背面(没有生长纳米线的一面) 真空蒸镀铝

[0052] 本底真空 4×10^{-4} Pa, 99.999% 的铝丝作为蒸发源, 蒸膜厚 500 nm 的铝膜。

[0053] 6、快速退火处理

[0054] 退火温度 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$, 氮气氛保护, 退火时间 $10 \sim 30\text{min}$; 完成单晶硅 / 纳米硅径向 np 纳米线太阳能电池的制备。

[0055] 实施效果: 最后进行电池的性能测试, 在 AM1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 标准光强的照射下, 硅纳米线太阳能电池样品的开路电压 0.71 V, 短路电流 16.9 mA, 填充因子 0.69, 效率为 8.28 %。

[0056] 实例二

[0057] 一. 纳米硅 / 单晶硅异质径向 pin 结构纳米线太阳能电池的结构见图 2;

[0058] 二、太阳能电池的制备

[0059] 1、单晶硅纳米线制备:

[0060] 选用(100) 掺杂的 n 型硅片, 电阻率为 $2 \Omega \text{cm}$, 厚度 $200 \mu\text{m}$, 制备同实例一中步骤 1。

[0061] 2、利用 PECVD 在硅纳米线上生长 20 nm 厚的本征纳米硅层

[0062] 生长条件: 氢稀释比为 95% 的硅烷, 生长温度 250°C ; 硅烷流量 10 sccm,

[0063] 氢流量 40sccm, 射频功率 80 W。

[0064] 3、利用 PECV 生长 5nm 的 p 型纳米硅层

[0065] 生长条件: 氢稀释比为 95 % 的硅烷, 硼烷的的稀释比 $[\text{PH}_3]/[\text{PH}_3 + \text{H}_2]$ 是 0.5

[0066] %。生长温度 250°C , 硅烷流量 10 sccm, 硼烷流量 2 sccm, 氢流量 50 sccm, 射

[0067] 频功率 120 W, 带隙 1.80 eV。

[0068] 4、利用 ALD 技术在 p 型纳米硅层上生长一层 2 nm 厚的 Al_2O_3 层

[0069] 同实例一中步骤 3。

[0070] 5、利用 ALD 技术在 Al_2O_3 层上生长一层 15 nm 厚的 AZO 层

[0071] 同实例一中步骤 4。

[0072] 6、硅片背面(没有生长纳米线的一面) 真空蒸镀铝

[0073] 同实例一中步骤 5。

[0074] 7、快速退火处理

[0075] 同实例一中步骤 6, 完成单晶硅 / 纳米硅径向 nip 纳米线太阳能电池的制备。

[0076] 实施效果: 最后进行电池的性能测试, 在 AM1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 标准光强的照射下, 硅纳米线太阳能电池样品的开路电压 0.68 V, 短路电流 18.5 mA, 填充因子 0.70, 效率为 8.81 %。

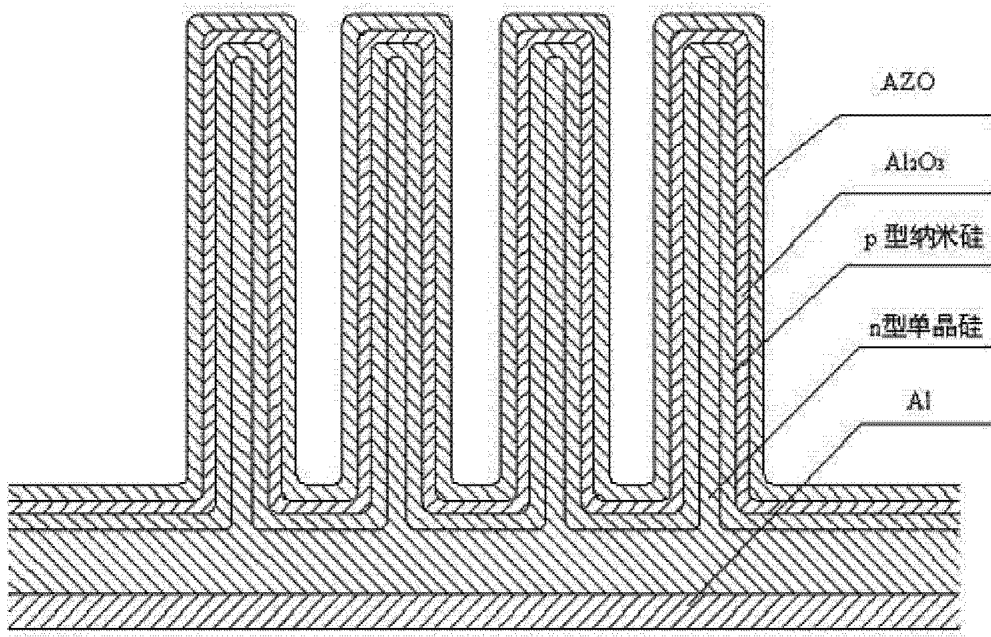


图 1

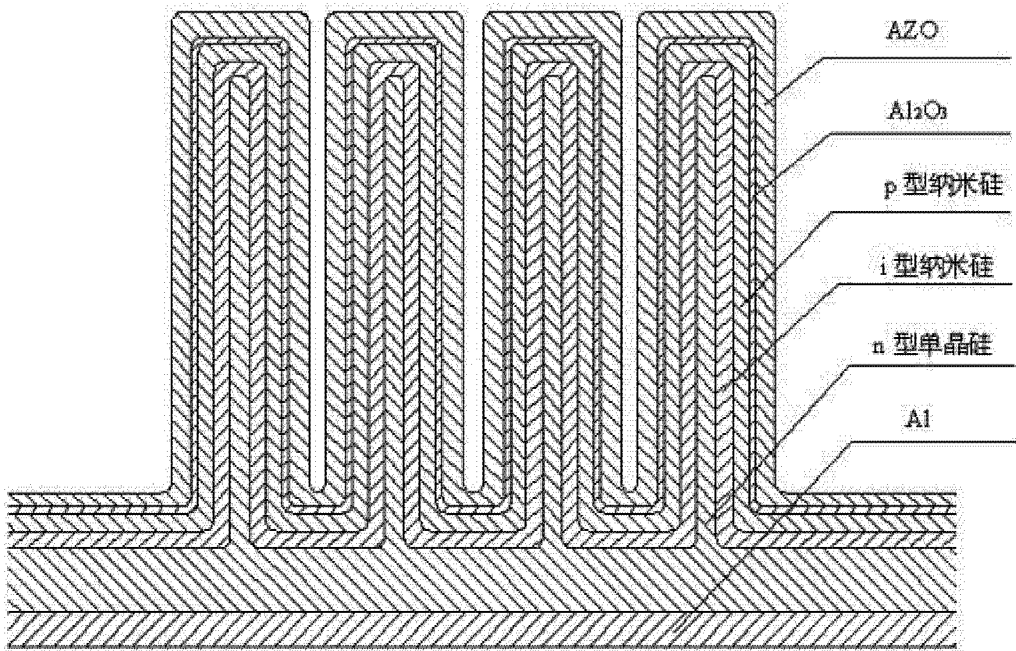


图 2