(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2016 年 6 月 9 日 (09.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/086617 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 31/18 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/079271

(22) 国际申请日: 2015 年 5 月 19 日 (19.05.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410727562.6 2014 年 12 月 3 日 (03.12.2014) CN

(71) 申请人: **京东方科技集团股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。

(72) 发明人: **李延钊 (LI, Yanzhao)**; 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。 **乔勇 (QIAO, Yong)**; 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。 **王龙 (WANG, Long)**; 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。 **卢永春 (LU, Yongchun)**; 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。

(74) 代理人: **中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.)**; 中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **发明名称** : 太阳能电池及其制备方法

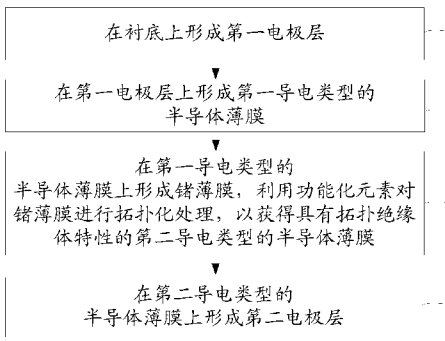


图 1 / FIG. 1

S101 Forming a first electrode layer on a substrate
S102 Forming a first conductive-type semiconductor thin film on the first electrode layer
S103 Forming a germanium thin film on the first conductive-type semiconductor thin film, and topologizing the germanium thin film through functional elements, so as to acquire a second conductive-type semiconductor thin film with a topological insulator characteristic
S104 Forming a second electrode layer on the second conductive-type semiconductor thin film

(57) **Abstract**: Disclosed are a solar cell and a manufacturing method therefor. The manufacturing method comprises the following steps: forming a first electrode layer (2) on a substrate (1); forming a first conductive-type semiconductor film thin (3) on the first electrode layer (2); forming a germanium thin film on the first conductive-type semiconductor thin film (3), and topologizing the germanium thin film through functional elements, so as to acquire a second conductive-type semiconductor thin film (4) with a topological insulator characteristic, the first conductive-type semiconductor thin film (3) being matched with the second conductive-type semiconductor thin film (4) with a topological insulator characteristic so as to form a p-n junction; and forming a second electrode layer (5) on the second conductive-type semiconductor thin film (4). The solar cell manufactured by the manufacturing method has high electrical energy conversion efficiency.

(57) **摘要**: 一种太阳能电池及其制备方法，该制备方法包括以下步骤：在衬底（1）上形成第一电极层（2）；在第一电极层（2）上形成第一导电类型的半导体薄膜（3）；在第一导电类型的半导体薄膜（3）上形成锗薄膜，利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜（4），所述第一导电类型的半导体薄膜（3）与具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜（4）配合形成 p-n 结；在第二导电类型的半导体薄膜（4）上形成第二电极层（5）。通过该制备方法制备的太阳能电池的电能转化效率较高。

WO 2016/086617 A1

太阳能电池及其制备方法

技术领域

本发明的实施例一般地涉及新能源技术领域，特别涉及一种太阳能电池及其制备方法。

背景技术

能源问题一直是影响人类生存和发展的热点问题。长期以来，太阳能作为一种新型绿色能源受到广泛重视，人们不断加大对各种太阳能电池，如晶体硅太阳能电池、非晶硅薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池和有机太阳能电池，以及以铜铟镓硒等新型材料为基础的薄膜太阳能电池的开发力度。目前，占据市场的主导地位的、以多晶硅为材料的第一代太阳能电池的电能转化效率很低，仅约 15%。因此，如何提供一种电能转化效率高的太阳能电池，是本领域技术人员亟需解决的技术问题之一。

发明内容

本发明提供了一种太阳能电池及其制备方法，通过该制备方法制备的太阳能电池的电能转化效率较高。

根据本发明的一个方面，提供了一种太阳能电池的制备方法，包括以下步骤：

在衬底上形成第一电极层；

在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜；

在第一导电类型的半导体薄膜上形成锗薄膜，并利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜，所述第一导电类型的半导体薄膜与具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜配合形成 p-n 结；以及

