



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108878570 B

(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201810557220.2

H01L 31/18(2006.01)

(22)申请日 2018.06.01

审查员 陈学妍

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108878570 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(73)专利权人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72)发明人 马忠权 高明 陈东运 韩百超

赵磊

(74)专利代理机构 上海上大专利事务所(普通

合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51)Int.Cl.

H01L 31/074(2012.01)

H01L 31/0216(2014.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54)发明名称

空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结、太阳电池器件及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结、太阳电池器件及其制备方法,用单晶硅片为衬底沉积 MoO_x 薄膜,再通过热蒸发使蒸汽流中 MoO_3 分子团、 Mo 、 O 原子与单晶硅片浅层硅原子发生固相反应形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层;形成界面复合太阳电池器件功能层结构体,再制备ITO薄膜、电极,得到太阳电池片。本发明结合晶硅表面清洗工艺、热蒸发沉积 MoO_x 薄膜工艺、低能蒸汽流固相反应方法、射频磁控溅射沉积ITO薄膜工艺、硝酸氧化工艺、常压化学气相沉积薄膜工艺和热蒸发金属电极工艺,制备 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳电池,具有较好稳定性和较高光电转换效率。

1. 一种空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结,其特征在于:采用 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料与 n-Si 材料层匹配,形成空穴选择钝化接触异质结,得到 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结;其中,所述 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料中的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜是在 MoO_x 薄膜和 n-Si 基底之间形成的含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜,即热蒸发过程中 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应,从而形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层中Mo的质量百分比含量不低于30%。

2. 根据权利要求1所述空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结,其特征在于:在 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜中, MoO_x 薄膜层厚度为7~10nm并作为空穴传输层, n-Si 材料层的厚度为120~140 μm ,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层的厚度为3.0~4.0nm。

3. 根据权利要求1所述空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结,其特征在于:超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层是由 Si_2O 、 SiO 、 Si_2O_3 和 SiO_2 一系列 SiO_x 硅氧化物复合而成的含有Mo元素的复合硅氧化物材料层。

4. 根据权利要求1所述空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结,其特征在于: MoO_x 薄膜的功函数不低于5.50eV。

5. 根据权利要求1所述空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结,其特征在于: $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜以 n-Si 材料层为衬底, n-Si 材料层采用 n-型 导电、晶向为(100)、电阻率为1.0~1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶硅片。

6. 一种具有权利要求1所述空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结的太阳电池器件,其特征在于:采用 $\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}$ 叠层复合薄膜材料与 n-Si 匹配,形成电子选择钝化接触异质结;使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜和 $\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}$ 叠层复合薄膜分别对应设置于 n-Si 材料层的前表面和背表面,形成界面复合的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}$ 叠层复合结构的太阳电池器件功能层结构体。

7. 根据权利要求6所述太阳电池器件,其特征在于:在所述 $\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}$ 叠层复合薄膜中, SiO_x 厚度为1.2~1.6nm并作为钝化层; n+型poly-Si 多晶硅薄膜厚度不低于150nm,并作为电子传输层。

8. 根据权利要求6所述太阳电池器件,其特征在于:在 MoO_x 薄膜层表面结合铟锡氧化物ITO薄膜作为透明导电功能层,在ITO薄膜上制备图案化的Ag栅电极作为前电极,在单晶硅片的背面上沉积制备Al电极作为背电极,从而形成 $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳电池片。

9. 根据权利要求8所述太阳电池器件,其特征在于:ITO薄膜层厚度为70~80nm。

10. 一种权利要求6所述太阳电池器件的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a. 采用 n-型 导电、晶向为(100)、电阻率为1.0~1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 且厚度为120~140 μm 的单晶硅片为衬底;

b. 将在步骤a中选取的单晶硅片经化学清洗,在单晶硅片的双面形成超薄氧化硅层,并在单晶硅片背表面制备 $\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}$ 叠层复合薄膜,然后采用热氧化方法在单晶硅片背面的 n+型poly-Si 多晶硅薄膜表面生长20nm厚的氧化硅层,作为保护层;接着,去除单晶硅片前表面的超薄氧化硅层,并进行前表面制绒,后去除背表面氧化硅保护层,完成复合衬底前处理过程;然后,采用热蒸发工艺,在单晶硅片前表面一侧沉积7~10nm厚的 MoO_x 薄膜,作为空穴传输层;通过 $\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}$ 叠层结构复合薄膜层与 n-Si 背表面匹配,形成电

子选择钝化接触异质结；

c. 在步骤b热蒸发工艺过程中,通过调整加热电流大小及沉积速率,使氧化钼粉末形成蒸汽流,蒸汽流中的 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层,从而在 MoO_x 薄膜和单晶硅片之间形成含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜,使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜与n-Si前表面匹配形成空穴选择钝化接触异质结,得到具有 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}$ 结构的叠层复合功能层;

d. 采用磁控溅射工艺,在步骤c中样品前表面沉积70~80nm厚的ITO薄膜,作为透明导电功能层;

e. 在步骤d溅射结束后,再利用热蒸发方法或掩膜方法,在ITO薄膜上制备图案化的Ag栅电极作为前电极,在样品背表面沉积Al电极作为背电极,从而最终制成具有Ag/ITO/ $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{n+型poly-Si}/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳能电池片。

11. 根据权利要求10所述太阳能电池器件的制备方法,其特征在于:在所述步骤b热蒸发工艺中,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜的化学成分、钝化效果及厚度通过调节 MoO_x 薄膜的沉积参数进行控制, MoO_x 薄膜的沉积参数主要包括施加在蒸发源上电流的大小、持续时间及蒸发速率中的任意一种或者任意几种的参数组合。

12. 根据权利要求10所述太阳能电池器件的制备方法,其特征在于:在所述步骤b中,复合衬底前处理过程包括如下步骤:

①将在步骤a中选取的单晶硅片经化学清洗后,浸入到质量百分比浓度不低于68wt.%的浓硝酸中,温度不高于110℃,氧化时间为至少10min,使单晶硅片双面形成厚度为1.2~1.6nm的超薄氧化硅层,作为钝化层;

②采用常压化学气相沉积工艺,在完成步骤①工艺处理后的单晶硅片背表面沉积厚度不低于150nm的n+型poly-Si薄膜,并在不低于900℃的氮气条件下进行退火热处理至少30min,得到n+型poly-Si多晶硅薄膜,作为电子传输层;

③采用热氧化工艺,在步骤②中单晶硅片背面的n+型poly-Si多晶硅薄膜表面生长至少20nm厚的氧化硅层,将单晶硅片背面进行包覆,作为单晶硅片背面及n+型poly-Si多晶硅薄膜的保护层;

④将完成步骤③工艺过程的单晶硅片前表面浸入到质量百分比浓度不低于5wt.%的氢氟酸溶液中,去除单晶硅片前表面超薄氧化硅层,并用去离子水清洗单晶硅片表面;

⑤将完成步骤④工艺过程的单晶硅片浸入到质量百分比浓度不低于1.5wt.%的氢氧化钠溶液中,使单晶硅片前表面形成绒面,晶向为(111);此时单晶硅片背表面存在氧化硅保护层,晶向(100)不变;然后将单晶硅片清洗干净,并去除背表面氧化硅保护层,完成复合衬底前处理过程。

空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结、太阳电池器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种太阳能电池器件及其制备方法,特别是涉及一种具有 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 结构异质结的光伏器件及其制备方法,应用于高效晶硅太阳能电池的制备技术、半导体光电器件技术和硅氧化物薄膜复合材料科学技术领域。

