



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103594535 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201310012321. 9

(22) 申请日 2013. 01. 14

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市学府路 301 号

(72) 发明人 丁建宁 张福庆 郭立强 袁宁一

程广贵 凌智勇 张忠强

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 卢亚丽

(51) Int. Cl.

H01L 31/0352(2006. 01)

H01L 31/06(2012. 01)

H01L 31/18(2006. 01)

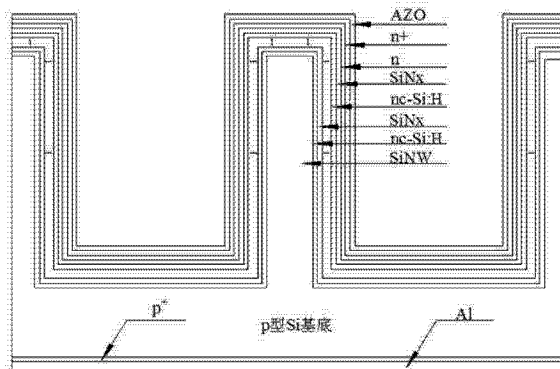
权利要求书2页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种硅纳米线量子阱太阳能电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种硅纳米线量子阱太阳能电池,沿太阳光入射方向依次为 Ti/Pd/Ag 栅形电极、透明掺铝氧化锌(AZO) 导电层薄膜、n⁺欧姆接触层、n 层、nc-Si:H/SiN_x超晶格量子阱、p⁺欧姆接触层和 Al 背电极,所述太阳能电池采用 p 型硅纳米线阵列支撑 nc-Si:H/SiN_x超晶格量子阱以及所示太阳能电池的制备方法,该新型太阳电池具有“高陷光、高效率,低成本和长寿命”的优点。在硅纳米线阵列表面形成渐变式量子阱材料,大大提高了太阳电池陷光效果,同时拓宽了太阳电池的光吸收谱,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。



1. 一种硅纳米线量子阱太阳能电池,沿太阳光入射方向依次为 Ti/Pd/Ag 栅形电极、透明掺铝氧化锌(AZO)导电层薄膜、 n^+ 欧姆接触层、 n 层、 $nc-Si:H/SiN_x$ 超晶格量子阱、 p^+ 欧姆接触层和和 Al 背电极,其特征在于,所述太阳能电池采用 p 型硅纳米线阵列支撑 $nc-Si:H/SiN_x$ 超晶格量子阱。

2. 根据权利要求 1 所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池,其特征在于, $nc-Si$ 的每单层厚度控制在 9 ± 0.5 nm,周期为 45 ± 5 nm。

3. 根据权利要求 1 所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池,其特征在于, SiN_x 的每单层厚度控制在 9 ± 0.5 nm,周期为 45 ± 5 nm。

4. 一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法,其特征在于,采用无电镀金属辅助刻蚀技术制备硅纳米线阵列;利用逐层等离子化学气相沉积技术在硅纳米线阵列上交替制备 $nc-Si/SiN_x$ 超晶格量子阱;利用等离子化学气相沉积技术在 $nc-Si/SiN_x$ 超晶格量子阱上制备 n^+ 欧姆接触层, n 层;采用原子层沉积技术制备透明掺铝氧化锌(AZO)导电层薄膜;利用原子层沉积技术沉积在 n^+ 层上沉积透明掺铝氧化锌(AZO)导电层薄膜;利用掩膜法制备 Ti/Pd/Ag 栅形电极,位于透明 AZO 导电薄膜层之上;利用等离子化学气相沉积技术在长有硅纳米线阵列的硅片背面制备 p^+ 欧姆接触层;利用溅射技术在硅片的背面的 p^+ 欧姆接触层上制备 Al 背电极;进行太阳电池板刻蚀和封装后续工艺。

5. 根据权利要求 4 所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法,其特征在于,硅纳米线阵列采用无电镀银辅助刻蚀方法,刻蚀溶液为含有 $AgNO_3$ 的 HF 酸水溶液,其中 HF 酸的物质的量浓度为 3-5 mol/L, $AgNO_3$ 的物质的量浓度为 0.01-0.05 mol/L,在 20-50°C 条件下刻蚀 10-60min;用去离子水冲洗干净后再用物质的量浓度为 0.1-1 mol/L 的 KOH 水溶液刻蚀 10-60s,最后用去离子水冲洗干净,并用氮气吹干。

6. 根据权利要求 5 所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法,其特征在于,采用无电镀银辅助刻蚀方法制备的纳米阵列的直径与周期分别为 50-200 nm 和 350-650 nm。

