



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104350605 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201380027209. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 04. 09

H01L 31/0224(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 31/0236(2006. 01)

1201248 2012. 04. 27 FR

H01L 31/056(2014. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/000093 2013. 04. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/160570 FR 2013. 10. 31

(71) 申请人 原子能和代替能源委员会

地址 法国巴黎

(72) 发明人 C. 杜克罗斯 H. 斯扎姆伯利克斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 邱军

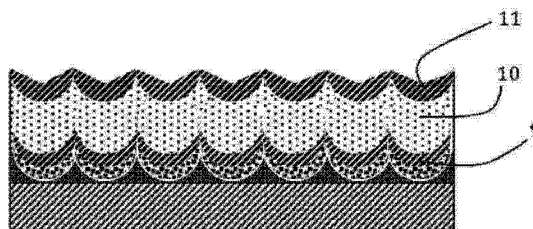
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

制作用于薄膜光伏电池的织构化反射体的方法及织构化反射体

(57) 摘要

本发明涉及用于薄膜光伏电池的织构化反射体,其通过将金属膜(1)通过掩模(3)的开口沉积在基板(2)上来制作。掩模(3)由薄膜构成,该薄膜由共面的,优选为相接合的球(4)构成,球(4)之间的间隙(5)形成掩模(3)的开口。另外,该薄膜有利地由二氧化硅或者聚合物材料形成的球(4)形成。



1. 一种制作用于薄膜太阳能电池的织构化反射体的方法,该方法将金属膜(1)通过掩模(3)的开口沉积在支撑体(2)上,所述掩模(3)由共面的球(4)形成的薄膜形成,所述球(4)之间的间隙(5)形成所述掩模(3)的所述开口,

其特征在于,在所述金属膜(1)沉积在所述支撑体(2)上之后移除所述掩模(3),并且该方法包括在移除所述掩模(3)之后将附加金属膜(8)均匀沉积在所述金属膜(1)上。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于形成所述薄膜的球(4)为接合的。

3. 如权利要求1-2中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述球(4)由二氧化硅或者聚合物材料制成。

4. 如权利要求1-3中任一权利要求所述的方法,其特征在于由所述球(4)形成的薄膜的密实度为80%到94%。

5. 如权利要求1-4中任一权利要求所述的方法,其特征在于形成所述薄膜的球(4)为单分散并且所述球(4)的平均直径为100nm到5000nm,优选为500nm到2500nm。

6. 如权利要求1-5中任一权利要求所述的方法,其特征在于通过磁控阴极溅射或者真空蒸发执行所述金属膜(1)的沉积。

7. 如权利要求1-6中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述金属膜(1)的厚度(7)为150nm到750nm。

8. 如权利要求1-7中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述金属膜(1)由选自自由铝、铬、银和铜构成的组中的金属或者其合金形成。

9. 如权利要求1-8中任一权利要求所述的方法,其特征在于通过旋转涂布法或者Langmuir-Blodgett法使所述掩模(3)形成在所述支撑体上。

10. 如权利要求1-9中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述掩模(3)的形成包括对之前形成在所述支撑体(2)上的球(4)的蚀刻步骤以减小所述球(4)的平均直径。

11. 如权利要求1-10中任一权利要求所述的方法,其特征在于通过物理气相沉积或者化学气相沉积沉积所述附加膜(8)。

12. 如权利要求1-11中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述附加膜(8)的厚度为50nm到1500nm,优选为100nm到500nm。

13. 如权利要求1-12中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述附加膜(8)由选自自由银、铝、铜、铬和钛构成的组中的金属或者其合金形成。

14. 如权利要求1-13中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述金属膜(1)和所述附加膜(8)分别由铝和银制成。

15. 如权利要求1-14中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述支撑体(2)由金属制成。

16. 一种通过权利要求1-15中任一权利要求所述的制作方法获得的用于薄膜太阳能电池的织构化反射体。

制作用于薄膜光伏电池的织构化反射体的方法及织构化反射体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制作用于薄膜光伏电池的织构化反射体的方法以及通过此方法得到的织构化反射体。

背景技术

[0002] 薄膜太阳能电池或者薄膜光伏电池通常包括至少一个基板（或支撑体），在该基板上沉积有至少一层光伏材料的薄膜，该光伏材料的薄膜也叫做活性层或者吸收层。薄膜太阳能电池或者薄膜光伏电池通常也包括电极和电接触。