背景技术

[0002] 近几年,TMO(transition metal oxides)薄膜材料作为空穴选择性接触层逐渐在硅基异质结中得以发展,而本发明重点关注 MoO_x 这一高功函数薄膜材料。2014年,C.Battaglia等人采用真空蒸发技术在 n-Si 衬底上沉积15nm厚的 MoO_x 薄膜,首次制备出以 MoO_x 为空穴选择性接触层的硅基异质结光伏器件,获得了14.3%的光电转换效率(η),由于 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 界面没有做额外的钝化处理,开路电压(V_{oc})仅为580mV;随后,C.Battaglia等人 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 界面区引入本征氢化非晶硅(a-Si:H(i)),极大地降低了 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 界面复合,使 V_{oc} 和 η 分别达到711mV和18.8%,但是,填充因子(FF)仅为67.2%(此时电极退火温度为200℃, N_2 氛围)。2015年,J.Geissbühler等人发现,在电极退火温度为100℃和 N_2 氛围条件下, $\text{MoO}_x/\text{a-Si:H(i)}/\text{n-Si}$ 器件在大于130℃条件下退火时,器件的FF发生明显衰减;基于此,他们采用电镀铜栅线电极,该电极无需热退火处理,使器件的 V_{oc} 和 η 分别提高至725mV和22.5%,这也是目前以 MoO_x 为空穴选择性接触层的硅异质结光伏器件的最高效率。2016年,J.Bullock等人在Nature Energy上提出一种以 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}/\text{LiF}_x$ 结构为核心的非对称异质结太阳电池,其中,极高和极低功函数薄膜材料在 n-Si 表面接触区诱导费米能级移动,分别与 n-Si 的价带和导带匹配,进而分别形成空穴选择性接触和电子选择性接触;同时,他们借助高质量的 a-Si:H(i) 薄膜钝化 n-Si 前后表面,获得了 $\text{MoO}_x/\text{a-Si:H(i)}/\text{n-Si}/\text{a-Si:H(i)}/\text{LiF}_x$ 结构非对称异质结太阳电池,使 V_{oc} 和 η 分别达到710mV和19.4%。由此可知,对于没有进行额外钝化处理的 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 结构异质结光伏器件的转换效率较低,而采用 a-Si:H(i) 对 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 结构异质结界面进行钝化处理后,光伏器件转换效率较高。考虑到 a-Si:H(i) 存在寄生吸收、工艺窗口窄等问题,且沉积 a-Si:H(i) 层需要昂贵的设备。因此,需要寻找一种钝化效果好、工艺简单、制备成本低的材料,例如超薄氧化硅薄膜材料,即基于超薄氧化硅层在TOPCon(tunnel oxide passivated contact)电池中的成功。而如何将超薄氧化硅引入到 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 结构异质结光伏器件中,以及如何制备稳定和质量优良的硅基异质结成为提高太阳能电池转化效率亟待解决的技术难题。

发明内容

[0003] 为了解决现有技术问题,本发明的目的在于克服已有技术存在的不足,提供一种空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结、太阳电池器件及其制备方法,结合射频磁控溅射沉积ITO薄膜工艺、热蒸发沉积 MoO_x 薄膜工艺、低能蒸汽流固相反应方法、硝酸氧化工艺、常压化学气相沉积多晶硅薄膜工艺、热蒸发金属电极工艺等,制备具有电荷选择钝化接触功

能的 Ag/ITO/MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si/SiO_x/poly-Si(n⁺)/Al 结构太阳电池,降低了制备成本,优化了工艺步骤,显示了较好的稳定性能和较高的光电转换效率。

[0004] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0005] 一种空穴选择型MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结,采用MoO_x/SiO_x(Mo)叠层复合薄膜材料与n-Si材料层匹配,形成空穴选择钝化接触异质结,得到MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结;其中,所述MoO_x/SiO_x(Mo)叠层复合薄膜材料中的超薄SiO_x(Mo)薄膜是在MoO_x薄膜和n-Si基底之间形成的含有Mo元素的超薄SiO_x薄膜,即热蒸发过程中MoO₃分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应,从而形成超薄SiO_x(Mo)薄膜层,超薄SiO_x(Mo)薄膜层中Mo的质量百分比含量不低于30%。

[0006] 作为本发明优选的技术方案,在MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si叠层复合薄膜中,MoO_x薄膜层厚度为7~10nm并作为空穴传输层,n-Si材料层的厚度为120~140μm,超薄SiO_x(Mo)薄膜层的厚度为3.0~4.0nm。超薄SiO_x(Mo)薄膜层的厚度范围不仅有利于钝化n-Si表面,降低界面复合,而且有助于提高空穴的缺陷辅助隧穿几率。

[0007] 作为本发明优选的技术方案,超薄SiO_x(Mo)薄膜层是由Si₂O、SiO、Si₂O₃和SiO₂一系列SiO_x硅氧化物复合而成的含有Mo元素的复合硅氧化物材料层。

[0008] 作为本发明优选的技术方案,MoO_x薄膜的功函数不低于5.50eV。

[0009] 作为本发明优选的技术方案,MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si叠层复合薄膜以n-Si材料层为衬底,n-Si材料层采用n-型导电、晶向为(100)、电阻率为1.0~1.5Ω·cm的单晶硅片。

[0010] 一种具有本发明空穴选择型MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结的太阳电池器件,采用SiO_x/poly-Si(n⁺)叠层复合薄膜材料与n-Si匹配,形成电子选择钝化接触异质结,得到n-Si/SiO_x/poly-Si(n⁺)异质结;使MoO_x/SiO_x(Mo)叠层复合薄膜和SiO_x/poly-Si(n⁺)叠层复合薄膜分别对应设置于n-Si材料层的前表面和背表面,形成界面复合的MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si/SiO_x/poly-Si(n⁺)叠层复合结构的太阳电池器件功能层结构体。

[0011] 作为本发明优选的技术方案,在上述SiO_x/poly-Si(n⁺)叠层复合薄膜中,SiO_x厚度为1.2~1.6nm并作为钝化层;poly-Si(n⁺)多晶硅薄膜厚度不低于150nm,并作为电子传输层。

[0012] 作为本发明优选的技术方案,在上述MoO_x薄膜层表面结合铟锡氧化物ITO薄膜作为透明导电功能层,在ITO薄膜上制备图案化的Ag栅电极作为前电极,在硅单晶片的背面上沉积制备Al电极作为背电极,从而形成Ag/ITO/MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si/SiO_x/poly-Si(n⁺)/Al层状结构的硅基异质结太阳电池片。

[0013] 优选上述ITO薄膜层厚度为70~80nm。

[0014] 本发明太阳电池器件的制备方法,包括如下步骤:

[0015] a.采用n-型导电、晶向为(100)、电阻率为1.0~1.5Ω·cm且厚度为120~140μm的单晶硅片为衬底;

[0016] b.将在步骤a中选取的单晶硅片经化学清洗,在单晶硅片的双面形成超薄氧化硅层,并在单晶硅片背表面制备SiO_x/poly-Si(n⁺)叠层复合薄膜,然后采用热氧化方法在单晶硅片背面的poly-Si(n⁺)多晶硅薄膜表面生长20nm厚的氧化硅层,作为保护层;接着,去除单晶硅片前表面的超薄氧化硅层,并进行前表面制绒,后去除背表面氧化硅保护层,完成复合衬底前处理过程;然后,采用热蒸发工艺,在单晶硅片前表面一侧沉积7~10nm厚的MoO_x

薄膜,作为空穴传输层;通过 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)$ 叠层结构复合薄膜层与 $n\text{-Si}$ 背表面匹配,形成电子选择钝化接触异质结;

[0017] c.在步骤b热蒸发工艺过程中,通过调整加热电流大小及沉积速率,使氧化钼粉末形成蒸汽流,蒸汽流中的 MoO_3 分子团、 Mo 、 O 原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层,从而在 MoO_x 薄膜和单晶硅片之间形成含有 Mo 元素的超薄 SiO_x 薄膜,使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜与 $n\text{-Si}$ 前表面匹配形成空穴选择钝化接触异质结,得到具有 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/n\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)$ 结构的叠层复合功能层;

[0018] d.采用磁控溅射工艺,在步骤c中样品前表面沉积70~80nm厚的ITO薄膜,作为透明导电功能层;

