



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102157594 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201110066394. 7

CN 101882642 A, 2010. 11. 10,

(22) 申请日 2011. 03. 18

审查员 戴丽娟

(73) 专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301 号

(72) 发明人 郭立强 丁建宁 卢超 程广贵  
祝俊

(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 31/06 (2012. 01)

H01L 31/0352 (2006. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101414650 B, 2010. 06. 16,

US 2010083997 A1, 2010. 04. 08,

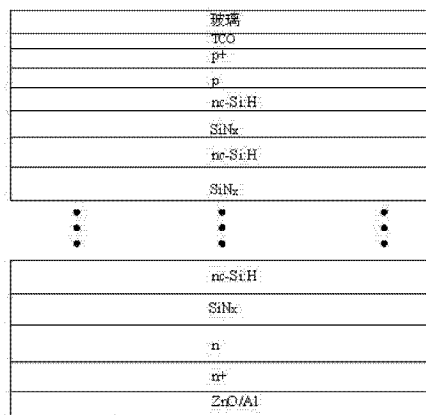
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种超晶格量子阱太阳能电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及太阳能电池,特指一种应用nc-Si:H和SiN<sub>x</sub>构成超晶格纳米量子阱材料的新型太阳能电池,利用纳米硅的带隙可调性和结合多氮化硅的良好势垒特性制备了nc-Si:H/SiN<sub>x</sub>超晶格量子阱太阳能电池,此种电池的超晶格量子阱材料中,极薄的nc-Si层充当一个封闭载流子的量子阱层,nc-Si:H薄膜光学带隙依次由顶向下形成过渡结构,拓展了太阳能电池对光的吸收谱、提高光吸收总量和吸收效率;同时保持第二代薄膜电池低成本优点。



1. 一种超晶格量子阱太阳能电池的制备方法,所述超晶格量子阱太阳能电池,按入射光线的方向依次包括玻璃衬底、TCO 透明电极、 $p^+$  欧姆接触层、p 层、n 层、 $n^+$  欧姆接触层和 ZnO/Al 背电极,在 p 层和 n 层之间沉积有 nc-Si:H/SiN<sub>x</sub> 超晶格量子阱,nc-Si:H 和 SiN<sub>x</sub> 的厚度通过控制薄膜生长时间进行控制,每层 nc-Si:H 或 SiN<sub>x</sub> 的厚度控制在  $9 \pm 0.5$ nm,量子阱周期为  $45 \pm 5$ ;其制备方法包括在玻璃衬底上成绒面结构的步骤、制备 TCO 透明电极的步骤、利用等离子化学气相沉积技术制备  $p^+$  欧姆接触层, p 层的步骤、利用等离子化学气相沉积技术制备 n 层,  $n^+$  欧姆接触层的步骤、利用溅射技术制备 ZnO/Al 背电极的步骤和进行太阳能电池板刻蚀和封装的步骤,其特征在于:在制备 p 层之后和制备 n 层之前,利用等离子化学气相沉积技术逐层交替制备 nc-Si:H/SiN<sub>x</sub> 超晶格量子阱;所用沉积条件:本底真空在  $1.6 \times 10^{-4}$ Pa,射频功率为 50 ~ 250W,频率为 13.56MHz,,沉积温度在 280 °C,直流偏压为 200V,反应压强为 200Pa,通过固定直流偏压 200V,控制 nc-Si:H 的晶粒大小在 2~3nm;通过调节射频功率 50W~250W 控制 nc-Si:H 晶态成分,制备光学带隙由入射光线的方向依次从大至小的量子阱材料,nc-Si:H 和 SiN<sub>x</sub> 的厚度通过控制薄膜生长时间进行控制,每单层厚度控制在  $9 \pm 0.5$ nm,量子阱周期为  $45 \pm 5$ 。

## 一种超晶格量子阱太阳电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳电池,特指一种应用 nc-Si:H 和  $\text{SiN}_x$  构成超晶格纳米量子阱材料的新型太阳电池。

### 背景技术

[0002] 太阳能光伏发电是清洁可再生能源中备受青睐和期待的能源技术,从能量转换效率、生产成本、器件使用寿命和实际应用领域等方面综合评价,Si 基太阳电池无疑具有明显优势,并一直占据着主导发展地位,而 Si 基太阳电池中,p-n 结单晶 Si 太阳电池的转换效率最高,技术也最为成熟,但是,由于制作这类太阳电池需要消耗大量 Si 材料,所以如何以相对较低材料消耗,实现高转换效率的 Si 基太阳电池便成为摆在人们面前的一项重要课题。