[0003] 不同类型的薄膜光伏电池取决于使用的光伏材料的种类而存在。后者例如可以是非晶硅（a-Si），或者由氢化非晶硅（a-Si:H）/单晶硅 $\mu\text{c-Si:H}$ 双层形成。

[0004] 现阶段薄膜太阳能电池领域的一个重要问题是通过在基板和活化层之间布置织构化反射体，增加入射在太阳能电池中电磁辐射的光学捕获效率，从而增加光伏转化效率。

[0005] 例如，美国专利申请 2011/0005575 描述了太阳能电池中具有波形式织构的反射体，尤其提高了光的光学捕获、反射率和转化效率。沉积在反射体上的薄膜也被织构化。

[0006] 反射体织构的形状和幅度尤其决定了使光学捕获有效的波长范围。因此，反射体织构的特性使太阳能电池的光反应能实质上得到修改。因此为得到具有最佳光学性能的织构化反射体，有必要详细阐述可靠的、有形成褶皱的、可重复的且容易实施的方法。

[0007] Zhu 等人的文章“Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning”(Nanoletters 2010, 10, 1974-1984) 提出了将玻璃或者石英的基板织构化以形成表现出纳米圆顶 (nanodome solar cells) 的织构的太阳能电池。为了获得该织构，第一步将二氧化硅球沉积在基板上。然后通过球床在 O_2/CHF_3 的混合物的反应离子蚀刻下，蚀刻该基板。最后将多层结构沉积在织构化后的基板上。

[0008] 然而该技术表现出几个缺点：等离子体的种类会产生污染，蚀刻速率相对较低，考虑到时间和成本该制作方法相当繁重，而且最重要的是上述方法只能用于容易蚀刻的基板，例如由玻璃和石英制成的基板。

[0009] Hitoshi Sai 的文章 (Journal of Applied Physics 2009, 105, 094511) 描述了实现织构化表面的其他制作方法。特别地，在高电压下进行了铝基板的阳极氧化。应用的电压引起在基板的表面形成多孔的 Al_2O_3 氧化层。同时修饰了铝基板的表面，形成了波形式的织构。阳极氧化之后，移除氧化层并得到了织构化后的铝基板。

[0010] 然而这种技术需要高的阳极氧化电压并且难以控制得到的织构和图案的周期性。此外特别地降低了基板的可选择性。

[0011] 发明目的

[0012] 本发明的目的是克服现有技术的缺点，特别地提出了制作用于薄膜太阳能电池的织构化反射体的方法。此方法简单，易于实施，不受外界干扰（坚固性），可重复并且便宜。

[0013] 此目的通过所附权利要求实现。

附图说明

[0014] 其它的优点和特征通过下面对本发明特定实施例的描述将更加清楚易懂,本发明的实施例仅用于非限定示例的目的,且表示在所附的附图中,其中:

[0015] 图 1 至图 4 用横截面的示意方式示出了制作用于薄膜太阳能电池的织构化反射体的不同步骤;

[0016] 图 5 用横截面的示意方式示出了包括图 4 的织构化反射体的薄膜太阳能电池;

[0017] 图 6 示出了本发明在制作织构化反射体方法的一个步骤中从扫描电子显微镜得到的照片;

[0018] 图 7 示出了本发明太阳能电池的从扫描电子显微镜得到的照片;

[0019] 图 8 示出了小带隙太阳能电池 (aSiGe) 中吸收功率对形成掩模的球的直径的关系的模拟,该掩模分别用于本发明的包括织构化反射体的太阳能电池和包括非织构化反射体的太阳能电池;

[0020] 图 9 示出了霾因子的变化对本发明的包括织构化反射体的太阳能电池和包括非织构化反射体的太阳能电池的波长的关系,

[0021] 图 10 示出了电池的 I(V) 曲线;示出了短路电流密度对本发明的包括织构化反射体的太阳能电池和包括非织构化反射体的太阳能电池的电压的关系。

具体实施方式

[0022] 如图 1 至图 4 所示,制作用于太阳能电池,特别是薄膜太阳能电池的织构化反射体的方法包括至少将金属膜 1 通过掩模 3 的开口沉积在支撑体 2 上,该支撑体 2 优选为平坦的或者非织构的。该支撑体 2 优选由金属制成。

