



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105659390 B

(45)授权公告日 2017. 11. 14

(21)申请号 201480035600.X

H01L 31/0693(2012.01)

(22)申请日 2014.06.05

H01L 31/075(2012.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105659390 A

(56)对比文件

US 2014096816 A1,2014.04.10,

CN 102484147 A,2012.05.30,

CN 102117846 A,2011.07.06,

WO 2011005462 A1,2011.01.13,

EP 0743686 A2,1996.11.20,

US 5322573 A,1994.06.21,

(43)申请公布日 2016.06.08

(30)优先权数据

1350687-8 2013.06.05 SE

Hajime Goto et.al.Growth of Core-Shell InP Nanowires for Photovoltaic Application by Selective-Area Metal Organic Vapor Phase Epitaxy.《Applied Physics Express》.2009,第2卷035004-1-035004-3.

(续)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/SE2014/050685 2014.06.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/196920 EN 2014.12.11

(73)专利权人 索尔伏打电流公司

地址 瑞典隆德

审查员 陈学妍

(72)发明人 英瓦尔·奥贝里 约纳斯·奥尔松

达米尔·阿索利 尼克拉斯·安图

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 章蕾

(51)Int.Cl.

H01L 31/0352(2006.01)

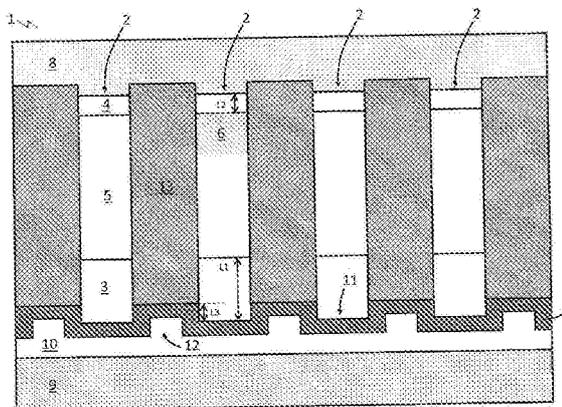
权利要求书1页 说明书10页 附图22页

(54)发明名称

太阳能电池结构及其制造方法

(57)摘要

一种太阳能电池结构(1)及其制造方法,所述结构包括制造于具有直接带隙的半导体材料中的细长的纳米线(2)的阵列。每一纳米线(2)具有至少第一区段(3)及第二区段(4)。所述结构包括:第一电极层(7),其实现与每一第一区段(3)的至少一个部分的欧姆接触;第二光学透明电极层(8),其实现与每一第二区段的至少一个部分的接触。每一纳米线(2)包括少数载流子屏障元件(6)以用于在与所述第二电极层(8)的所述接触处最小化少数载流子的复合。



CN 105659390 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

A C E Chia,R R LaPierre.Contact
planarization of ensemble nanowires.
《Nanotechnology》.2011,第22卷1-6.
J.Tatebayashi et.al.Optical

characteristic of GaInP/GaP double-
heterosructure core-shell nanowires
embedded in polydimethylsiloxane
membranes.《APPLIED PHYSICS LETTERS》.2010,
第96卷253101-1-253101-3.

1. 一种用于制造包括细长纳米线的阵列的太阳能电池结构的方法,所述细长纳米线的阵列包括具有直接带隙的半导体材料,所述方法包括以下步骤:

在材料层上提供第一结构,所述第一结构包括所述纳米线阵列及聚合物基质,所述纳米线阵列被完全嵌入到所述聚合物基质中,

将具有所述嵌入的纳米线的所述聚合物基质与所述材料层分离,

移除所述聚合物材料的一部分,使得相应的所述纳米线的至少第一末端从所述聚合物基质伸出,

提供覆盖相应的所述纳米线的所述伸出末端的导电层,

在所述导电层下方提供粘接层,

通过使用溶剂完全地移除所述聚合物基质,

沉积电绝缘层,

暴露每一纳米线的第二末端,

沉积光学透明导电层。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述暴露每一纳米线的第二末端的步骤包括:移除所述电绝缘层的一部分,使得仅每一纳米线的所述第二末端的顶表面变成暴露的。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述材料层为衬底,且所述方法进一步包括以下步骤:

生长实质上—维纳米线的阵列,其中,针对每一纳米线,

在第一子步骤中,从所述衬底生长具有超过 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的掺杂度及第一极性的所述纳米线的第一区段,

在第二子步骤中,在所述第一区段上生长具有低于 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的掺杂度的所述纳米线的又一区段。

4. 根据权利要求3所述的方法,进一步包括以下步骤:

在第三子步骤中,在所述又一区段上生长具有超过 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的掺杂度及与所述第一极性互补的第二极性的所述纳米线的第二区段,且所述第二区段的长度低于180nm,所述长度低于所述第一区段的长度。

5. 根据权利要求4所述的方法,进一步包括以下步骤:

在第四子步骤中,在所述第二区段上生长所述纳米线的另一区段,

在沉积所述光学透明导电层之前移除所述另一区段。

6. 根据权利要求3所述的方法,其进一步包括以下步骤:

从外部径向地钝化所述纳米线。

太阳能电池结构及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及包括制造于具有直接带隙的半导体材料中的细长纳米线的阵列的太阳能电池结构。

背景技术

[0002] 太阳能电池的市场当前由两种竞争性技术主导：基于硅的太阳能电池及薄膜太阳能电池。针对此申请案的目的，太阳能电池将被理解为经设计用于光电应用的包含其电气接触件及电流扩展层的单一二极管。

[0003] 因吸引人的材料性质（尤其关于材料纯度及钝化）、改良且简单的工艺技术及原材料的低价，组合了相对高的效率与相对低的成本的基于硅的太阳能电池已长足发展。在结构上，基于Si的太阳能电池可显示一系列选项。举例来说，Si晶片可为约200 μm 厚，具有纹理化表面及抗反射涂层（举例来说，SiNx制成）。晶片经常为p型，具有面向太阳的浅发射极，且具有由Al或其它p型掺杂剂的内扩散产生的背面场。大量Si太阳能电池通常被串联连接以最小化因高电流而产生的电阻损失。基于硅（单晶或多晶）太阳能电池的晶片的主要缺点是在生产期间的相对高的能量及材料使用，从而产生长回收期。在此，术语单晶指示具有连续（即，未被打破的）晶格的硅，而术语多晶表示包括小硅晶体的材料。此外，在提升硅的效率，使其超过仅高出25%的当今最高能量效率纪录很多方面，尚无明朗的前景。

[0004] 其它显著的市场份额由“薄膜”太阳能电池技术占据，迄今最成功的一种技术为碲化镉（CdTe）太阳能电池。在薄膜太阳能电池技术中，具有比硅强的光吸收特性的材料被沉积在低成本衬底（例如玻璃）上的平面膜中。膜的厚度约为常规基于Si的太阳能电池的厚度的1%。由于太阳能电池产生于通常（举例来说）通过化学气相沉积（CVD）或溅镀而沉积在衬底的顶部上的材料中而不是衬底本身，所以薄膜技术通常不受晶片形状因子限制而是可制造成大型薄片。此外，由于薄膜发射极通常比Si发射极的导电性低，所以须将透明导电氧化物（TCO）沉积在面向太阳的侧上。与基于Si的太阳能电池相比，薄膜技术提供成本利益（例如低材料消耗）及规模优势（由于可运用较大衬底），但归因于较差的材料质量而遭受比基于Si的太阳能电池低的效率。

[0005] 通过使用III-V族半导体材料实现光采集的太阳能电池显著地弥补了上文列举的缺点（尤其是生产期间的高能量及材料使用）。更特定来说，借助于由III-V族半导体（例如GaAs）的单晶薄膜制成的太阳能电池，获得与低材料使用量结合的较高转换效率。事实上，这些电池中的第一流电池的能量效率超过28%。

[0006] 继续参看在太阳能电池应用中使用GaAs，由于其带隙及其高光子吸收的理想性质，GaAs为用于单结太阳能电池的精选材料。就生产考虑来说，由于其在氢氟酸中的低蚀刻率，GaAs为单结太阳能电池应用中的适合材料。GaAs也是用于高效串列太阳能电池（即，含有若干p-n结的太阳能电池，其中每一结被调谐到光的不同波长）的基础材料中的一者。这些太阳能电池通常基于Ge/GaAs/InGaP及有关材料，指示了用于使此技术达到远超40%的效率的途径。在此背景下，用于空间应用的大容量平面III-V族串列太阳能电池已经达到这

些极高效率水平。

[0007] 在运用III-V族半导体材料进行光采集的背景下,通过使用基于纳米线(细长的纳米尺度结构)的太阳能电池实现在改良太阳能电池的能量效率方面的进一步发展。举例来说,GaAs纳米线太阳能电池(优选地被聚集在阵列中)与在相同材料中的薄膜太阳能电池相比可将材料使用量减少几乎一个数量级。此类纳米线的直径通常为150到200nm且其长度在1到3 μm 之间。这些纳米线通常由GaAs制造,但也可由InP及具有直接带隙的其它适合化合物制造。值得注意的是,基于纳米线的太阳能电池为串列电池设计提供大量选项。尽管此技术相对不成熟,但暴露到直射阳光时在III-V族纳米线中观察到的强短路电流展示纳米线在相对于材料使用量的集光能力方面明显胜过平面膜。在瓦伦汀(Wallentin)等人的题为“*InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit*”的科技论文中公开此类纳米线的一个实例。

[0008] 在结构上,可基于pn结的位置区分用于太阳能电池应用的至少两种不同类型的纳米线,且这不管所运用的材料是什么都成立。第一类型为具有轴向地提供的pn结的纳米线,即,pn结经配置使得跨越pn结的电流流动的主要方向与纳米线的轴向方向一致。第二类型为具有径向地提供的pn结的纳米线,即,pn结经配置使得跨越所述结的电流流动的至少一部分垂直于纳米线的轴向方向,且使得对应于电流流动的所述部分的结的区域大于结的其它部分的区域。此外,所述结具有本质上径向对称性。结合上文且至少当谈到GaAs时,具有径向地提供的pn结的纳米线更普遍。

[0009] 用于太阳能电池中的目前工艺水平的半导体纳米线通常从昂贵的衬底(经常称为晶片)生长,其后在此衬底上集成太阳能电池的剩余组件,因此使此技术非常昂贵,尤其在III-V族晶片(例如GaAs)的情况下。与其结合,最常见的情况是,纳米线材料相同于或类似于其生长于且被集成到的衬底。GaAs纳米线(例如)常常生长在GaAs晶片上。此外,且为了减少制造成本,III-V族纳米线(举例来说,InP或GaAs)可生长在为常规硅晶片的衬底上。此处值得注意的是,通常也生长在硅晶片上的基于硅的半导体纳米线在所属领域中为众所周知的,但迄今获取的关于其制造及集成到太阳能电池中的知识并不容易转移到III-V族材料及其它材料的半导体纳米线领域。根据上文背景且为了减少制造成本,已提出在纳米线已被移除之后重复利用衬底的各种方案。

[0010] 关于基于晶片的太阳能电池技术(硅与GaAs晶片两者)的另一缺点是,晶片区域本身界定电池区域,而电池区域又与电流电平有关。因此,可能需要额外金属化以最小化在传导扩散层(例如发射极或透明导体)中的电阻损失。与其相结合且如上文简要论述,在基于薄膜的太阳能电池技术中,最终衬底通常为钝化的且非导电的(举例来说,玻璃),使得允许将薄膜分段以便减小电流电平。此将所使用的衬底的物理大小与在太阳能电池中达到的电流电平分离,从而导致若干优点,例如,产生规模经济性,及有可能定制电流电平以便分别最小化发射极或透明导电层中的电阻损失。此外,可消除对金属化栅格的需要。

[0011] 集成到半导体衬底上的基于纳米线的太阳能电池的另一问题是,传输穿过纳米线阵列的光被作为热浪费掉(一旦光被吸收到半导体衬底中),除非在衬底本身中制造单独的、经不同地调谐的太阳能电池,考虑到在集成不同材料方面的已知困难,这是一个相当大的挑战。

[0012] 倘若可在最终产品中免除晶体晶片,就可由基于纳米线的太阳能电池解决先前论述的与基于晶片/衬底的太阳能电池技术相关联的至少一些缺点。这可通过在某一时刻将纳米线与晶体衬底分离(且优选地随后重复使用衬底)或通过结构的制造链中彻底避免使用衬底来完成。举例来说,通过利用无衬底生长技术(例如国际专利申请案PCT/SE2011/050599、PCT/SE2013/050594中公开的Aerotaxy™及/或国际专利申请案PCT/SE2013/050389中公开的基于液体的纳米线对准技术,所述申请案的全部内容特此以引用方式并入)或通过机械地将线与衬底分离,线可改为在转移材料(通常为聚合物或其它与其类似的材料)内部被对准。然而,仍需要令人满意地解决保持此类无衬底线的对准的关键问题。

[0013] 在相同的背景下,提出纳米线的受控接触的又一问题。更特定来说,通常可通过会导致膜厚度的一些变化的廉价方法来沉积将线从对准表面/衬底转移到新颖的通常非晶体衬底所需的聚合物膜。通常,随后移除嵌入有纳米线的膜的一部分。考虑到膜的不规则性及纳米线的大小及灵敏度,很明显的是,如果须保持纳米线的原始对准,就必须非常小心才能实现所述主要通过机械方法的移除。这又使借助于电极接触纳米线的工艺步骤复杂化。

[0014] 基于纳米线的太阳能电池的又一方面是与属于现有技术的平面太阳能电池比较的更高表面积与体积比率。对于分别为第III族及第V族的许多直接带隙化合物半导体,此为尤其正确的。此处且由于其理想带隙及相对技术成熟度,GaAs是受到特别关注的太阳能电池材料,但有据可查的是GaAs的表面非常差。更特定来说,表面状态的高密度耗尽表面且引起少数载流子的复合。例如,在由GaAs制造的常规平面太阳能电池中,AlGaAs、GaInP等等的异质结构钝化层通常生长在平面表面上以反射少数载流子,所述钝化层有效地减小表面诱发的复合。如果表面与pn结相交,那么表面的影响甚至更明显。针对基于纳米线的太阳能电池,在纳米线的侧壁上有额外表面区域且其占表面的大部分。因此,针对具有轴向地提供的pn结的纳米线,所有结与侧壁表面相交。针对具有有据可查的不良表面的材料(例如GaAs),此尤其不利。对GaAs纳米线太阳能电池及许多其它III-V族太阳能电池的大多数现有技术研究已因此集中于具有径向地提供的pn结的纳米线。在此配置中,pn结被较少暴露到表面,且由于耗尽区域垂直于太阳辐射,由差的表面造成的材料的短有效寿命对收集载流子的能力具有较小影响。

