



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101771097 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

(21) 申请号 201010101970.2

(22) 申请日 2010.01.28

(71) 申请人 上海超日太阳能科技股份有限公司  
地址 201406 上海市奉贤区南桥镇杨王经济  
园区旗港路 738 号

(72) 发明人 倪开禄 彭德香 沈文忠 司新文  
张剑 孟凡英 彭铮 何宇亮  
高华 李正平 李长岭 刘洪

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务  
所 31233  
代理人 黄志达 谢文凯

(51) Int. Cl.

H01L 31/068(2006.01)

H01L 31/06(2006.01)

H01L 31/042(2006.01)

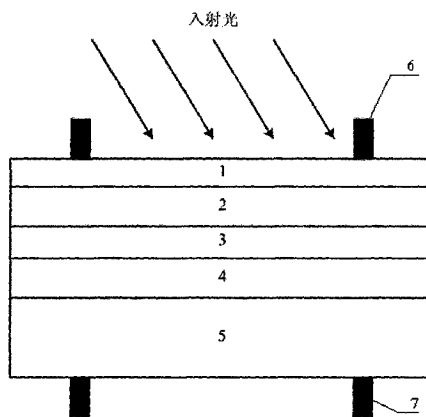
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种带隙可调控的硅基异质结太阳电池

(57) 摘要

本发明涉及一种带隙可调控的硅基异质结太阳电池,结合了晶体硅与薄膜材料的特点,形成一种非晶硅碳/非晶硅/微晶硅/晶体硅太阳电池结构,有利于减弱非晶硅薄膜的光致衰减效应,提高太阳电池的稳定性;在不同种类或结构的半导体材料界面形成双异质结,充分利用二维电子气效应,有效提高了载流子产额;所形成的高低异质结电场有利于非平衡少数载流子的迁移,减少复合效应;利用不同带隙半导体材料组成的窗口效应,实现了材料对不同频率波段光的选择吸收,增加了入射光的总体有效利用,以提高太阳能电池的光电转换效率,推进光伏发电事业的发展。



1. 一种带隙可调控的硅基异质结太阳电池,包括n型非晶硅碳薄膜层、n型非晶硅薄膜层、n型微晶硅薄膜层、晶体硅材料层,其特征在于,所述的n型非晶硅碳薄膜层、n型非晶硅薄膜层、n型微晶硅薄膜层、晶体硅材料层依序自上而下叠层结合;所述的n型非晶硅碳薄膜层、n型非晶硅薄膜层、n型微晶硅薄膜层掺杂浓度依次控制为 $n^{++}$ 、 $n^{+}$ 与 $n$ ;所述的晶体硅材料层为p型硅基底或进行了n型掺杂扩散处理的p型硅基底;所述的n型非晶硅碳薄膜层与所述的n型非晶硅薄膜层之间形成一个异质结结构,所述的n型非晶硅薄膜层与所述的n型微晶硅薄膜层之间形成一个异质结结构;所述的n型非晶硅碳薄膜层上制有一层包括钝化膜和/或透明导电薄膜的上叠层;所述的上叠层上有受光面接触电极;所述的晶体硅材料层的下表面有背表面场;所述的背表面场下有背电极。

2. 根据权利要求1所述的带隙可调控的硅基异质结太阳电池,其特征在于,所述的太阳电池的分层导电类型还可以采用整体对应的方式以反型的方式实现,即采用p型非晶硅碳薄膜层、p型非晶硅薄膜层和p型微晶硅薄膜层,其掺杂浓度可依次控制为 $p^{++}$ 、 $p^{+}$ 与 $p$ ,采用的晶体硅材料层为n型硅基底或进行了p型掺杂扩散处理的n型硅基底。

3. 根据权利要求1或2所述的带隙可调控的硅基异质结太阳电池,其特征在于,所述的非晶硅碳薄膜层、非晶硅薄膜层和微晶硅薄膜层的禁带宽度依次递减,形成窗口效应;所述的非晶硅碳薄膜层、非晶硅薄膜层、微晶硅薄膜层和晶体硅材料层的厚度为纳米量级并可调节。