[0023] 用于沉积金属膜 1 的掩模 3 实际上由也叫薄膜的第一层形成,该薄膜由共面的球 4 形成。

[0024] 有利地,薄膜的意思是厚度为 300nm 到 1500nm 的膜层。该厚度比球体的半径小。

[0025] 有利地,掩模 3 由所述薄膜形成。优选地,球 4 形成一单层薄膜。这些球按形成球床的方式排列在支撑体上,每个球 4 与支撑体 2 直接接触。在此情况下,这些球不相互堆叠。

[0026] 进一步,形成薄层的球 4 优选为接合的。以此方式形成的薄膜均匀且规则,其中在球 4 之间具有用以形成掩模 3 开口的间隙 5,通过间隙 5 沉积用以形成金属膜 1 的金属。

[0027] 球 4 优选为球形的,则球之间的间隙 5 彼此相同。

[0028] 球 4 有利地由二氧化硅、金属、陶瓷或者聚合物制成,这样可特别使掩模以低成本制作。例如,球 4 可以由聚苯乙烯制成或者由铝、钛、铬或者金制成。

[0029] 球 4 的平均直径优选为 100nm 到 5000nm,有利地为 500nm 到 2500nm。

[0030] 形成薄层的球 4 更有利地为单分散 (mono-dispersed),即形貌相同的球,其中具有非常窄的尺寸分布,以一个特定的平均直径为中心,其标准偏差大约为 10%。

[0031] 这样,对于给定的掩模 3,有利地是所有球 4 具有相同的平均直径。

[0032] 最后,形成掩模 3 的薄层有利地具有从 80%到 94%范围内的密实度。密实度也叫做填充因子,是构成薄层的球 4 的总体积占包含球 4 的薄层的总体积的比率。以上密实度的取值范围表现了相对于用于沉积金属膜的间隙的尺寸的良好折中。

[0033] 如图 1 所示,例如通过旋涂法或者 Langmuir-Blodgett 法将掩模 3 制作在支撑体上。

[0034] 这些沉积球的技术在成本上非常有竞争力并且适用于大表面。它们能进一步实现与选择范围较大的支撑体之间的兼容性,例如由金属、硅、玻璃或者聚合物物质制成的支撑体。

[0035] 根据一个特定的实施例,掩模 3 的形成可以包括对之前支撑体 2 上形成的球 4 的蚀刻步骤以减小球 4 的初始平均尺寸。该蚀刻步骤能使球 4 的初始尺寸减小,从而增加间隙 5 的体积。

[0036] 可以通过化学蚀刻或者干蚀刻(反应离子蚀刻)执行蚀刻步骤。

[0037] 通过掩模 3 的开口,即如图 2 所示的在球 4 的间隙,沉积金属膜。在图 2 中用位于掩模 3 上方的箭头 F 表示此沉积步骤。此方式沉积的金属膜 1 由多个点 6 组成,每个点占据了相接合的球之间的间隙或者自由空间,并且有利的是占据三个接合球之间的间隙或者自由空间,从而能得到金属膜 1 的织构。例如对于包括平均直径为 300nm 到 1500nm 的球 4 的掩模 3,所得到的点 6 的高度为 150nm 到 750nm。

[0038] 点可以彼此分离,如图 3 所示。取决于球的排列,点可以包括至少三个或者四个面。每个面代表了球的互补形状,即圆弧的形状。点也可以在支撑体处彼此相连,从而形成蜂巢结构。

[0039] 有利地,通过磁控阴极溅射或者真空蒸发进行金属膜 1 的沉积。这些技术不会损伤金属球 4,并且通过掩模 3 在球 4 之间的间隙 5 处沉积均匀的层。

[0040] 进一步地,良好控制掩模 3 的形成可以以精确并且可重复地方式准确控制金属点 6 的间隔和周期。进一步地,改变球 4 的尺寸和掩模 3 的密实度,可以容易地修改金属膜 1 的特性。

[0041] 当球 4 为单分散时,点 6 之间的间距是固定不变的。在此情况下,分开点 6 的最大距离相当于球 4 的平均直径,即对于平均直径为 300nm 到 1500nm 的球而言,该最大距离为 300nm 到 1500nm,该范围与光伏场中目标波长的范围一致。因此可以控制金属膜 1 的织构和点 6 间隔的周期性,从而提高入射电磁辐射的光学捕获效率。