[0015] 根据上文背景,当谈到增加效率同时降低太阳能电池中的材料使用量时,其中的纳米线具有轴向以及径向地提供的pn结的纳米线阵列看似是有前途的候选。然而,在此方面仍需解决若干悬而未决的问题。明显地,为了在此方面实现可行的解决方案,需要满足的一些标准为高生产量及可靠度。此外,新颖结构的能量效率应至少匹配市场中当前可获得的标准太阳能电池的能量效率。又一挑战在于维持纳米线的对准且符合顶部接触件及底部接触件的接触要求。这在纳米线明显短于用以将纳米线与原始衬底分离的任何支撑材料的情况下尤其正确。最后,随后将经分离的纳米线以受控方式集成到新颖(优选地低成本)衬底上仍是巨大挑战。

[0016] 因此,本发明的目标是提供至少减少与当前技术领域相关联的一些缺点的太阳能电池结构。本发明的总体目标是提供将(举例来说)III-V族直接带隙半导体的高太阳能电池转换效率与制造薄膜太阳能电池的低成本组合的结构。特定来说,直接带隙半导体纳米线可实现接近平面膜的集光能力,但是材料使用量却几乎少一个数量级。然而,此类论证是使用集成到昂贵衬底上的纳米线执行的且并未涉及用于低成本高效纳米线太阳能电池的

必要结构元件。

发明内容

[0017] 借助于发明概念实现上文陈述的目标,所述发明概念包括根据独立权利要求的太阳能电池结构、根据从属权利要求的其实实施例及用于制造太阳能电池结构的方法。

[0018] 更特定来说,本发明的一方面提供太阳能电池结构,所述太阳能电池结构包括:制造于具有直接带隙的半导体材料中的细长纳米线的阵列,其中每一纳米线具有至少第一及第二区段;第一电极层,其实现于每一纳米线的底端处与每一第一区段的至少一部分的欧姆接触;第二光学透明电极层,其实现于每一纳米线的顶端处与每一第二区段的至少一部分的接触,特征在于:每一纳米线包括少数载流子保护元件以用于在与所述第二电极层的所述接触处最小化少数载流子的复合。

[0019] 本发明的此方面解决了在离太阳最近的纳米线的部分中少数载流子损失的问题。在III-V族半导体中,在半导体材料的最初100到200nm中吸收多数光子,这对于由III-V族半导体(例如GaAs或InP)制造的正确设计的纳米线阵列同样成立。在常规的平面太阳能电池中,顶部接触件(面向太阳)具有与整个顶表面区域(或结区域)相比非常小的区域,使得可与大多数表面区域的复合性质独立地处理接触件的复合性质。在纳米线太阳能电池中,由于从每一纳米线的角度来看,这些区域本质上相同,所以结区域与纳米线的接触面向太阳的透明导体的区域为类似的。因此,在纳米线太阳能电池中,表面性质及接触件功能的问题密切联系在一起。在早期实验中,研究员推断面向太阳的发射极层中的少数载流子损失主要归因于经高度掺杂的材料内的损失。然而,基于最近的建模及实验工作,本发明的发明人已得出结论,顶部接触件处的少数载流子的几乎无限复合可严重限制性能。因此,本发明包含功能元件或结构(本文中通常称为少数载流子保护元件)以用于最小化这些损失。此功能元件可包括对在p-n结二极管中的耗尽区域的顶边沿上方延伸的半导体区段的长度的约束。其也可为渐次的掺杂剂轮廓以提供表面场,以从顶表面引导载流子。功能元件也可包括异质结屏障(半导体屏障或电介质屏障),其经布置使得少数载流子被反射且遇到化学改良的表面,而多数载流子不遇到屏障或可隧穿到透明导体。

[0020] 在一个实施例中,本发明涉及包括制造于具有直接带隙的半导体材料中的细长纳米线的阵列的太阳能电池结构,其中每一纳米线具有至少第一及第二区段,所述第一区段具有第一极性及至少超过 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的掺杂度,其中所述结构进一步包括:第一电极层,其实现与每一第一区段的至少一部分的欧姆接触;第二光学透明电极层,其实现与每一第二区段的至少一部分的接触;定位在所述第一电极层下方的可选地导电的粘接层;以及绝缘层,其将所述第一与所述第二电极层电分离,每一纳米线进一步包括邻近所述纳米线的顶表面且至少在所述纳米线的纵向方向上延伸的耗尽区域,其中所述纳米线的所述顶表面与所述耗尽区域的上部边界之间的距离低于180nm。

[0021] 本发明的第二方面涉及一种用于在具有直接带隙的半导体材料中制造包括细长纳米线的阵列的太阳能电池结构的方法,所述方法包括以下步骤:

[0022] -在材料层上提供第一结构,所述第一结构包括纳米线阵列及聚合物基质,所述纳米线阵列完全嵌入到所述聚合物基质中,

[0023] -将具有所述嵌入的纳米线的所述聚合物基质从所述材料层分离,

[0024] -移除所述聚合物材料的一部分,使得相应纳米线的至少第一末端从所述聚合物基质伸出,

[0025] -提供覆盖所述相应纳米线的所述伸出末端的导电层,

[0026] -在所述导电层下方提供粘接层,

[0027] -通过使用溶剂将所述聚合物基质彻底移除,

[0028] -沉积电绝缘层,

[0029] -暴露每一纳米线的第二末端,

[0030] -沉积光学透明导电层。

[0031] 本发明的第三方面涉及包括制造于具有直接带隙的半导体材料中的细长纳米线的阵列的太阳能电池结构,其中第一电极层实现在每一纳米线的底端处与第一区段的至少一部分的欧姆接触,第二光学透明电极层实现在每一纳米线的顶端处与第二区段的至少一部分的接触,特征在于:面向所述纳米线的所述第一电极层的上部面具有多个凹处且所述纳米线的所述底端被定位在这些凹处中。

[0032] 在本发明的第二及第三方面中,解决了提供用以当纳米线从一个表面或基质(例如,晶片或液体之间的界面或在聚合物膜中)转移到另一者时维持纳米线的对准的结构及方法的问题。特定来说,所述问题涉及用于在无需维持支持对准的原始材料中的任何者的情况下执行转移的构件。此为重要的,因为用以维持对准的初始材料通常为昂贵的(如在III-V族晶片的情况下)或不适于长期太阳曝光(如在可适于从晶片采集线的许多聚合物材料中)或甚至相对于纳米线太厚(再次,如在可适于从晶片采集线的许多聚合物材料中)。由与离太阳最远的纳米线的区段进行欧姆接触的导体的特定结构维持所述对准。此环绕背接触结构提供对纳米线的机械支撑,使得经过集成,即使当用最终太阳能电池的其它更适合材料(成本及功能)替换用以维持对准的所有原始材料时,仍维持所述对准。

[0033] 虽然迄今的纳米线太阳能电池(尤其是由III-V族材料制造的太阳能电池)概念已使用有源或导电衬底,但本发明使得能够在一个单一衬底上集成若干经连接的太阳能电池,从而导致规模优势及减少源于金属化层的损失。

[0034] 在下文中,通过参看本发明的不同方面呈现当前的发明的积极效果及优点。

[0035] 通过保持纳米线的顶表面与耗尽区域的上部边界之间的距离较短,实现至少与常规结构具有相同能效的发明性太阳能电池结构。此适用于具有轴向以及径向地提供的pn结的结构。如果或多或少与经高度掺杂的区域的范围一致的从纳米线的顶表面到pn结的上部边界的距离低于180nm,瓦伦汀等人已展示(尤其参看图3b)电流被减小到观测到的最大电流的约70%及甚至模拟电流峰值的更大比例。如果实施于未来的高效基于纳米线的太阳能电池中,那么此损失将使效率限制到甚至在主流多晶硅太阳能电池技术中可容易地获得的水平,从而严重限制此类电池的未来商业前景。纳米线的顶表面与耗尽区域的上部边界之间的距离由靠近线的顶部的任何高度掺杂的区域的厚度控制。此区域应被保持为短的(在一个实施例中其小于150nm),以便维持电流响应。在又一实施例中,经高度掺杂的区域的厚度小于180nm。此厚度无论如何不应超过240nm。对于无晶片基于纳米线的太阳能电池,此为重要问题,这是因为用以维持对准且提供机械支撑的层比纳米线的长度厚得多且可具有大于240nm的非一致性。

[0036] 一种最小化从线的最顶部分到光收集结的上部边界的距离的极端方式是,提供肖

特基结作为顶部接触件。在此情况下,耗尽区域的上部边界将对应于接触界面。

[0037] 此外,此类层的薄化最终必须具有非常高的容差。而且,用以转移纳米线的层不太可能是针对集成的其它方面(例如在严苛环境中的可靠度)的最好选择。借助本发明,通过引入底部导电层的结构设计及使用粘结基质(其在组合时能够支撑线且甚至在湿式剥离步骤期间维持对准),实现使用廉价的湿式剥离工艺移除任何此类聚合物层。随后的集成实现使用附加薄层同时能维持对准并改良控制,以满足太阳能电池的挑战性容差要求。

[0038] 很明显,所获得的太阳能电池结构易于转移到精选的衬底,由于借助于溶剂将聚合物基质彻底移除,消除了来源于转移聚合物的材料的痕迹污染最终结构的污染风险。

[0039] 此外,实现在线之间具有任意间距的结构,即,为了维持纳米线的对准而紧密装填的线阵列并非绝对必要的。

[0040] 最后,由于本发明明显并非针对特定衬底也并非针对用于提供纳米线的方法,因此明显的是,所获得的结构可被定制成任何特定大小及形状。

附图说明

[0041] 当连同图式阅读以下详细描述时,实施例的进一步优点及特征将变为显而易见的。

[0042] 图1A及1B一方面展示根据本发明的不同实施例的基于纳米线的太阳能电池的轴向实施方案,且图2另一方面展示根据本发明的不同实施例的基于纳米线的太阳能电池的径向实施方案。图1A及1B的轴向实施方案具有3区段纳米线2而图2的径向实施方案也具有3区段纳米线,最低区段仅以轴向方向延伸。

[0043] 图3到15展示本发明的太阳能电池结构的非限制性制造方法的步骤。

[0044] 图16到20说明串联太阳能电池的方式。

[0045] 在图21中展示在大型模块上的多个串联连接。

具体实施方式

[0046] 现在将参考附图在下文中更完全描述本发明,在附图中展示优选实施例。然而,本发明可以许多不同形式体现且不应被理解为限制于本文中陈述的实施例;实情是,提供这些实施例使得本发明将为彻底的且完整的,且将向所属领域的技术人员完全表达本发明的范围。虽然仅在一些线中展示纳米线2的结构参考符号,但应理解,太阳能电池结构1的所有纳米线2优选地在布置上为相同的。通常,借助于相同的标号指代贯穿图式展示相同或对应元件。

[0047] 图1A展示根据本发明的实施例的太阳能电池结构1。如图1A中展示,实质上仅在轴向方向上延伸的每一纳米线2具有在纳米线2的背端或下部端处的第一区段3及在纳米线2的面向太阳的端处的第二区段4。第一区段3优选地为具有第一极性的经高度掺杂的区段,而第二区段4优选地为具有第二互补极性的经高度掺杂的区段。第一电极层7实现在每一纳米线2的底端处与每一第一区段3的至少一部分的欧姆接触。第二光学透明电极层8在每一纳米线的顶端处与每一第二区段4的至少一部分接触。第三区段5可被布置在所述第一区段3与所述第二区段4之间,其中第一区段3与第二区段4具有互补极性,且其中第一区段3及第二区段4的掺杂度超过 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$,且第三区段5的掺杂度低于第一区段3及第二区段4的

掺杂度。第三区段5优选地具有与第一区段3相同的极性。所述掺杂度要求是为了在低温下使欧姆接触能够形成。在替代性的在结构上相同的实施例中，第一区段3及第二区段4的掺杂度超过 $5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 。在此实施例中，钝化非晶体支撑衬底9被布置作为借助于粘结基质10(举例来说，粘胶剂)附接的底部载体。在替代布置中，如图1B的实施例中展示，支撑衬底9可改为被布置在结构1的上部侧上。由于图1B展示在大多数方面类似于图1A的实施例的实施例，因此关于图1A的一般描述还适用于图1B的实施例。

[0048] 因此，获得图1A的结构。结构1进一步包含在纳米线2的顶端处的少数载流子保护元件，以用于在纳米线2的面向太阳的端与第二电极层8之间的接触处最小化少数载流子的复合。

[0049] 在一个实施例中，结果是由此产生的传统耗尽区域6的上部边界实质上与在纳米线2的顶部处的经高度掺杂的第二区段4的下限重合，如图1A中可见。为了适当地定位pn结的上部边界且为了最小化发射极中的损失，对于第二区段4的长度要求L2是其低于180nm。耗尽区域6及对接触的结构长度要求是少数载流子保护元件的实例，目的是最小化发射极中由于少数载流子复合而造成的损失。此处的长度被解释为纳米线2的轴向尺寸。已经连同关于独立权利要求的论述更详细论述由此实现的积极影响。

[0050] 还如图1A中可见，第一电极层7的上部面具有多个凹处11，且纳米线2被定位到这些凹处11中。此外，第一电极层的下部面也可具有多个凹处12，与第一电极层7的上部面11及下部面12相关联的所述凹处均匀且交替地分布。由此改良结构的机械稳定性。在图1A中描绘的实施例中，纳米线2实质上被垂直定位且相互平行。由于纳米线2与第一电极层之间的良好接触的可能性被提高，由此改良结构的稳健性。优选地，每一凹处11的深度L3应为100nm或更多，以便在转移结构的过程中为纳米线2提供充足稳定性，如下文将描述。

[0051] 在实施例中，第二区段4的长度L2低于180nm，且第一区段3的长度L1超过第二区段4的长度L2。如上文论述，对离太阳最近的线区段(即，第二区段4)的长度要求是为了最小化发射极中的损失。对第一区段3(离太阳最远的一者)的长度要求涉及阵列的机械稳定性。其还需要足够长以便形成将电池的基极区中的少数载流子与后部接触件屏蔽开的背表面场层。此外，第一区段3的长度及掺杂要求使得在无需肖特基(Schottky)耗尽层的情况下可在线与导电层之间的整个接触表面形成欧姆接触。明显地，第一区段3及第二区段4中的至少一者可包括产生异质结的两种不同半导体材料。除了这些相反的经高度掺杂的区段之外，存在定位于这些区段之间的至少一轻度掺杂的第三区段5。此区段经优化以用于载流子吸收/提取。

[0052] 在另一实施例中，实施少数载流子保护元件的替代实例。在此实例中，实施异质结屏障，其经配置以发射少数载流子同时允许多数载流子通过。(在图式中未展示此类异质结，但其将定位在纳米线2的顶部部分处。) 此类异质结屏障经配置以用作少数载流子反射镜。所述异质结可包括半导体屏障(举例来说，InGaP、AlGaAs、AlGaP)，或其可包括电介质屏障。