4. 根据权利要求1或2所述的带隙可调控的硅基异质结太阳电池,其特征在于,所述的晶体硅材料层的迎入射光的一面进行表面织构处理,包括各向异性或各向同性腐蚀工艺,形成凹陷循环结构。

5. 根据权利要求1所述的带隙可调控的硅基异质结太阳电池,其特征在于,所述的钝化膜由氮化硅或二氧化硅制成;所述的透明导电薄膜由ITO或ZnO制成;所述的电极采用高电导率金属材料制成。

6. 根据权利要求5所述的带隙可调控的硅基异质结太阳电池,其特征在于,所述的高电导率金属材料为Ag。

## 一种带隙可调控的硅基异质结太阳电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳电池光伏发电技术领域,特别是涉及一种带隙可调控的硅基异质结太阳电池。

### 背景技术

[0002] 太阳能作为一种可持续利用的清洁能源,有着巨大的开发应用潜力。现今光伏发电领域发展较快的太阳电池产业主要有晶体硅太阳电池与薄膜太阳电池。晶体硅太阳电池的发展已有较为成熟的技术工艺,但由于原材料价格、生产工艺复杂、能耗高、污染等因素使得该类型的电池生产成本较高,并且从提高光电转换效率的角度来说,尚须进一步改进技术。薄膜太阳电池原材料来源广泛、生产成本低、质量轻、可柔性,因而具有广阔的市场前景。与晶体硅太阳电池相比,非晶硅薄膜太阳电池的优点体现在:原材料成本低,所用硅材料少,厚度为微米级,只有晶体硅电池厚度的 1/100;可采用玻璃、不锈钢和塑料等廉价衬底材料,生长薄膜的主要原材料  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$ ,来源丰富,无毒,材料与器件同步完成,采用低温制造工艺,因此耗能比晶体硅电池低得多,便于大面积连续化生产;外形美观,使用可靠,特别适合建筑一体化(BIPV);硅薄膜电池产品尺寸可达 1.4~5.7 平方米,容易做成透明的,因此更容易与建筑结合在一起使用;硅基薄膜电池的高温性能好(非晶硅的电池效率温度系数较低,约为  $-0.1\%/K$ ,因此环境温度升高所引起的电池效率降低不明显。而晶体硅太阳电池的温度系数为  $-0.4\%/K$ ,随着组件的野外温度升高,电池效率会出现较大降低);弱光性能好,在弱光下也能发电。非晶硅薄膜材料在可见光频率范围内,对可见光的吸收系数比晶体硅要大一个量级,并且非晶硅太阳电池的制造温度较低( $200\sim 300^\circ\text{C}$ )、易于实现大面积生产,因而其在薄膜太阳电池的研发领域中占据首要地位。目前,非晶硅太阳电池的制作主要包括电子回旋共振,等离子体增强化学气相沉积(PECVD),直流辉光放电(GD),射频辉光放电,溅射和热丝化学气相沉积(HW-CVD)等方法。非晶硅太阳电池制作的基本原理,是将含有硅的烷气(主要是  $\text{SiH}_4$ )采用化学方式沉积到非硅基板(如玻璃、不锈钢等材料)上,通过使用  $\text{SiH}_4$  等离子体分解法,掺入乙硼烷  $\text{B}_2\text{H}_6$  和磷化氢  $\text{PH}_3$  等气体而实现掺杂工艺,形成 p 型和 n 型导电类型的薄膜材料。

[0003] 不同类型的异质结太阳电池在实验室研发已有多年历史,从晶体硅表面织构、缓冲层材料沉积、导电薄膜的沉积制备与优化到太阳电池器件的制造和工艺优化等方面都进行了广泛深入的研究。工业生产上比较成功的案例是日本三洋的 HIT 电池(非晶硅/晶体硅结构),电池转换效率能达到 20%以上。但这种结构的太阳电池面临的问题是缓冲层的生长技术、导电薄膜的工艺优化、低温条件下金属-硅的合金化以及电极优化,由于非晶硅缓冲层对晶体硅绒面和工艺条件非常敏感,因此其制作是产业化的极大挑战。此外,电池的吸收层采用非晶硅薄膜,将导致光劣化效应。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种带隙可调控的硅基异质结太阳电池,结合