[0003] 此后,非晶硅、微晶硅、多晶硅等薄膜太阳电池应运而生。如果将晶体硅太阳电池称为第一代硅基太阳电池的话,那么上述薄膜太阳电池可称之为第二代 PIN 硅薄膜太阳电池。

[0004] PIN 硅薄膜太阳电池虽然在材料损耗等因素上,大大降低了电池生产成本,但在转换效率上未继承第一代硅基太阳电池优势,因此为使太阳能被更多人接受,必须降低第一代硅基太阳电池生产成本和提高第二代硅基太阳电池转换效率。

[0005] 分析第一代和第二代太阳电池存在的问题,可归纳为以下三个主要方面:第一,由于硅基材料制备工艺水平的限制,使其难以获得具有预期要求的结构与光电特性,所以往往导致太阳电池的光伏参数不能满足设计指标;第二,只采用单一带隙光伏材料制作太阳电池时,由于能量小于此带隙光子不能被吸收造成低能损耗,而大于此带隙光子的多余能量,以热能形式散失,从而光子能量得不到充分利用,如图 1;第三,在目前的 p-n 结和 p-i-n 型( $p^+p-i-n-n^+$ )太阳电池中,一个光子只能激发出一个电子-空穴对。

[0006] 本发明针对以上原因,利用纳米硅的带隙可调性和结合多氮化硅的良好势垒特性制备了 nc-Si:H/ $\text{SiN}_x$  超晶格量子阱太阳电池。此种电池的超晶格量子阱材料中,极薄的 nc-Si 层充当一个封闭载流子的量子阱层,nc-Si:H 薄膜光学带隙依次由顶向下形成过渡结构,拓展了太阳电池对光的吸收谱、提高光吸收总量和吸收效率;同时保持第二代薄膜电池低成本优点。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种 nc-Si:H/ $\text{SiN}_x$  超晶格量子阱太阳电池及制备方法,以提高硅基太阳电池的整体性能,它具有“高效率、低成本和长寿命”等优点。

[0008] nc-Si:H/ $\text{SiN}_x$  超晶格量子阱太阳电池,按入射光线的方向依次包括玻璃衬底、TCO 透明电极、 $p^+$  欧姆接触层、p 层、n 层、 $n^+$  欧姆接触层和 ZnO/Al 背电极,其特征在于:在 p 层和 n 层之间沉积有 nc-Si:H/ $\text{SiN}_x$  超晶格量子阱,nc-Si 和  $\text{SiN}_x$  的厚度通过控制薄膜生长时间进行控制,根据电池光吸收性能需求和目前生产工艺条件的限制,每层 nc-Si:H 或  $\text{SiN}_x$  的厚度尽可能控制在  $9 \pm 0.5\text{nm}$ ,周期为  $45 \pm 5$ 。

[0009] 本发明解决其关键问题所采用的技术方案是根据纳米材料制备技术,采用 PECVD 逐层沉积技术沉积不同成分的材料,尤其严格控制电池各层间形成良好的界面和量子阱材料的每层厚度。据此,其核心加工工艺如下:

[0010] 1、在玻璃衬底上,首先制成绒面结构,以增强光吸收性能;

[0011] 2、制备 TCO 透明电极;

[0012] 3、利用等离子化学气相沉积技术制备  $p^+$  欧姆接触层,  $p$  层;

[0013] 4、利用等离子化学气相沉积技术逐层交替制备  $nc-Si:H/SiN_x$  超晶格量子阱;

[0014] 5、利用等离子化学气相沉积技术制备  $n$  层,  $n^+$  欧姆接触层;

[0015] 6、利用溅射技术制备  $ZnO/Al$  背电极;

[0016] 7、进行太阳能电池版刻蚀和封装后续工艺。

[0017] 上述制备方案中,步骤 2 和步骤 6 采用溅射工艺制备,溅射前本底真空为  $1.6 \times 10^{-4} Pa$ ,导入气体总流量为  $100 ml/min$ ,采用 Ar 为保护气体。

[0018] 上述制备方案中,步骤 4 采用逐层交替沉积,通过固定直流偏压(200V),控制  $nc-Si:H$  的晶粒大小在  $2 \sim 3 nm$ ;通过调节射频功率(50W~250W)等控制  $nc-Si:H$  晶态成分,制备光学带隙由入射光线的方向依次从大至小的量子阱材料,见图 2, $nc-Si$  和  $SiN_x$  的厚度通过控制薄膜生长时间进行控制,每单层厚度控制在  $9 \pm 0.5 nm$ ,周期为  $45 \pm 5$ 。

