

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580013925.9

[51] Int. Cl.

H01L 31/0264 (2006.01)

H01L 29/15 (2006.01)

H01L 21/36 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 2 日

[11] 公开号 CN 1957478A

[22] 申请日 2005.4.29

[21] 申请号 200580013925.9

[30] 优先权

[32] 2004.4.30 [33] AU [31] 2004902299

[86] 国际申请 PCT/AU2005/000614 2005.4.29

[87] 国际公布 WO2005/106966 英 2005.11.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.30

[71] 申请人 新南创新有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士州

[72] 发明人 马丁·安德鲁·格林

[74] 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

代理人 王 琦 王珍仙

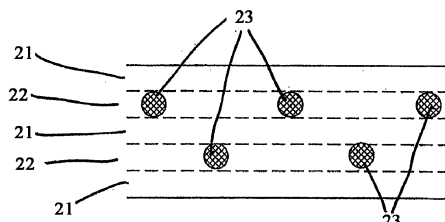
权利要求书 6 页 说明书 14 页 附图 6 页

[54] 发明名称

人造无定形半导体及其在太阳能电池中的应用

[57] 摘要

本发明提供一种人造无定形半导体材料，和一种由该材料制成的结，该结具有多个结晶半导体材料量子点(23)，其通过介电材料的基体或介电材料的薄层(21、22)大致均匀地分布以及规则地遍布于三维空间中。材料的形成过程为：首先形成介电材料的多个层，所述介电材料包括一种半导体材料的化合物；接着形成化学计量的介电材料的层(21)和半导体富裕介电材料的层(22)分别交替相叠的多个层。然后该材料被加热，促使量子点(23)通过介电材料，在三维空间中均匀地和规则地进行空间分布，而形成在介电材料的半导体富裕层中。材料的带隙和迁移率的确定是通过所选择的材料参数，包括量子点的尺寸、基体的成分、以及量子点的半导体材料，通过这样的选择，获得了所希望的参数。



1. 一种人造无定形半导体材料，其具有受控的带隙和迁移率，并包括多个结晶半导体材料量子点，所述量子点通过介电材料基体或介电材料薄层在三维空间上大致均匀地分布且规则地空间排开，其中，所述材料的带隙和迁移率通过选择材料参数来确定，所述参数包括所述量子点的尺寸、所述基体的组成及所述量子点的半导体材料。

2. 根据权利要求 1 所述的人造无定形半导体材料，其中，所述量子点遍及所述人造无定形材料而分布在层中。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的人造无定形半导体材料，其中，所述量子点位于叠层区域中，在相邻区域不同地掺杂量子点。

4. 根据权利要求 3 所述的人造无定形半导体材料，其中，所述不同地掺杂的区域包括 n-型或 p-型区域、或者本征区域，并且每个区域都包括 20-50 层量子点。

5. 根据权利要求 4 所述的人造无定形半导体材料，其中，每个区域包括 25 层量子点。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的人造无定形半导体材料，其中，所述 n-型和 p-型区域均为 75-200nm 厚。

7. 根据权利要求 6 所述的人造无定形半导体材料，其中，所述 n-型和 p-型区域均为 90-110nm 厚。

8. 根据权利要求 1-7 中的任一项所述的人造无定形半导体材料，其中，量子点层和介于所述量子点层间的介电材料层均为 1.5-2.5nm 厚。

9. 根据权利要求 8 所述的人造无定形半导体材料，其中，所述量子点层和所述介于量子点层间的介电材料层均为 1.9-2.1nm 厚。

10. 根据权利要求 1-9 中的任一项所述的人造无定形半导体材料，其中，所述量子点的半导体材料为硅。

11. 根据权利要求 1-9 中的任一项所述的人造无定形半导体材料, 其中, 所述量子点的半导体材料为硅合金。

12. 根据权利要求 11 所述的人造无定形半导体材料, 其中, 所述量子点的半导体材料为掺锗的硅合金。

13. 根据权利要求 1-12 中的任一项所述的人造无定形半导体材料, 其中, 所述介电材料选自氧化硅、氮化硅和碳化硅。

14. 根据权利要求 1-12 中的任一项所述的人造无定形半导体材料, 其中, 所述介电材料具有的结构包括选自氧化硅、氮化硅和碳化硅中的一种或多种材料的层。

15. 根据权利要求 14 所述的人造无定形半导体材料, 其中, 所述介电材料的结构包括除氧化硅、氮化硅和碳化硅以外的材料的层。

16. 一种具有受控的带隙和迁移率的人造无定形半导体材料的形成方法, 包括:

形成多个含有半导体材料化合物的介电材料层, 其中, 交替层分别为化学计量的介电材料层和半导体富裕的介电材料层;

加热介电材料层, 使量子点形成在介电材料的半导体富裕层中, 从而所述量子点通过所述介电材料在三维空间上被大致均匀地分布且规则地空间排开;

其中, 所述带隙和迁移率通过选择材料参数来确定, 该参数包括所述量子点的尺寸、基体的组成及量子点的半导体材料, 以达到期望参数。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中, 所述介电材料层形成在叠层区域中, 所述介电材料的半导体富裕层未被掺杂, 或者被掺杂而变成 n-型或 p-型材料, 并且相邻区域被不同地掺杂。

18. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中, 每个所述不同地掺杂的区域通过分别形成 20-50 层化学计量和半导体富裕的材料层而构成。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中, 每个所述不同地掺杂的区域通过分别形成 25 层化学计量和半导体富裕的材料层而构成。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的方法，其中，所述不同地掺杂的区域均形成成为 75-200nm 厚。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中，所述不同地掺杂的区域均形成成为 90-110nm 厚。

22. 根据权利要求 16-21 中的任一项所述的方法，其中，所述化学计量和半导体富裕的材料层均形成成为 1.5-2.5nm 厚。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其中，所述化学计量和半导体富裕的材料层均形成成为 1.9-2.1nm 厚。

24. 根据权利要求 16-23 中的任一项所述的方法，其中，所述半导体富裕的材料层的半导体材料为硅。

25. 根据权利要求 16-23 中的任一项所述的方法，其中，所述半导体富裕的材料层的半导体材料为硅合金。

26. 根据权利要求 25 所述的方法，其中，所述半导体富裕的材料层的半导体材料为掺锗的硅合金。

27. 根据权利要求 16-26 中的任一项所述的方法，其中，所述介电材料选自氧化硅、氮化硅和碳化硅。

28. 根据权利要求 16-26 中的任一项所述的方法，其中，所述介电材料形成在叠层结构中，其方法包括形成选自氧化硅、氮化硅和碳化硅中的一种或多种材料的层。

29. 根据权利要求 28 所述的方法，进一步包括形成除氧化硅、氮化硅和碳化硅以外的一种或多种材料的层。

30. 一种光电结，包括人造无定形材料的 n-型区域以及相邻的人造无定形材料的 p-型区域，在两区域之间形成结，所述 n-型和 p-型人造无定形材料整体上形成成为介电材料基体，在该基体中大致规则地分布着多个结晶半导体材料量子点，其中，所述 n-型和 p-型区域分别掺杂有 n-型和 p-型掺杂剂原子。