[0019] e.在步骤d溅射结束后,再利用热蒸发方法或掩膜方法,在ITO薄膜上制备图案化的 Ag 栅电极作为前电极,在硅单晶片背表面沉积 Al 电极作为背电极,从而最终制成具有 $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/n\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳电池片,即 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/n\text{-Si}$ 硅基异质结太阳电池片。

[0020] 将最终制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/n\text{-Si}$ 硅基异质结太阳电池片的边缘部分进行切割修整,得到成品太阳电池片。

[0021] 在所述步骤c中进行固相反应时,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜的化学成分、钝化效果及厚度通过调节 MoO_x 薄膜的沉积参数进行控制, MoO_x 薄膜的沉积参数主要包括施加在蒸发源上电流的大小、持续时间及蒸发速率中的任意一种或者任意几种的参数组合。

[0022] 优选制备超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜的厚度为3~4nm,此厚度范围不仅有利于钝化 $n\text{-Si}$ 表面,降低界面复合,而且有助于提高空穴的缺陷辅助隧穿几率。

[0023] 作为本发明优选的技术方案,在所述步骤b中,复合衬底前处理过程包括如下步骤:

[0024] ①将在步骤a中选取的单晶硅片经化学清洗后,浸入到质量百分比浓度不低于68wt.%的浓硝酸中,温度不高于110℃,氧化时间为至少10min,使单晶硅片双面形成厚度为1.2~1.6 nm的超薄氧化硅层,作为钝化层;

[0025] ②采用常压化学气相沉积工艺,在完成步骤①工艺处理后的单晶硅片背表面沉积厚度不低于150nm的 n^+ -型多晶硅 $\text{poly-Si}(n^+)$ 薄膜,并在不低于900℃的氮气条件下进行退火热处理至少30min,得到 $\text{poly-Si}(n^+)$ 多晶硅薄膜,作为电子传输层;

[0026] ③采用热氧化工艺,在步骤②中单晶硅片背面的 $\text{poly-Si}(n^+)$ 多晶硅薄膜表面生长至少20 nm厚的氧化硅层,将单晶硅片背面进行包覆,作为单晶硅片背面及 $\text{poly-Si}(n^+)$ 多晶硅薄膜的保护层;

[0027] ④将完成步骤③工艺过程的单晶硅片前表面浸入到质量百分比浓度不低于5wt.%的氢氟酸溶液中,去除单晶硅片前表面超薄氧化硅层,并用去离子水清洗单晶硅片表面;

[0028] ⑤将完成步骤④工艺过程的单晶硅片浸入到质量百分比浓度不低于1.5wt.%的氢氧化钠溶液中,使单晶硅片前表面形成绒面,晶向为(111);此时单晶硅片背表面存在氧化硅保护层,晶向(100)不变;然后将单晶硅片清洗干净,并去除背表面氧化硅保护层,完成复合衬底前处理过程。

[0029] 作为本发明优选的技术方案,在所述步骤b中,在采用热蒸发工艺沉积 MoO_x 薄膜

时, MoO_3 粉末纯度不低于99.99%,颗粒直径不大于 $10\mu\text{m}$,载体为钼舟,钼舟与单晶硅片间距不大于26cm,沉积时所加电流不低于100A,沉积速率不高于 0.8nm/s ,本底真空度不大于 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。

[0030] 作为本发明优选的技术方案,在所述步骤b中,采用标准RCA清洗方法,对在所述步骤 a中选取的单晶硅片进行化学清洗,在清洗时,先在不高于 80°C 下将单晶硅片浸入 NH_4OH 、 H_2O_2 和 H_2O 的混合质量比为1:1:5的混合溶液中进行超声波清洗至少10分钟,再采用去离子水进行清洗;然后在不高于 80°C 下再将单晶硅片浸入 HCl 、 H_2O_2 和 H_2O 的混合质量比为1:1:6的另一混合溶液中进行超声波清洗至少10分钟,再采用去离子水进行清洗,完成化学清洗工程。

[0031] 本发明所得到的空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳电池,基于如下原理:

[0032] 本发明制备的空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳电池,采用半导体异质结光电器件理论、热蒸发及低能蒸汽流固相反应等先进方法与思路。根据半导体异质结理论,采用 $\text{MoO}_x\text{-SiO}_x(\text{Mo})$ 复合薄膜材料,与 n-Si 匹配形成空穴选择钝化接触异质结;采用 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 结构,与 n-Si 匹配形成电子选择钝化接触异质结。一方面, $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 与 SiO_x 可以分别钝化单晶硅片前、背表面,降低界面复合;另一方面,制备出高功函数的 MoO_x 薄膜材料及高电导的 $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 薄膜材料,有利于载流子的选择性传输,这些在本质上可以提高器件开路电压及填充因子。值得强调的是,利用热蒸发及低能蒸汽流固相反应方法,使氧化铝蒸汽流中的 MoO_3 分子团、 Mo 、 O 原子运动到单晶硅片前表面,发生固相反应,从而在 MoO_x 薄膜和单晶硅片之间形成含有 Mo 元素的超薄 SiO_x 薄膜。该超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层不仅可有效钝化 Si 基体表面悬挂键,减少界面复合,而且超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层中特有的 O 空位、 Mo 替位(Mo 替位 Si 产生有利于空穴隧穿的能级)可增强光生空穴的隧穿几率,提高 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 结构太阳电池的转换效率。此外,采用具有优异光电性质的 ITO 薄膜作为太阳电池的窗口层,既有利于载流子的横向传输,以适当增加栅电极间的距离而减少金属电极的遮光面积,又具有增透减反的作用,以降低光学反射造成的损失(同时前表面的绒面结构也有利于减少光学反射造成的损失),进一步提高器件的短路电流。 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 结构太阳电池在光照下的传输特性为: n-Si 基体在光照下,价带顶的电子吸收能量跃迁到导带底,产生电子-空穴对;电子-空穴对在内建电场作用下分离,向两个相反的方向传输;光生电子采用直接隧穿方式通过 SiO_x 并输运到 $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 薄膜,进而被 Al 电极收集;而光生空穴采用缺陷辅助隧穿方式通过 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层,在 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 界面区,与 ITO 中的电子产生复合电流,即空穴隧穿-复合机制。

[0033] 本发明与现有技术相比较,具有如下显而易见的突出实质性特点和显著优点:

[0034] 1. 本发明采用射频磁控溅射沉积 ITO 薄膜工艺、热蒸发沉积 MoO_x 薄膜工艺、低能蒸汽流固相反应方法、硝酸氧化工艺、常压化学气相沉积 $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 薄膜工艺和热蒸发金属电极工艺,制备了具有电荷选择钝化接触功能的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳电池,具有较好的稳定性能和较高的光伏转换效率;

[0035] 2. 本发明通过热蒸发 MoO_x 薄膜及低能蒸汽流固相反应形成的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层不仅作为钝化层降低界面态,而且可增强光生空穴隧穿几率,提高 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳电池的转换效率;

[0036] 3. 本发明制备的电荷选择钝化接触硅异质结太阳电池具有许多独特的优点,有较

好的发展前途,并有推广应用之远景,从器件设计原理、模型数值计算和工艺优化的角度,本发明制备的器件的光电转换效率还有较大的提升余地;

附图说明

[0037] 图1为本发明实施例一制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 结构太阳能电池的制备流程图。

[0038] 图2为本发明实施例一制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 结构太阳能电池在光照条件下的电流-电压特性曲线图。

[0039] 图3为本发明实施例一制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 结构太阳能电池的外量子效率(EQE)、内量子效率(IQE)、反射谱(R)图。

[0040] 图4为本发明实施例一制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 结构太阳能电池中 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 界面区高分辨TEM图。

[0041] 图5为本发明实施例一制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 结构太阳能电池 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 界面区的XPS深度剖析图:(a) Si 2p单谱;(b) O 1s单谱;(c) Mo 3d单谱。