[0053] 在又另一实施例中，借助于肖特基结(优选地为p-肖特基结)在纳米线2的第二区段4与第二电极层8之间的接触处实施少数载流子保护元件。

[0054] 太阳能电池结构1的另一实施例，借助于纳米线的第二区段4的掺杂屏障实施少数载流子保护元件。更特定来说，第二区段4被配置有从与第二电极层8的接触处的较高掺杂

剂含量到向下接近第一区段3处的较低掺杂剂含量的渐次的掺杂剂轮廓。

[0055] 如图2中可见,纳米线2可为二维的,即,也实质上在径向方向上延伸。

[0056] 在又一实施例中,本发明的纳米线2由径向钝化层环绕。在一般层面上,实现少数载流子的表面复合的减小。特定来说,不具有这些层的GaAs电池的电荷载流子将不充分地复合,且此类电池的开路电压将为低的。

[0057] 在又另一实施例中,第一电极层7为透明的,使得光可离开太阳能电池结构。此使得纳米线2太阳能电池1可能堆叠在不同材料的又一太阳能电池的顶部上,借此最小化热化损失。有利地,可与本发明的基于纳米线的太阳能电池独立地制造这些进一步太阳能电池。作为替代,第一电极层7在第一区段3与第一电极层7的界面处为反射的。所述层7接着用作所传输的光的反射镜,此导致较高量子效率,或替代地提供使用较短长度纳米线2获得相同光吸收量的选项,从而导致进一步材料节省。

[0058] 在又一实施例中,绝缘层13至少径向地环绕纳米线2,且纳米线2中的至少一者相对于所述绝缘层13而凹进。因此,优选地仅在每一半导体纳米线2的顶表面产生电极8与纳米线2的接触,或尽可能少的接触到半导体纳米层2的侧面,如上文描述。此外,在最终装置结构中允许绝缘壳在半导体纳米线2的顶端上方延伸的好处减小了归因于不同纳米线2长度或归因于其它工艺变化的工艺变化的影响。可通过并入在处理期间被移除的金属催化剂颗粒实现最终装置结构。在替代实施例中,也可在核-壳式纳米线2中使用在半导体纳米线2的顶端上方延伸的钝化壳。

[0059] 图3到15展示本发明的太阳能电池结构1的非限制性制造方法的步骤。特定来说,图3到5具有提供背景的用途,而图6到15针对根据本发明的一个实施例的方法的关键步骤。

[0060] 更特定来说,在图3中,展示通过MOCVD生长在半导体衬底30(优选地为(111)BGaAs衬底30)上的具有150到200nm直径的示范性GaAs纳米线2。可由金属颗粒31(例如Au)催化所述生长。纳米线2在(111)B定向中生长,且因此其在衬底30上垂直对准。首先,生长p型区段,接着生长n型GaAs区段,使得p-n结(未展示)定位在接近纳米线的顶部处,理想地离线的顶部的距离不超过180nm。线的总长度通常为1到3 μm 。离衬底30最近的纳米线2的部分(第一生长层)包括高度p-掺杂材料的通常500nm的区段,以稍后允许实现非合金欧姆接触形成及背表面场。p掺杂可包括Zn或C。线的最高部分31是具有不同于线的剩余部分的材料组成的牺牲材料(例如,在此处可使用VLS催化剂颗粒)。因此,可将其从纳米线2选择性地移除-借此产生又一凹处。可使用或不使用衬底30掩模层完成衬底30上的生长。

[0061] 在图4中,聚合物材料40被沉积到衬底30上。通常通过喷涂完成聚合物的沉积。此留下具有比纳米线2(1到3 μm)的高度大得多的厚度(例如>25 μm)的聚合物膜40。另外,可添加框架41以便促进随后处理。通过在框架41的边沿之上喷涂膜40,在稍后阶段处可更容易地处理聚合物膜40。

[0062] 在正确的干燥之后,通过剥落膜40的边沿且逐渐地从晶片卷起/拉动膜40来移除聚合物材料。框架41(或某其它临时处理)减小膜40被卷曲或损伤的风险。在将膜40剥落之后,获得图5的中间结构-纳米线2被深深嵌入到前侧上的膜40中,同时在背侧上的表面处或靠近背侧上的表面处出现。

[0063] 应理解,图3到5的前述方法步骤不应被解释为在聚合物膜40或类似于其的材料中实现本质上对准的纳米线2使得线2的长轴垂直于聚合物膜40的两个本质上平行的表面且

使得纳米线2靠近聚合物膜40的表面中的至少一者的表面或在聚合物膜40的表面中的至少一者的表面处的唯一方式。例如,可通过先前论述的Aerotaxy™生长纳米线2,且随后使用上文提及的基于液体的对准技术对准纳米线2。不管所使用的方法,本发明的方法步骤的起始点是,在无衬底的聚合物膜40(例如图5中说明的聚合物膜)中有大致对准的纳米线2。

[0064] 在下文,彻底论述针对根据本发明的一个实施例的方法的关键步骤的图6到15。

[0065] 对避免所转移的线下降至关重要,也对实现良好的电气接触至关重要的图6中说明的最终结构的重要步骤是在背侧上执行的短蚀刻步骤。一种蚀刻(举例来说, O_2 灰化)优选地蚀刻聚合物膜40,使得一旦蚀刻完成,纳米线2从膜40伸出100到500nm。应注意,伸出的长度应至多对应于纳米线2中的下部外围高度掺杂区域的长度。

[0066] 如图7中展示,在接触件及电流扩散层7的溅射沉积之前,已(例如)在稀释的HCl中或通过柔和Ar溅射执行简要的原生氧化物蚀刻步骤。例如,层7可为Ti/Au/Ti沉积,其中Ti层可为薄粘接层(2到20nm)且Au载运大多数电流(100到250nm)。然而,所述沉积优选地不为平面化的,使得实现纳米线2之间的覆盖,也局部地在纳米线的侧面上实现覆盖。如可从图式推测,每一纳米线2借此被安置到第一电极层7中的凹处11中,这提供对太阳能电池结构1的纳米线的极好的支撑及对准,尤其在这些生产步骤中。电流扩散层7还可为未在纳米线2中吸收的光的反射镜。也可使用其它金属,或如果并未要求反射镜作用(例如如果电池被用作堆叠的太阳能电池中的顶层或中间层),也可使用透明导电氧化物。

[0067] 在后部金属化之后,膜被粘结到具有预先沉积的粘接层10的支撑衬底9,如图8中展示。出于此目的可考虑一系列材料,且可基于结构中呈现的其它材料适当地选择一系列材料。可考虑PDMS或其它硅酮材料。粘接层10被干燥或固化。

[0068] 图9中展示的根据本发明的方法的重要步骤是,整个第一聚合物层随后被溶解(例如)在湿溶剂中。如先前论述,此解决在薄化步骤中的容差问题且也比真空蚀刻工艺更有成本效率。由于聚合物层可具有比纳米线2大得多的厚度且并不一定具有均匀厚度,所以此为必需的。因此,难以在具有高良率及低成本的情况下进行此厚层的背蚀刻或薄化以实现成功接触及集成。如果线及欧姆接触/电流扩散层未被正确地暴露,当溶解层时,层堆叠的线对准及机械完整性未被维持。对层的进一步溶解确保了适于转移纳米线2的材料并不同时需要满足长期可靠度或电气钝化性质或与稍后工艺步骤的兼容性。针对溶解步骤,纳米线2转移聚合物及粘接层10在化学上不同通常为优点。

[0069] 在聚合物层的溶解之后,发生二氧化硅(SiO_2)的原子层沉积(ALD)(图10)。在250C或更低下沉积此膜13,且特定来说在与堆叠中的其它现有层兼容的温度下沉积膜13。也可使用ALD或其它沉积方法沉积替代电介质或电介质(Al_2O_3 、 SiO_2 等等)的组合。此沉积物13的厚度通常为大约50nm,虽然不应排除其它厚度。例如,如果电介质足够厚使得间隔彻底由电介质13填充,那么结构相当于先前概述的平面选项(如图1A、1B及2中展示)。可在替代实施例中使用各种旋涂电介质,例如旋涂玻璃或BCB或甚至光致抗蚀剂。

[0070] 在下一步骤中,图11中可见,光致抗蚀剂100被旋涂到结构上,达到近似正确厚度。尤其在背部衬底9及粘结基质10为绝缘的情况下,可出于串联多个电池的开路电压的目的执行曝光(例如通过激光)。稍后将论述此。光致抗蚀剂厚度100经调整使得其局部覆盖纳米线2的牺牲顶部部分31。

[0071] 为了暴露纳米线2以用于顶部接触,理想地使用可含有氟化蚀刻剂的干式蚀刻蚀

刻ALD电介质13(图12),在此之后光致抗蚀剂100被剥离(图13)。如果已使用替代电介质(例如旋涂电介质),那么可执行其它蚀刻化学反应或工艺,但执行在具有或不具有光致抗蚀剂掩模的湿或干化学反应中的短回蚀(back-etch)的一般概念。

[0072] 之后通过选择性蚀刻移除(图14)纳米线2的牺牲部分31。如果线的牺牲部分31为Au颗粒,那么可使用氰化钾工艺。

[0073] 最后,在图15中,沉积TCO(透明导电氧化物)8。(例如)通过ALD工艺沉积的AlZnO层可产生如图15中的良好的保形覆盖,其中完全填充纳米线2之间的空间(如展示),此增加层的机械稳定性且降低TCO 8的薄层电阻。替代地,可考虑其它(低温)TCO膜8,例如溅射的ITO。为了产生平面形貌,此可与导电聚合物组合。

[0074] 在替代实施例中,支撑衬底9被改为(或另外)粘结到结构1的上部面。在此类实施例中,衬底9必须至少对希望由太阳能电池结构1收集的光为透明的。图1B展示此类太阳能电池结构1的可能外观的实例。仍可能存在经安置以覆盖第一电极层7的背衬层14,且背衬层14可能是第一电极层7下方的(举例来说)玻璃的又一衬底(例如图8中的衬底9),其作为生产期间的临时衬底或作为最终额外衬底以便提供刚性夹层结构。

[0075] 太阳能电池粘结基质10及衬底9可为导电的,此使得能够简单地形成顶部及底部接触,外加通过(例如)丝网印刷形成的顶部金属化栅格。此类解决方案使得能够实现简单的电池互连(tabbing),如在正常的基于晶片的太阳能电池应用中的情况。然而,如果背部衬底9为非导电的(例如玻璃),那么无法执行背侧上的简单互连。另外,在此配置中,由于除了薄电流扩散层之外不能将金属栅格安放在背侧上,因此穿过背部电流扩散层的电阻损失可为过高的。在此类配置中,要求是仅前侧互连及减少电池中的电流。可通过减小电池面积减小电流。例如,在一个共享的非导电衬底9上的纳米线2阵列可被划分成在相同衬底9上串联成模块的若干较小电池。在图16到20中,概述此流程的一个实例。大面积电池被转换成若干串联连接的电池。在图16到20中展示实施一个此类串联连接所需的三个步骤。例如,可通过激光切割完成背部导体分离A。可通过在不具有光致抗蚀剂的区域中借助于激光曝光对ALD电介质进行干式蚀刻来实现前部到背部导体连接B。可通过波长及功率被调谐以燃烧掉强烈吸收性的纳米线2及环绕TCO膜但留下完整的金属层的激光来实现前部导体分离C。任选地,可通过应用光致抗蚀剂且蚀刻TCO 8完成分离C。将线移除是不必要的。

[0076] 在图21中,在大型模块上展示多个ABC串联连接。ABC连接之间的分离可由前部导体或背部导体的限制性的薄层导电性确定。由将边沿周围的顶部导体及底部导体从有源区域分离的边沿隔离D完成此序列,即,其相当于边沿周围的AC划线。可在模块的任一端(例如,指示的区域中)处应用与模块的接线盒的连接器。这些区域可被丝网印刷,除非直接焊接可被应用到TCO。

[0077] 在图式及说明书中,已公开本发明的典型的优选实施例,且尽管运用特定术语,但其仅用于一般及描述意义且并非用于限制目的,在以下权利要求书中陈述本发明的范围。