31. 根据权利要求 30 所述的光电结，在位于人造无定形材料的 n-型和

p-型区域之间的结附近进一步包括一个区域，该区域未被掺杂或者具有 n-型和 p-型掺杂剂的平衡，从而该区域表现为本征材料。

32. 根据权利要求 30 或 31 所述的光电结，其中，所述量子点遍及所述人造无定形材料而分布在层中。

33. 根据权利要求 30、31 或 32 所述的光电结，其中，所述 n-型和 p-型区域均包括 20-50 层量子点。

34. 根据权利要求 33 所述的光电结，其中，每个区域包括 25 层量子点。

35. 根据权利要求 33 或 34 所述的光电结，其中，所述 n-型和 p-型区域均为 75-200nm 厚。

36. 根据权利要求 33 所述的光电结，其中，所述 n-型和 p-型区域均为 90-110nm 厚。

37. 根据权利要求 30-36 中的任一项所述的光电结，其中，量子点层和介于量子点层间的介电材料层均为 1.5-2.5nm 厚。

38. 根据权利要求 37 所述的光电结，其中，量子点层和介于量子点层间的介电材料层均为 1.9-2.1nm 厚。

39. 根据权利要求 30-38 中的任一项所述的光电结，其中，所述量子点的半导体材料为硅。

40. 根据权利要求 30-38 中的任一项所述的光电结，其中，所述量子点的半导体材料为硅合金。

41. 根据权利要求 40 所述的光电结，其中，所述量子点的半导体材料为掺锗的硅合金。

42. 根据权利要求 30-41 中的任一项所述的光电结，其中，所述介电材料选自氧化硅、氮化硅和碳化硅。

43. 根据权利要求 30-41 中的任一项所述的光电结，其中，所述介电材料的结构包括选自氧化硅、氮化硅和碳化硅中的一种或多种材料的层。

44. 根据权利要求 43 所述的光电结，其中，所述介电材料的结构包括除氧化硅、氮化硅和碳化硅以外的材料的层。

45. 一种人造无定形材料光电池，包括多个串联堆积的权利要求 30-44 中的任一项所述的光电结。

46. 一种人造无定形材料光电池，包括串联堆积的结晶半导体材料结和权利要求 30-44 中的任一项所述的光电结。

47. 根据权利要求 44 所述的人造无定形材料光电池，其中，所述结晶半导体结是多晶硅结。

48. 根据权利要求 45、46 或 47 所述的人造无定形材料光电池，其中，在电池中堆积结的带隙在结到结之间变化。

49. 一种人造无定形半导体材料光电池的制备方法，包括：

形成多个含有半导体材料化合物的介电材料层，其中，交替层分别为化学计量的介电材料层和半导体富裕的介电材料层；

在所述多个介电材料层的区域形成的同时或者随后用 p-型和 n-型掺杂剂对其掺杂；

加热所述介电材料层，使量子点形成在所述半导体富裕层中；

其中，带隙和迁移率通过选择材料参数来确定，该参数包括量子点的尺寸、基体的组成及量子点的半导体材料，以达到期望参数。

50. 根据权利要求 46 所述的方法，进一步包括在人造无定形材料的 n-型和 p-型区域之间形成一个区域，该区域未被掺杂或者具有 n-型和 p-型掺杂剂的平衡，从而该区域表现为本征材料。

51. 根据权利要求 49 或 50 所述的方法，其中，每个不同地掺杂的区域通过分别形成 20-30 层化学计量和半导体富裕的材料层而构成。

52. 根据权利要求 51 所述的方法，其中，每个不同地掺杂的区域通过分别形成 25 层化学计量和半导体富裕的材料层而构成。

53. 根据权利要求 51 或 52 所述的方法，其中，所述不同地掺杂的区域均为 75-125nm 厚。

54. 根据权利要求 53 所述的方法，其中，所述不同地掺杂的区域均为 90-110nm 厚。

55. 根据权利要求 49-54 中的任一项所述的方法, 其中, 所述化学计量和半导体富裕的材料层均为 1.5-2.5nm 厚。

56. 根据权利要求 55 所述的方法, 其中, 所述化学计量和半导体富裕的材料层均为 1.9-2.1nm 厚。

57. 根据权利要求 49-56 中的任一项所述的方法, 其中, 所述半导体富裕的材料层的半导体材料为硅。

58. 根据权利要求 49-56 中的任一项所述的方法, 其中, 所述半导体富裕的材料层的半导体材料为硅合金。

59. 根据权利要求 58 所述的方法, 其中, 所述半导体富裕的材料层的半导体材料为掺锗的硅合金。

60. 根据权利要求 49-59 中的任一项所述的方法, 其中, 所述介电材料选自氧化硅、氮化硅和碳化硅。

61. 根据权利要求 49-59 中的任一项所述的方法, 其中, 所述介电材料形成在叠层结构中, 其方法包括形成选自氧化硅、氮化硅和碳化硅中的一种或多种材料的层。

62. 根据权利要求 61 所述的方法, 进一步包括形成除氧化硅、氮化硅和碳化硅以外的一种或多种材料的层。

63. 根据权利要求 49-62 中的任一项所述的方法, 包括形成多个交替的 p-型和 n-型区域, 以构成多个串联堆积的光电结。

64. 根据权利要求 49-63 中的任一项所述的方法, 进一步包括形成与人工无定形材料光电池堆积串联的结晶半导体材料结。

65. 根据权利要求 64 所述的方法, 其中, 所述结晶半导体结是多结晶硅结。

66. 根据权利要求 63、64 或 65 所述的方法, 其中, 在电池中堆积结的带隙被选择成在结到结之间变化。

人造无定形半导体及其在太阳能电池中的应用

技术领域

本申请要求对来自于 2004 年 4 月 30 日提交的澳大利亚临时专利申请 No. 2004902299 的优先权，其内容通过引用在此并入。

本发明涉及光电池的领域，更具体地，本发明涉及一系列新型材料和多种使用这些材料制成薄膜太阳能电池的方法。

背景技术

使用太阳能电池将阳光转换成电力是所提出的用于提供世界未来能量供给的诸多最具吸引力的方法之一。

太阳能电池目前是基于半导体硅的晶片，类似于微电子领域所采用的晶片。这些晶片的成本占用了成形太阳能模块总花费的很大一部分，这样就限制这种途经应用于潜在的低成本、大规模电力生产。