7. 根据权利要求 4 所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法,其特征在于, $nc-Si/SiN_x$ 超晶格量子阱、 n^+ 欧姆接触层、 p^+ 欧姆接触层采用逐层交替沉积;沉积条件为本底真空 1.6×10^{-4} Pa,沉积温度在 300°C,采用固定直流偏压 200V 控制 $nc-Si:H$ 的晶粒大小保持在 2-3 nm;调节射频功率 50 W-250 W 控制 $nc-Si:H$ 晶态成分,制备光学带隙由里至外依次由小至大的量子阱材料; $nc-Si$ 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 ± 0.5 nm,周期为 45 ± 5 nm。

8. 根据权利要求 4 至 7 任一项所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法,其特征在于,所用硅烷的氢稀释比 $[SiH_4]/[SiH_4+H_2]$ 为 5%;利用 PECVD 方法制备 p^+ 型硅薄膜,硼掺杂率 $\beta_1=B/Si=10\%$;利用 PECVD 方法制备 n 型硅薄膜,磷掺杂率 $\beta_2=B/Si=5\%$;利用 PECVD 方法制备 n^+ 型硅薄膜,磷掺杂率 $\beta_3=B/Si=10\%$ 。

9. 根据权利要求 4 所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法,其特征在于,利用原子层沉积技术沉积在 n^+ 层上沉积透明掺铝氧化锌(AZO)导电层薄膜,掺铝氧化锌(AZO)中铝含量为 0.86%,沉积温度为 200°C,沉积厚度为 30-70nm。

10. 根据权利要求 4 所述的一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法,其特征在于,利用溅射技术在硅片的背面的 p^+ 欧姆接触层上制备 Al 背电极,溅射前本底真空为

1. 6×10^{-4} Pa, 导入气体流量为 80-100ml/min, 采用 Ar 为保护气体。

一种硅纳米线量子阱太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米技术和光伏技术等新能源技术领域,设计了一种以硅纳米线作为支撑,在硅纳米线上沉积 nc-Si:H 和 SiN_x 构成超晶格量子阱材料的新型硅纳米线太阳能电池。

背景技术

[0002] 传统能源如煤炭、石油、天然气将消耗殆尽。它们造成的环境污染非常严重,如水污染、大气污染、粉尘污染等等严重危害人们的身体健康和生活环境。面对全球能源短缺危机和生态环境的不断恶化,世界各国都在积极的研究和开发利用新能源。可再生能源尤其是太阳能越来越受到人们的重视,光伏应用作为太阳能利用的重要途径一直是研究的热点。而太阳能光伏发电的核心器件就是太阳能电池。从能源转换效率、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 基太阳能电池无疑具有明显的优势,并一直占据这主导发展地位。而 Si 基太阳能电池中, p-n 结单晶 Si 太阳能电池的转换效率最高,技术也最为成熟。但是,由于制作这类太阳能电池需要消耗大量的 Si 材料。所以如何以相对较低的生产成本,实现高效的转换效率的 Si 基太阳能电池便成为摆在人们面前的一项重要课题。

[0003] 目前商业化的太阳能电池主要以第一代单晶硅、多晶硅太阳能电池和第二代非晶硅薄膜太阳能电池为主。其中第一代太阳能电池虽然效率高,但是成本也高;第二代太阳能电池成本低,但是效率低、不稳定、存在有毒元素、需要稀有金属等缺点。因此为使太阳能被更多人接受,必须降低第一代硅基太阳能电池生产成本或提高第二代硅基太阳能电池转换效率。分析第一代和第二代太阳能电池存在的问题,可归纳为以下四个主要方面:第一,硅基材料受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,所以导致太阳能电池的光伏参数不能满足设计指标;第二,第一代和第二代太阳能电池中需要单独的陷光结构,进行光电转换的有效 p-n 结面积较少;第三,只采用单一带隙光伏材料制作太阳能电池,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,以热能的形式散失,从而光子能量得不到充分利用;第四,在目前的 p-n 结和 p-i-n 型 ($\text{p}^+\text{-p-i-n-n}^+$) 太阳能电池中,一个光子只能激发出一个电子-空穴对。

[0004] 经专利检索,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阵列,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 p-n 和 p-i-n 结构,然后利用磁控溅射法制备 ITO 透明导电膜,最后再用掩膜法在 ITO 导电薄膜表面沉积 Ti/Pd/Ag 作为正面电极,在 p 型硅基底背面沉积金属铝薄膜,烧结后作为背面电极,从而制成硅纳米线太阳能电池。nc-Si:H / SiN_x 超晶格量子阱太阳能电池(CN102157594 A)专利利用 PECVD 逐层沉积技术沉积不同成分的材料,在 TCO 透明电极上制备出平面的具有 p^+ 欧姆接触层、p 层、nc-Si:H/ SiN_x 超晶格量子阱层、n 层、 n^+ 欧姆接触层和 ZnO/Al 背电极的量子阱太阳能电池。

[0005] 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)专利只采用具有单一带隙的非晶硅材料制作太阳能电池,由