[0042] 优选地,通过掩模 3 沉积的金属膜 1 由选自铝、铬、银和铜的金属形成,其也可以由上述提及的合金中的一种或者更多种形成。

[0043] 金属膜 1 的最大厚度 7 有利地为 150nm 到 750nm,与形成在球 4 之间的间隙 5 中的点 6 的最大高度一致。这样,通过在形成金属膜 1 时沉积的金属的数量和球 4 的尺寸控制点 6 的高度。因此,大约可以得到较显著的点的形状因子(form factor),该形状因子对应于点底部尺寸之上的点的高度。

[0044] 因此,也可以通过在沉积金属膜 1 之前蚀刻球 4 来修改点 6 的形状因子。

[0045] 这样容易控制织构的几何形貌。

[0046] 如图 3 所示,在金属膜 1 沉积到支撑体 2 上的步骤之后,移除掩模 3。用于移除掩模 3 的技术之一为在超声乙醇浴中浸渍 5 分钟。

[0047] 进一步地,为了在移除掩模 3 时不损伤点 6,形成金属膜 1 的点 6 优选具有小于球 4 半径的最大高度。

[0048] 在一些情况下,以此方式织构的金属膜 1 形成了反射体。特别地,该织构化的反射

体由金属点 6 形成。后者有利地由银基材形成以获得具有良好光学和电学性能的反射体。

[0049] 在其他情况下,如图 4 所示,金属膜 1 可以结合至少一种其他的金属膜。

[0050] 因此,在移除掩模 3 之后,可以在金属膜 1 上进行附加金属膜 8 的均匀沉积。可以通过例如物理气相沉积或者化学气相沉积沉积附加膜 8。这些技术可以沉积均匀的膜。

[0051] 均匀沉积是指沉积的附加膜 8 的厚度在表面的任意点处都是基本相同的。这样随着在织构化金属膜 1 上沉积,附加膜 8 也表现出织构化表面。附加膜 8 的厚度优选地为 50nm 到 1500nm,更优选为 100nm 到 500nm。

[0052] 附加膜 8 由选自银、铝、铜、铬和钛中的金属或者由它们的合金形成,即由上述金属的合金的一种或者更多种形成。更特别地,选择银是因为银具有良好光学性质,可作为优秀的反射体,还因为其电学性质,特别是导电性。良好的导电性例如可以使由太阳能电池产生的电荷迁移。

[0053] 附加膜 8 有益地由不同于金属膜 1 材料的金属材料形成。

[0054] 上述任何其他金属也可以用于形成金属膜 1。该金属可以是便宜的并且表现出较低的光学性质。由于附加膜 8 覆盖了点 6,实际上只有附加膜 8 可以为目标应用表现出良好的光学性质。金属膜 1 和 8 的组合可以特别降低制作成本。

[0055] 根据一优选的实施例,金属膜 1 由铝制成,附加膜 8 由银制成。这两层重叠的膜形成了适用于制作薄膜太阳能电池的织构化反射体。

[0056] 有利地,在支撑体 2 和织构化反射体之间插入一层或者更多层,例如可改善支撑体 2 的平坦度。

[0057] 根据在前描述的实施例,可以通过其他操作制作完成这种织构化反射体以形成薄膜太阳能电池。一旦制作了织构化反射体之后,可以沉积最后的组件以形成太阳能电池。太阳能电池的一个示例如图 5 所示。该电池包括:

[0058] 支撑体 2,例如由金属、硅、玻璃或者聚合物制成,

[0059] 如图 4 所示的织构化反射体,

[0060] 第一层 9,由透明导电氧化物(TCO)制成,

[0061] 吸收层 10,

[0062] 第二透明导电氧化物层 11,

[0063] 以及电接触。

[0064] 透明导电氧化物例如选自 ITO、SnO₂:F、ZnO:Al、ZnO:B、ZnO:Ga、IZO 和 IOH。

[0065] 为确定用于制作特别织构化反射体的掩模 3 的球 4 的最优直径,进行了对照测试。在此示例中,目的是获得薄膜太阳能电池的最大吸收,其中薄膜太阳能电池中吸收层的带隙约为 1.4eV。用于制作太阳能电池的吸收层 10 由 aSi:Ge 制成,透明导电氧化物层 9 和 11 由 AZO(ZnO:Al) 制成。

[0066] 支撑体 2 由玻璃制成,形成掩模的球 4 由二氧化硅制成。用平均直径分别是 500nm、1000nm、1500nm 和 2000nm 的二氧化硅球 4 制作了四种掩模 3。