了晶体硅太阳能电池与硅基薄膜太阳能电池的特点,可以充分有效的利用太阳光谱的短波光,提高电池的短波部分光谱相应,为光生载流子的产生、分离、输运和收集创造条件。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:提供一种带隙可调控的硅基异质结太阳能电池,包括n型非晶硅碳薄膜层、n型非晶硅薄膜层、n型微晶硅薄膜层、晶体硅材料层,所述的n型非晶硅碳薄膜层、n型非晶硅薄膜层、n型微晶硅薄膜层、晶体硅材料层依序自上而下叠层结合;所述的n型非晶硅碳薄膜层、n型非晶硅薄膜层、n型微晶硅薄膜层掺杂浓度依次控制为 $n^{++}$ 、 $n^+$ 与n;所述的晶体硅材料层为p型硅基层或进行了n型掺杂扩散处理的p型硅基底;所述的n型非晶硅碳薄膜层与所述的n型非晶硅薄膜层之间形成一个异质结结构,所述的n型非晶硅薄膜层与所述的n型微晶硅薄膜层之间形成一个异质结结构;所述的n型非晶硅碳薄膜层制有钝化膜和/或透明导电薄膜;所述的钝化膜和/或透明导电薄膜上有受光面接触电极;所述的晶体硅材料层的下表面有背表面场;所述的背表面场下有背电极。

[0006] 所述的带隙可调控的硅基异质结太阳能电池的分层导电类型还可以采用整体对应的方式以反型的方式实现,即采用p型非晶硅碳薄膜层、p型非晶硅薄膜层和p型微晶硅薄膜层,其掺杂浓度可依次控制为 $p^{++}$ 、 $p^+$ 与p,采用的晶体硅材料层为n型硅基层或进行了p型掺杂扩散处理的n型硅基底。

[0007] 所述的带隙可调控的硅基异质结太阳能电池的非晶硅碳薄膜层、非晶硅薄膜层和微晶硅薄膜层的禁带宽度依次递减,形成窗口效应;所述的非晶硅碳薄膜层、非晶硅薄膜层、微晶硅薄膜层和晶体硅材料层的厚度为纳米量级并可调节。

[0008] 所述的带隙可调控的硅基异质结太阳能电池的晶体硅材料层的迎入射光的一面进行表面织构处理,包括各向异性或各向同性腐蚀工艺,形成凹陷循环结构。

[0009] 所述的钝化膜由氮化硅或二氧化硅制成;所述的透明导电薄膜由ITO或ZnO制成;所述的电极采用高电导率金属材料制成。

[0010] 所述的高电导率金属材料为Ag。

[0011] 有益效果

[0012] 由于采用了上述的技术方案,本发明与现有技术相比,具有以下优点和积极效果:由于有非晶硅薄膜材料,决定了电池在弱光条件下输出特性较好,意味着同样光辐照强度下,相同额定功率的光伏电池,异质结太阳能电池的输出功率会高于晶体硅电池。由于采用宽带隙的硅基薄膜材料,温度升高对输出电压和输出功率的影响较小,使得异质结电池的温度效应弱,衰减率是晶体硅电池的一半左右,在环境温度较高的情况下异质结电池输出特性优越于晶体硅太阳能电池。本发明的太阳能电池结构为非晶硅碳-非晶硅-微晶硅-晶体硅异质结,硅基薄膜的禁带宽度可以调控,从而有效吸收太阳光,提高光生载流子的产额,降低电池的工作温度,在技术上发挥了常规太阳能电池与薄膜太阳能电池的优点。

## 附图说明

[0013] 图1是本发明的异质结太阳能电池结构示意图;