在第二导电类型的半导体薄膜上形成第二电极层。

在通过上述制备方法制备的太阳能电池中，第一导电类型的半导体薄膜和具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜形成同质 p-n 结或异质 p-n

结，光子被半导体材料吸收形成光生载流子（空穴和电子），空穴和电子在 p-n 结内建电场作用下向相反方向移动富集，一旦接通电路，便有电流形成，即实现太阳能电池功能。由于拓扑绝缘体的边缘电阻率理论值可以达到零，所以，具有拓扑绝缘体特性的半导体薄膜在载流子输运过程中，由于电阻效应而形成的热损失为零，从而能够实现高效率的太阳能电池，即太阳能电池的电能转化效率较高。

因此，通过上述制备方法制备的太阳能电池的电能转化效率较高。

在上述制备方法中，形成锗薄膜的步骤可以包括:

采用原子层沉积工艺形成锗薄膜；或者，

采用化学气相沉积工艺形成锗薄膜；或者，

采用机械剥离转移工艺形成锗薄膜；或者，

采用磁控溅射工艺形成锗薄膜；或者，

采用脉冲激光沉积工艺形成锗薄膜。

在上述制备方法中，所述功能化元素可以为氟元素、氯元素、溴元素或碘元素。

在上述制备方法中，利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜的步骤可以包括利用氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素对锗薄膜进行卤化，以获得卤化锗薄膜。

在上述制备方法中，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤可以包括:

采用气相方法对锗薄膜进行卤化；或者，

采用液相方法对锗薄膜进行卤化；或者，

采用表面修饰方法对锗薄膜进行卤化；或者，

采用等离子体处理方法对锗薄膜进行卤化。

在上述制备方法中，所述第一导电类型的半导体薄膜可以为 n 型硅薄膜、n 型石墨烯薄膜、或者 n 型锗薄膜。

在上述制备方法中，

当所述第一导电类型的半导体薄膜为硅薄膜时，在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜的步骤可以包括：在温度为 200~400 摄氏度的条件下，采用化学气相沉积工艺在第一电极层上沉积厚度为 150nm 的硅薄膜，并且通过掺杂工艺向所述硅薄膜内掺杂氮元素，以形成 n 型半导体薄膜;

当所述第一导电类型的半导体薄膜为 n 型石墨烯薄膜时，在第一电极层上

形成第一导电类型的半导体薄膜的步骤可以包括：采用原子层沉积工艺在第一电极层上形成厚度为 1nm 的石墨烯薄膜，并采用掺杂工艺向石墨烯薄膜内掺杂氮元素，以形成 n 型半导体薄膜；

当所述第一导电类型的半导体薄膜为 n 型锗薄膜时，在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜的步骤可以包括：采用机械剥离转移工艺在第一电极层上形成第一锗薄膜，并对第一锗薄膜进行氮元素掺杂激活，以形成 n 型半导体薄膜。

在上述制备方法中，采采用液相方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤可以包括：在液溴氛围下对锗薄膜进行卤化，液溴浓度为 1%~10%，处理温度为 40~80 摄氏度，以形成溴化锗薄膜。

在上述制备方法中，采用气相方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤可以包括：

在碘气氛围下、气体压力为 1~10 帕、处理温度为 60~100 摄氏度时对锗薄膜进行卤化，以形成碘化锗薄膜；或者，

在溴气氛围下、在气体压力为 1~10 帕、处理温度为 50~400 摄氏度时对锗薄膜进行卤化，以形成溴化锗薄膜；或者，

在氯气氛围中、处理温度为 50~400 摄氏度时对锗薄膜退火 10min，以形成氯化锗薄膜。

在上述制备方法中，采用气相方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤可以包括：在 BCl_3 气体的氛围下对锗薄膜进行卤化，气体压力为 1~10 帕，处理温度为 250~350 摄氏度，并在卤素气体氛围下在 90~130 摄氏度处进行退火，以形成氯化锗薄膜。

在上述制备方法中，采用表面修饰方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤可以包括：将含有卤素的有机胶体材料涂布在基底上；将所述基底的涂有有机胶体材料的一侧贴压在锗薄膜上，以使得有机胶体中的卤素原子转移到锗薄膜上，从而实现锗薄膜的卤化。