[0019] 步骤 3、4 和 5 中所用硅烷的氢稀释比( $[SiH_4]/[SiH_4+H_2]$ )为 5%。

[0020] 步骤 3 中利用 PECVD 方法制备  $p^+$  型硅薄膜时,硼掺杂率( $\beta = B/Si = 10\%$ );制备  $p$  型硅薄膜时,硼掺杂率( $\beta = B/Si = 5\%$ )。所用硼烷的氢稀释比是 0.5%。

[0021] 步骤 4 中利用 PECVD 逐层交替沉积  $nc-Si:H/SiN_x$  超晶格量子阱材料。所用沉积条件:本底真空在  $1.6 \times 10^{-4} Pa$ ,射频功率为  $50 \sim 250 W$ (频率为  $13.56 MHz$ ),沉积温度在  $280^\circ C$ ,直流偏压为 200V,反应压强为 200Pa。其中:氢气和氮气均为 99.9999% 高纯气体。

[0022] 步骤 5 中利用 PECVD 方法制备  $n$  型硅薄膜时,磷掺杂率( $\beta = P/Si = 5\%$ );制备  $n^+$  型硅薄膜时,磷掺杂率( $\beta = P/Si = 10\%$ )。所用磷烷的氢稀释比为 0.5%。

[0023] 本发明的有益效果:设计了新型太阳能电池结构,该新型太阳能电池具有“高效率,低成本和长寿命”的优点。形成渐变式量子阱材料,拓宽了太阳能电池的光吸收谱,形成了一种近似全光谱的  $nc-Si:H/SiN_x$  超晶格量子阱太阳能电池;具有明显的量子效应,并可产生一个光子可产生多个电子-空穴对的多重激发效应。

## 附图说明

[0024] 图 1 是太阳能电池的能量损失分析示意图;

[0025] 图 2 是本发明的  $nc-Si:H/SiN_x$  超晶格量子阱电池的带隙示意图;

[0026] 图 3 是本发明的新型太阳能电池结构示意图。

[0027] 具体实施方式:

[0028] 1. 太阳能电池的结构设计

[0029] 在透明衬底上设计  $p^+/p/nc-Si:H/SiN_x$  超晶格量子阱/ $n/n^+$  结构的新型太阳能电池,见图 3,增加  $p^+, n^+$  是为了降低半导体材料与金属电极的接触电阻,提高短路电流; $nc-Si:H/SiN_x$  中  $nc-Si:H$  光学带隙可调,由此形成  $nc-Si:H$  的光学带隙按入射光线的方向依次递减,可有效扩大光谱吸收范围。

[0030] 2. 新型太阳电池的制备

[0031] 2.1 透明衬底玻璃的清洗

[0032] 一、用比例为 1 :2 :5 的氨水、双氧水、去离子水混合煮沸 5~10 分钟；

[0033] 二、分别依次用甲苯、丙酮、酒精超声波清洗 15 分钟；

[0034] 三、用去离子水冲洗玻璃表面；

[0035] 四、用高纯氮气吹干；

[0036] 透明衬底清洗后可制备绒面结构。

[0037] 2.2 制备设备及材料

[0038] 设备 :PECVD 沉积系统、超声波清洗设备、溅射台；

[0039] 材料 :浓度为 5% 的高氢稀释硅烷、浓度为 0.5% 的高氢稀释硼烷和磷烷、纯度为 99.99% 的氢气 ;丙酮、酒精、甲苯、棉絮、高纯氮气等。

[0040] 2.3 上下电极利用磁控溅射技术生长。

[0041] 2.4 界面缺陷处理

[0042] PECVD 沉积每层硅薄膜后,对薄膜进行 5 分钟氢钝化处理,以降低表面载流子复合。

[0043] 2.5 电池刻蚀与封装

[0044] 实施效果 :该新型太阳电池与第一代和第二代太阳电池相比,既降低了生产材料消耗,又保证了太阳电池转换效率,并且理论转换效率可达 ~60%,远超第一代和第二代硅基太阳电池的理论转换效率(32.5%)。