于能量小于此带隙的光子不能被吸收造成低能损耗,而大于此带隙的光子的多余能量,以热能的形式散失,从而导致光子能量得不到充分利用。Nc - Si:H / SiN_x 超晶格量子阱太阳能电池(CN102157594 A)专利所采用传统的平面电池结构,使得其不但表面反射率比较高,而且能接受光照的有效光电转换面积有限,另外平面电池上下电极间非常长的载流子传输距离导致载流子收集效率非常低。

发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的问题,本发明利用一维纳米线独特的光学和电学特性,以及对太阳能电池的效率、光谱响应等明显的影响来改善太阳能电池性能,提高效率,以及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一种以硅纳米线作为支撑的nc-Si:H/SiN_x 超晶格量子阱纳米线太阳能电池。

[0007] 硅纳米线量子阱太阳能电池沿太阳光入射方向依次为 Ti/Pd/Ag 栅形电极、透明掺铝氧化锌(AZO) 导电层薄膜、n⁺ 欧姆接触层、n 层、nc-Si:H/SiN_x 超晶格量子阱、p 型硅纳米线阵列、p⁺ 欧姆接触层和 Al 背电极。Nc-Si 的每单层厚度控制在 9±0.5 nm,周期为 45±5 nm;SiN_x 的每单层厚度控制在 9±0.5 nm,周期为 45±5 nm。

[0008] 此种电池的硅纳米线起陷光、支撑 nc-Si:H/SiN_x 超晶格量子阱层和扩大有效光电转换区面积的作用,同时光生载流子的径向传输大大缩减了其传输距离,提高了收集效率。

[0009] 在电池中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 薄膜光学带隙依次沿太阳光入射方向形成过渡结构,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。

[0010] 一种硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法采用无电镀金属辅助刻蚀技术制备硅纳米线阵列;利用逐层等离子化学气相沉积技术在硅纳米线阵列上交替制备 nc - Si / SiN_x 超晶格量子阱;利用等离子化学气相沉积技术在 nc - Si/SiN_x 超晶格量子阱上制备 n⁺ 欧姆接触层, n 层;采用原子层沉积技术制备透明掺铝氧化锌(AZO) 导电层薄膜;利用原子层沉积技术沉积在 n⁺ 层上沉积透明掺铝氧化锌(AZO)导电层薄膜;利用掩膜法制备 Ti/Pd/Ag 栅形电极,位于透明 AZO 导电薄膜层之上;利用等离子化学气相沉积技术在长有硅纳米线阵列的硅片背面制备 p⁺ 欧姆接触层;利用溅射技术在硅片的背面的 p⁺ 欧姆接触层上制备 Al 背电极;进行太阳能电池板刻蚀和封装后续工艺。

[0011] 硅纳米线阵列采用无电镀银辅助刻蚀方法,刻蚀溶液为含有 AgNO₃ 的 HF 酸水溶液,其中 HF 酸的物质的量浓度为 3-5 mol/L, AgNO₃ 的物质的量浓度为 0.01-0.05 mol/L,在 20-50℃条件下刻蚀 10-60min;用去离子水冲洗干净后再用物质的量浓度为 0.1-1 mol/L 的 KOH 水溶液刻蚀 10-60s,最后用去离子水冲洗干净,并用氮气吹干。

[0012] 采用无电镀银辅助刻蚀方法制备的纳米阵列的直径与周期分别为 50-200 nm 和 350-650 nm。

[0013] Nc - Si / SiN_x 超晶格量子阱、n⁺ 欧姆接触层、p⁺ 欧姆接触层采用逐层交替沉积;沉积条件为本底真空 1.6×10⁻⁴Pa,沉积温度在 300℃,采用固定直流偏压 200V 控制 nc - Si:H 的晶粒大小保持在 2-3 nm;调节射频功率 50 W- 250 W 控制 nc-Si:H 晶态成分,制备光学带隙由里至外依次由小至大的量子阱材料;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±0.5 nm,周期为 45±5 nm。

[0014] 利用 PECVD 逐层交替沉积 nc - Si:H / SiN_x 超晶格量子阱材料。

[0015] 所用沉积条件,本底真空在 1.6×10^{-4} Pa, 射频功率为 50 ~ 250W (频率为 13.56MHz), 沉积温度在 300°C, 直流偏压为 200V, 反应压强为 200Pa。

[0016] 所用硅烷的氢稀释比为 5%, 氢气和氮气均为 99.9999% 高纯气体。所用硅烷的氢稀释比 $[\text{SiH}_4]/[\text{SiH}+\text{H}_2]$ 为 5%; 利用 PECVD 方法制备 p⁺ 型硅薄膜, 硼掺杂率 $\beta_1 = \text{B}/\text{Si} = 10\%$; 利用 PECVD 方法制备 n 型硅薄膜, 磷掺杂率 $\beta_2 = \text{B}/\text{Si} = 5\%$; 利用 PECVD 方法制备 n⁺ 型硅薄膜, 磷掺杂率 $\beta_3 = \text{B}/\text{Si} = 10\%$ 。