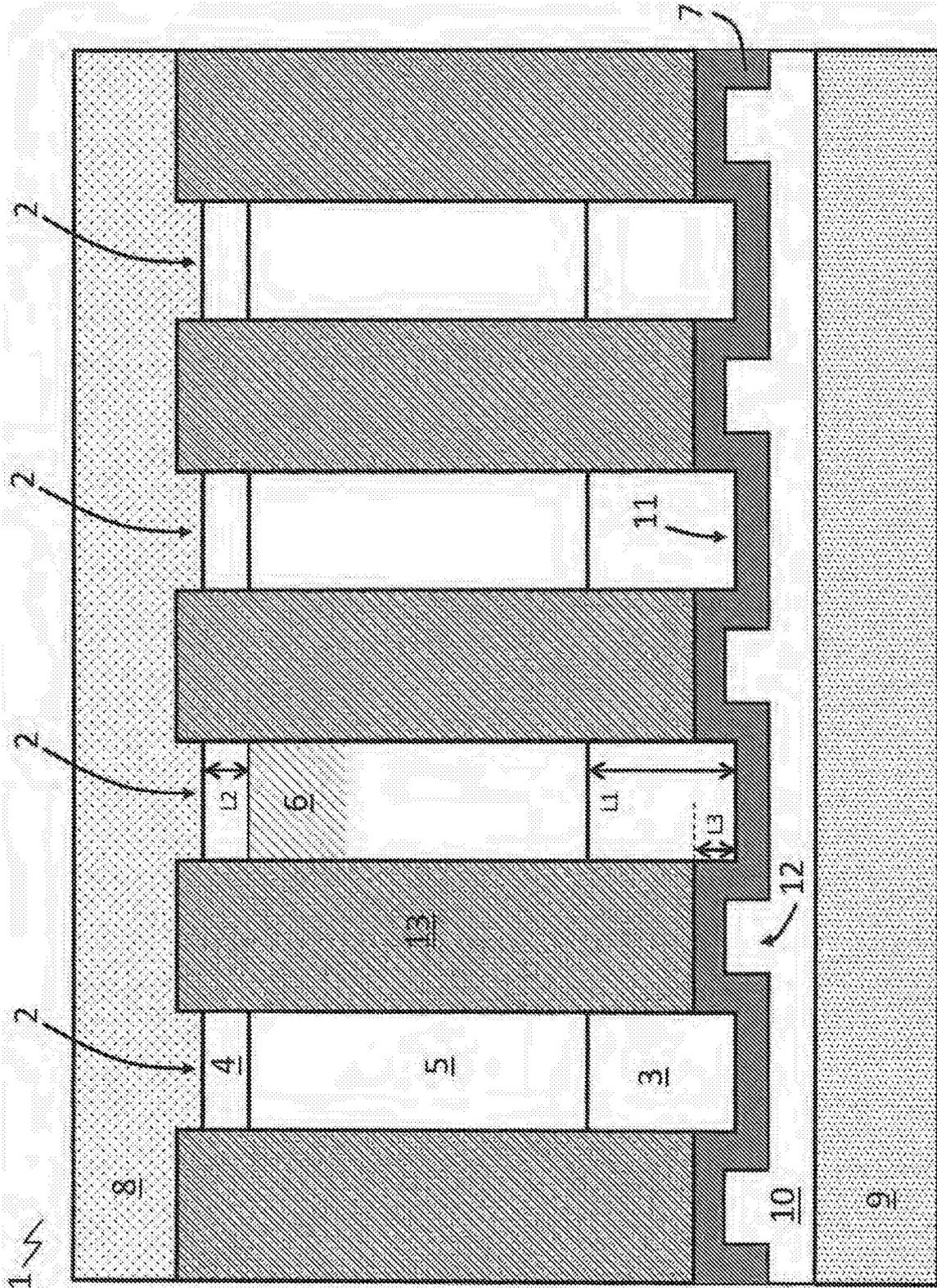


图1A

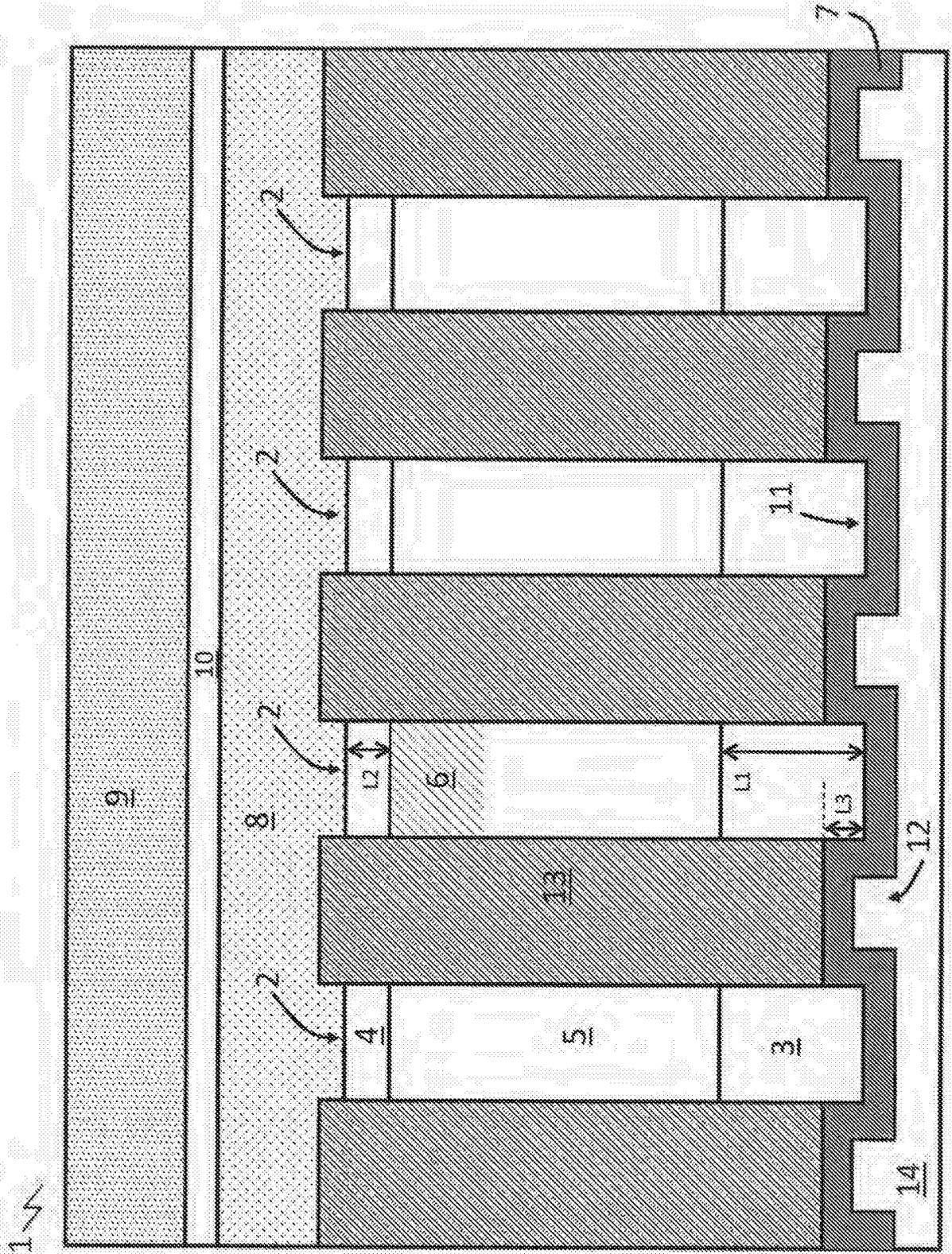


图1B

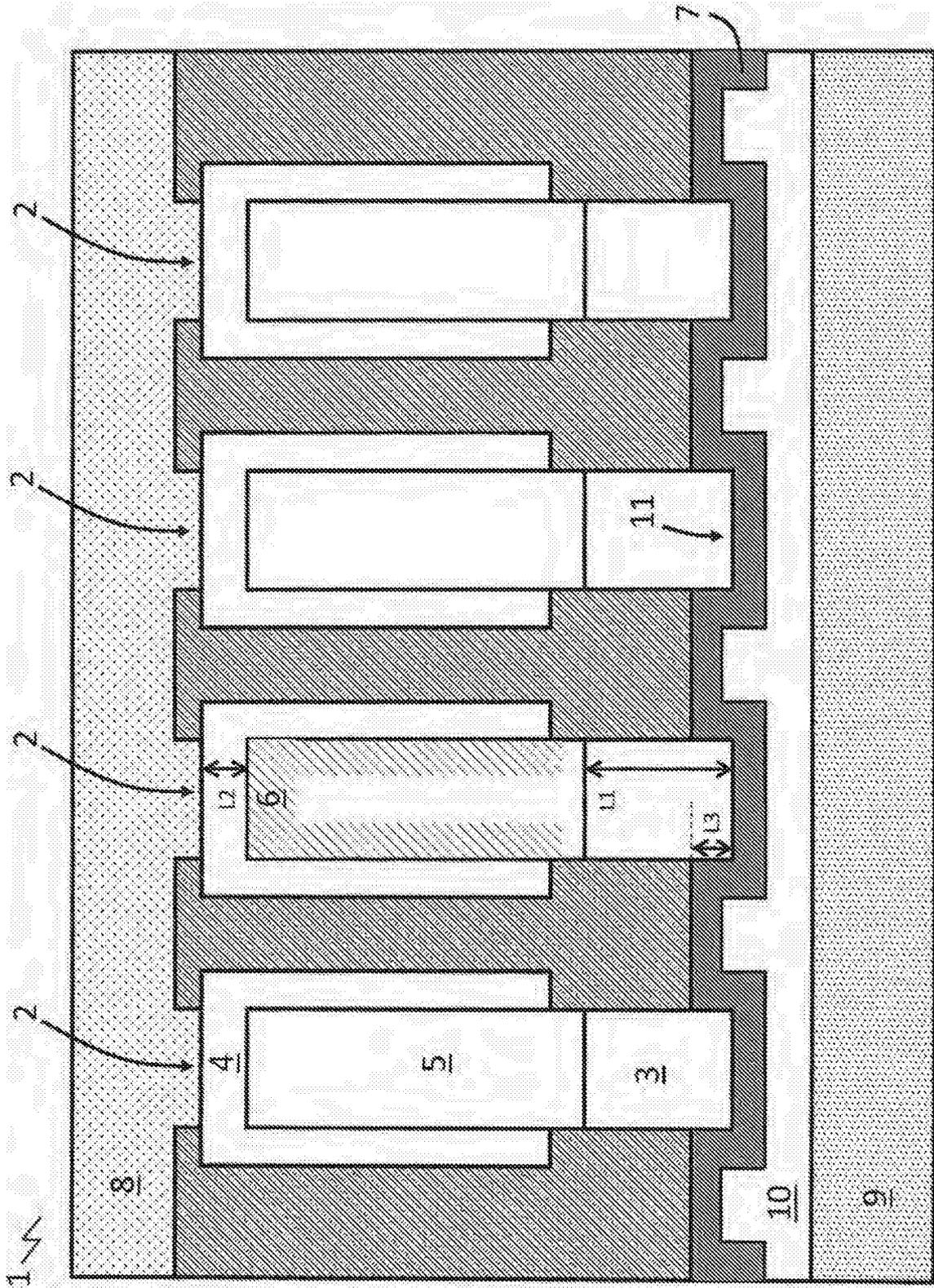


图2

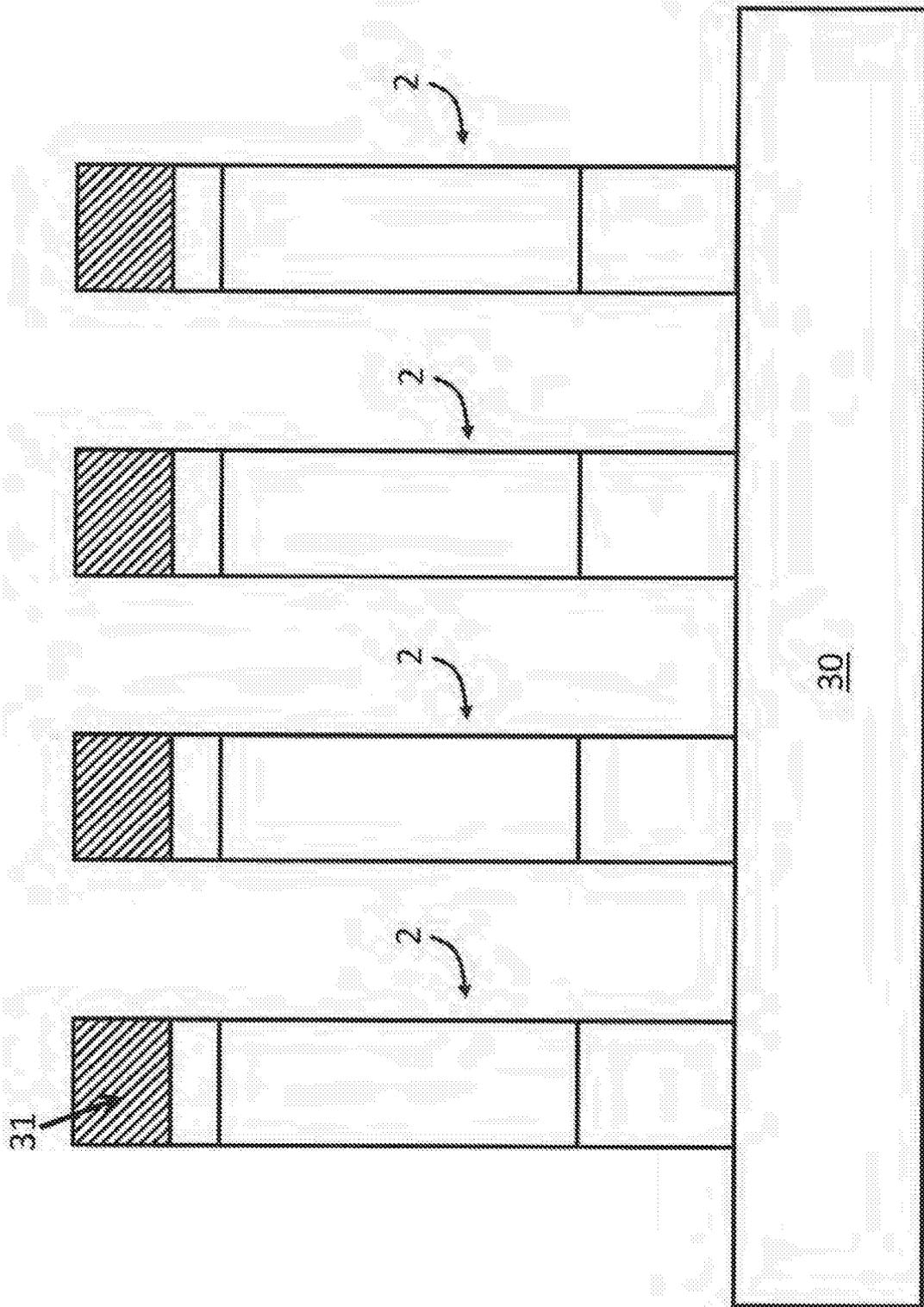


图3