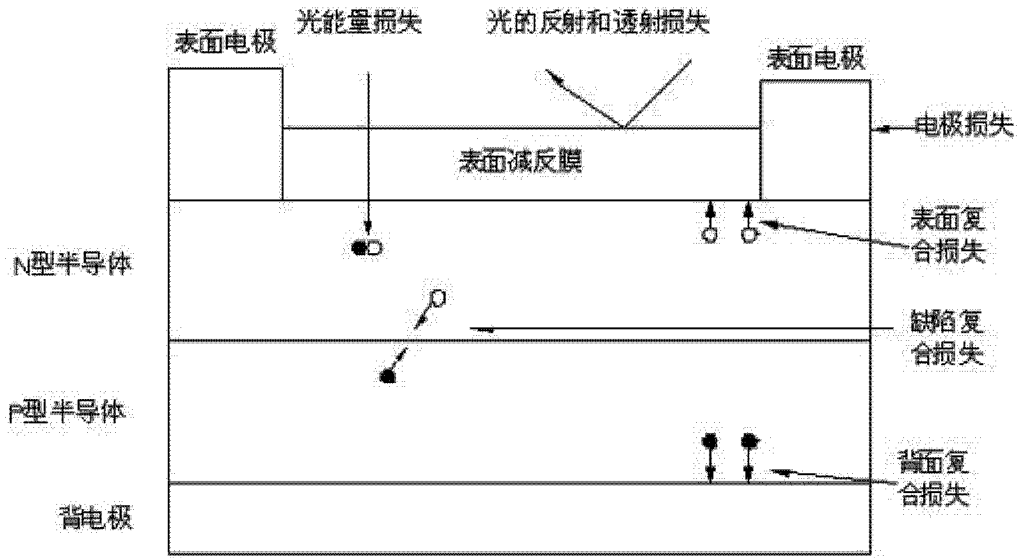


图 1

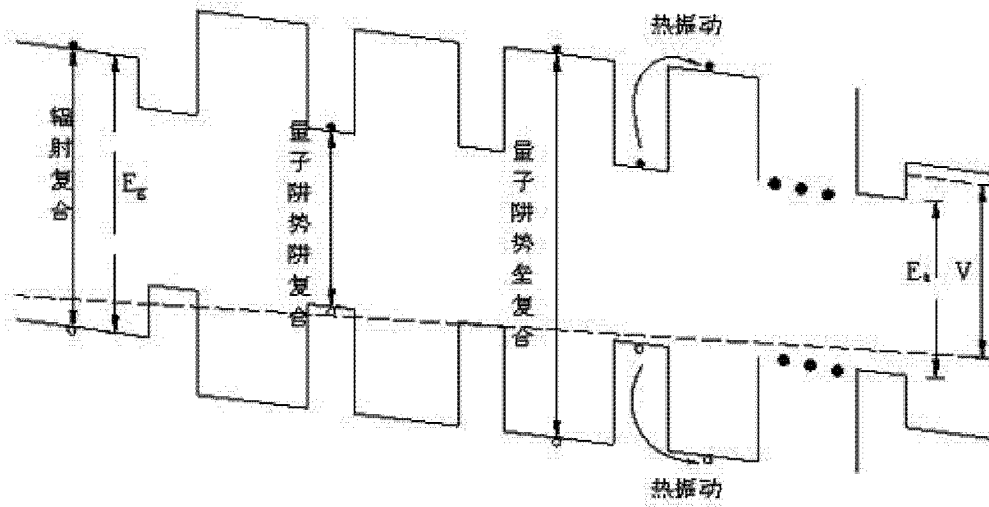


图 2

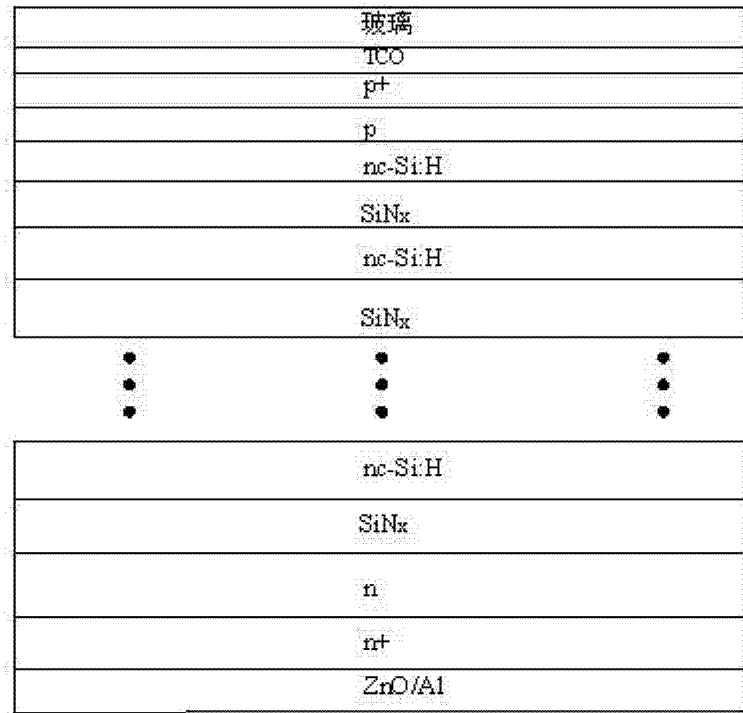


图 3