[0067] 然后,用蒸发法通过每个掩模的开口沉积了厚度为 500nm 的铝膜 1。在用超声移除每个掩模 3 之后,得到了轮廓分明和间隔规则的点 6。例如,图 6 示出了用由直径为 1000nm 的球 4 组成的掩模 3 得到的膜 1。然后,在之前通过磁控阴极溅射制作的每个金属膜上沉积了厚度为 200nm 的附加膜 8。为得到图 7 示意的织构化反射体,图 7 表示用由直径为 1000nm

的球 4 组成的掩模 3 得到的织构化反射体。

[0068] 最后,太阳能电池的其他组件覆盖了每个织构化反射体。

[0069] 接着对每个光伏电池所吸收的波长范围为 600nm 到 1100nm 的吸收功率进行了计算。然后,将通过不同平均直径的球 4 得到的织构化反射体的光伏电池的功率与相同的但具有非织构化反射体的太阳能电池进行比较。非织构化反射体是平坦的银层,该银层通过磁控阴极溅射沉积,厚度为 300nm。

[0070] 可以看出,光模拟计算得到的吸收功率的增加取决于球的直径。图 8 表示取决于掩模 3 的球 4 的直径的这些不同功率。可以看出,相对于非织构化反射体,织构化反射体的功率的增加在由平均直径为 $1\mu\text{m}$ 的球 4 形成的织构时最大:得到的增益为 43.6%。

[0071] 还测量了织构化反射体的霾因子 (haze factor)。霾因子代表漫反射系数相对于全反射系数的比率。漫反射特别归因于反射体的织构。因此,在图 9 中,表示出织构化反射体和非织构化反射体的霾因子的变化对入射电磁辐射的波长。织构化反射体表现出改善的光学性质。对于所有波长,霾因子实际上都显著增加,更特别地,霾因子在 300nm 到 800nm 的波长上增加了超过 80%。

[0072] 因此,织构化反射体的存在形成了光学捕获,而光学捕获增加了沉积在这种反射体上的薄膜太阳能电池的转化效率。因此,提高了太阳能电池中表示电子-空穴对的产生率的光谱响应。

[0073] 外量子效率的增加转化为短路电流密度 (J_{sc}) 的增加。将具有织构化反射体的太阳能电池的短路电流 (图 10 中的曲线 A) 与不具有织构化反射体的太阳能电池的短路电流 (图 10 中的曲线 B) 进行比较,其中所述织构化反射体由具有 $1\mu\text{m}$ 球的掩模得到。表示了短路电流密度 (J_{sc}) 对开路电压 (V) 的情况。具有织构化反射体的太阳能电池得到了 10% 的增益,对应于其效率增加了 15%。

[0074] 进一步地,在标准照明 AM1.5 下,即对应太阳在顶点时太阳光线穿过大气质量的 1.5 倍,对 32 个具有平坦反射体的参照太阳能电池和 32 个具有同样反射体但是织构化的太阳能电池的表征量 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF 和 EQE 执行了测定。所有的电池是 aSiGe:H 太阳能电池。结果如下表所示。参照太阳能电池称为“非织构化电池”,具有织构化反射体的电池称为“织构化电池”。 J_{sc} 对应于短路电流, V_{oc} 对应于开路电压,FF 对应于太阳能电池的形状因子, EQE 表示外量子效率。EQE 对应于收集的电子电荷数相对于入射光子数的比率。得到的结果表示在下表中。

[0075]

		Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF (%)	EQE (%)	功能电池的数 量
非结构化 电池	最大	14.4	619	56	4.70	19/32 (59%)
	最小	12.3	592	51	3.77	
	平均	12.8	615	54	4.28	
结构化电 池	最大	14.4	614	58	5.04	23/32 (72%)
	最小	13.8	609	54	4.62	
	平均	14.1	612	57	4.90	

[0076] 因此具有结构化反射体的太阳能电池相对于具有平坦反射体的太阳能电池表现出改善的性能。

[0077] 在太阳能电池领域本发明的范围广阔,可用于薄膜太阳能电池的发展,例如氢化非晶硅 a-Si:H 型电池、氢化非晶硅锗 a-SiGe:H 型电池、由氢化单晶硅 μ c-Si:H 制成的电池、串接电池和多节电池。由于可以调节到任何类型的薄膜太阳能电池的吸收范围之内,该结构化方法可用于任何类型的薄膜太阳能电池。