[0014] 图2是本发明的异质结太阳能电池的能带结构示意图。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0016] 本发明的实施方式涉及一种带隙可调的硅基异质结太阳电池,如图 1 所示,包括 n 型非晶硅碳薄膜层 2、n 型非晶硅薄膜层 3、n 型微晶硅薄膜层 4、晶体硅材料层 5,所述的 n 型非晶硅碳薄膜层 2、n 型非晶硅薄膜层 3、n 型微晶硅薄膜层 4、晶体硅材料层 5 依序自上而下叠层结合;为形成有效的高低结电场效应,所述的 n 型非晶硅碳薄膜层 2、n 型非晶硅薄膜层 3、n 型微晶硅薄膜层 4 掺杂浓度依次控制为  $n^{++}$ 、 $n^+$  与  $n$ ;所述的晶体硅材料层 5 为 p 型硅基底或进行了 n 型掺杂扩散处理的 p 型硅基底;所述的 n 型非晶硅碳薄膜层 2 与所述的 n 型非晶硅薄膜层 3 之间形成一个异质结结构,所述的 n 型非晶硅薄膜层 3 与所述的 n 型微晶硅薄膜层 4 之间形成一个异质结结构。

[0017] 为了实现这一结构,首先在晶体硅材料上先沉积一层微晶硅薄膜,主要是考虑到非晶硅材料缺陷是密度较大,少子寿命较低的缺陷,而微晶硅的少子寿命相对较高且具有较高的稳定性,有利于太阳电池光电转换效率的提高。此外,微晶硅薄膜层也可作为非晶硅与晶体硅之间界面的一种缓冲过渡层。在微晶硅薄膜层的基础上再沉积非晶硅薄膜层,一方面增加了光吸收范围,以提高电池的光电转换效率,另一方面也提高了电池的稳定性。硅碳属于 IV 族化合物半导体,由于具有宽带隙和高硬度,被认为是最适合在高温和高压下工作的电子器件材料。非晶硅碳薄膜具有优良的导电性能与透光率,常用做 a-Si 薄膜电池的窗口层。在非晶硅薄膜层上沉积一层非晶硅碳薄膜,形成非晶硅碳/非晶硅异质结界面,起到窗口层的作用,使得太阳电池增加了对短波长光的吸收。

[0018] 硅碳材料可起到钝化作用,利用宽带隙的非晶碳化硅膜可以明显改善太阳电池在短波区域的收集效率。利用宽带隙材料做成异质结结构,不仅通过窗口作用提高短路电流,还可通过能带调控提高太阳电池的开路电压。在采用 PECVD 方法制作非晶硅碳薄膜时,通过优化氢在反应气体中的比例可以改善 n 型非晶硅碳薄膜层的微结构、晶态比和光电特性。

[0019] 通过在异质结太阳电池结构中引入非晶硅碳薄膜层与微晶硅薄膜层、减小非晶硅薄膜层的厚度等措施,抑制光致衰减效应,增加太阳电池的光电转换效率与稳定性。

[0020] 在 n 型非晶硅碳薄膜层 2 与 n 型非晶硅薄膜层 3 界面间,以及在 n 型非晶硅薄膜层 3 与 n 型微晶硅薄膜层 4 界面间,分别可形成一近似的三角势阱,如图 2 能带结构图所示,在此势阱作用下,诱发近界面处存在一层二维电子气。所谓“二维电子气”指电子沿垂直于表面方向的运动受到限制(能量只能取一系列的分立值),而平行于表面的运动是自由的(电子运动具有较高的迁移率)。图 2 中标明了二维电子气的位置,其中,  $E_f$  为体系平衡时费米能级的位置。本发明的异质结太阳电池结构结合了晶体硅材料与微晶硅、非晶硅、非晶硅碳薄膜的优点,在不同种类或结构的半导体材料界面形成双异质结,充分利用二维电子气效应,可有效提高载流子产额;并且所形成的高低异质结电场有利于非平衡少数载流子的迁移,减少复合效应。