[0042] 图6为本发明实施例一制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 结构太阳能电池中 $\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 界面区高分辨TEM图。

[0043] 图7为本发明实施例一制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 结构太阳能电池的时间稳定性验证对比图。

具体实施方式

[0044] 以下结合具体的实施例子对上述方案做进一步说明,本发明的优选实施例详述如下:

[0045] 实施例一:

[0046] 在本实施例中,参见图1~图7,一种空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结,采用 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料与 n-Si 材料层匹配,形成空穴选择钝化接触异质结,得到 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结;其中,所述 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料中的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜是在 MoO_x 薄膜和 n-Si 基底之间形成的含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜,即热蒸发过程中 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应,从而形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层中Mo的质量百分比为30%。

[0047] 在本实施例中,在 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜中, MoO_x 薄膜层厚度为8nm并作为空穴传输层, n-Si 材料层的厚度为130 μm ,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层的厚度为3.5nm。超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层的厚度范围不仅有利于钝化 n-Si 表面,降低界面复合,而且有助于提高空穴的缺陷辅助隧穿几率。

[0048] 在本实施例中,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层是由 Si_2O 、 SiO 、 Si_2O_3 和 SiO_2 一系列 SiO_x 硅氧化物复合而成的含有Mo元素的复合硅氧化物材料层。

[0049] 在本实施例中, MoO_x 薄膜的功函数为5.50eV。

[0050] 在本实施例中, $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜以 n-Si 材料层为衬底, n-Si 材料层采用 n-型 导电、晶向为(100)、电阻率为1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶硅片。

[0051] 在本实施例中,一种具有上述空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结的太阳能电池器件,采用 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合薄膜材料与 n-Si 匹配,形成电子选择钝化接触异质

结,得到 $n\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)$ 异质结;使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜和 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)$ 叠层复合薄膜分别对应设置于 $n\text{-Si}$ 材料层的前表面和背表面,形成界面复合的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/n\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件功能层结构体。

[0052] 在本实施例中,在太阳能电池器件的 $n\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)$ 叠层复合薄膜中, SiO_x 厚度为 1.2 nm 并作为钝化层; $\text{poly-Si}(n^+)$ 多晶硅薄膜厚度为 150nm 并作为电子传输层。

[0053] 在本实施例中,在太阳能电池器件的 MoO_x 薄膜层表面结合厚度为 75nm 铟锡氧化物 ITO 薄膜作为透明导电功能层,在 ITO 薄膜上制备图案化的 Ag 栅电极作为前电极,在硅单晶片背面上沉积制备 Al 电极作为背电极,从而形成 $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/n\text{-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳能电池片。

[0054] 在本实施例中,参见图1,一种本实施例具有空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/n\text{-Si}$ 异质结的太阳能电池器件的制备方法,包括如下步骤:

[0055] i. 采用 n -型导电、晶向为 (100)、电阻率为 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 且厚度为 $130 \mu\text{m}$ 的单晶硅片为衬底;

[0056] ii. 采用标准 RCA 清洗方法对在步骤 i 中选取的单晶硅片进行化学清洗,在清洗时,先在 80°C 下将单晶硅片浸入 NH_4OH 、 H_2O_2 和 H_2O 的混合质量比为 1:1:5 的混合溶液中进行超声波清洗 10 分钟,再采用去离子水进行清洗;然后在 80°C 下再将单晶硅片浸入 HCl 、 H_2O_2 和 H_2O 的混合质量比为 1:1:6 的另一混合溶液中进行超声波清洗 10 分钟,再采用去离子水进行清洗;

[0057] iii. 将在步骤 ii 中清洗好的单晶硅片浸入到质量百分比浓度为 68wt.% 的浓硝酸中,在温度 110°C 下,进行氧化 10min,使单晶硅片双面形成厚度为 1.2nm 的超薄氧化硅层,作为钝化层;

[0058] iv. 采用常压化学气相沉积工艺,在完成步骤 iii 工艺处理后的单晶硅片背表面沉积厚度为 150nm 的 n^+ -型多晶硅 $\text{poly-Si}(n^+)$ 薄膜,并在 900°C 的氮气条件下进行退火热处理 30min,得到 $\text{poly-Si}(n^+)$ 多晶硅薄膜,作为电子传输层;

[0059] v. 将完成步骤 iv 中退火处理的单晶硅片背面向上放入常规氧化炉中,采用热氧化工艺,在 900°C 条件下氧化 30min,在单晶硅片背面的 $\text{poly-Si}(n^+)$ 多晶硅薄膜表面生长 20nm 厚的氧化硅层,将单晶硅片背面进行包覆,作为单晶硅片背面及 $\text{poly-Si}(n^+)$ 多晶硅薄膜的保护层;

[0060] vi. 将完成步骤 v 工艺过程的单晶硅片前表面浸入到质量百分比浓度为 5wt.% 的氢氟酸溶液中,去除单晶硅片前表面超薄氧化硅层,并用去离子水清洗单晶硅片表面;

[0061] vii. 将完成步骤 vi 工艺过程的单晶硅片浸入到质量百分比浓度为 1.5wt.% 的氢氧化钠溶液中,使单晶硅片前表面形成绒面,晶向为 (111);此时单晶硅片背表面存在氧化硅保护层,晶向 (100) 不变;然后,将硅片浸入到质量百分比浓度为 7wt.% 的盐酸溶液中,超声清洗 10min,再用去离子水清洗干净;

[0062] viii. 将完成步骤 vii 清洗工艺的的硅片浸入到质量百分比浓度为 5wt.% 的氢氟酸溶液中,去除背表面氧化硅保护层,然后用去离子水清洗单晶硅片表面,并采用氮气进行吹干,得到干燥的单晶硅片,完成复合衬底前处理过程;

[0063] ix. 采用热蒸发工艺,在步骤 viii 中完成复合衬底前处理过程的单晶硅片前表面沉积 8nm 厚的 MoO_x 薄膜,作为空穴传输层;在采用热蒸发工艺进行沉积 MoO_x 薄膜时, MoO_3 粉末纯度为 99.99%,颗粒直径不大于 $10 \mu\text{m}$,载体为钼舟,钼舟与单晶硅片间距为 26cm,沉积时所

加电流为100A,沉积速率为0.8nm/s,本底真空不大于 5×10^{-4} Pa;

[0064] x.在进行步骤ix热蒸发工艺过程中,通过调整加热电流大小及沉积速率,使氧化钼粉末形成蒸汽流,蒸汽流中的 MoO_3 分子团、Mo、O原子扩散运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成厚度为3.5nm的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层,从而在 MoO_x 薄膜和单晶硅片之间形成含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜,使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜与n-Si前表面匹配形成空穴选择钝化接触异质结,得到具有 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 结构的叠层复合功能层;本实施例通过 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料与n-Si材料层匹配,形成空穴选择钝化接触异质结;并通过 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层结构复合薄膜层与n-Si背表面匹配,形成电子选择钝化接触异质结;使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜和n-Si/ $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合薄膜分别对应设置于n-Si材料层的前表面和背表面,形成界面复合的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件功能层结构体;

[0065] xi.采用磁控溅射工艺,在步骤x中制备的太阳能电池器件功能层结构体样品的 MoO_x 薄膜层前表面沉积75nm厚的ITO薄膜,作为透明导电功能层,得到

[0066] ITO/ $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件结构样品;在制备ITO薄膜时,ITO靶材采用直径为77mm的 SnO_2 和 In_2O_3 复合的合金陶瓷靶,靶材的成分由质量百分比为10wt.%的 SnO_2 和90wt.%的 In_2O_3 组成,溅射条件为:溅射功率为100W,工作气体为高纯Ar,Ar气流量为40sccm,工作压强为1.0Pa,衬底温度为室温,靶基距为7cm,溅射时间为200s;