[0017] 利用原子层沉积技术沉积在 n⁺ 层上沉积透明掺铝氧化锌 (AZO) 导电层薄膜, 掺铝氧化锌 (AZO) 中铝含量为 0.86%, 沉积温度为 200°C, 沉积厚度为 30 - 70nm。

[0018] 利用溅射技术在硅片的背面的 p⁺ 欧姆接触层上制备 Al 背电极, 溅射前本底真空为 1.6×10^{-4} Pa, 导入气体流量为 80-100ml/min, 采用 Ar 为保护气体。

[0019] 本发明提供的新型太阳电池结构, 该新型太阳电池具有“高陷光、高效率, 低成本和长寿命”的优点。在硅纳米线阵列表面形成渐变式量子阱材料, 大大提高了太阳电池陷光效果, 同时拓宽了太阳电池的光吸收谱, 形成了一种近似全光谱的 nc - Si:H / SiN_x 超晶格量子阱太阳电池。并且具有了明显的量子效应, 并可产生多重激发性能, 即一个光子可产生多个电子 - 空穴对。

[0020] 采用本发明的技术方案具有新型结构硅纳米线量子阱太阳电池, 光吸收能力强, 光电转换效率高、使用寿命长和成本的低。

附图说明

[0021] 图 1 是本发明中利用无电镀银辅助刻蚀法制备硅纳米线阵列的原理图。

[0022] 图 2 是硅纳米线阵列反射率与抛光硅片反射率对比图。

[0023] 图 3 是太阳电池的能量损失分析示意图。

[0024] 图 4 是本发明的纳米线 nc - Si:H / SiN_x 超晶格量子阱电池的带隙示意图。

[0025] 图 5 是本发明的新型太阳电池单根纳米线上的结构示意图。

[0026] 图 6 是所制备的硅纳米线阵列的 SEM 顶视图。

[0027] 图 7 是在纳米线表面沉积完 nc-Si:H/SiN_x 超晶格量子阱、n 层、n⁺ 欧姆接触层和 AZO 层后的 SEM 顶视图。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步的说明。

[0029] 如图 5 所示, 用无电镀金属辅助刻蚀法制备出的硅纳米线阵列上设计了 Al/p⁺/p/nc-Si:H/SiN_x 超晶格量子阱 /n/n⁺/AZO 结构的新型太阳能电池, 硅纳米线量子阱太阳能电池沿太阳光入射方向依次为 Ti/Pd/Ag 栅形电极、透明掺铝氧化锌 (AZO) 导电层薄膜、n⁺ 欧姆接触层、n 层、nc-Si:H/SiN_x 超晶格量子阱、p 型硅纳米线阵列、p⁺ 欧姆接触层和 Al 背电极。nc-Si 的每单层厚度控制在 9 ± 0.5 nm, 周期为 45 ± 5 nm; SiN_x 的每单层厚度控制在 9 ± 0.5 nm, 周期为 45 ± 5 nm。

[0030] 如图 2 所示, 硅纳米线阵列反射率与抛光硅片反射率对比图, 即采用本发明技术方案的太阳能电池, 采用硅纳米线作为支撑结构可以增强陷光作用。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 自外向内的依次递减的光学带隙,可有效扩大光谱吸收范围,增加有效的光电转换面积。

[0031] 硅纳米线量子阱太阳能电池的制备方法:

1、硅片的清洗:分别用丙酮、酒精超声振荡清洗(室温 10min);用 5% wt 的 HF 酸溶液浸泡 3min,然后用 NH₃·H₂O:H₂O₂:H₂O=1:1:5(V/V/V) 在 80℃条件下保温 30 min;用去离子水冲洗样品表面。

[0032] 2、硅纳米线阵列的制备:如图 1 所示,样品放入 HF/AgNO₃ 混合水溶液中,其中 HF 5 mol/L, AgNO₃ 0.02mol/L,在 45℃条件下刻蚀 15min。把样品放入 HNO₃:H₂O=1:1(V:V) 的混合溶液中 50℃保温 30min,以去除硅片表面的银和氟化银,然后用去离子水反复冲洗干净。把样品放入物质的量浓度为 0.5 mol/L 的 KOH 水溶液中刻蚀 45s,然后用去离子水反复冲洗干净,并在室温下用氮气吹干,如图 6 所示是所制备的硅纳米线阵列的 SEM 顶视图。