[0078] 这种结构化反射体不仅通过增加光学捕获来改善电池的效率,而且在保持同样电池效率的同时减小了吸收层的厚度。对于某些太阳能电池,例如氢化单晶硅 μ c-Si:H 制成的电池,其活性层的厚度至关重要,减少吸收层的厚度是一个重要问题。

[0079] 该制作方法还可以应用于大表面和任何类型的支撑体。

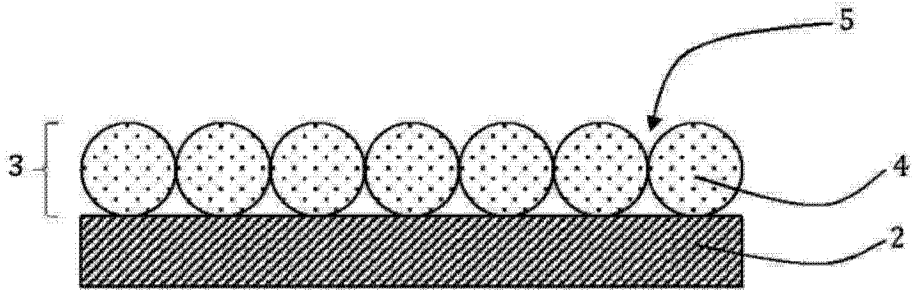


图 1