[0021] 所述的带隙可调的硅基异质结太阳电池的非晶硅碳薄膜层、非晶硅薄膜层和微晶硅薄膜层的禁带宽度依次递减,形成窗口效应;所述的非晶硅碳薄膜层、非晶硅薄膜层、

微晶硅薄膜层和晶体硅材料层的厚度为纳米量级并可调节。

[0022] 在太阳能电池薄膜材料中，p 型或 n 型的掺杂很重的区域层，对光生电流没有贡献，被称为“死区”，为了有效提高太阳能电池的光电转换效率，应尽量降低掺杂层中的光吸收。因此，一方面在制作方法上可使掺杂层的厚度尽可能降低外；此外可采用宽带隙材料作为窗口层来减少掺杂区域对光的吸收，实现电池材料对不同频率波段光的选择吸收，总体增加对入射光的有效利用。本发明各层结构的光学能隙（禁带宽度）排列为，非晶硅碳薄膜层为 2.0 ~ 3.0 eV，非晶硅薄膜层为 1.5 ~ 1.8 eV，微晶硅薄膜层为 1.1 eV。能带结构示意图如图 2 所示。

[0023] 所述的带隙可调控的硅基异质结太阳能电池的晶体硅材料层的迎入射光的一面进行表面织构处理，包括各向异性或各向同性腐蚀工艺，形成凹陷循环结构，以保证织构后的硅表面具有较低的光反射率，并且表面状态要适合沉积微晶硅缓冲层薄膜。

[0024] 所述的非晶硅碳薄膜层上制有一层包括钝化膜和 / 或透明导电薄膜 1；所述的钝化膜和 / 或透明导电薄膜 1 上有受光面接触电极 6，所述的晶体硅材料层 5 的下表面有背表面场，所述的背表面场下有背电极 7；所述的钝化膜由氮化硅或二氧化硅制成，所述的透明导电薄膜为 ITO 或 ZnO；所述的电极采用高电导率金属材料制成。所述的高电导率金属材料为 Ag。

[0025] 在非晶硅碳薄膜层的表面既可以制备透明导电薄膜，也可制备绒面的 TCO 膜，这样的结构可以提高电池的光利用效率。透明导电薄膜可以是由 ZnO 或 ITO 制成的，以此提高顶层的输出电流，同时透过长波光，保证底层材料的光吸收。在非晶硅碳薄膜层的表面还可制备由氮化硅或二氧化硅制成的钝化膜。由于硅碳与氮化物的晶格失配比较小，是一种很好的用来生长氮化物的基底材料，因此有利于在其上淀积氮化硅等表面钝化膜，并且非晶硅碳薄膜层有利于减弱非晶硅薄膜的光致衰减效应。此外，异质结太阳能电池制作前接触电极与背电极，采用高电导率金属材料（如 Ag）制成的电极与其它材料间形成较好的欧姆接触，在钝化膜与各薄膜层间也存在一些隧穿电流机制。

[0026] 下面通过一个具体的实施例来进一步说明本发明。

[0027] 本发明异质结太阳能电池的制作方式主要采用等离子体增强化学气相沉积（PECVD）方法，通过调控源气体与掺杂气体的流量比，沉积气压，薄膜生长温度等参量，来制备 n 型非晶硅碳薄膜层，n 型非晶硅薄膜层，n 型微晶硅薄膜层，掺杂浓度可依次控制为  $n^{++}$ ， $n^+$  与 n，其禁带宽度和晶态比也可有效调控。

[0028] 晶体硅材料层的准备，分为两种情况，即只是 p 型硅基底（不进行 n 型掺杂扩散），或者进行了 n 型掺杂扩散处理的 p 型硅基底。晶体硅材料硅片进行较好的清洁处理后，采用 PECVD 方法进行制作微晶硅薄膜。尤其，当 p 型的晶体硅材料层不进行 n 型掺杂扩散处理情况时，在采用 PECVD 方法进行制作微晶硅薄膜时，需要最优化工艺条件使得微晶硅薄膜与晶体硅基底之间有较好的匹配。