在上述制备方法中，采用等离子体处理方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤可以包括：在电感耦合等离子体或者反应离子蚀刻设备中，采用卤元素等离子体轰击锗薄膜表面，以使得卤元素等离子体吸附在锗薄膜中，从而实现锗薄膜的卤化。

在上述制备方法中，所述功能化元素可以为氢元素、氮元素、硼元素或硫

元素。

在上述制备方法中，第一电极层和第二电极层中的至少一个的至少一部分可以由拓扑绝缘体形成。

根据本发明的另一个方面，提供了一种太阳能电池，包括在衬底上依次形成的第一电极层、第一导电类型的半导体薄膜、具有拓扑绝缘体特性且含有锗元素的第二导电类型的半导体薄膜和第二电极层，其中，所述第一导电类型的半导体薄膜与具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜配合形成 p-n 结。

在上述太阳能电池中，所述第二导电类型的半导体薄膜可以为利用氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素对锗薄膜进行卤化形成的卤化锗薄膜。

在上述太阳能电池中，所述卤化锗薄膜的厚度可以为 0.5~10nm。

在上述太阳能电池中，所述卤化锗薄膜为单原子层卤化锗薄膜；或者，所述卤化锗薄膜为双原子层卤化锗薄膜；或者，所述卤化锗薄膜为多原子层卤化锗薄膜。

在上述太阳能电池中，所述第二导电类型的半导体薄膜可以为利用氢元素、氮元素、硼元素或硫元素对锗薄膜进行拓扑化处理形成的拓扑绝缘体薄膜。

在上述太阳能电池中，所述第一导电类型的半导体薄膜的厚度可以为 100~5000nm。

在上述太阳能电池中，所述第一电极层的厚度可以为 1~500nm，第一电极层的材料可以为金属材料，或者复合导电材料；和/或，所述第二电极层的厚度为 1~500nm，第二电极层的材料为金属材料，或者复合导电材料。

在上述太阳能电池中，第一电极层和第二电极层中的至少一个的至少一部分可以由拓扑绝缘体形成。

附图说明

图 1 为本发明的一个实施例提供的一种太阳能电池的制备方法流程图；以及

图 2 为本发明的一个实施例提供的一种太阳能电池的结构示意图。

具体实施方式

下面将结合附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，

显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

请参考图 1 和图 2，图 1 为本发明的一个实施例提供的一种太阳能电池的制备方法流程图；图 2 为本发明的一个实施例提供的一种太阳能电池的结构示意图。

根据本发明的一个总的发明构思，提供了一种太阳能电池的制备方法，包括以下步骤：在衬底上形成第一电极层；在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜；在第一导电类型的半导体薄膜上形成锗薄膜，并利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜，所述第一导电类型的半导体薄膜与具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜配合形成 p-n 结；以及在第二导电类型的半导体薄膜上形成第二电极层。

可以理解，第一导电类型的半导体薄膜可以是 p 型半导体薄膜和 n 型半导体薄膜中的一种，第二导电类型的半导体薄膜可以是 p 型半导体薄膜和 n 型半导体薄膜中的另一种。以下，将以第一导电类型的半导体薄膜为 n 型半导体薄膜、第二导电类型的半导体薄膜为 p 型半导体薄膜的情况为例对本发明的实施例进行说明。

如图 1 和图 2 所示，本发明的一个实施例提供的太阳能电池的制备方法包括以下步骤：

步骤 S101，在衬底 1 上形成第一电极层 2;

步骤 S102，在第一电极层 2 上形成 n 型半导体薄膜 3;

步骤 S103，在 n 型半导体薄膜 3 上形成锗薄膜，利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜 4，所述 n 型半导体薄膜与具有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜配合形成 p-n 结；以及

步骤 S104，在 p 型半导体薄膜 4 上形成第二电极层 5。

在通过上述制备方法制备的太阳能电池中，n 型半导体薄膜 3 和具有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜 4 形成太阳能电池的同质 p-n 结或异质 p-n 结，光子被半导体材料吸收形成光生载流子（空穴和电子），空穴和电子在 p-n 结内建电场作用下向相反方向移动富集，一旦接通电路，便有电流形成，即实现太阳能电池功能。由于拓扑绝缘体的边缘电阻率理论值可以达到零，所以，具