处于开发中的多种“薄膜”太阳能电池方法，是通过将半导体薄层沉积到通常为玻璃的支撑衬底或覆盖层，来避免在这些晶片上所花费的成本。虽然具有降低成本的潜在优势，但由于一直以来用于该工艺的主要材料（无定形硅/氢合金、铜铟联硒化物和碲化镉）不稳定、湿敏感、包含有毒的材料或供应受限的材料，或者这些主要材料组合了这些缺陷，因此降低了这类技术的商业价值。

最近，基于以下工艺的技术已经得到了公开，所述工艺指的是，将多个结晶硅的薄层沉积到玻璃上，所述结晶硅与在进行过良好检验的晶片工艺中所使用的结晶硅在类型和大体质量上相同。该技术的特点是其良好的稳定性和耐用性，原因在于该技术只使用硅，虽然说该技术迄今为止能量转化率平平（较之商业上的基于晶片的模块的转化率为 10-15%，该技术的转化率为

8-9%)。

一种扩充薄膜太阳能电池性能的方法是，采用串联电池的构想，在该构想中，多个带隙递增的电池堆积于彼此的顶部上。采用这种方法，每个电池仅仅转化太阳光谱中的多种波长的一个窄带，从而提高了总体效率。理想地，将两个电池堆积，性能相对提升 40%，而将三个电池堆积，性能相对提升 60%。然而，要找到合适的材料来在结晶硅电池的顶上堆积，是很成问题的。

超晶格

至少从 1960 年以来，人们已经理解，通过对材料样本的至少一个维数进行限制，可实现量子局限效应，并且自 1970 年以来，超晶格已称为公知。最初的构想是，低带隙材料的半导体材料的量子阱由较高带隙的半导体势垒区域所分开，量子阱具有规则的间隔，每个阱具有规则的宽度（图 1）。在那是，采用适用于 III-V 化合物半导体工艺的外延生长技术，可制造这类器件。虽然它们的制备更成问题，但是规则量子点超晶格概念很快应运而生。

如图 1 所示意性地表示，在量子点和量子阱超晶格 11 中，随着阱之间的势垒区域的范围的缩小，适用于量子点或阱中的载流子的能量分布形成可用能量 12、13、14、15、16 的带。然后在这些“小型带”中进行电子传导变得可能。因而产生的材料的有效带隙起初由量子点或量子阱的尺寸以及小型带的宽度和载流子迁移率所控制，所述的这些因素受到阱之间的距离的控制。

硅量子点

许多技术已经被验证而用来产生硅量子点。也许最普遍的是将硅离子注入热生长氧化硅。接着进行加热，从而促使被引入氧化物的过量的硅沉积出各种不同尺寸的量子点。另一种技术是通过溅射或者反应蒸发来引导非化学计量的二氧化硅。通过 SiO_2 隔离层分开的无定形基体中的含硅纳米晶体的层，通过反应磁控溅射来制备，反应磁控溅射使用氢还原来制备富硅区。相关的技术是，将 $x \approx 1$ 的 $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ 无定形层超晶格蒸发，随后硅量子点在高温下大量沉积在 SiO_x 层中。

发明内容

根据第一方面，本发明包括一种人造无定形半导体材料，其具有受控的带隙和迁移率，并包括多个结晶半导体材料量子点，所述量子点通过介电材料基体或介电材料薄层在三维空间上大致均匀地分布且规则地空间排开，其中，所述材料的带隙和迁移率通过选择材料参数来确定，所述参数包括所述量子点的尺寸、所述基体的组成及所述量子点的半导体材料。

根据本发明的第二方面，一种具有受控的带隙和迁移率的人造无定形半导体材料的形成方法，包括：

形成多个含有半导体材料化合物的介电材料层，其中，交替层分别为化学计量的介电材料层和半导体富裕的介电材料层；

加热介电材料层，使量子点形成在介电材料的半导体富裕层中，从而所述量子点通过所述介电材料在三维空间上被大致均匀地分布且规则地空间排开；

其中，所述带隙和迁移率通过选择材料参数来确定，该参数包括所述量子点的尺寸、基体的组成及量子点的半导体材料，以达到期望参数。

根据第三方面，本发明包括一种光电结，其包括人造无定形材料的 n-型区域以及相邻的人造无定形材料的 p-型区域，在两区域之间形成结，所述 n-型和 p-型人造无定形材料整体上形成为介电材料基体，在该基体中大致规则地分布着多个结晶半导体材料量子点，其中，所述 n-型和 p-型区域分别掺杂有 n-型和 p-型掺杂剂原子。

根据本发明的第四方面，一种人造无定形半导体材料光电池的制备方法包括：

形成多个含有半导体材料化合物的介电材料层，其中，交替层分别为化学计量的介电材料层和半导体富裕的介电材料层；

在所述多个介电材料层的区域形成的同时或者随后用 p-型和 n-型掺杂剂对其掺杂；

加热所述介电材料层，使量子点形成在所述半导体富裕层中；

其中，带隙和迁移率通过选择材料参数来确定，该参数包括量子点的尺寸、基体的组成及量子点的半导体材料，以达到期望参数。

在位于人造无定形材料的 n-型和 p-型区域之间的结附近的区域未被掺杂或者具有 n-型和 p-型掺杂剂的平衡，从而该区域表现为本征材料。

所述量子点遍及所述人造无定形材料而分布在层中，并且所述 n-型和 p-型区域均包括通过提供相应数量的交迭的化学计量和半导体富裕的材料层而形成的 20-50 层量子点，且优选包括 25 层量子点。所述 n-型和 p-型区域均为 75-200nm 厚，且优选 100nm 厚。这可以通过以下方法来实现，即，形成厚度均为 1.5-2.5nm 的介电材料层，并优选大约 1.9-2.1nm，并且在每个掺杂区域中均提供 25 个化学计量和半导体富裕的材料层(即，一共 50 个层)，从而给出 150 到 250nm 厚并优选为 200nm 厚的电池。

所述介电材料优选为氧化硅、氮化硅或碳化硅，或者是以下结构，即，包含这些材料中的一种或多种的层，可能还带有包含其它材料的层。量子点的半导体材料优选为硅，或硅合金，例如掺锗的硅合金。