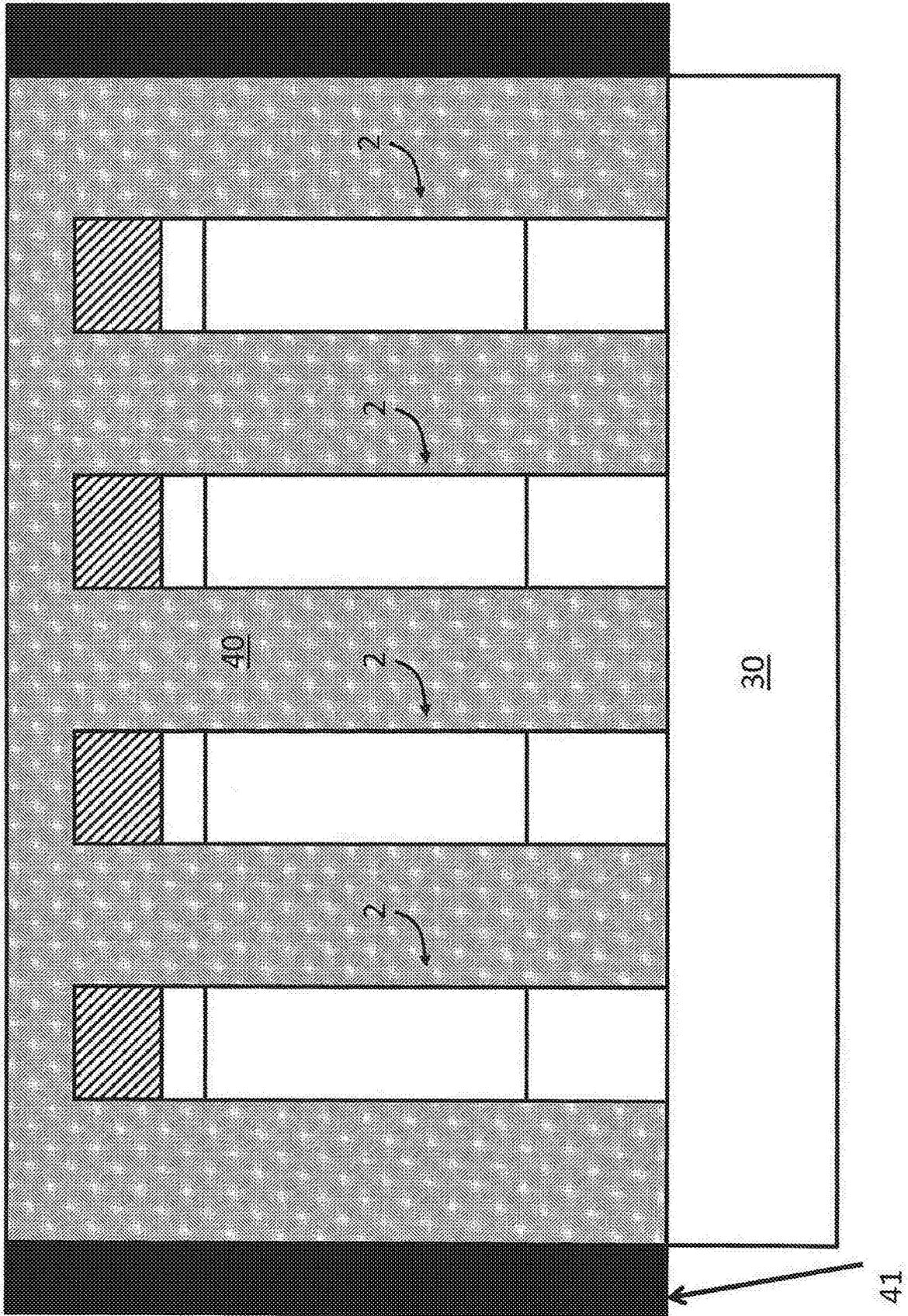


图4

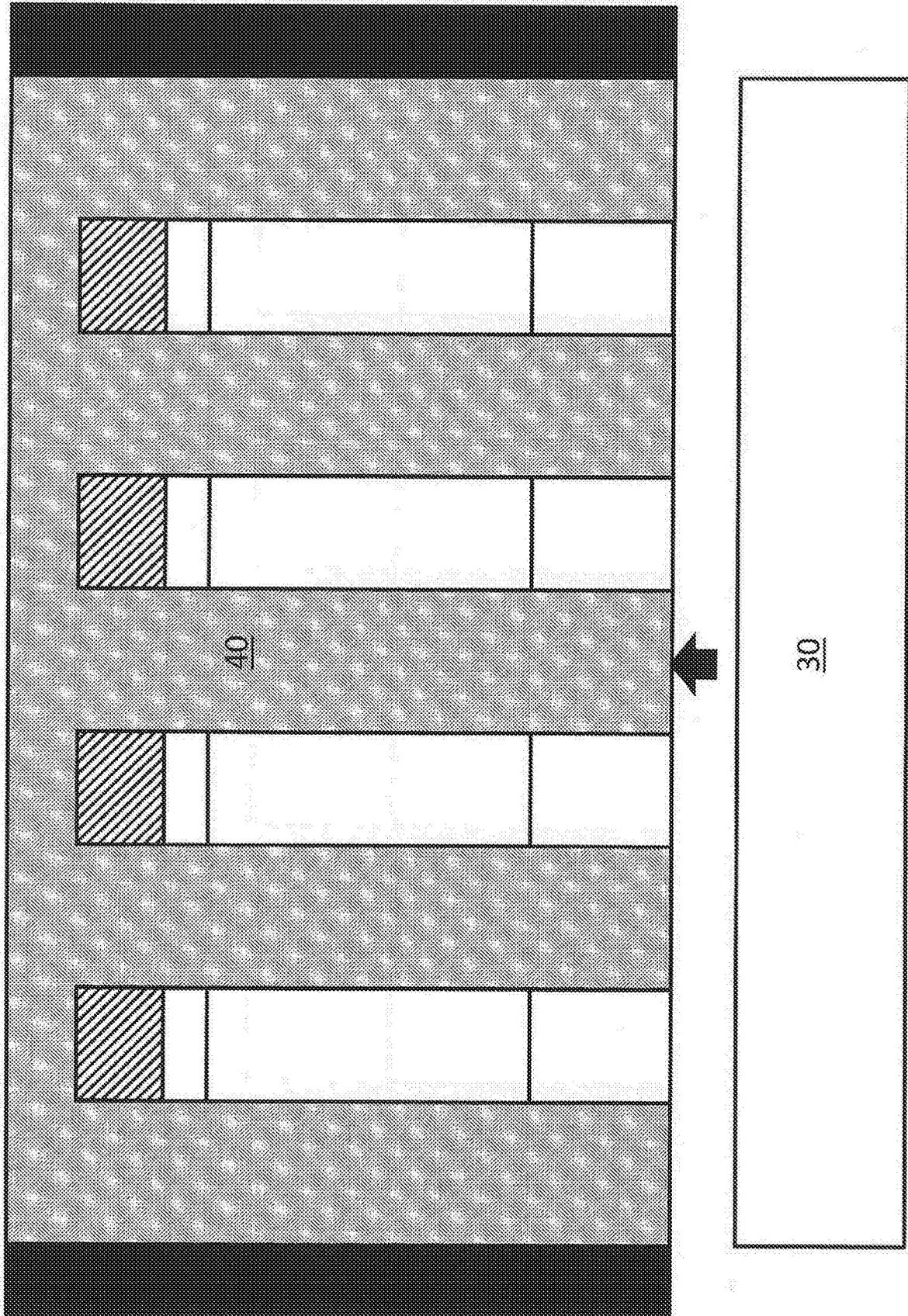


图5

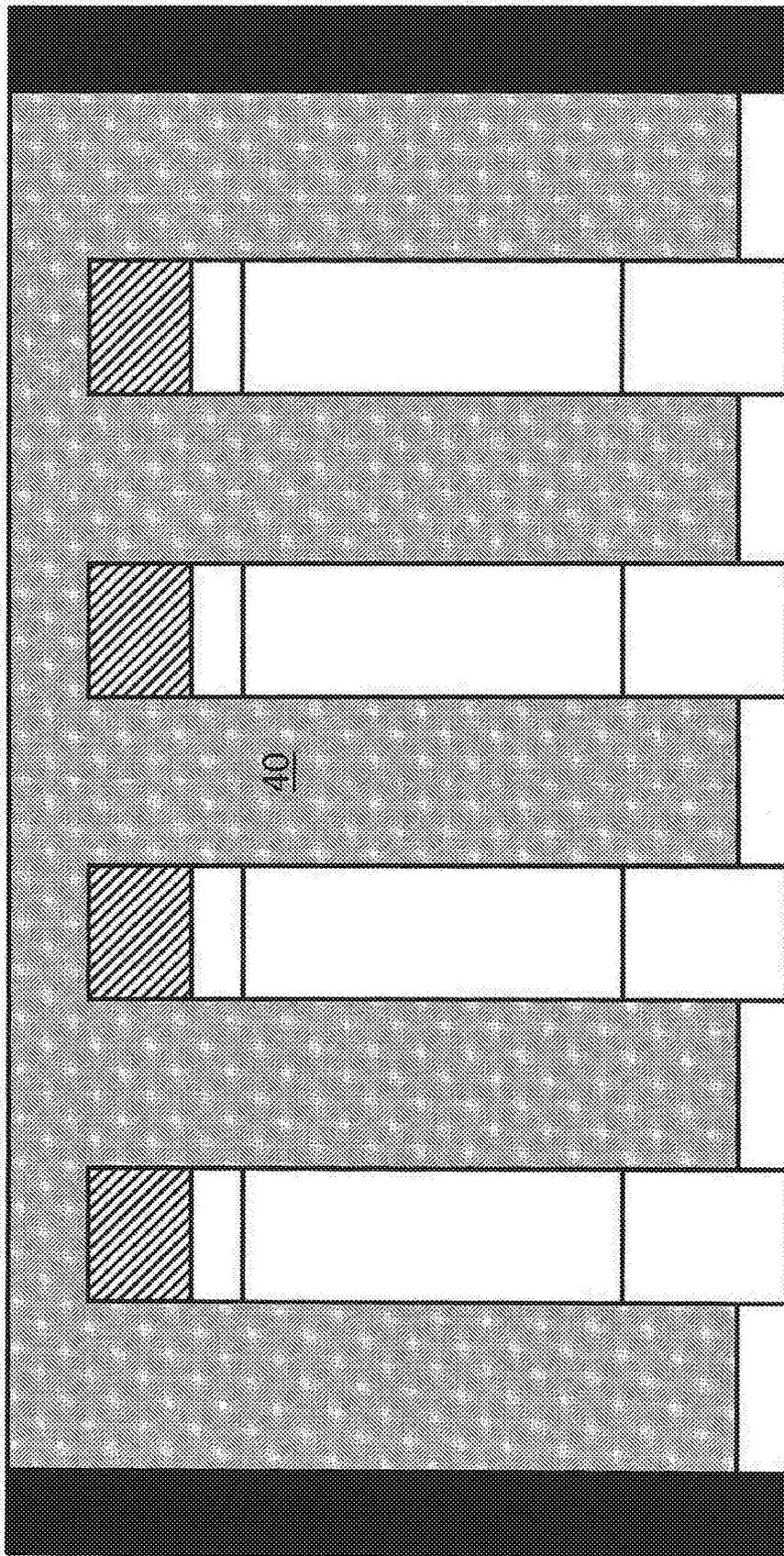


图6

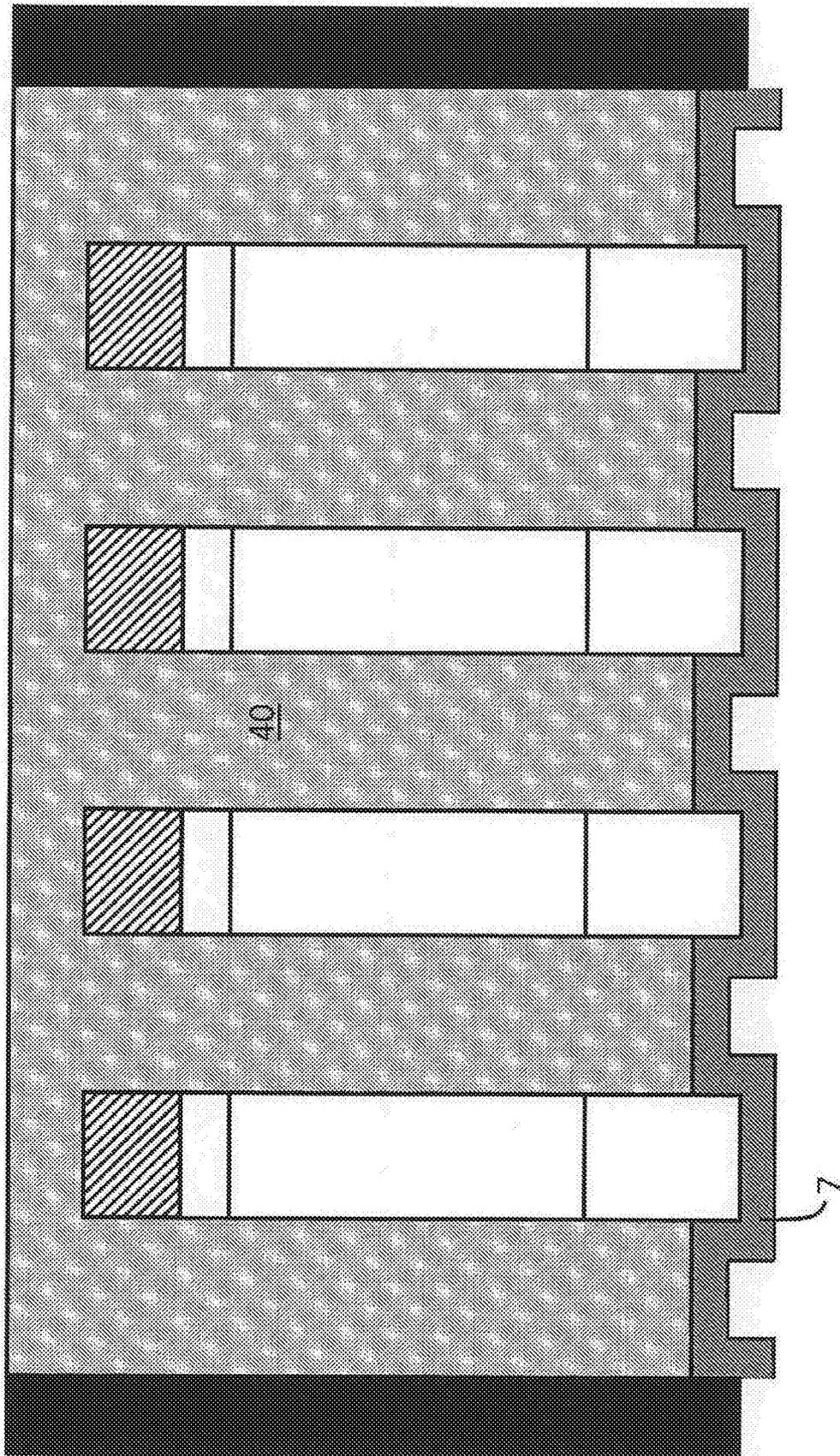


图7