有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜 4 在载流子输运过程中，由于电阻效应而形成的热损失为零，从而能够实现高效率的太阳能电池，即太阳能电池的电能转化效率较高。

因此，通过上述制备方法制备的太阳能电池的电能转化效率较高。

在一个示例中，在步骤 S103 中，形成锗薄膜的步骤可以通过以下方式中任一种实现:

方式一，采用原子层沉积工艺形成锗薄膜;

方式二，采用化学气相沉积工艺形成锗薄膜;

方式三，采用机械剥离转移工艺形成锗薄膜;

方式四，采用磁控溅射工艺形成锗薄膜;

方式五，采用脉冲激光沉积工艺形成锗薄膜。

在一个示例中，功能化元素可以为氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素。

在一个示例中，在步骤 S103 中，利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜 4 的步骤可以包括: 利用氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素对锗薄膜进行卤化，以获得卤化锗薄膜。卤化锗薄膜具有典型的拓扑绝缘体的特性。

在一个示例中，卤化锗薄膜可以为单原子层卤化锗薄膜; 或者，卤化锗薄膜可以为双原子层卤化锗薄膜; 或者，卤化锗薄膜可以为多原子层卤化锗薄膜。

步骤 S102 中在第一电极层 2 上形成的 n 型半导体薄膜 3 可以有多种选择，且步骤 S103 中在 n 型半导体薄膜 3 上形成的 p 型半导体薄膜 4 也可以有多种选择，例如，在一个示例中，n 型半导体薄膜 3 可以为 n 型硅薄膜、n 型石墨烯薄膜或者 n 型锗薄膜。

在一个示例中，在第一电极层 2 上形成 n 型半导体薄膜 3 的步骤 S102 可以通过以下方式实现:

当 n 型半导体薄膜 3 为 n 型硅薄膜时，在第一电极层 2 上形成 n 型半导体薄膜 3 的步骤可以包括: 在温度为 200~400 摄氏度的条件下，采用化学气相沉积工艺在第一电极层 2 上沉积厚度为 150nm 的硅薄膜，并且通过掺杂工艺向硅薄膜内掺杂氮元素，以形成 n 型半导体薄膜 3;

当 n 型半导体薄膜 3 为 n 型石墨烯薄膜时，在第一电极层 2 上形成 n 型半导体薄膜 3 的步骤包括: 采用原子层沉积工艺在第一电极层 2 上形成厚度为 1nm 的石墨烯薄膜，并采用掺杂工艺向石墨烯薄膜内掺杂氮元素，以形成 n 型

半导体薄膜 3;

当 n 型半导体薄膜 3 为 n 型锗薄膜时，在第一电极层 2 上形成 n 型半导体薄膜 3 的步骤可以包括：采用机械剥离转移工艺在第一电极层 2 上形成第一锗薄膜，并对第一锗薄膜进行氮元素掺杂激活、以形成 n 型半导体薄膜 3。

在一个示例中，p 型半导体薄膜 4 可以为溴化锗薄膜、氯化锗薄膜、或者碘化锗薄膜。

在一个示例中，利用氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素对锗薄膜进行卤化，以获得卤化锗薄膜可以通过以下方式中的任一种实现：

方式一，采用气相方法对锗薄膜进行卤化。

具体地，上述方式一可以包括：

在 BCl_3 气体的氛围下、气体压力为 1~10 帕、处理温度为 250~350 摄氏度时对锗薄膜进行卤化，并在卤素气体氛围下在 90~130 摄氏度处进行退火，以形成氯化锗薄膜；或者，