[0029] 在晶体硅材料层上沉积微晶硅薄膜层，并进行 n 型掺杂。微晶硅薄膜层可通过先沉积非晶硅薄膜，之后进行低温固相晶化的方法而得到；也可采用高压高功率的甚高频等离子体增强化学气相沉积（VHF-PECVD）技术沉积微晶硅（ $\mu c-Si:H$ ）薄膜层。调整电池表面微米级凹凸的尺寸以更加充分的利用太阳光；同时进行气相沉积时控制工艺，抑制薄膜层形成时对晶体硅材料表面产生的损伤。

[0030] 在微晶硅薄膜层的基础上再沉积一层 n 型掺杂处理的非晶硅薄膜层。非晶硅材料一般用 PECVD 方法制备,源气体采用  $\text{SiH}_4$ , 掺杂气体采用磷烷 / 硼烷, 掺杂和淀积是同时进行的, 容易实现层内均匀掺杂, 薄膜层厚度可控制在 nm 级的范围。

[0031] 采用 PECVD 方法在非晶硅薄膜层之上沉积一层非晶硅碳薄膜层, 可以利用磷烷作为 n 型掺杂剂。反应气体可采用硅烷和甲烷 (或丙烷), 并采用氢稀释, 氢离子有利于饱和电池材料中的硅悬挂键。调节沉积温度以控制掺碳量的多少。在较低温度下即可实现微量掺碳, 随着沉积温度提高可控制其成份与结构。当然, 非晶硅碳薄膜层的厚度不能太厚, 以免引入较多的带隙间缺陷态, 一般可控制在 nm 量级。

[0032] 在非晶硅碳薄膜层之上可制作氮化硅或二氧化硅钝化膜, 以减少载流子的复合和光在表面的反射, 增加少子寿命。采用溅射工艺, 可在电池的前接触表面沉积透明导电氧化膜, 优化透明导电氧化薄膜和电极图形, 结合太阳电池结构和工艺, 从理论模拟方面进行优化设计, 以增强光电输出, 提高电池的稳定性、可靠性。采用掩膜, 真空热蒸发方法形成金属 Ag 前电极和后接触表面蒸发背电极, 并且还可进行背反射处理和背场结构。

[0033] 此外, 需要说明的是上述电池设计中, 分层的导电类型还可以采用整体对应的方式以反型的方式实现, 即采用 p 型非晶硅碳薄膜层、p 型非晶硅薄膜层和 p 型微晶硅薄膜层, 其掺杂浓度可依次控制为  $p^{++}$ 、 $p^+$  与 p, 采用的晶体硅材料层为 n 型硅基底或进行了 p 型掺杂扩散处理的 n 型硅基底。

[0034] 不难发现, 本发明的太阳电池结构为非晶硅碳 - 非晶硅 - 微晶硅 - 晶体硅异质结, 硅基薄膜的禁带宽度可以调控, 从而有效吸收太阳光, 提高光生载流子的产额, 降低电池的工作温度, 在技术上发挥了常规太阳电池与薄膜太阳电池的优点, 克服了 HIT 太阳电池的缺陷, 在优化工艺条件的基础上预期相比日本 Sanyo 公司的 HIT 太阳电池在光电转换效率方面将会有进一步提高。