人造无定形材料光电压电池可以以串联形式和其它人造无定形光电压电池和/或诸如晶体硅电池的更为传统的电池堆积。当多个电池被串联堆积，人造无定形材料电池的带隙优选地从电池到电池变化(并且针对所有基线硅电池)，因此每个电池针对串联结构上的入射光的不同波长而进行优化。传统材料还可以被使用来邻接人造无定形材料层，从而帮助连接人造无定形材料。

附图说明

现在将参考附图对本发明的实施例进行描述，所述参考附图中：

图 1 示出了显示有小型带的针对超晶格的能量图；

图 2 图示了通过交迭的化学计量层和富硅层的沉积而形成的超晶格结构；

图 3 示出了经高温处理后的图 2 的层，显示出了晶体硅量子点；

图 4 (a)、4 (b) 和 4 (c) 描述了晶体硅分别与其碳化物、氮化物和氧化物（估计的）之间的整体能带（bulk band）排列；

图 5 图示了量子点参数；

图 6 图示了形成在特征表面上的量子点阵列（未按比例画出）；

图 7 图示了基于量子点材料的超晶格的普通串联电池设计；

图 8 是 III-V 晶体器件中的穿隧接面连接的能量图；

图 9 是基于较低带隙基线材料的穿隧接面的能量图；

图 10 图示了使用玻璃上结晶硅（CSG）技术的器件，其包含根据本发明制造的串联电池结构，并包括基线电池和人造无定形材料电池。

具体实施方式

现在将详细描述一种方法，其用于形成人造半导体材料，并使用人造无定形半导体材料来制造薄膜串联太阳能电池。其优势是，在同样的材料系统中可获得可变化的带隙，并且这种材料系统一致地具有硅的基于晶片以及基于结晶硅玻璃的产品的超稳定性和超耐用性。以下实例中使用硅作为基本的半导体材料，然而，本发明可用于其它种类的半导体材料，例如锗、砷化镓或磷化铟。

通常的制备途径

参照图 2，为制备感兴趣的人造无定形材料，化学计量的氧化硅、氮化硅或碳化硅的交迭的层 21 散置于同样类型的富硅材料的层 22。这些层形成于衬底 24 上，衬底 24 可以是玻璃、陶瓷或其它合适的材料，选择何种材料取决于具体的应用。一旦加热，在富硅层中的过量的硅将发生结晶。如图 3 所示，为了尽量减小它们的自由能，结晶区域 23 呈接近球形，其半径由富硅层的宽度决定，并且结晶区域 23 接近均匀地分散在该层中。如果化学计量材料的被散置的层 21 足够薄，由于自由能被减至最少，促使量子点 23 在介电材料的相邻的平面上对称排列（或者如图示紧密堆积排列，或者呈相关

对称配置), 因此它们通过介电材料在三维空间中均匀地散布并且规则地空间分布。

用来形成层 21、22 的合适的沉积途径包括: 物理沉积, 例如溅射或蒸发, 包括在反应环境中的这些物理沉积; 化学气相沉积, 包括等离子体增强型沉积; 或用于沉积所含材料的其它合适的处理。合适的加热处理包括: 在合适的炉中加热, 所述炉包括带式炉或分节炉; 或者通过快速热处理来加热, 包括灯或激光照明等等。针对在沉积期间将氢合并于层的途径, 可以采用多极加热, 从而在暴露于更高结晶温度之前能够将氢引入。

在任意类型的层 21、22 的沉积期间, 通过加入标准的硅掺杂剂, 可实现量子点 23 的掺杂。这些掺杂剂中的一些被加入到量子点 23 附近, 贡献或接受来自相邻原子的电子, 并且透露了施主或受主性质。可选地, 将点 23 视为人造原子, 例如通过加入 Ge 使得化学性质与邻近处不同的点也可以给出类似的施主或受主性质。掺杂剂也可以被加入基体, 或在多个点形成后通过基体扩散进入多个点。

基体性质

从材料的观点看, 无定形的碳化硅、氮化硅或氧化硅是用来嵌入量子点 23 的理想基体。图 4(a)、4(b) 和 4(c) 分别示出了针对碳化硅 (SiC)、氮化硅 (Si₃N₄) 和氧化硅 (SiO₂) 的整体能带排列。

如果所有的点 23 尺寸相同, 它们的活动类似于相同的原子。如果这些点足够靠近而相互作用, 则类原子能级将被扩充成能带。量子点的价带中的受限制的量子点将接近饱和, 而量子点的导带中的受限制的量子点将接近空虚。因为量子点在整个三维空间中不具有良好的周期性, 这个过程产生了无定形类型的半导体材料。

由于量子点座标不具有良好的周期性, 最高价带和最低导带的带宽以及相应的带边沿的能量, 并不取决于点尺寸, 而取决于与邻近点的距离, 因此, 也将随位置而波动。有效的迁移率取决于点间距。这些点必须足够靠近, 以允许它们在所应用的具体的电流密度下隧穿。针对光电应用将需要相对大的

带宽，以允许宽的光谱响应。交迭能带，尤其是在价带中交迭能带，可导致带宽增加。

在最简单的理论中，决定量子点的相互作用的程度的一个重要参数是 $m^* \Delta E d^2$ ，其中 m^* 是基体的响应能带中的体效应质量， ΔE 是该整体能带和通过量子点相互作用而形成的带之间的能量差， d 是点之间的间隔。由于图 4(a)、4(b) 和 4(c) 中明显显示了 ΔE 的不同值，在氧化物中点间隔最近，接着顺序是氮化物和碳化物。

带隙控制

参照图 5，针对限制于量子点 23 的电子，最简单的“有效质量”的解法非常类似于一维量子阱的简单的情况。针对角动量为零的情况，可以通过以下公式得出值：

$$E_n = \hbar^2 k^2 / 2m^* \quad (1)$$

其中 k 通过以下隐含方程求解：

$$ka = n\pi - \arcsin(\hbar k / \sqrt{2m^* V_0}) \quad (2)$$

其中 a 是点半径， m^* 是硅的合适能带中的有效质量，而 V_0 是相应的带偏移。如果 V_0 接近无穷大，公式 (1) 变为：

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} n^2 \quad (3)$$

这和一维阱情况中的解法是一致的，不过 a 在一维阱的情况中指阱宽。因此，在 2nm 直径点中的限制能量将与 1nm 宽的量子阱中的限制能量相同。早先的测量表明这样 1nm 宽度的阱足够对 1.7eV 带隙进行限制。以上理论说明了，在大约 2nm 直径的硅量子点中可获得带隙，虽然说这种尺寸的点很难被精确地测量。对于在块状硅上进行双电池串联，这是理想带隙。基于同样的原理，1.4nm 直径的量子点将提供 2.3eV 的带隙，对于仍然是块状硅的