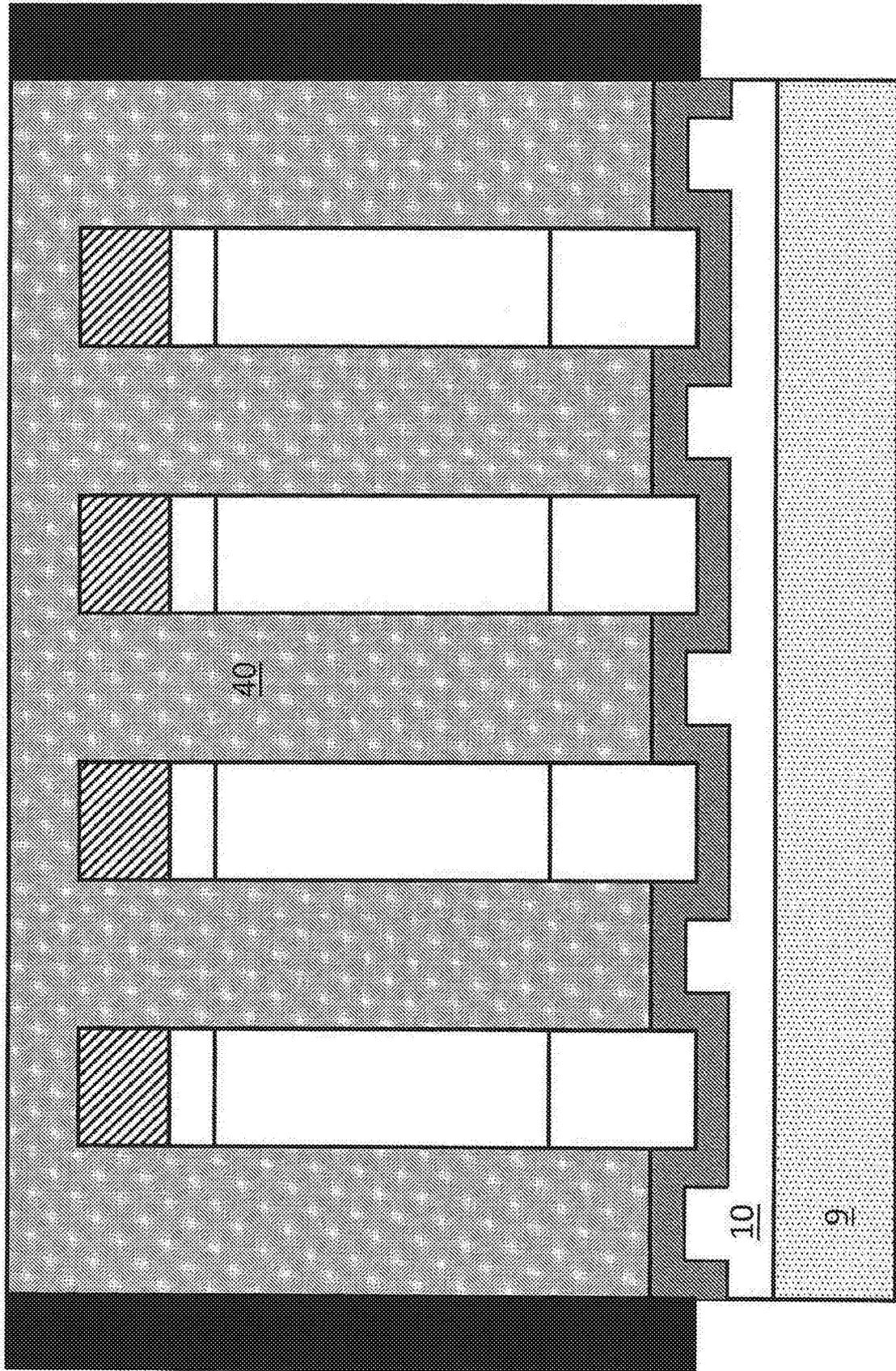


图8

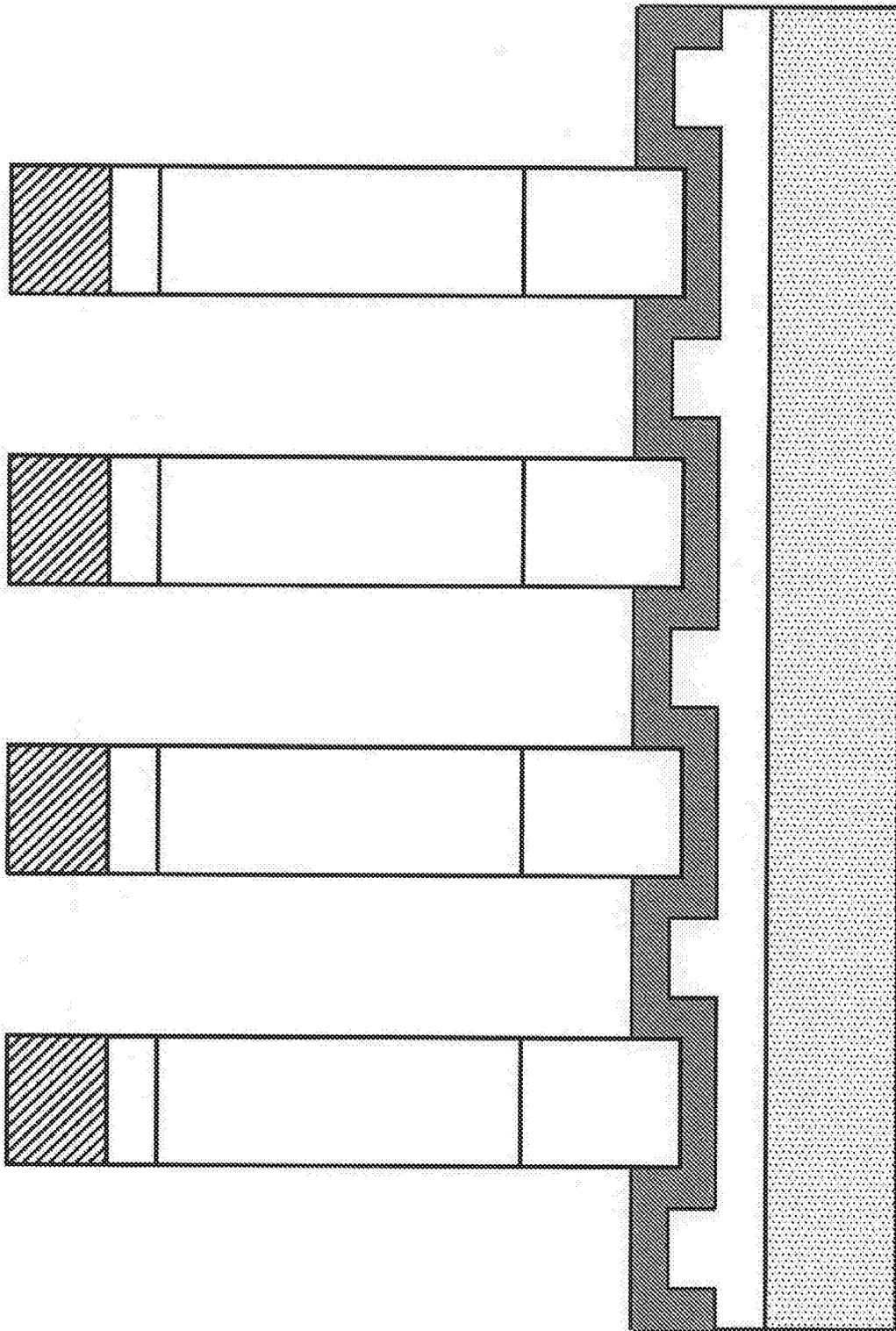


图9

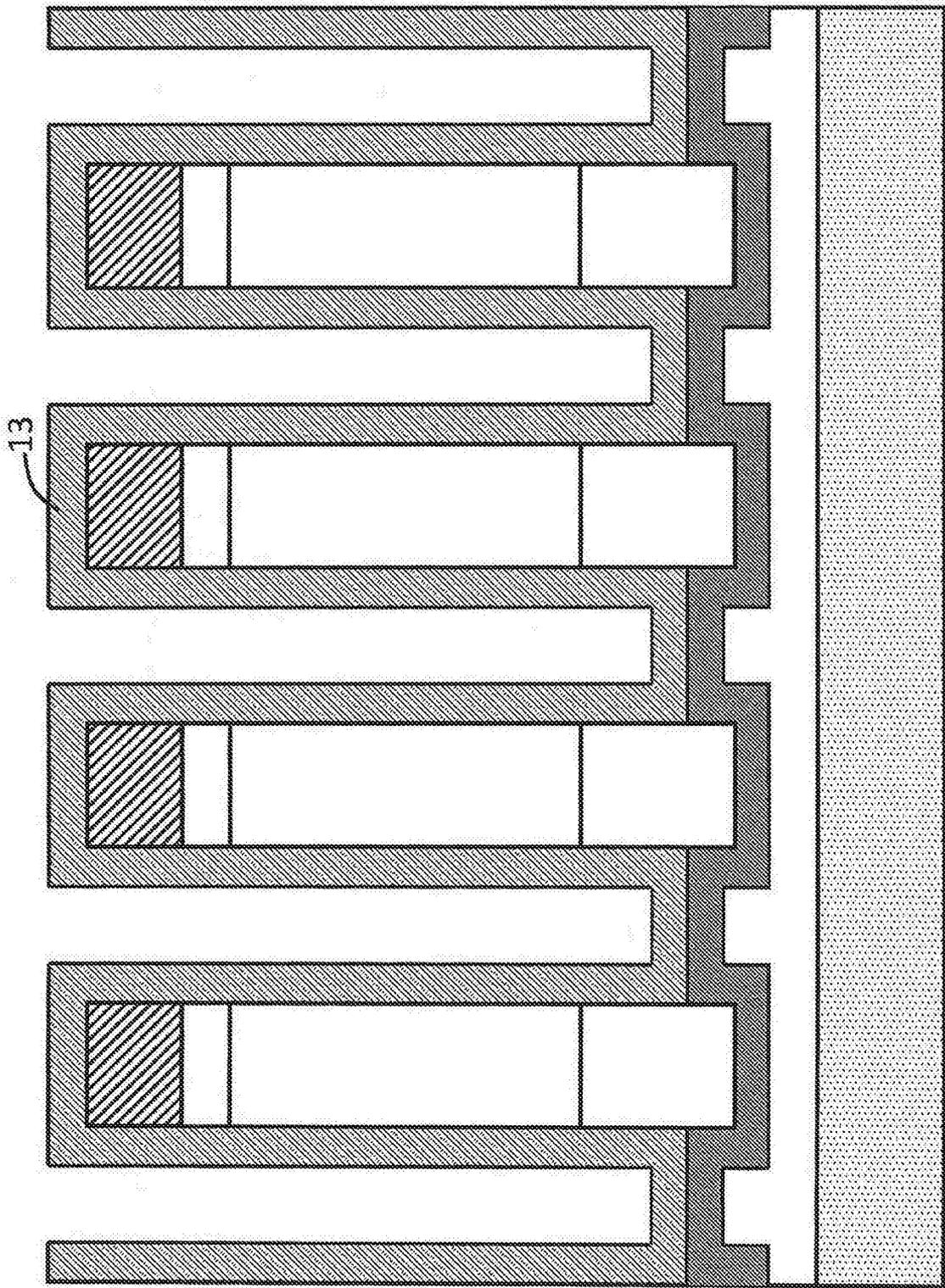


图10

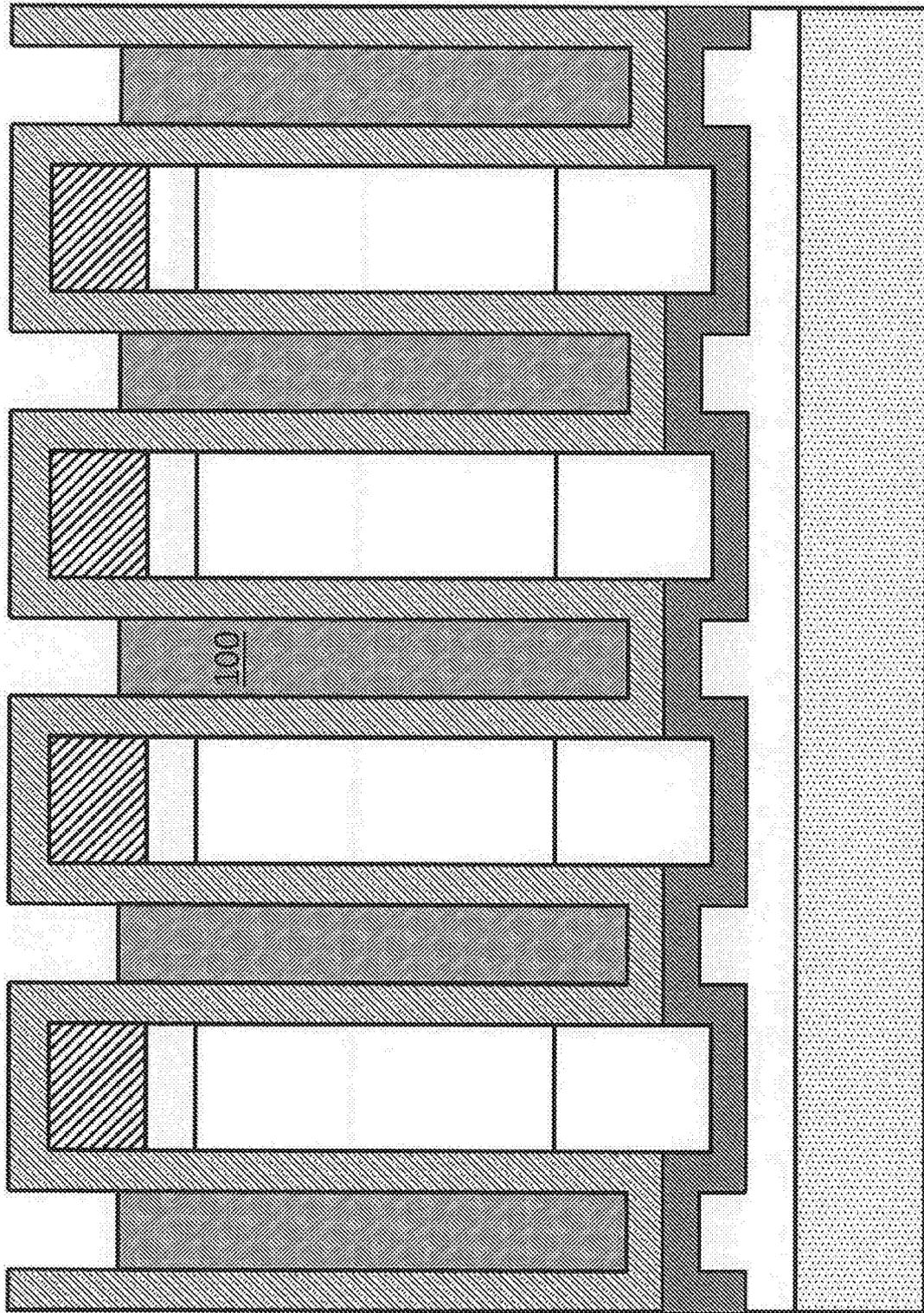


图11