在气体压力为 1~10 帕、且温度为 60~100 摄氏度的碘气氛围中对锗薄膜进行卤化，以获得碘化锗薄膜；或者，

在气体压力为 1~10 帕，处理温度为 50~400 摄氏度的溴气氛围下对锗薄膜进行卤化，以获得溴化锗薄膜；或者，

在氯气氛围中、处理温度为 50~400 摄氏度环境下对锗薄膜退火 10min，以获得氯化锗薄膜。

方式二，采用液相方法对锗薄膜进行卤化。

具体地，上述方式二具体可以包括：

在温度为 20~80 摄氏度且液溴浓度为 1%~50%的液溴氛围下对锗薄膜进行卤化，获得溴化锗薄膜。

方式三，采用表面修饰方法对锗薄膜进行卤化。

具体地，上述方式三具体可以包括：

首先将含有卤素的有机胶体材料涂布在一个基底上，之后将该基底的涂有有机胶体材料的的一侧贴压在已沉积锗薄膜的衬底上，利用原子团的亲水或疏水特性，使得有机胶体材料中相应的含卤素原子团转移到锗薄膜上，从而完成锗薄膜卤化过程。采用表面修饰工艺对锗薄膜进行拓扑化处理的反应可以在接近室温的条件下进行。

方式四，采用等离子体处理方法对锗薄膜进行卤化。

具体地，上述方式四具体可以包括:

采用氯气或四氯化碳作为反应气体，在电感耦合等离子体（ICP）、反应离子蚀刻(RIE)等设备中，由卤元素等离子体会轰击锗薄膜表面并吸附在锗薄膜中，从而完成锗薄膜的卤化过程。采用等离子体处理工艺对锗薄膜进行拓扑化处理，处理温度较低，且可以使膜层表面更均匀。

当然，通过上述方式形成的任意一种 n 型半导体薄膜 3 可以与通过上述方式形成的任意一种 p 型半导体薄膜 4 配合以形成 p-n 结。

在一个示例中，卤化锗薄膜的厚度可以为 0.5~10nm，n 型半导体薄膜 3 的厚度可以为 100~5000nm。

在一个示例中，功能化元素还可以为氢元素、氮元素、硼元素或硫元素。

如图 2 所示，本发明还提供一种太阳能电池，该太阳能电池包括在衬底 1 上依次形成的第一电极层 2、n 型半导体薄膜 3、具有拓扑绝缘体特性的含锗元素的 p 型半导体薄膜 4 和第二电极层 5，其中，n 型半导体薄膜 3 与具有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜 4 配合形成 p-n 结。

上述太阳能电池中，n 型半导体薄膜 3 和具有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜 4 可以配合形成太阳能电池的同质 p-n 结或异质 p-n 结，光子被半导体材料吸收形成光生载流子（空穴和电子），空穴和电子在 p-n 结内建电场作用下向相反方向移动富集，一旦接通电路，便有电流形成，即实现太阳能电池功能。由于拓扑绝缘体的边缘电阻率理论值可以达到零，所以，具有拓扑绝缘体特性的 p 型半导体薄膜 4 在载流子输运过程中，由于电阻效应而形成的热损失为零，从而能够实现高效率的太阳能电池，即上述太阳能电池的电能转化效率较高。

在一个示例中，p 型半导体薄膜 4 可以为利用氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素对锗薄膜进行卤化形成的卤化锗薄膜。

在一个示例中，卤化锗薄膜的厚度可以为 0.5~10nm。

优选地，卤化锗薄膜可以为单原子层卤化锗薄膜、双原子层卤化锗薄膜或者多原子层卤化锗薄膜。

在一个示例中，p 型半导体薄膜 4 可以为利用氢元素、氮元素、硼元素或硫元素对锗薄膜进行拓扑化处理形成的拓扑绝缘体薄膜。

在一个示例中，n 型半导体薄膜 3 的厚度为 100~5000nm。

在一个示例中，第一电极层 2 的厚度可以为 1~500nm，第一电极层 2 的材

料可以为金属材料或者复合导电材料；和/或，

第二电极层 5 的厚度可以为 1~500nm，第二电极层 5 的材料可以为金属材料或者复合导电材料。

在一个优选示例中，第一电极层 2 和第二电极层 5 中的至少一个的至少一部分，例如，一部分或全部，由拓扑绝缘体材料形成，从而能够进一步降低导线电阻和能量损失，提升转换效率。

显然，本领域的技术人员可以对本发明实施例进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

权 利 要 求 书

1、一种太阳能电池的制备方法，包括以下步骤:

在衬底上形成第一电极层;

在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜;

在第一导电类型的半导体薄膜上形成锗薄膜，并利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜，所述第一导电类型的半导体薄膜与具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜配合形成 p-n 结；以及