[0067] xii.在步骤xi溅射结束后,将ITO/ $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件结构样品取出,并放入真空热蒸发设备中,再利用掩膜方法,在ITO薄膜上蒸发沉积制备图案化的Ag栅电极,作为前电极,在叠层复合结构的太阳能电池器件结构样品的 $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 薄膜层背面上蒸发沉积制备Al电极,作为背电极,从而最终制成具有 $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳能电池片,即最终制备的电荷选择钝化接触 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池片;

[0068] xiii.用WXQH160型金刚石外圆下切割/划片机,切去在步骤xii中最终制备的电荷选择钝化接触 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池片的边缘部分,进行精整,防止光电池边缘短路和增大并联电阻,得到成品太阳能电池片。

[0069] 本实施例利用热蒸发及磁控溅射技术,使ITO/ $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层薄膜与n-Si前表面绒面匹配形成空穴选择钝化接触异质结;采用硝酸氧化及常压化学气相沉积工艺,使 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层结构与n-Si背表面平面匹配形成电子选择钝化接触异质结,最终获得具有较高光伏转换效率的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池。热蒸发沉积的 MoO_x 薄膜具有5.50eV的较高的功函数,其与n-Si基体共同作用有助于内建电场的形成与提高,从而促进空穴的传输。本实施例通过热蒸发 MoO_x 薄膜及低能蒸汽流固相反应形成的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层不仅作为钝化层降低界面态,而且可增强光生空穴隧穿。当前制备得到的空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池的最高转换效率可达到16.7%,本实施例从器件设计原理、模型数值计算和工艺优化的可能性上来看,此器件的光电转换效率还有较大的提升余地。综上,本实施例制备的空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池具有许多独特的优点,有一定的发展前途,并有推广应用之远景。

[0070] 图2是本实施例制备的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池在光照条件下的电流-

电压特性曲线图,从图中可知,器件的转化效率(η)为16.7%,开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})和填充因子(FF)分别为600mV,38.2mA/cm²和72.9%。图3是本实施例制备的MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池的外量子效率(EQE)、内量子效率(IQE)和反射谱(R)图,从图3中可知,器件的光谱响应范围为300~1200nm,当波长在600nm时,量子效率最高为98%;此外,器件前表面反射率较低。图4是本实施例制备的MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池MoO_x/n-Si界面高分辨TEM图,从图中可知,在MoO_x薄膜和n-Si基底之间形成厚度为3.5nm的超薄SiO_x(Mo)薄膜。图5是本实施例制备的MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池MoO_x/n-Si界面区的XPS深度剖析图,在MoO_x薄膜和n-Si基底界面处,蒸汽流中的MoO₃分子团、Mo、O原子与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成超薄SiO_x(Mo)层;通过XPS深度剖析,对应刻蚀时间为60s时,由Si 2p单谱可知超薄SiO_x(Mo)层是由Si₂O、SiO、Si₂O₃和SiO₂一系列硅氧化物复合而成的复合硅氧化物材料层;对应刻蚀时间为60s时,由O1s单谱可知超薄SiO_x(Mo)层中除了Si-O键外,还存在一定量的O空位和Mo-O键;对应刻蚀时间为60s时,由Mo 3d单谱可知超薄SiO_x层中还含有少量的Mo元素,Mo原子的质量百分比为30%。图6是本实施例制备的MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池背表面n-Si/SiO_x/poly-Si(n⁺)界面区高分辨TEM图,从图中6可知,背表面的氧化硅层厚度为1.2nm,有利于电子的直接隧穿;poly-Si(n⁺)层为结晶性很好的多晶薄膜,有利于电子的输运。图7是本实施例制备的MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池的时间稳定性验证对比图,从图7中可知,器件在长达140天的工作过程中,转换效率没有明显衰退,基本维持在16.3%,说明该器件具有长时间的稳定性。本实施例采用晶硅表面处理方法、热蒸发沉积MoO_x工艺、低能蒸汽流固相反应方法、射频磁控溅射沉积ITO薄膜工艺、硝酸氧化工艺、常压化学气相沉积poly-Si(n⁺)薄膜工艺和热蒸发金属电极工艺制备MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池。本实施例选用n型导电、晶向为(100)、电阻率为1.5Ω·cm、厚度为130μm的单晶硅片为衬底;经化学清洗、引入背场(SiO_x/poly-Si(n⁺))、前表面制绒后,利用热蒸发工艺制备MoO_x薄膜;在热蒸发沉积MoO_x薄膜材料的工艺过程中,通过调整蒸发温度及沉积速率,使氧化钼粉末形成蒸汽流,蒸汽流中的MoO₃分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成超薄SiO_x(Mo)层,从而在MoO_x薄膜和单晶硅片之间形成含有Mo元素的超薄SiO_x薄膜。本实施例利用热蒸发和掩膜技术,在ITO薄膜材料上制备Ag栅电极,在硅衬底背面沉积Al电极。最后用金刚石外圆下切割/划片机切去电池片边缘部分,防止光电池边缘短路。本实施例制备了MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池,显示了较好的稳定性能和较高的光电转换效率。

[0071] 实验测试分析:

[0072] 对本实施例制备MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池在太阳能标准测试条件AM1.5条件下,即光强度为100mW/cm²和25℃条件下进行测试,获得最高的光电转换效率达到16.7%,最高开路电压为600mV,最大短路电流为38.2mA/cm²,最好的填充因子为72.9%。在测量数据的基础上,器件在长达140天的工作过程中,转换效率没有明显衰退,基本维持在16.3%,说明该器件具有长时间的稳定性。

[0073] 本实施例空穴选择型MoO_x/SiO_x(Mo)/n-Si异质结太阳电池的制备方法,用n型导电、晶向为(100)的单晶硅片为衬底,经化学清洗、引入背场SiO_x/poly-Si(n⁺)、前表面制绒后,采用热蒸发工艺,在单晶硅片前表面沉积MoO_x薄膜,作为空穴传输层。热蒸发工艺过程中,通过调整加热电流大小及沉积速率,使氧化钼粉末形成蒸汽流,蒸汽流中的MoO₃分子

团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层;然后,利用磁控溅射工艺制备ITO薄膜,再采用热蒸发和掩膜技术,在ITO薄膜材料上制备Ag栅电极,在n-Si衬底背面沉积Al电极,得到太阳电池片。本实施例方法结合晶硅表面处理方法、热蒸发沉积 MoO_x 薄膜工艺、低能蒸汽流固相反应方法、射频磁控溅射沉积ITO薄膜工艺、硝酸氧化工艺、常压化学气相沉积poly-Si(n^+)薄膜工艺和热蒸发金属电极工艺,制备了 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳电池,具有较好的稳定性能和较高的光电转换效率。

[0074] 实施例二:

[0075] 本实施例与实施例一基本相同,特别之处在于:

[0076] 在本实施例中,一种空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结,采用 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料与n-Si材料层匹配,形成空穴选择钝化接触异质结,得到 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结;其中,所述 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料中的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜是在 MoO_x 薄膜和n-Si基底之间形成的含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜,即热蒸发过程中 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应,从而形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层中Mo的质量百分为30%。

[0077] 在本实施例中,在 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜中, MoO_x 薄膜层厚度为7nm并作为空穴传输层,n-Si材料层的厚度为120 μm ,超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层的厚度为3.0nm。超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层的厚度范围不仅有利于钝化n-Si表面,降低界面复合,而且有助于提高空穴的缺陷辅助隧穿几率。

[0078] 在本实施例中, $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜以n-Si材料层为衬底,n-Si材料层采用n-型导电、晶向为(100)、电阻率为1.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶硅片。

[0079] 在本实施例中,在太阳电池器件的n-Si/ $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)$ 叠层复合薄膜中, SiO_x 厚度为1.2nm并作为钝化层;poly-Si(n^+)多晶硅薄膜厚度为150nm并作为电子传输层。

[0080] 在本实施例中,在太阳电池器件的 MoO_x 薄膜层表面结合厚度为70nm铟锡氧化物ITO薄膜作为透明导电功能层,在ITO薄膜上制备图案化的Ag栅电极作为前电极,在硅单晶片的背面上沉积制备Al电极作为背电极,从而形成Ag/ITO/ $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(n^+)/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳电池片。