[0033] 3、制备 nc - Si / SiN_x 超晶格量子阱。利用逐层等离子化学气相沉积技术在硅纳米线阵列上交替制备 nc - Si / SiN_x 超晶格量子阱;利用等离子化学气相沉积技术在 nc - Si / SiN_x 超晶格量子阱上制备 n⁺ 欧姆接触层,n 层;利用等离子化学气相沉积技术在长有硅纳米线阵列的硅片背面制备 p⁺ 欧姆接触层。采用逐层交替沉积,通过固定直流偏压 200v,控制 nc - Si:H 的晶粒大小保持在 2-3 nm。如图 4 所示,并通过调节射频功率 50 W-250 W,控制 nc-Si:H 晶态成分,制备光学带隙由里至外依次由小至大的量子阱材料。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±0.5 nm,周期为 45±5 nm。

[0034] 所用硅烷的氢稀释比为 5%,氢气和氮气均为 99.9999% 高纯气体。所用硅烷的氢稀释比 [SiH₄]/[SiH₄+H₂] 为 5%;利用 PECVD 方法制备 p⁺ 型硅薄膜,硼掺杂率 β₁=B/Si=10%;利用 PECVD 方法制备 n 型硅薄膜,磷掺杂率 β₂=B/Si=5%;利用 PECVD 方法制备 n⁺ 型硅薄膜,磷掺杂率 β₃=B/Si=10%。

[0035] 4、透明掺铝氧化锌(AZO)导电层薄膜。利用原子层沉积技术沉积在 n⁺ 层上沉积透明掺铝氧化锌(AZO) 导电层薄膜,掺铝氧化锌(AZO) 中铝含量为 0.86%,沉积温度为 200℃,沉积厚度为 30 - 70nm。如图 7 所示,是在纳米线表面沉积完 nc-Si:H/SiN_x 超晶格量子阱、n 层、n⁺ 欧姆接触层和 AZO 层后的 SEM 顶视图。

[0036] 5、上下电极利用磁控溅射技术生长。

[0037] 6、界面缺陷处理

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

[0038] 7、电池刻蚀与封装

所制备新型纳米线量子阱太阳电池表面平均反射率在 300 nm - 1100 nm 波段可达到 2.2%,电池效率可突破传统硅基太阳电池极限效率(27%),可近似全光谱的太阳电池。

[0039] 如图 3 所示,该新型太阳电池具有“高陷光、高效率,低成本和长寿命”的优点。在硅纳米线阵列表面形成渐变式量子阱材料,大大提高了太阳电池陷光效果,同时拓宽了太阳电池的光吸收谱,形成了一种近似全光谱的 nc - Si:H / SiN_x 超晶格量子阱太阳电池。并且具有了明显的量子效应,并可产生多重激发性能,即一个光子可产生多个电子 - 空穴对。