五电池串联中的顶部电池而言，这个带隙足够高了。

使用以下表达式：

$$\arcsin x = x + x^3/6 + \dots \quad (x^2 \leq 1) \quad (4)$$

得出：

$$E_n \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} n^2 / \left[1 + \hbar / (a \sqrt{2m^* V_0}) \right]^2 \quad (5)$$

但是实际值总是小于表达式（5）得出的值。因此，小的限制势垒将降低限制能量（通过方程（4）上的约束，而被限制到 V_0 ）。

带宽和迁移率

在角动量为零的情况下，针对量子点外部的波函数的解法为：

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \frac{B}{r} \exp(-Kr) \quad (6)$$

其中 K 由以下公式得出：

$$E_n = V_0 - \hbar^2 K^2 / 2m^{**} \quad (7)$$

其中， m^{**} 是势垒区域中的“有效质量”。它描述了点之间的相互联系。由于 $1/r$ 这一项，量子点情况中的衰减将稍微快于一维阱之间的衰减。因为量子点间隔很可能接近半径，这种额外的衰减将不会特别严重。

可以使用“紧带近似（tight banding approximation）”来预估带宽和迁移率。在体效应半导体中，根据布洛赫定理（Bloch theorem），电子态可以被描述为平面波和晶格势能的周期性函数的乘积。类似地，在通常的量子点阵列中，第 n 个小型带中的状态可以被描述成在量子点间隔中的被乘上平面波的多个周期性函数的线性组合。如果相邻点的相互作用是唯一占主导地位的因素，问题将被彻底简化，原因在于以上所提的周期性函数是在点隔离的情况下得出的。针对一维阱的情况，针对沿阱轴线的运动的分布关系 $E(k_z)$

为：

$$E_n^{SL}(k_z) = E_n + S_n + 2T_n \cos(k_z d) \quad (8)$$

其中，变速积分 S_n 测量波函数从一个阱进入邻近的阱的穿透：

$$S_n = \sum_{m \neq 0} \int \Psi_n(z) V_o(z - md) \Psi_n(z) dz \quad (9)$$

同时，转移积分 T_n 测量中心阱的波函数与邻近阱的波函数的交迭：

$$T_n = \int \Psi_n(z) V_o(z) \Psi_n(z - d) dz \quad (10)$$

针对量子点，可以发展出类似的公式，虽然要改变细节以适应三维几何学的特别的复杂度。

针对量子阱的一维情况，根据方程（8），带宽 $\Delta_n = 4T_n$ ，并且在电场下加速， ξ 等于：

$$a(t) = (2Td^2 / \hbar^2) \cos(k_z d) q\xi \quad (11)$$

引入一个散射时间 τ ，漂移迁移率等于：

$$v_D = \int_{t=0}^{\infty} e^{-t/\tau} a(t) dt = \frac{q\xi\tau(2Td^2 / \hbar^2)}{1 + (q\xi\tau d / \hbar)^2} \quad (12)$$

载流子迁移率等于 v_D / ξ ，并因此主要取决于散射时间 τ 和转移积分 T ，或者等值的带宽 Δ 。要使得迁移率合理，所要求的是，在 $d = 1\text{nm}$ 的情况下，超晶格中的有效质量的值 $(\hbar^2 / 2Td^2)$ 不要比静止电子质量大太多，或者 T 不要过分小于 10^{-20} 焦耳（60meV），相当于带宽 Δ 不过分小于 240meV。

于是得出：

$$\int |\Psi_n(z)|^2 dz = 1 \quad (13)$$

从方程（10）可以看出，只有在相邻的量子点位置波函数具有合理的值，

T 才是 V_0 的合理部分。根据经验总结, 氧化层中的接近硅带边的电子波函数每经过 0.4nm 的氧化物就降低 10 倍。因此, 1nm 的氧化层经计算具有大约 12meV 的带宽, 这就给出了合理的迁移率。由于势垒高度更低, 氮化物和碳化物会给出更好的结果。由于相邻的点之间产生共振类型的效应, 这些计算显得过于保守。

这种窄带宽引发了关于沿宽光谱范围进行吸收的问题。然而, 在实际的器件中, 由于光和重空穴而使多个带交迭, 使得价带位置非常模糊。如果角动量的参数值 $l \neq 0$, 将产生其它带。如果在量子点的位置中周期性并不良好, 那么也将引起带扩展。

如果量子点很小, 那么这方面理想的是碳化物基体, 量子点区域中的带边被向上推, 从而接近碳化物的连续能级。通过激发这些连续能级, 载流子可以沿着宽带宽而产生, 并聚集在量子点附近。点之间的隧穿传送与碳化物中的通常的传导处理并行发生。

太阳能电池应用

既然人造量子点材料形成过程中沉积的每一层所需要的尺寸很小, 比在这种材料中的光波长要小很多, 所以在太阳能电池中通常使用的纹理比量子点的间隔大得多。参照图 6, 玻璃衬底 124 的纹理表面上形成了与图 3 所示相类似的量子点结构 21、22 和 23。量子点 23 的局部规则排列将决定超晶格的性能, 而不论光波长处的表面粗糙度的情况如何。

实验证明, 随着量子阱变薄, 在相关量子阱结构的光发射过程的强度增大。这个结果并不出乎意料, 因为, 在量子限制几何中, 并不严格遵循以下量子力学规则, 即, 随着体材料的变薄, 光发射过程变弱。

据报道, 对于玻璃上硅(Silicon-on-glass)技术, 1.6 微米厚的晶体层能得出好的结果。虽然量子限制导致的光强度的增大依赖于实验细节, 但是, 增大的幅度也达到了 10 倍。因此, 所需要的量子点人造半导体材料的总厚度是亚微米, 这个厚度与在所述人造半导体材料中的光波长是可相比的。这样, 由于较低的有效介质 (effective-medium) 折射率, 这些人造半导体材料层还