[0081] 在本实施例中,参见图1,一种本实施例具有空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结的太阳电池器件的制备方法,包括如下步骤:

[0082] i. 采用n-型导电、晶向为(100)、电阻率为1.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 且厚度为120 μm 的单晶硅片为衬底;

[0083] ii. 本步骤与实施例一相同;

[0084] iii. 将在步骤ii中清洗好的单晶硅片浸入到质量百分比浓度为68wt.%的浓硝酸中,在温度110 $^{\circ}\text{C}$ 下,进行氧化10min,使单晶硅片双面形成厚度为1.2nm的超薄氧化硅层,作为钝化层;

[0085] iv. 本步骤与实施例一相同;

[0086] v. 本步骤与实施例一相同;

[0087] vi. 本步骤与实施例一相同;

[0088] vii. 本步骤与实施例一相同;

[0089] viii. 本步骤与实施例一相同；

[0090] ix. 采用热蒸发工艺，在步骤viii中完成复合衬底前处理过程的单晶硅片前表面沉积7nm 厚的 MoO_x 薄膜，作为空穴传输层；在采用热蒸发工艺进行沉积 MoO_x 薄膜时， MoO_3 粉末纯度为99.99%，颗粒直径不大于10 μm ，载体为钼舟，钼舟与单晶硅片间距为26cm，沉积时所加电流为100A，沉积速率为0.8nm/s，本底真空不大于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ；

[0091] x. 在进行步骤ix热蒸发工艺过程中，通过调整加热电流大小及沉积速率，使氧化钼粉末形成蒸汽流，蒸汽流中的 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面，并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成厚度为3.0nm的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层，从而在 MoO_x 薄膜和单晶硅片之间形成含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜，使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜与n-Si前表面匹配形成空穴选择钝化接触异质结，得到具有 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 结构的叠层复合功能层；本实施例通过 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料与n-Si材料层匹配，形成空穴选择钝化接触异质结；并通过 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层结构复合薄膜层与n-Si背表面匹配，形成电子选择钝化接触异质结；使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜和n-Si/ $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合薄膜分别对应设置于n-Si材料层的前表面和背表面，形成界面复合的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件功能层结构体；

[0092] xi. 采用磁控溅射工艺，在步骤x中制备的太阳能电池器件功能层结构体样品的 MoO_x 薄膜层前表面沉积70nm厚的ITO薄膜，作为透明导电功能层，得到 $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件结构样品；在制备ITO薄膜时，ITO靶材采用直径为77mm的 SnO_2 和 In_2O_3 复合的合金陶瓷靶，靶材的成分由质量百分比为10wt.%的 SnO_2 和90wt.%的 In_2O_3 组成，溅射条件为：溅射功率为100W，工作气体为高纯Ar，Ar气流量为40sccm，工作压强为1.0Pa，衬底温度为室温，靶基距为7cm，溅射时间为200s；

[0093] xii. 本步骤与实施例一相同；

[0094] xiii. 本步骤与实施例一相同。

[0095] 实验测试分析：

[0096] 对本实施例制备 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池在太阳能标准测试条件AM 1.5条件下，即光强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 和25℃条件下进行测试，获得最高的光电转换效率达到16.61%，最高开路电压为590mV，最大短路电流为 $38.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，最好的填充因子为73.5%。在测量数据的基础上，器件在长达140天的工作过程中，转换效率没有明显衰退，基本维持在16.1%，说明该器件具有长时间的稳定性。

[0097] 本实施例空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法，用n-型导电、晶向为(100)的单晶硅片为衬底，经化学清洗、引入背场 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 、前表面制绒后，采用热蒸发工艺，在单晶硅片前表面沉积 MoO_x 薄膜，作为空穴传输层。热蒸发工艺过程中，通过调整加热电流大小及沉积速率，使氧化钼粉末形成蒸汽流，蒸汽流中的 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面，并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层；然后，利用磁控溅射工艺制备ITO薄膜，再采用热蒸发和掩膜技术，在ITO薄膜材料上制备Ag栅电极，在n-Si衬底背面沉积Al电极，得到太阳能电池片。本实施例方法结合晶硅表面处理方法、热蒸发沉积 MoO_x 薄膜工艺、低能蒸汽流固相反应方法、射频磁控溅射沉积ITO薄膜工艺、硝酸氧化工艺、常压化学气相沉积 $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 薄膜工艺和热蒸发金属电极工艺，制备了 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池，具有较好的稳定性能和较高的光电转换

效率。

[0098] 实施例三：

[0099] 本实施例与前述实施例基本相同，特别之处在于：

[0100] 在本实施例中，一种空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结，采用 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料与 n-Si 材料层匹配，形成空穴选择钝化接触异质结，得到 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结；其中，所述 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料中的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜是在 MoO_x 薄膜和 n-Si 基底之间形成的含有 Mo 元素的超薄 SiO_x 薄膜，即热蒸发过程中 MoO_3 分子团、 Mo 、 O 原子运动到单晶硅片前表面，并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应，从而形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层，超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层中 Mo 的质量百分为30%。

[0101] 在本实施例中，在 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜中， MoO_x 薄膜层厚度为10nm并作为空穴传输层， n-Si 材料层的厚度为140 μm ，超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层的厚度为4.0nm。超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜层的厚度范围不仅有利于钝化 n-Si 表面，降低界面复合，而且有助于提高空穴的缺陷辅助隧穿几率。

[0102] 在本实施例中， $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜以 n-Si 材料层为衬底， n-Si 材料层采用 n-型 导电、晶向为(100)、电阻率为1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶硅片。

[0103] 在本实施例中，在太阳能电池器件的 $\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合薄膜中， SiO_x 厚度为1.6 nm并作为钝化层； $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 多晶硅薄膜厚度为150nm并作为电子传输层。

[0104] 在本实施例中，在太阳能电池器件的 MoO_x 薄膜层表面结合厚度为80nm铟锡氧化物ITO薄膜作为透明导电功能层，在ITO薄膜上制备图案化的 Ag 栅电极作为前电极，在硅单晶片的背面上沉积制备 Al 电极作为背电极，从而形成 $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳能电池片。

[0105] 在本实施例中，参见图1，一种本实施例具有空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结的太阳能电池器件的制备方法，包括如下步骤：

[0106] i. 采用 n-型 导电、晶向为(100)、电阻率为1.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 且厚度为140 μm 的单晶硅片为衬底；

[0107] ii. 本步骤与实施例一相同；

[0108] iii. 将在步骤ii中清洗好的单晶硅片浸入到质量百分比浓度为68wt.%的浓硝酸中，在温度110 $^{\circ}\text{C}$ 下，进行氧化10min，使单晶硅片双面形成厚度为1.6nm的超薄氧化硅层，作为钝化层；

[0109] iv. 本步骤与实施例一相同；

[0110] v. 本步骤与实施例一相同；

[0111] vi. 本步骤与实施例一相同；

[0112] vii. 本步骤与实施例一相同；

[0113] viii. 本步骤与实施例一相同；

[0114] ix. 采用热蒸发工艺，在步骤viii中完成复合衬底前处理过程的单晶硅片前表面沉积10nm厚的 MoO_x 薄膜，作为空穴传输层；在采用热蒸发工艺进行沉积 MoO_x 薄膜时， MoO_3 粉末纯度为99.99%，颗粒直径不大于10 μm ，载体为钼舟，钼舟与单晶硅片间距为26cm，沉积时所加电流为100A，沉积速率为0.8nm/s，本底真空不大于 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ；