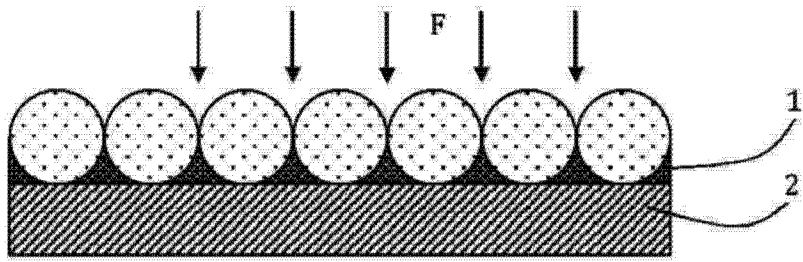


图 2

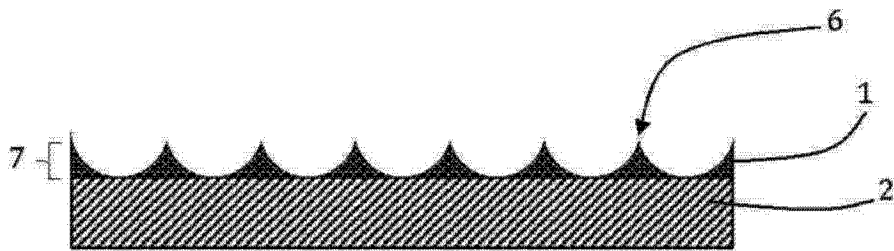


图 3

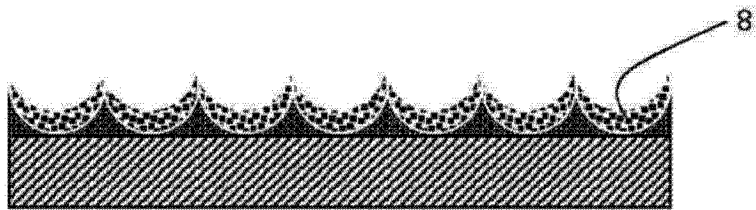


图 4

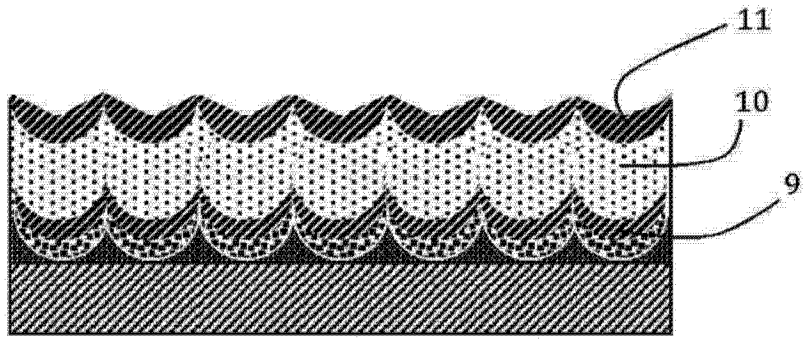


图 5

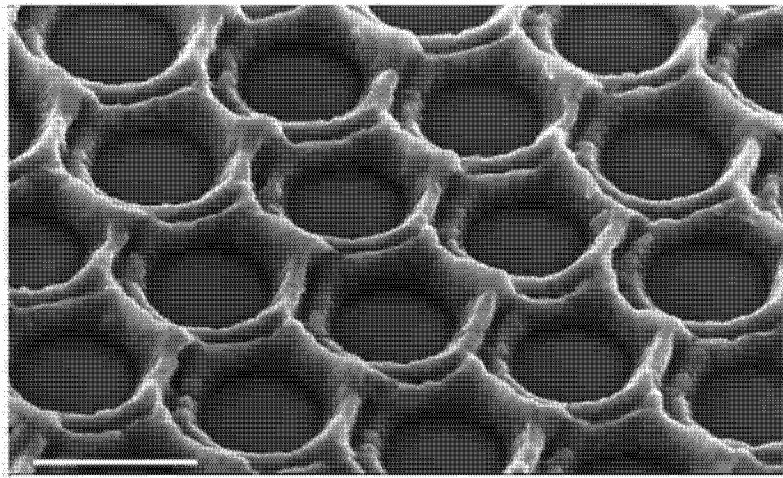