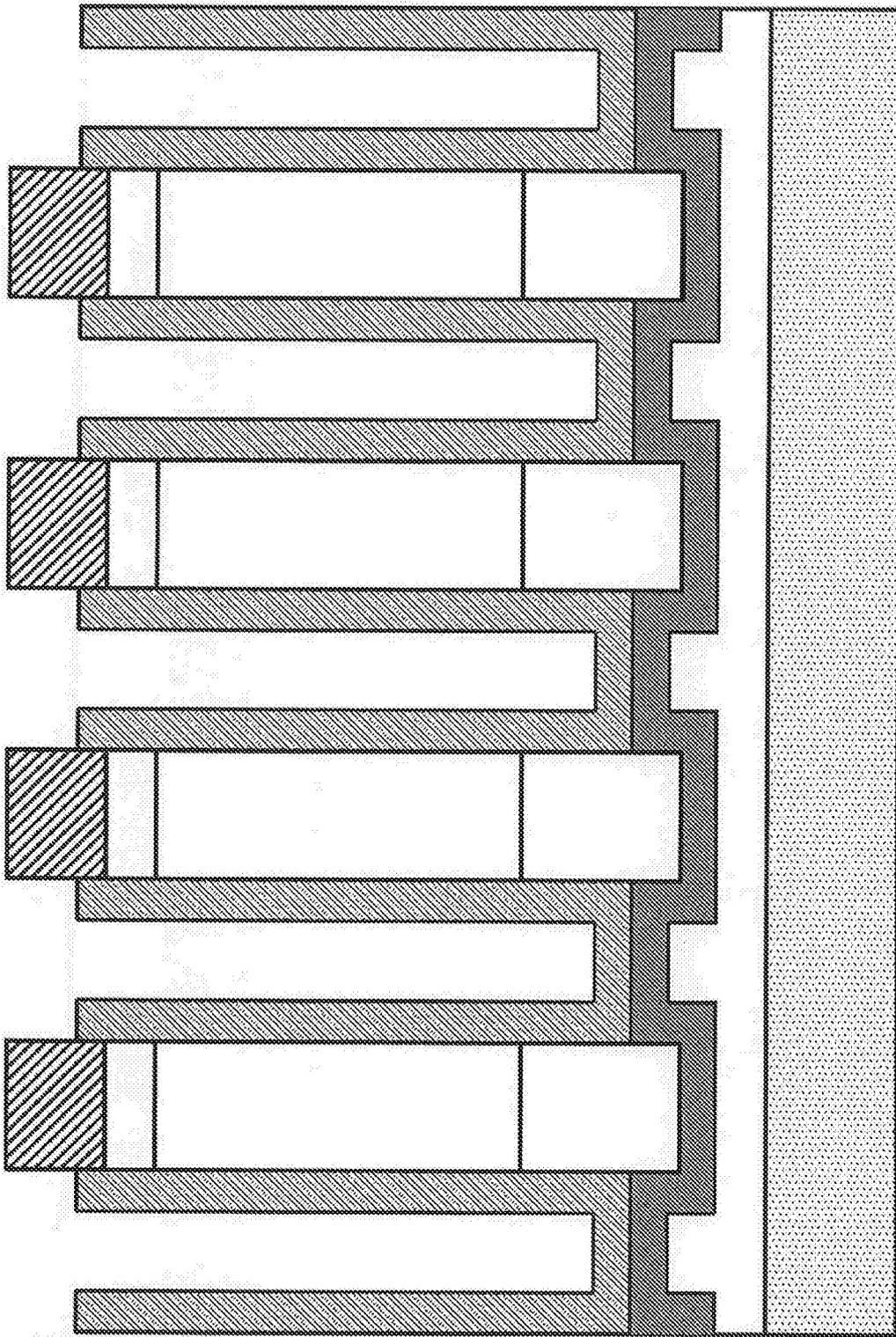


图13

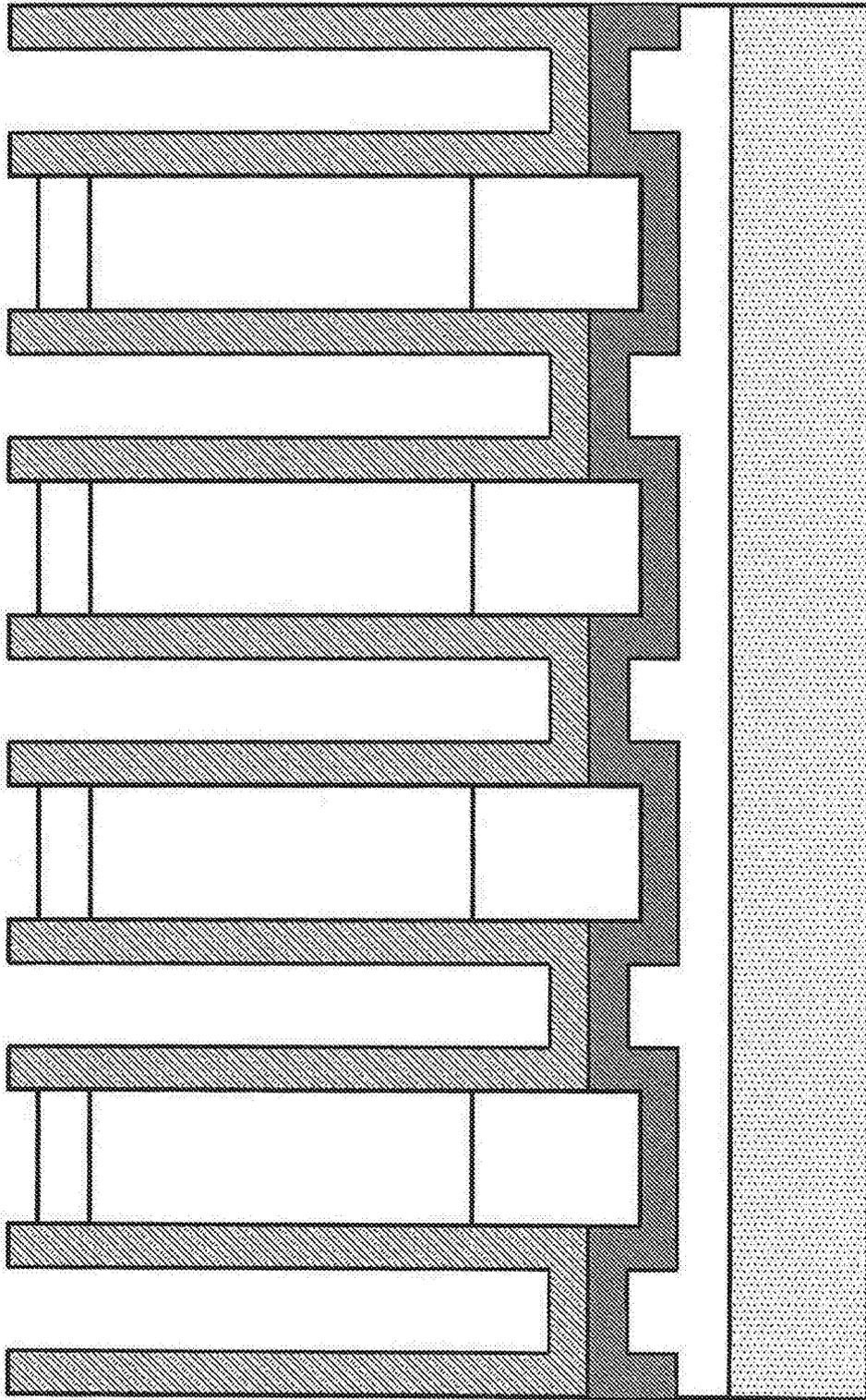


图14

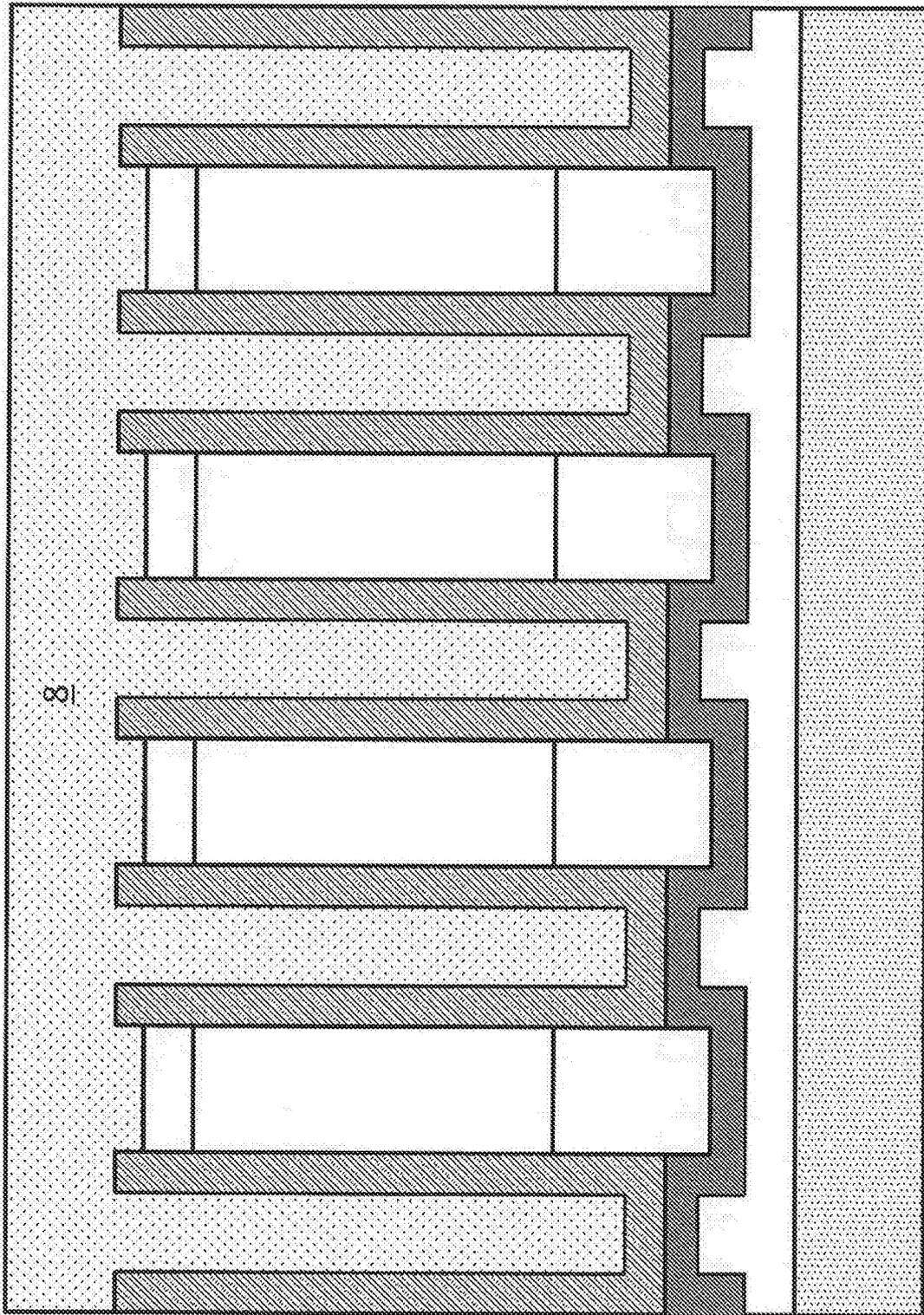


图15

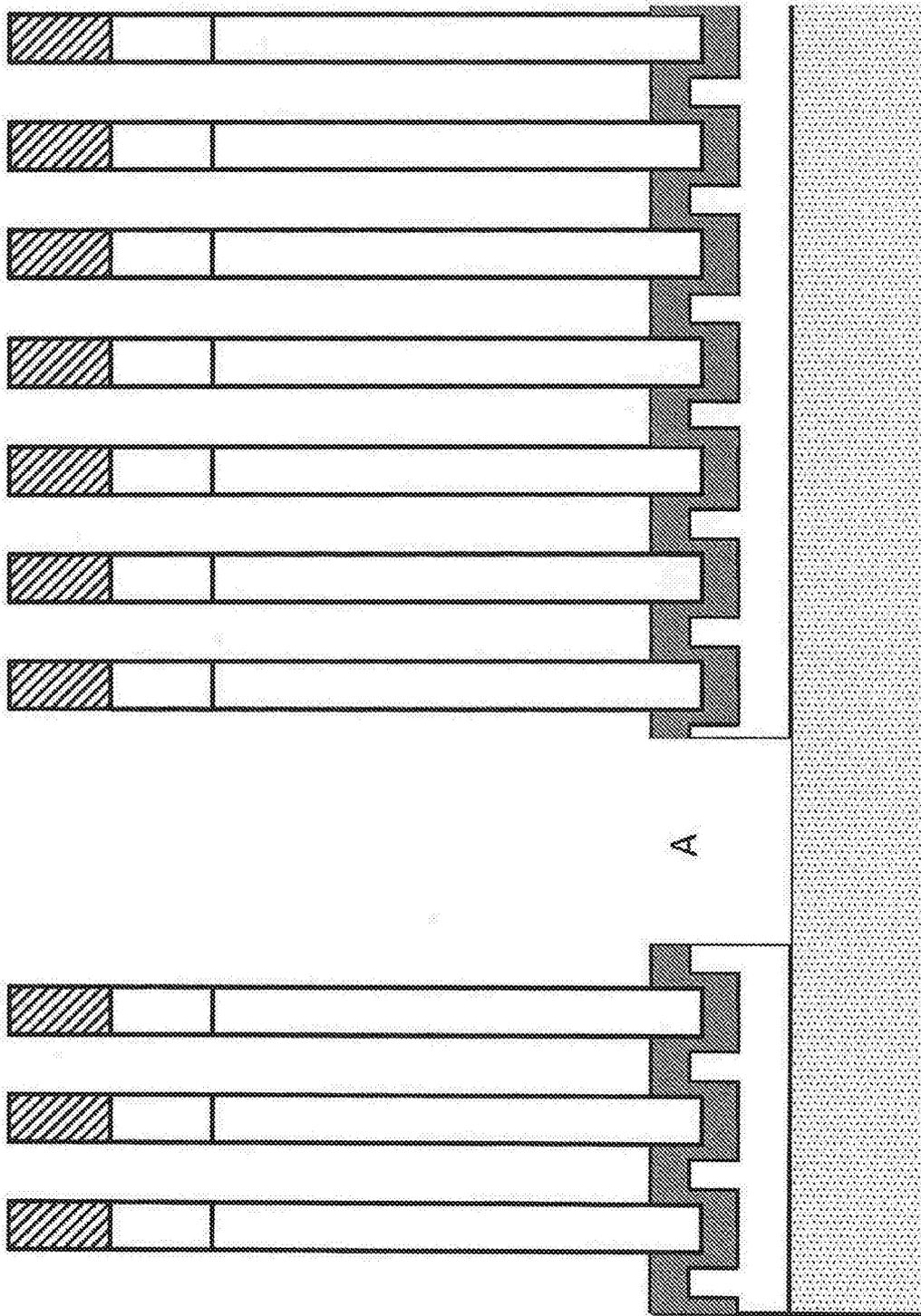


图16