[0115] x. 在进行步骤ix热蒸发工艺过程中，通过调整加热电流大小及沉积速率，使氧化

钼粉末形成蒸汽流,蒸汽流中的 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成厚度为4.0nm的超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层,从而在 MoO_x 薄膜和单晶硅片之间形成含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜,使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜与n-Si前表面匹配形成空穴选择钝化接触异质结,得到具有 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 结构的叠层复合功能层;本实施例通过 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜材料与n-Si材料层匹配,形成空穴选择钝化接触异质结,得到 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 叠层复合薄膜;并通过 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层结构复合薄膜层与n-Si背表面匹配,形成电子选择钝化接触异质结;使 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 叠层复合薄膜和n-Si/ $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合薄膜分别对应设置于n-Si材料层的前表面和背表面,形成界面复合的 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件功能层结构体;

[0116] xi.采用磁控溅射工艺,在步骤x中制备的太阳能电池器件功能层结构体样品的 MoO_x 薄膜层前表面沉积80nm厚的ITO薄膜,作为透明导电功能层,得到 $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件结构样品;在制备ITO薄膜时,ITO靶材采用直径为77mm的 SnO_2 和 In_2O_3 复合的合金陶瓷靶,靶材的成分由质量百分比为10wt.%的 SnO_2 和90wt.%的 In_2O_3 组成,溅射条件为:溅射功率为100W,工作气体为高纯Ar,Ar气流量为40sccm,工作压强为1.0Pa,衬底温度为室温,靶基距为7cm,溅射时间为200s;

[0117] xii.在步骤xi溅射结束后,将 $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 叠层复合结构的太阳能电池器件结构样品取出,并放入真空热蒸发设备中,再利用热蒸发方法,在ITO薄膜上蒸发沉积制备图案化的Ag栅电极,作为前电极,在叠层复合结构的太阳能电池器件结构样品的 $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 薄膜层背面上蒸发沉积制备Al电极,作为背电极,从而最终制成具有 $\text{Ag}/\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}/\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)/\text{Al}$ 层状结构的硅基异质结太阳能电池片,即最终制备的电荷选择钝化接触 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池片;

[0118] xiii.本步骤与实施例一相同。

[0119] 实验测试分析:

[0120] 对本实施例制备 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池在太阳能标准测试条件AM1.5条件下,即光强度为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 和 25°C 条件下进行测试,获得最高的光电转换效率达到16.5%,最高开路电压为600mV,最大短路电流为 $38.1\text{mA}/\text{cm}^2$,最好的填充因子为72.3%。在测量数据的基础上,器件在长达140天的工作过程中,转换效率没有明显衰退,基本维持在16.0%,说明该器件具有长时间的稳定性。

[0121] 本实施例空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法,用n型导电、晶向为(100)的单晶硅片为衬底,经化学清洗、引入背场 $\text{SiO}_x/\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 、前表面制绒后,采用热蒸发工艺,在单晶硅片前表面沉积 MoO_x 薄膜,作为空穴传输层。热蒸发工艺过程中,通过调整加热电流大小及沉积速率,使氧化钼粉末形成蒸汽流,蒸汽流中的 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面,并与单晶硅片的浅层硅原子发生固相反应形成超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层;然后,利用磁控溅射工艺制备ITO薄膜,再采用热蒸发和掩膜技术,在ITO薄膜材料上制备Ag栅电极,在n-Si衬底背面沉积Al电极,得到太阳能电池片。本实施例方法结合晶硅表面处理方法、热蒸发沉积 MoO_x 薄膜工艺、低能蒸汽流固相反应方法、射频磁控溅射沉积ITO薄膜工艺、硝酸氧化工艺、常压化学气相沉积 $\text{poly-Si}(\text{n}^+)$ 薄膜工艺和热蒸发金属电极工艺,制备了 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结太阳能电池,具有较好的稳定性能和较高的光电转换

效率。

[0122] 实施例四：

[0123] 本实施例与前述实施例基本相同，特别之处在于：

[0124] 在本实施例中，具有空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结的太阳电池器件的制备方法，在步骤ix热蒸发工艺过程中，超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 薄膜的化学成分、钝化效果及厚度通过调节 MoO_x 薄膜的沉积参数进行控制， MoO_x 薄膜的沉积参数主要包括施加在蒸发源上电流的大小、持续时间及蒸发速率中的任意一种或者任意几种的参数组合。本实施例利用热蒸发及低能蒸汽流固相反应方法，使氧化钼蒸汽流中的 MoO_3 分子团、Mo、O原子运动到单晶硅片前表面，发生固相反应，从而在 MoO_x 薄膜和单晶硅片之间形成含有Mo元素的超薄 SiO_x 薄膜。该超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层不仅可有效钝化Si基体表面悬挂键，减少界面复合，而且超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层中特有的O空位、Mo替位，即Mo替位Si产生有利于空穴隧穿的能级，以超薄 $\text{SiO}_x(\text{Mo})$ 层作为钝化层降低界面态，可增强光生空穴的隧穿几率，提高 $\text{MoO}_x/\text{n-Si}$ 结构太阳电池的转换效率，优化空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结的太阳电池器件的结构和功能。

[0125] 上面对本发明实施例结合附图进行了说明，但本发明不限于上述实施例，还可以根据本发明的发明创造的目的做出多种变化，凡依据本发明技术方案的精神实质和原理下做的改变、修饰、替代、组合或简化，均应为等效的置换方式，只要符合本发明的发明目的，只要不背离本发明空穴选择型 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_x(\text{Mo})/\text{n-Si}$ 异质结、太阳电池器件及其制备方法的技术原理和发明构思，都属于本发明的保护范围。