在第二导电类型的半导体薄膜上形成第二电极层。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，形成锗薄膜的步骤包括:

采用原子层沉积工艺形成锗薄膜；或者，

采用化学气相沉积工艺形成锗薄膜；或者，

采用机械剥离转移工艺形成锗薄膜；或者，

采用磁控溅射工艺形成锗薄膜；或者，

采用脉冲激光沉积工艺形成锗薄膜。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，所述功能化元素为氟元素、氯元素、溴元素或碘元素。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜的步骤包括:

利用氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素对锗薄膜进行卤化，以获得卤化锗薄膜。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤包括:

采用气相方法对锗薄膜进行卤化；或者，

采用液相方法对锗薄膜进行卤化；或者，

采用表面修饰方法对锗薄膜进行卤化；或者，

采用等离子体处理方法对锗薄膜进行卤化。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，所述第一导电类型的半导体薄膜为 n 型硅薄膜、n 型石墨烯薄膜、或者 n 型锗薄膜。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，

当所述第一导电类型的半导体薄膜为 n 型硅薄膜时，在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜的步骤包括：在温度为 200~400 摄氏度的条件下，采用化学气相沉积工艺在第一电极层上沉积厚度为 150nm 的硅薄膜，并且通过掺杂工艺向所述硅薄膜内掺杂氮元素，以形成 n 型半导体薄膜；

当所述第一导电类型的半导体薄膜为 n 型石墨烯薄膜时，在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜的步骤包括：采用原子层沉积工艺在第一电极层上形成厚度为 1nm 的石墨烯薄膜，并采用掺杂工艺向石墨烯薄膜内掺杂氮元素，以形成 n 型半导体薄膜；

当所述第一导电类型的半导体薄膜为 n 型锗薄膜时，在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜的步骤包括：采用机械剥离转移工艺在第一电极层上形成第一锗薄膜，并对第一锗薄膜进行氮元素掺杂激活，以形成 n 型半导体薄膜。

8、根据权利要求 5 所述的制备方法，采用液相方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤包括：在液溴氛围下对锗薄膜进行卤化，液溴浓度为 1%~10%，处理温度为 40~80 摄氏度，以形成溴化锗薄膜。

9、根据权利要求 5 所述的制备方法，采用气相方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤包括：

在碘气氛围下、气体压力为 1~10 帕、处理温度为 60~100 摄氏度时对锗薄膜进行卤化，以形成碘化锗薄膜；或者，

在溴气氛围下、在气体压力为 1~10 帕、处理温度为 50~400 摄氏度时对锗薄膜进行卤化，以形成溴化锗薄膜；或者，

在氯气氛围中、处理温度为 50~400 摄氏度时对锗薄膜退火 10min，以形

成氯化锗薄膜。

10、根据权利要求 5 所述的制备方法，采用气相方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤包括：在 BCl_3 气体的氛围下对锗薄膜进行卤化，气体压力为 1~10 帕，处理温度为 250~350 摄氏度，并在卤素气体氛围下在 90~130 摄氏度处进行退火，以形成氯化锗薄膜。

11、根据权利要求 5 所述的制备方法，采用表面修饰方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤包括：将含有卤素的有机胶体材料涂布在基底上；将所述基底的涂有有机胶体材料的一侧贴压在锗薄膜上，以使得有机胶体中的卤素原子转移到锗薄膜上，从而实现锗薄膜的卤化。

12、根据权利要求 5 所述的制备方法，采用等离子体处理方法对锗薄膜进行卤化时，对锗薄膜进行卤化以获得卤化锗薄膜的步骤包括：在电感耦合等离子体或者反应离子蚀刻设备中，采用卤元素等离子体轰击锗薄膜表面，以使得卤元素等离子体吸附在锗薄膜中，从而实现锗薄膜的卤化。

13、根据权利要求 1 所述的制备方法，所述功能化元素为氢元素、氮元素、硼元素或硫元素。

14、根据权利要求 1-13 中任一项所述的制备方法，其中第一电极层和第二电极层中的至少一个的至少一部分由拓扑绝缘体形成。

15、一种太阳能电池，包括在衬底上依次形成的第一电极层、第一导电类型的半导体薄膜、具有拓扑绝缘体特性且含有锗元素的第二导电类型的半导体薄膜和第二电极层，其中，所述第一导电类型的半导体薄膜与具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜配合形成 p-n 结。