可以被加倍而用作抗反射层，应用在允许在材料中建立高强度驻波的设计，从而进一步增强了半导体材料层的吸收特性。

图 7 示出了用于一般串联的太阳能电池配置的能带结构，其中所示的两个人造无定形半导体电池 111、112 堆积在第三个人造无定形半导体电池 113 的上面。人造无定形半导体电池 111、112、113 是用本说明书描述的制备方法制备的量子点超晶格。在图 7 中，量子点的宽度用上方波底边 131 的宽度表示，基体宽度（量子点间隔）利用上方波中的高边 132 的宽度表示。有效带隙表示为价带 114、116、118 与对应导带 115、117、119 之间的小型带的间隙，所述带隙随着量子限制效应的增强（量子点宽度的减小）而增大。相邻电池之间的互联区域 128、129 和 130（一个电池的价带 116 或 118 与下一个电池的导带 115 或 117 之间的连接）是利用一个重掺杂的隧道结或高缺陷结形成的。以上所述方法允许期望个数的电池堆积在彼此的顶部，效率上的潜在优势随之增加，但是对照明光的光谱含量的在性能上的敏感度也增加。

这些电池便于并入“玻璃上硅”技术，该技术已发展为利用传统的多晶硅材料开发薄膜太阳能电池。参照图 10，势垒层 25（如氮化硅薄层）沉积在带纹理的玻璃覆盖层 24 后，利用如图 2 所示的方法沉积人造量子点材料的极性层 26（也就是具有极性掺杂的超晶格层，如 n+型层），接着，沉积极性相反的极性层 27（如 p 型层）。每一个量子点层优选地包含在大约 25 个层对中（即成对的一个化学计量层和一个半导体富裕层），每个层对具有数量级为 4nm 的厚度（即，每个独立介电层为 2nm 厚）。每一个人造量子点层 26、27 和 28 使用诸如等离子增强化学汽相沉积（PECVD）或其他更合适的沉积工艺沉积为无定形化学计量层或富硅介电层。加热形成量子点的步骤可以马上进行也可以在后续工艺完成之后进行。然后要形成的是下面要讨论的电池连接层 28，再然后形成另一个人造无定形材料电池或基线硅器件。

为简单起见，我们将描述实施例，在该实施例中，第一个人造无定形材料电池后面的电池是一个基线硅电池。在此例中，n+型硅层 29 沉积在 p+型

连接层 28 上,接着 p 型硅层 31 沉积在所述 n+型硅层 29 上,然后 p+型硅层 32 沉积在所述 p 型硅层 31 上。每一个硅层 29、31 和 32 都通过诸如等离子增加化学汽相淀积或其他合适的沉积工艺沉积为无定形硅层。然后,利用固相结晶化可将硅层结晶,该过程可能发生在热退火步骤期间。无定形硅结晶步骤还可用于将人造无定形材料中的量子点晶体化,如果之前的操作步骤中的温度还没有使该量子点结晶的话。可选地,将人造无定形材料中的进行量子点结晶的步骤也可以在工艺过程即将结束时作为进一步快速热退火步骤的一部分来完成。

在器件上形成接触面之前,隔离槽 39 通过划线形成而将多个单独的电池分开,并加入介电层 33 (例如有机树脂层)。随后,焊点 34 和凹坑 35 形成,分别用来使前部层 26 和后部层 32 暴露,并且在介电层上形成金属层,其延伸进入焊点和凹坑以接触前部层 26 和后部层 32。最后,将 n 型和 p 型接触面之间的金属层划开形成隔离槽 41 和 42,同时连接物 43 留在适当的位置用于为相邻的电池提供串联连接。

如果在 1.1eV 带隙的硅基线器件顶部只有一个人造量子点电池,量子点材料的带隙优选为 1.7eV。如果这个电池与硅基线器件具有同样的材料质量,硅基线器件的性能能够提高 25-30%。如果在一个硅基线器件顶部有两个量子点电池,这两个量子点电池的带隙优选为 2.0 和 1.5eV,性能能够提高 35-40%。

随着更多电池的增加,性能提高的趋势逐渐回落。如果增加三个电池形成四个电池的串联,其性能较之单一器件增加 40-45% (带隙分别为 2.2, 1.7, 1.4 和 1.1eV),五个电池串联,则性能增加 45-50% (带隙分别为 2.3, 1.9, 1.6, 1.3 和 1.1eV),六个电池串联,则性能提高仍然少于 50% (带隙分别为 2.4, 2.0, 1.7, 1.5, 1.3 和 1.1eV)。通过掺锗合金化来降低硅基线器件的带隙是进一步提高性能的一种方法。

电池之间连接的设计需要特别关注。在体晶体器件中,这些连接通常是利用隧道结实现的,其能量图示于图 8。n+型半导体材料的价带 51 中的电

子能够经过结隧穿到相反极性（即 p+型）材料的导带 52，前提是这两个区域都重掺杂。可选地，两侧重掺杂或故意将缺陷引入该区域时，经常出现分流性能较差、低质量的结，但是即使这样也能够实现上述效应。从物理上来说，这两种结具有同样的效应，这种效应是指，相关界面用作高复合率的表面，这种表面会使电池的性能降低。

可以利用各种不同的方法来隔离这些区域，最有效的方法是在区域中使用较小的高掺杂的量子点，以减小区域的有效带隙。这将减小该区域中的所吸收的光量，如同晶体串联电池的设计（参照图 8）。然而，参照图 9，在这些区域中也可使用基线 n+型材料 53 和 p+型材料 54 的很薄的高掺杂层。虽然不具有上述优点，但是其优点在于减小了器件的横向电阻，因为这种层有较高的载流子迁移率。

图 10 和相关的描述示出了一种将最初沉积在整个衬底或覆盖层区域上的材料的划分成多个单独电池的方法。其他各种适于构建的方法也是有效的。

倒置串联电池

由于玻璃上硅和相关基线技术已经验证具有良好的光捕获性能，因此可以进行新的串联电池配置。例如，如果材料能足够薄，就可以将低带隙的电池放置在高带隙电池的顶部，同时仍然保留性能增益的合理部分。再比如，一个大约 1.6eV 的电池放置在 1.0-1.5 微米厚的基线电池上，也可以得到 20 % 的性能提高。

在堆积栈的顶部或底部使用基线材料的电池在接触方面具有显著的优点。此种类型的最简单的 3 个电池的堆积栈具有：亚微米厚度的 1.1eV 基体顶部，接着还有一个带隙大约为 1.8eV 的器件，然后还有两个 1.1eV 的亚微米器件，这种堆积栈也能够得到 20 % 的性能提高，假设所有的电池具有相似的质量。

所需要的电池厚度和带隙是光捕获方案的质量的敏感函数，并由具体的实验方法决定。

本领域的技术人员可以理解的是,可以如具体实施例所述的针对本发明而进行各种变化和/或改造,只要不超出本发明所宽泛描述的精神和范围即可。因此,本说明书的各种实施例可以在所描述的所有方面予以考虑,而并非意在限制。