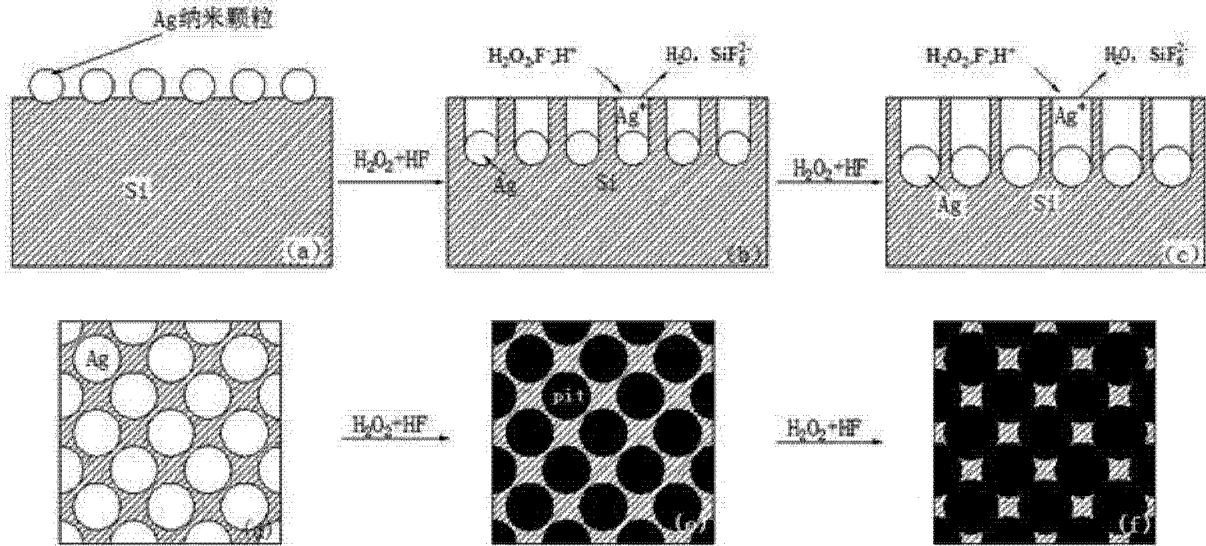


图 1

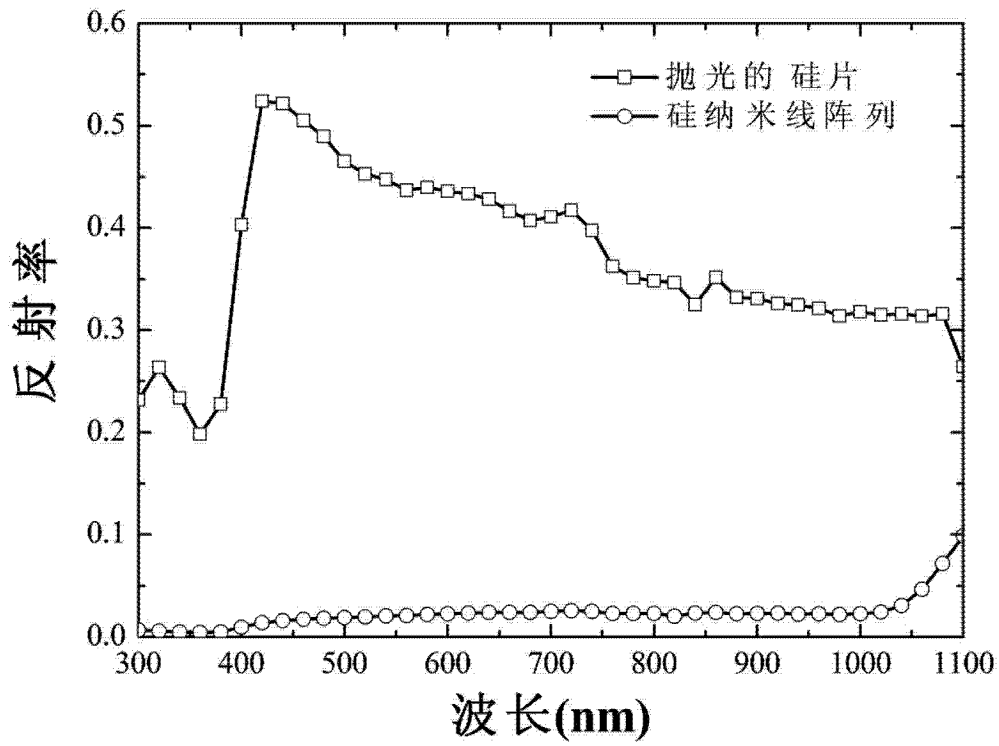


图 2