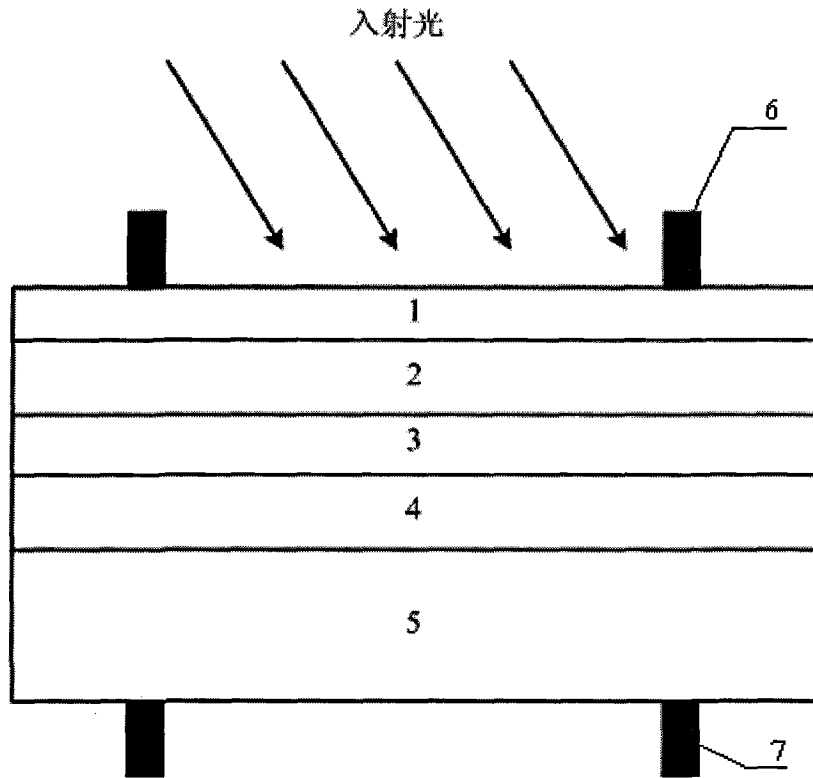


图 1

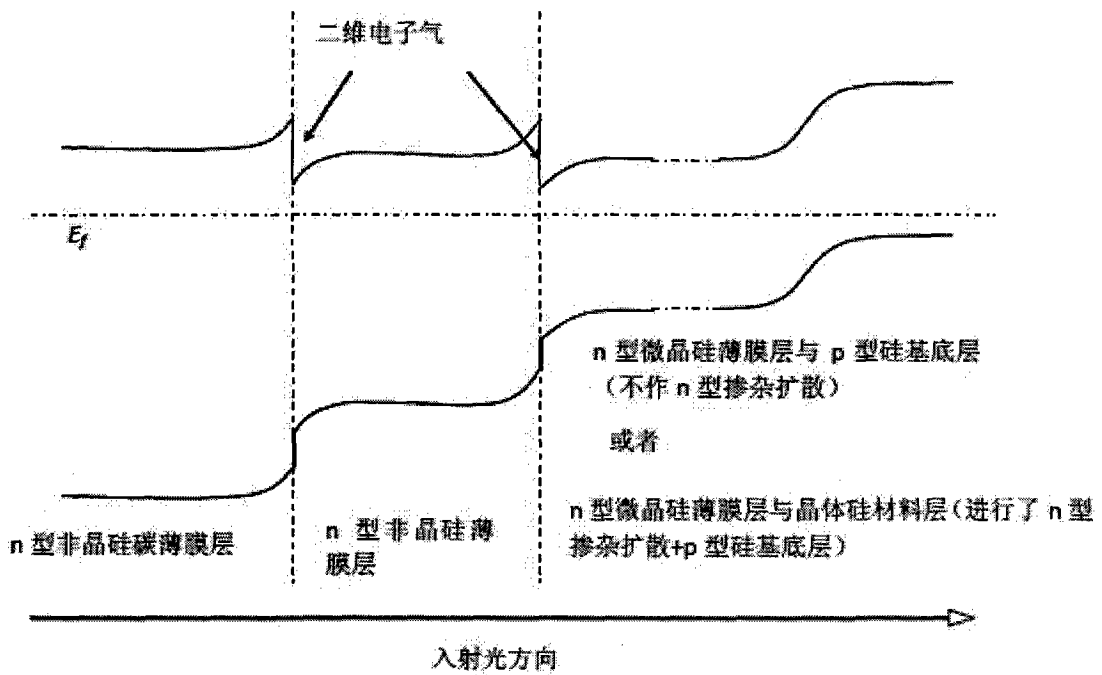


图 2