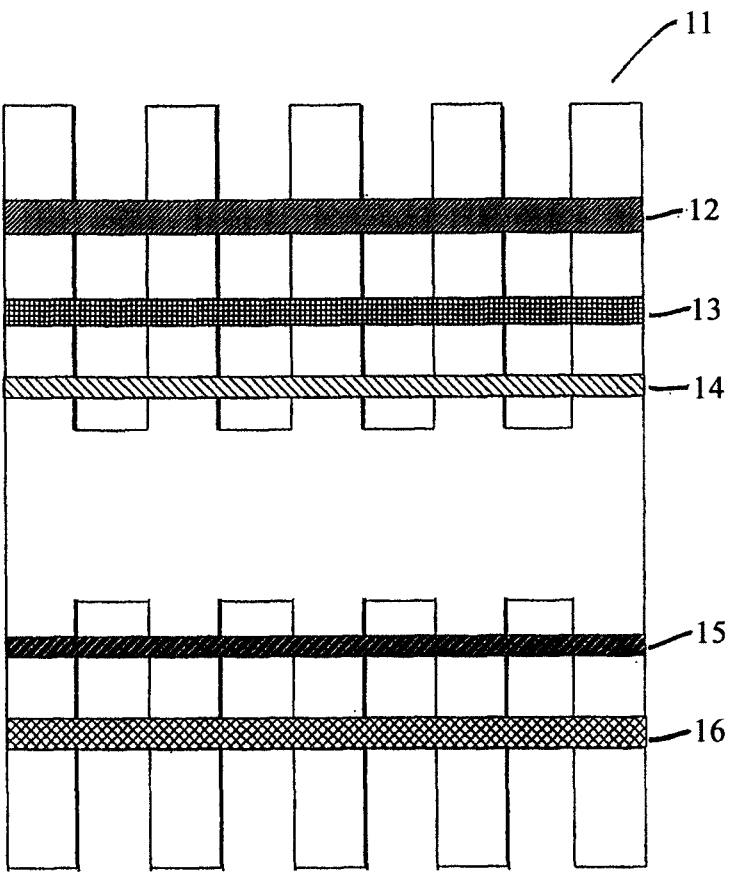


图 1

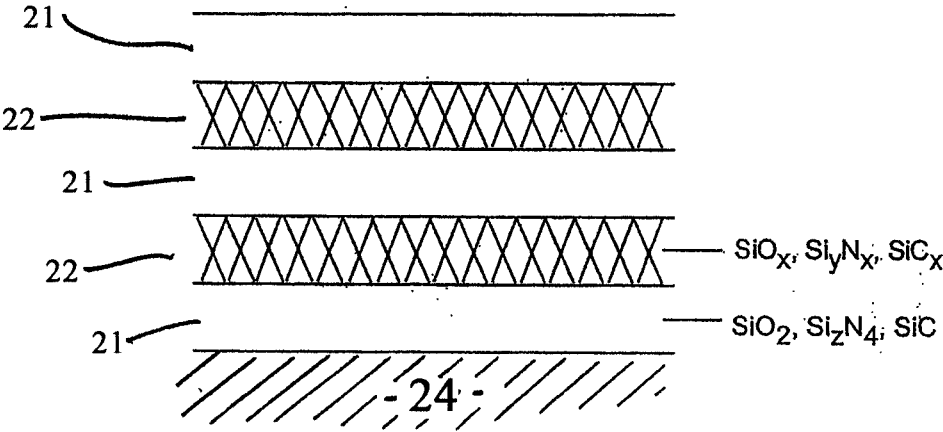


图 2

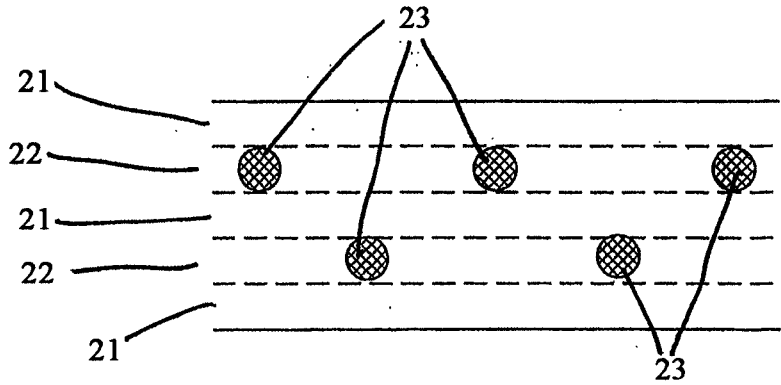


图 3

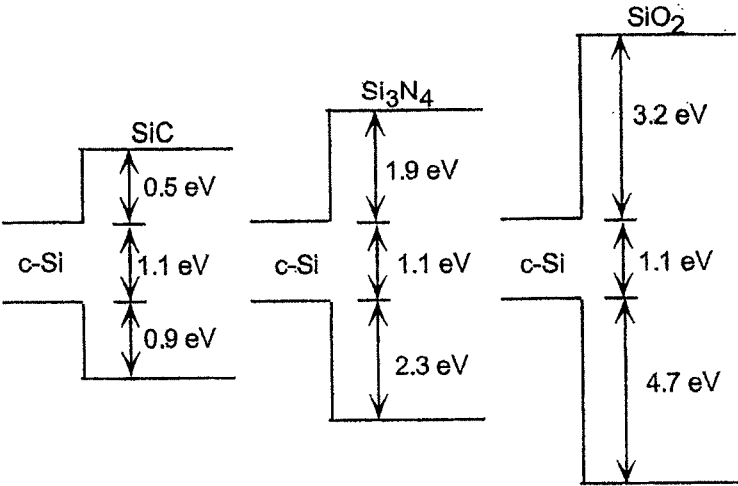


图 4a

图 4b

图 4c

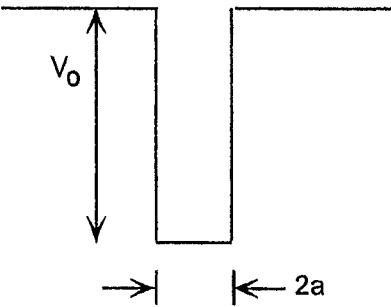