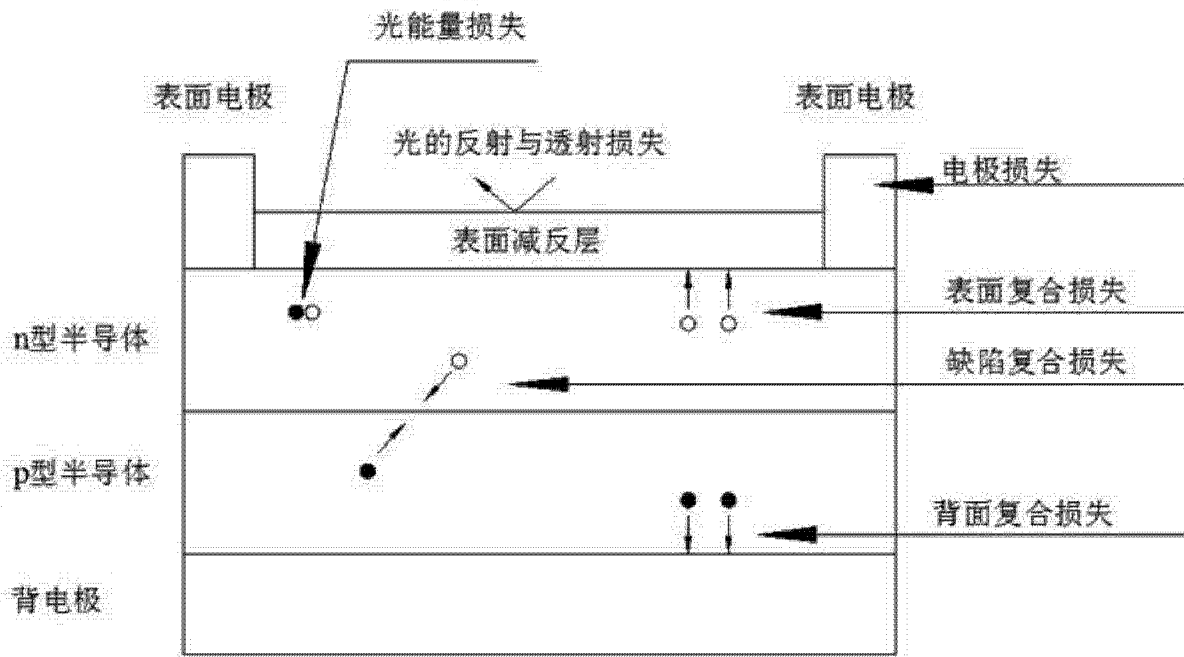


图 3

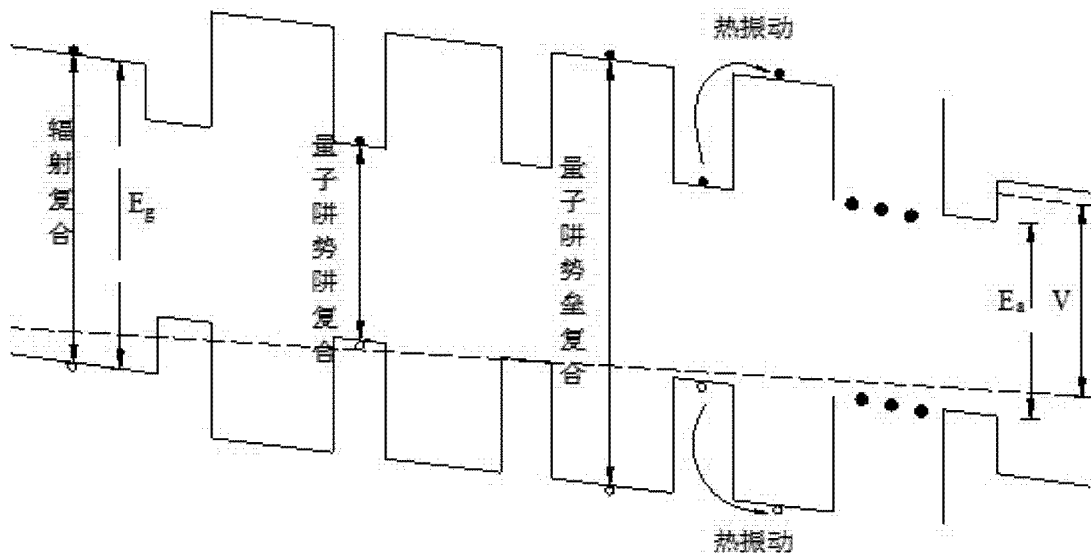


图 4

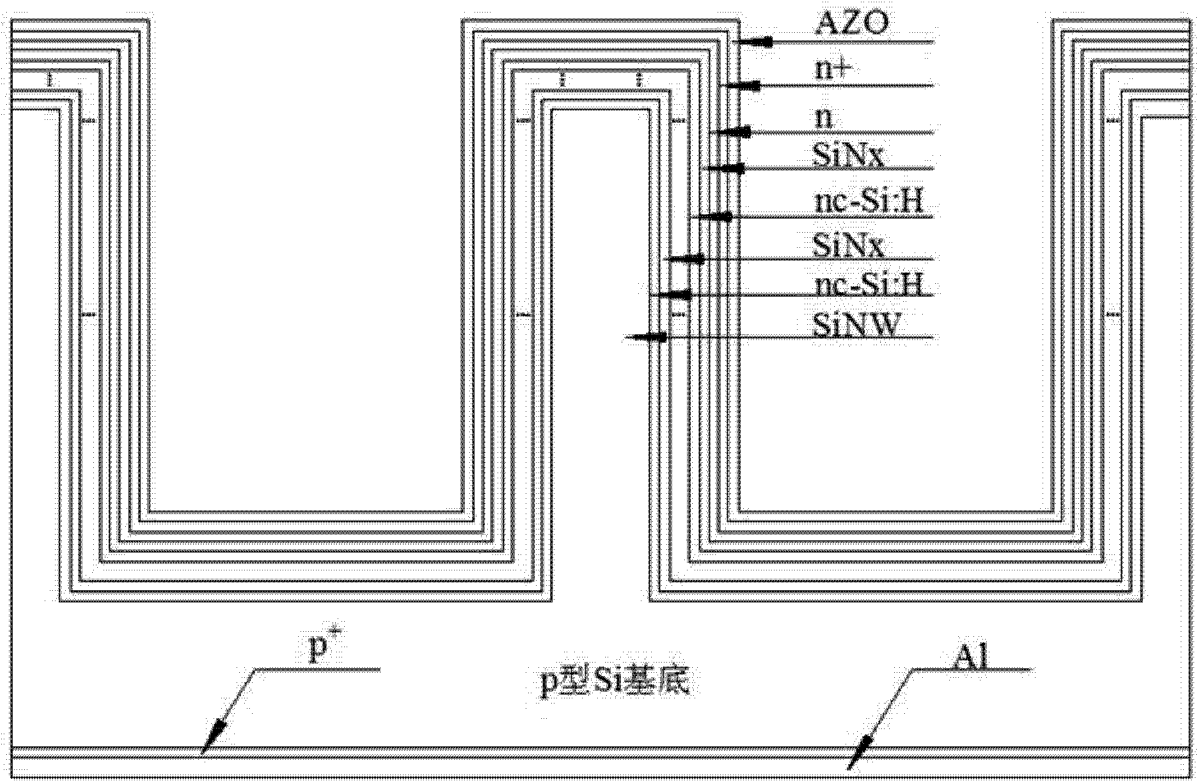