图 6

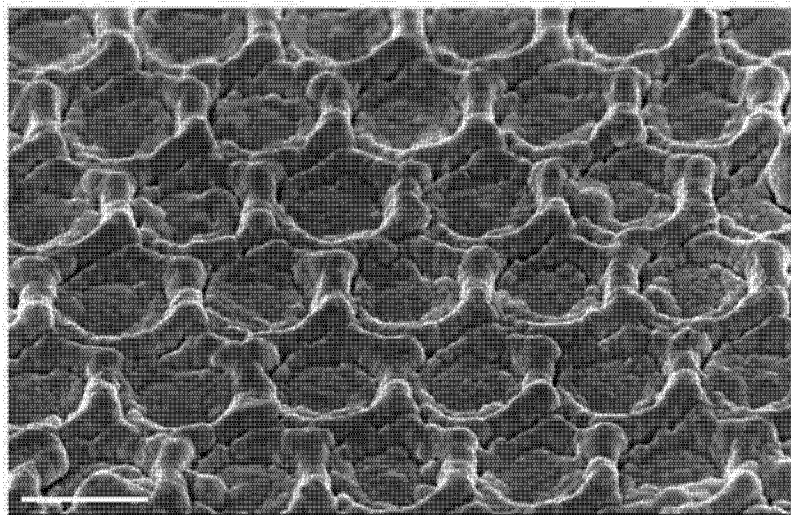


图 7

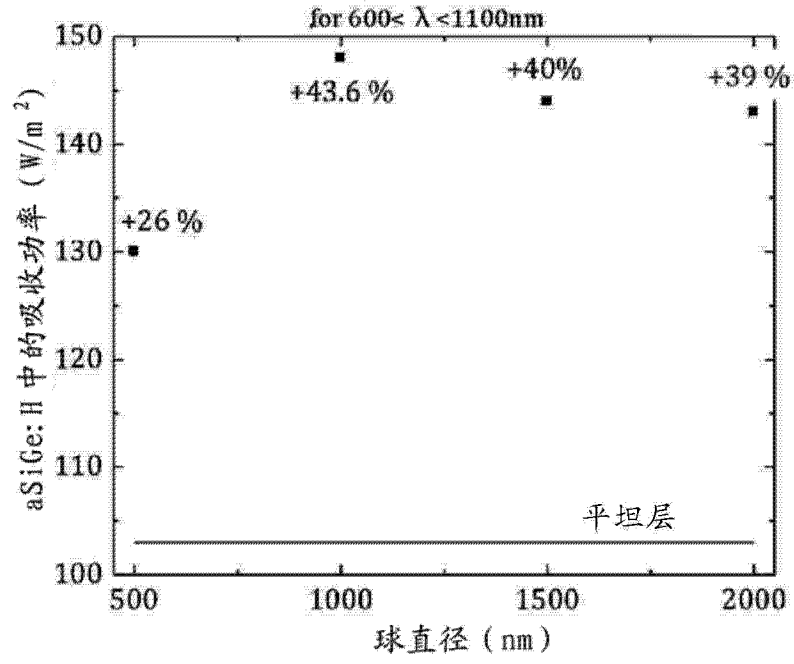


图 8

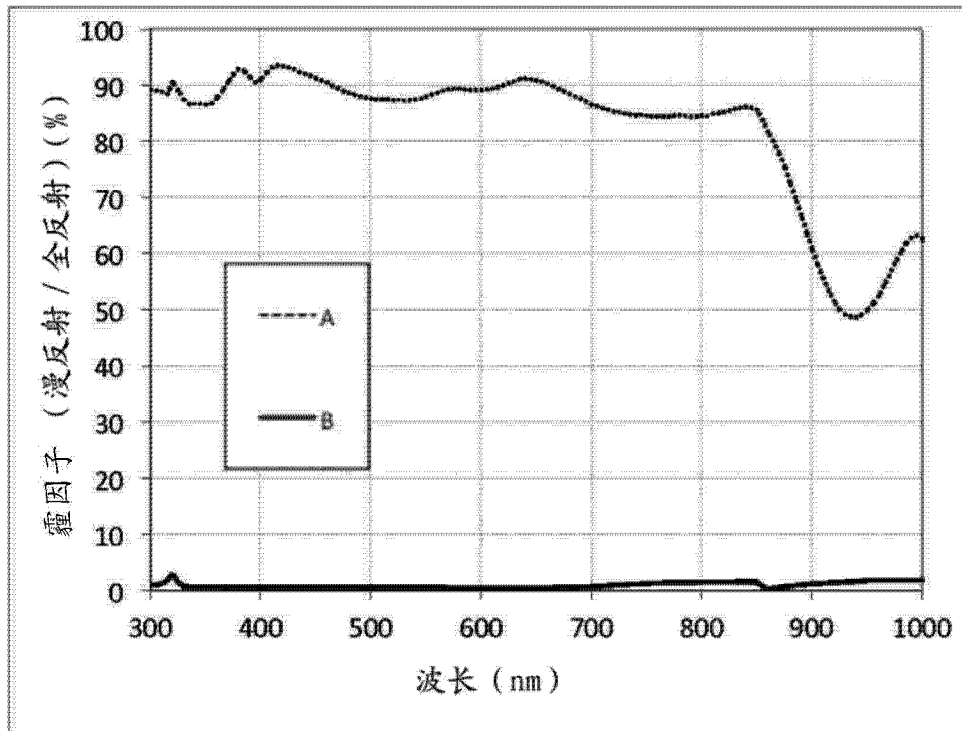


图 9

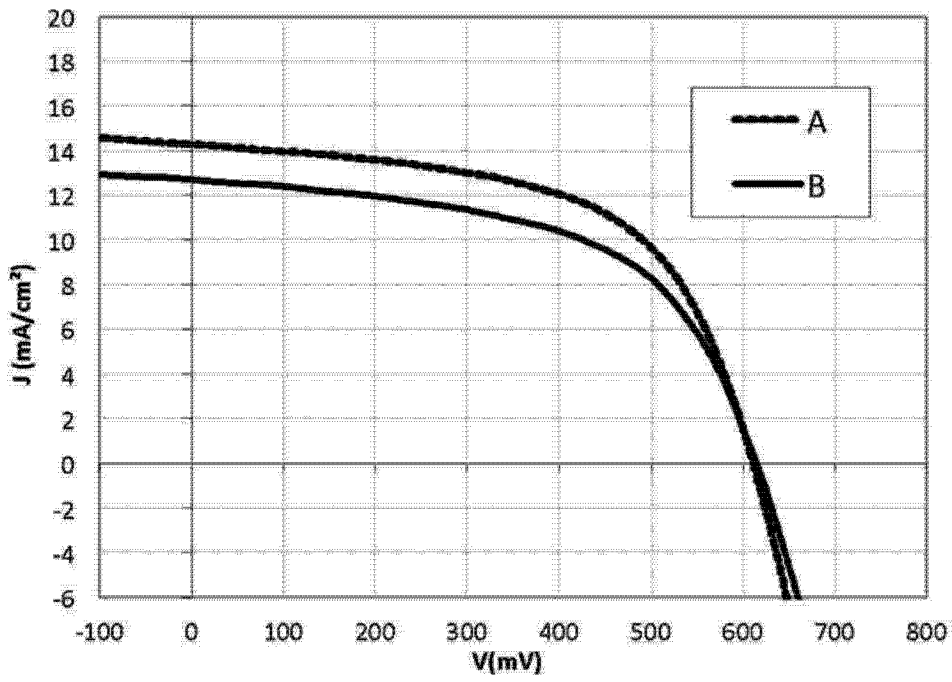


图 10