图 5

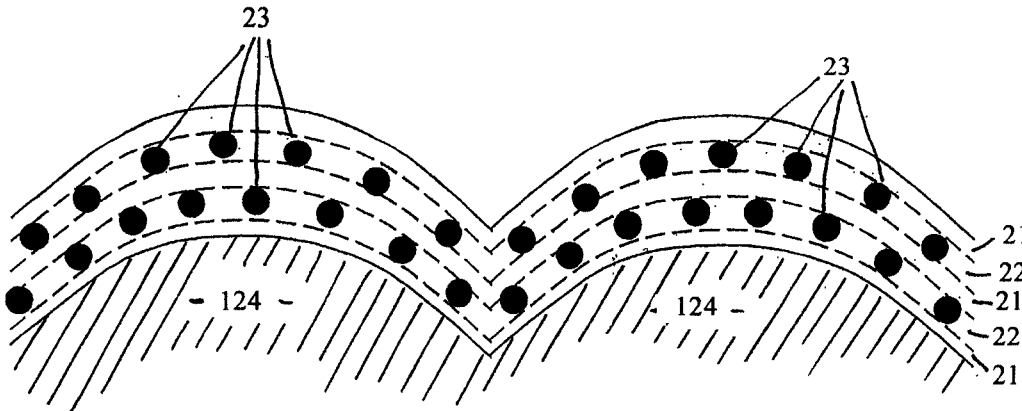


图 6

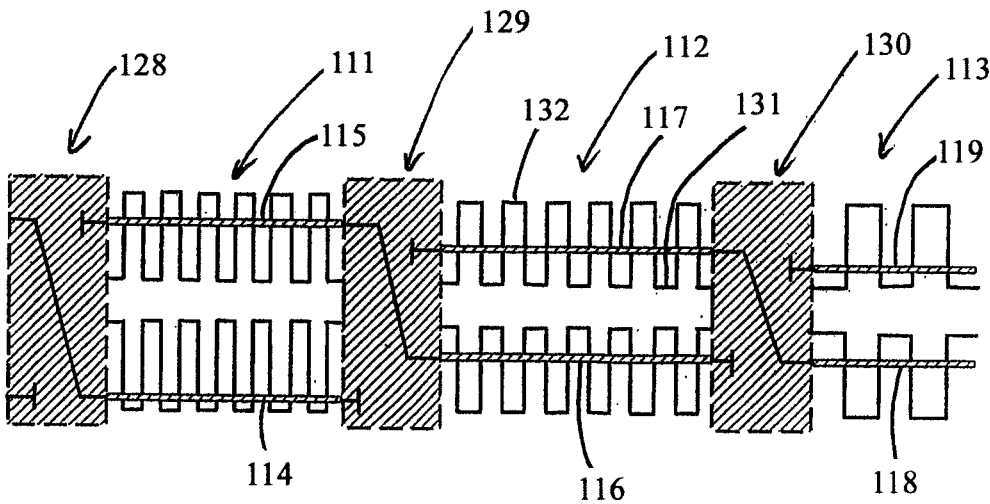


图 7

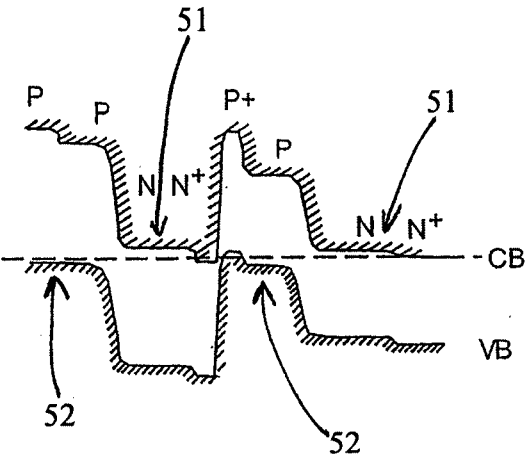


图 8

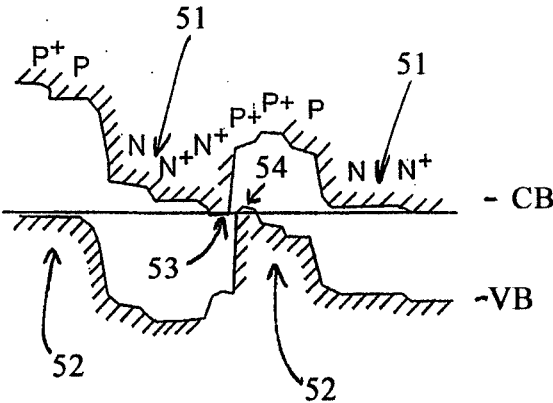


图 9

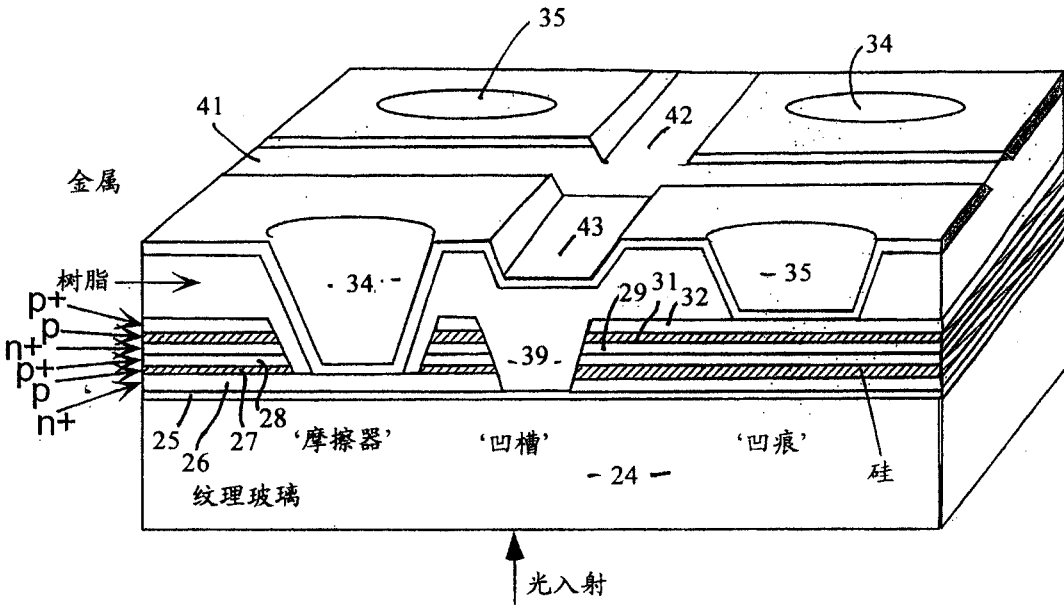


图 10