16、根据权利要求 15 所述的太阳能电池，所述第二导电类型的半导体薄膜为利用氟元素、氯元素、溴元素或者碘元素对锗薄膜进行卤化形成的卤化锗薄膜。

17、根据权利要求 16 所述的太阳能电池，所述卤化锗薄膜的厚度为 0.5~10nm。

18、根据权利要求 16 所述的太阳能电池，

所述卤化锗薄膜为单原子层卤化锗薄膜；或者，

所述卤化锗薄膜为双原子层卤化锗薄膜；或者，

所述卤化锗薄膜为多原子层卤化锗薄膜。

19、根据权利要求 15 所述的太阳能电池，所述第二导电类型的半导体薄膜为利用氢元素、氮元素、硼元素或硫元素对锗薄膜进行拓扑化处理形成的拓扑绝缘体薄膜。

20、根据权利要求 15 所述的太阳能电池，所述 n 型半导体薄膜的厚度为 100~5000nm。

21、根据权利要求 15~20 中任一项所述的太阳能电池，

所述第一电极层的厚度为 1~500nm，第一电极层的材料为金属材料或者复合导电材料；和/或，

所述第二电极层的厚度为 1~500nm，第二电极层的材料为金属材料或者复合导电材料。

22. 根据权利要求 15-20 中任一项所述的太阳能电池，其中第一电极层和第二电极层中的至少一个的至少一部分由拓扑绝缘体形成。

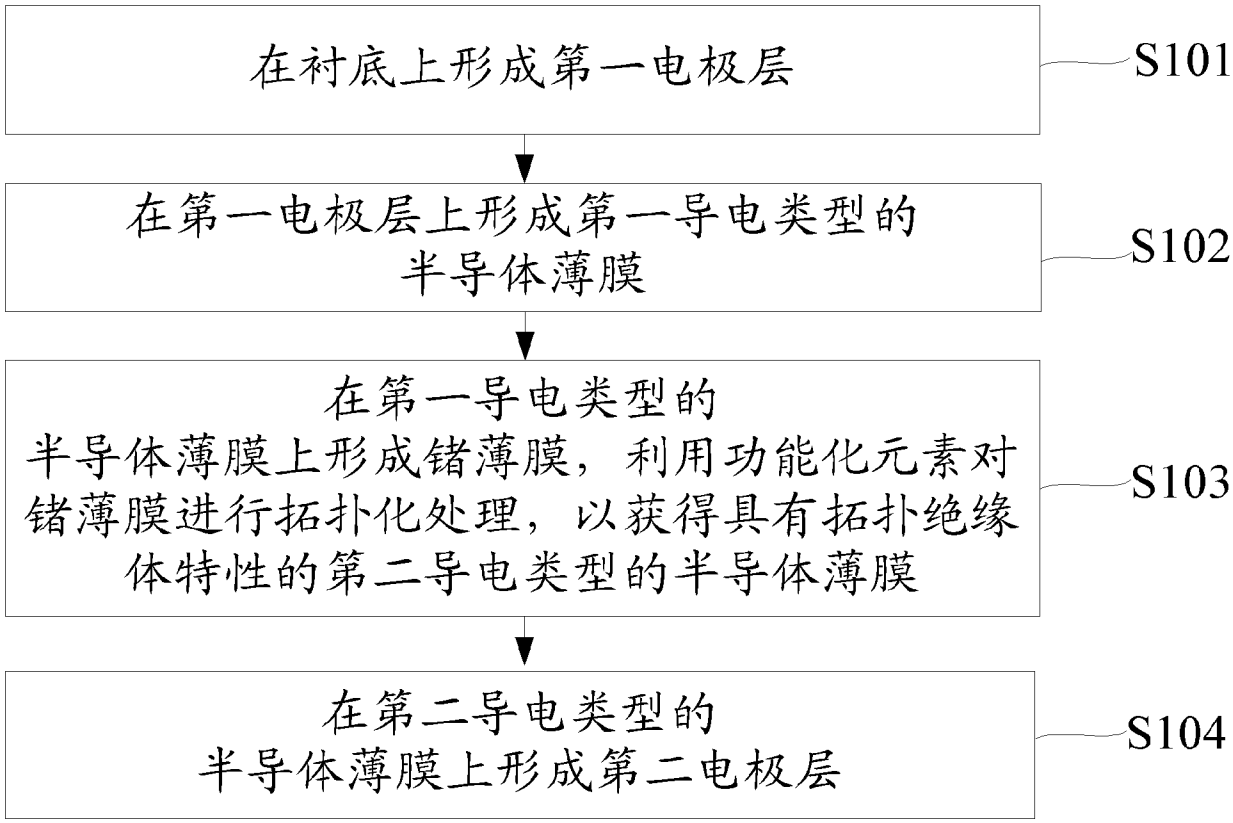

在衬底上形成第一电极层
S101
在第一电极层上形成第一导电类型的半导体薄膜
S102
在第一导电类型的半导体薄膜上形成锗薄膜，利用功能化元素对锗薄膜进行拓扑化处理，以获得具有拓扑绝缘体特性的第二导电类型的半导体薄膜
S103
在第二导电类型的半导体薄膜上形成第二电极层
S104

图 1

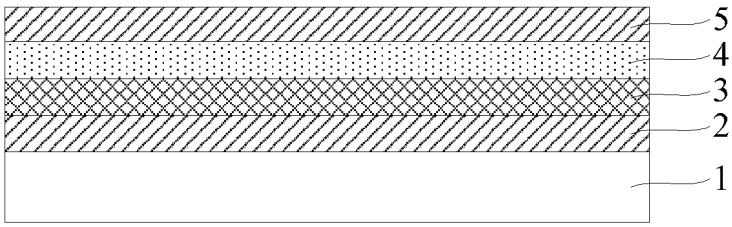

5
4
3
2
1

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/079271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/18 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: chlorine, bromine, iodine, fluorine, Ge, germanium, topological, insulate, semiconductor, halogenate, Cl, Br, I, F, chloridize, bromize, iodid, fluorid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104465874 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.), 25 March 2015 (25.03.2015), description, paragraphs [0053]-[0104]	1-13, 15-21
A	CN 203071094 U (WUHAN AOV ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.), 17 July 2013 (17.07.2013), description, paragraphs [0001] and [0053]-[0057], and figure 5	1-22
A	US 2012273763 A1 (BANERJEE, S.K. et al.), 01 November 2012 (01.11.2012), the whole document	1-22