图 5

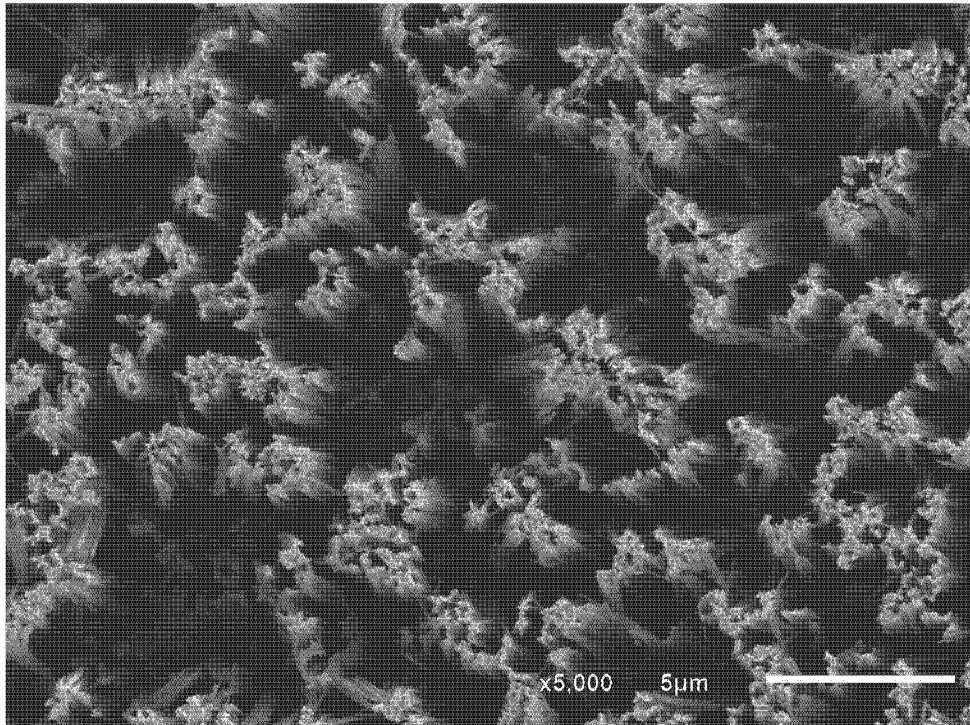


图 6

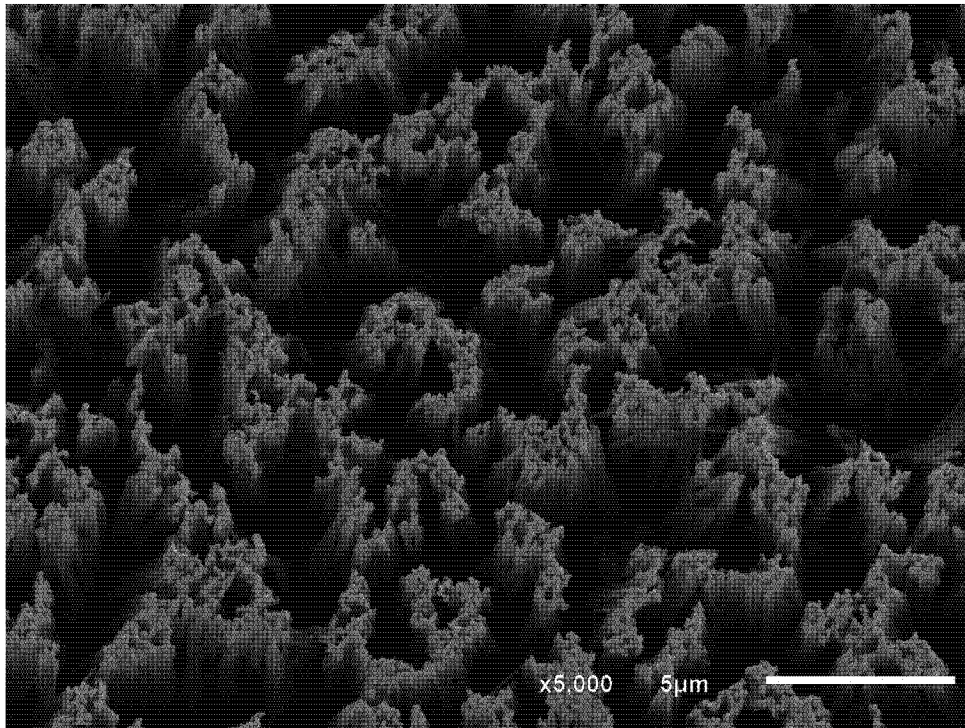


图 7