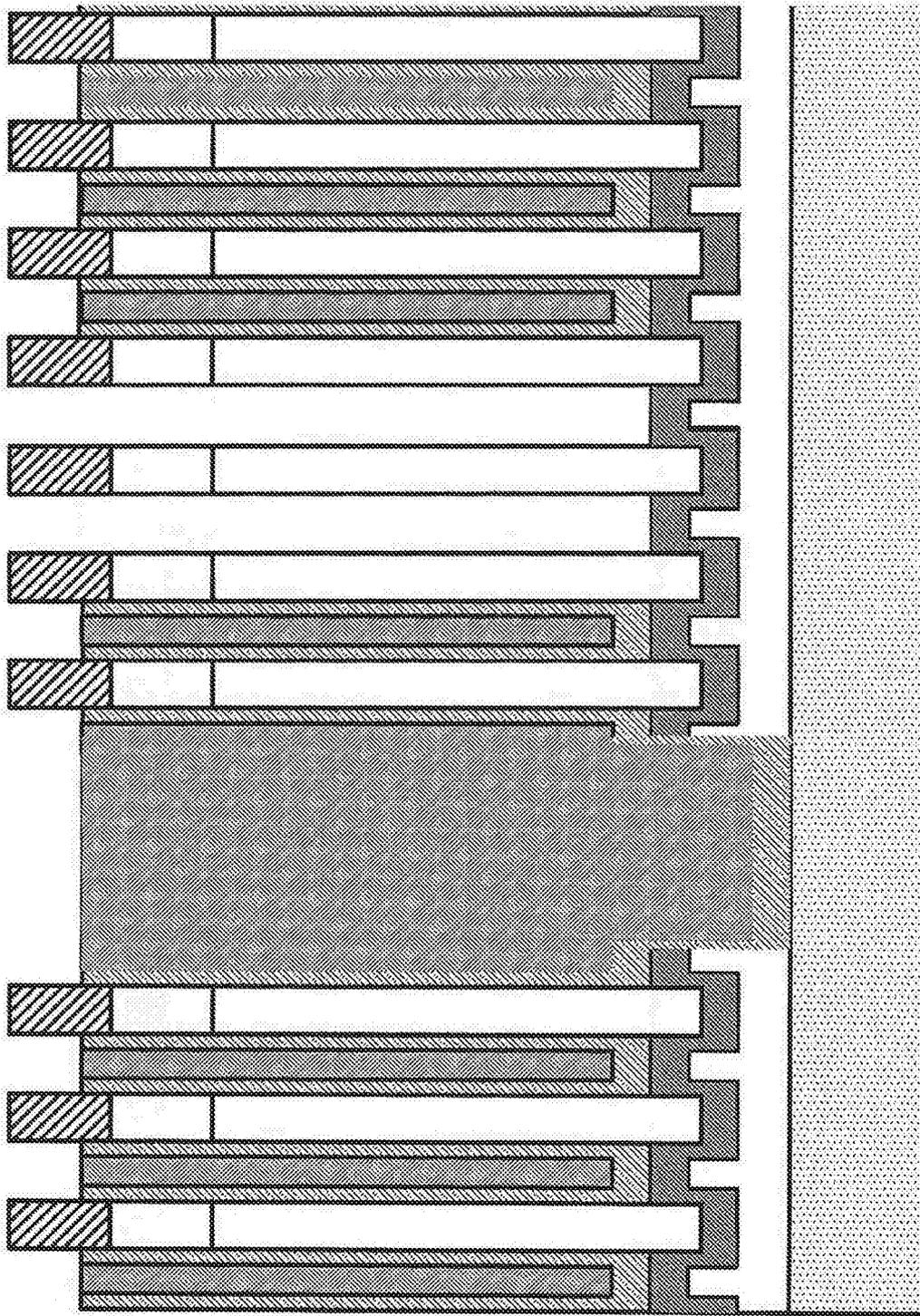


图18

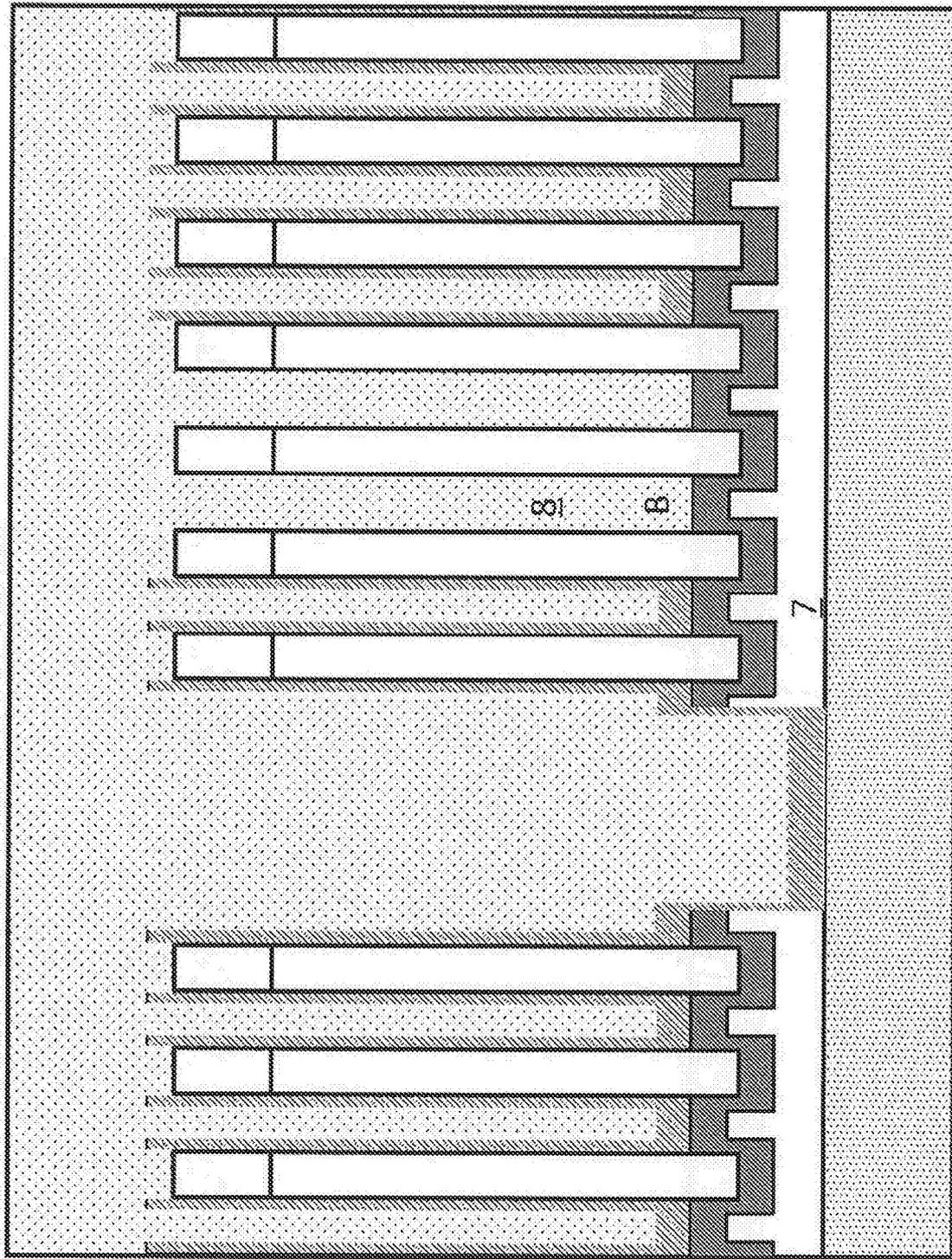


图19

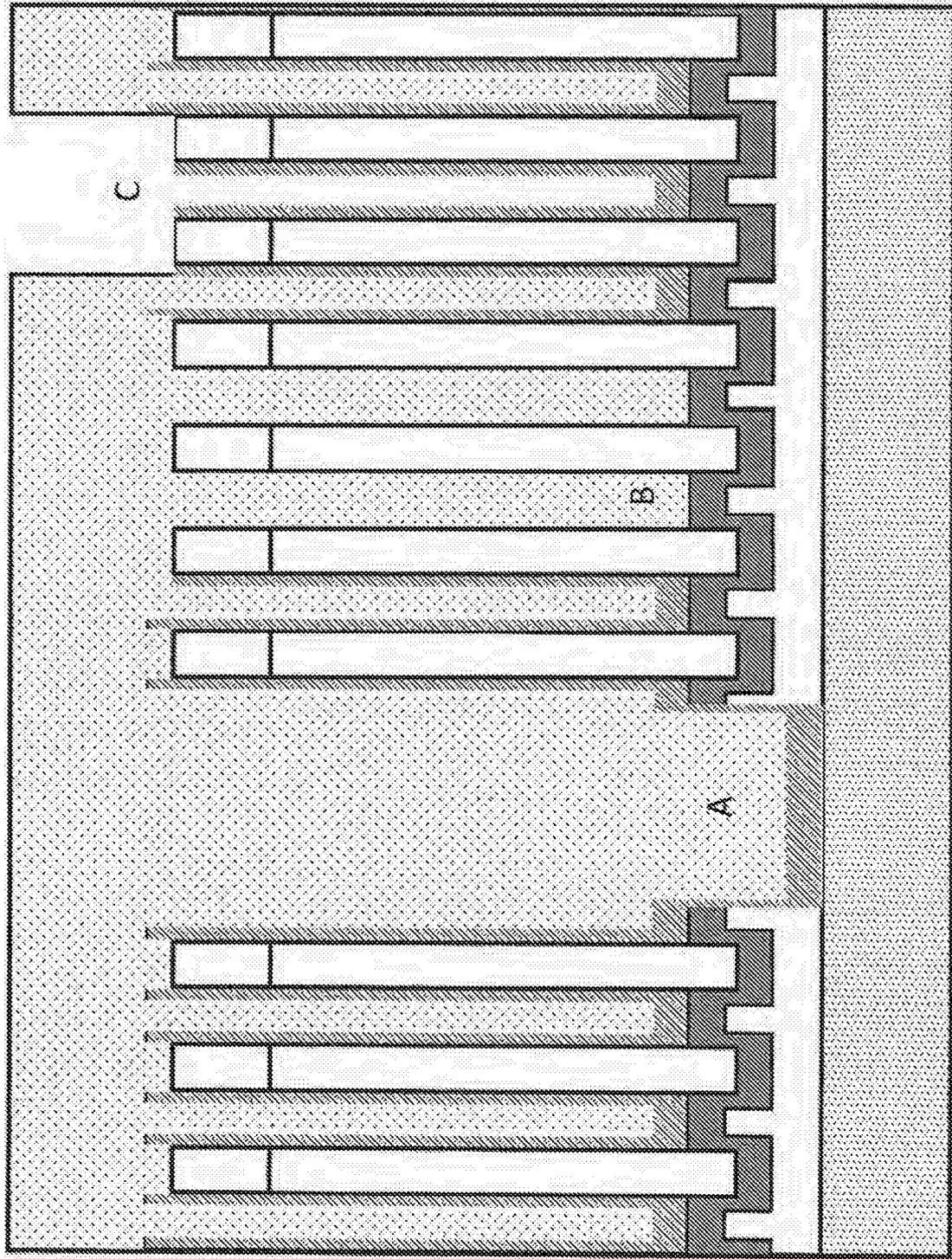


图20

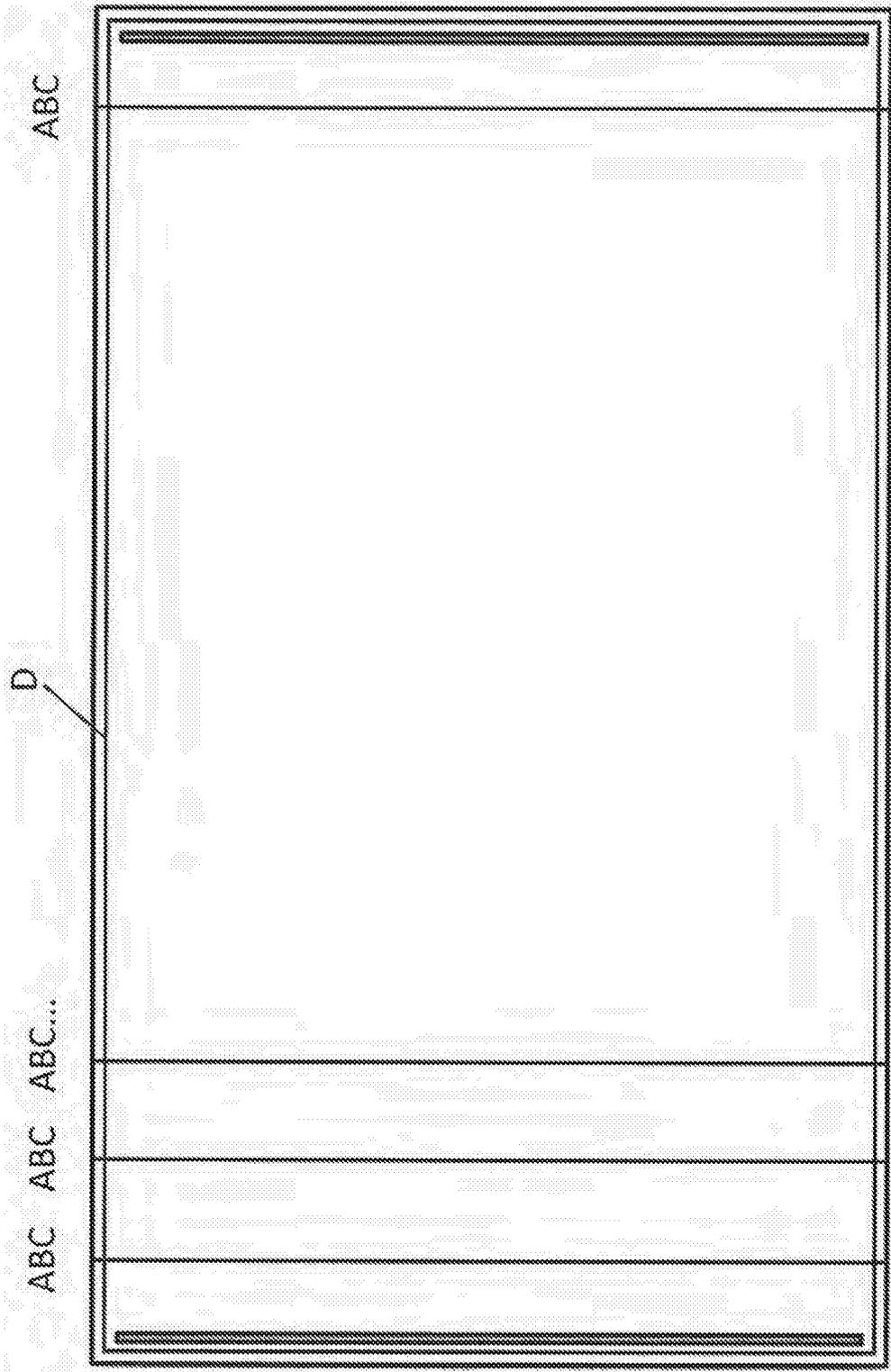


图21