A	US 4485121 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 27 November 1984 (27.11.1984), the whole document	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 August 2015 (12.08.2015)	**26 August 2015 (26.08.2015)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **WANG, Li** Telephone No.: (86-10) **82245262**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/079271

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104465874 A	25 March 2015	None	
CN 203071094 U	17 July 2013	None	
US 2012273763 A1	01 November 2012	US 8629427 B2	14 January 2014
US 4485121 A	27 November 1984	JP S58219732 A	21 December 1983

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/079271

A. 主题的分类

H01L 31/18(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 锗，拓扑，绝缘，半导体，卤化，氯，溴，碘，氟，Ge, germanium, topological, insulate,semiconductor,halogenate, Cl, Br, I, F, chloridize, bromize, iodid, fluorid

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104465874 A (京东方科技集团股份有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第[0053]-[0104]段	1-13，15-21
A	CN 203071094 U (武汉凹伟能源科技有限公司) 2013年 7月 17日 (2013 - 07 - 17) 说明书第[0001]，[0053]-[0057]段，图5	1-22
A	US 2012273763 A1 (BANERJEE, SANJAY K. 等) 2012年 11月 1日 (2012 - 11 - 01) 全文	1-22
A	US 4485121 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 1984年 11月 27日 (1984 - 11 - 27) 全文	1-22

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2015年 8月 12日	2015年 8月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	王丽 电话号码 (86-10)82245262

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/079271

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104465874	A	2015年 3月 25日	无			
CN	203071094	U	2013年 7月 17日	无			
US	2012273763	A1	2012年 11月 1日	US	8629427	B2	2014年 1月 14日
US	4485121	A	1984年 11月 27日	JP	S58219732	A	1983年 12月 21日