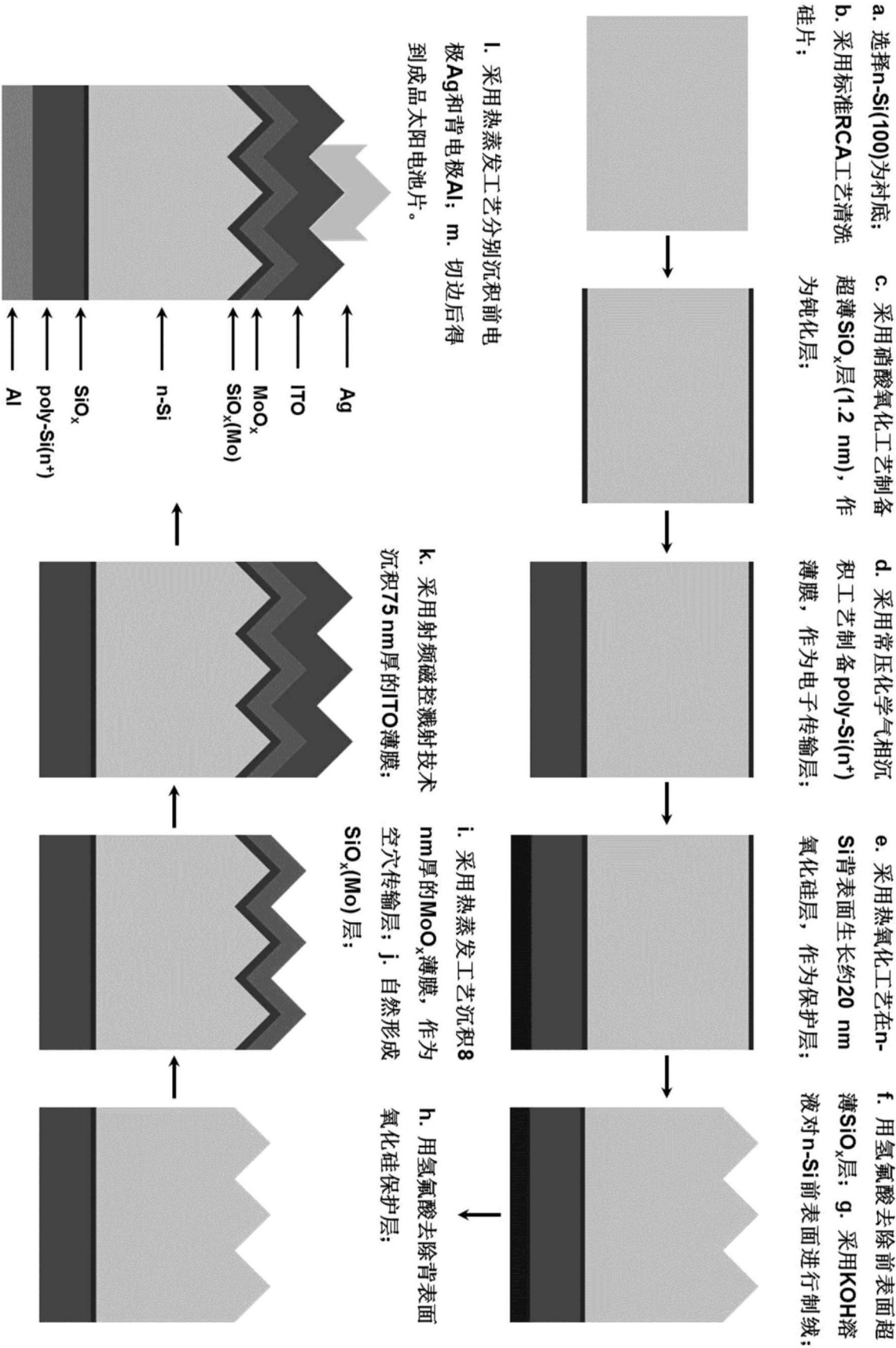


图1

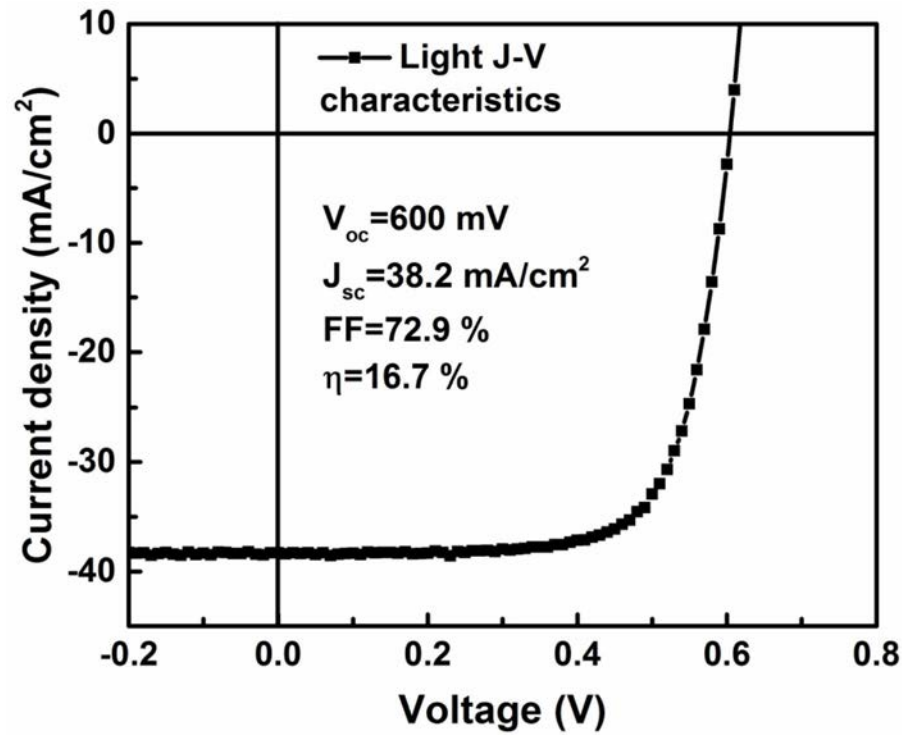


图2

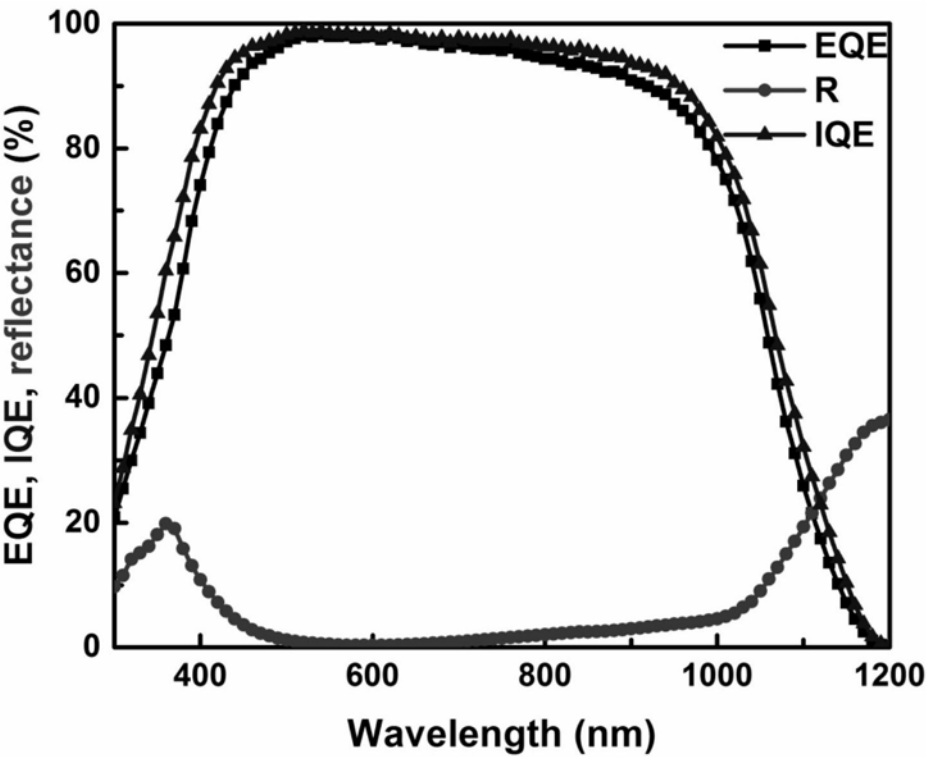


图3

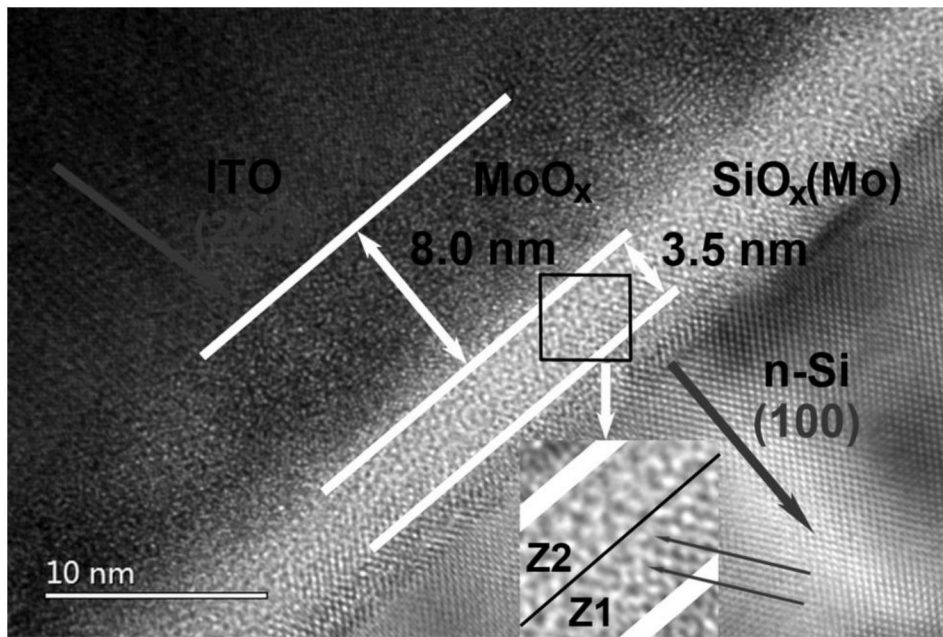


图4

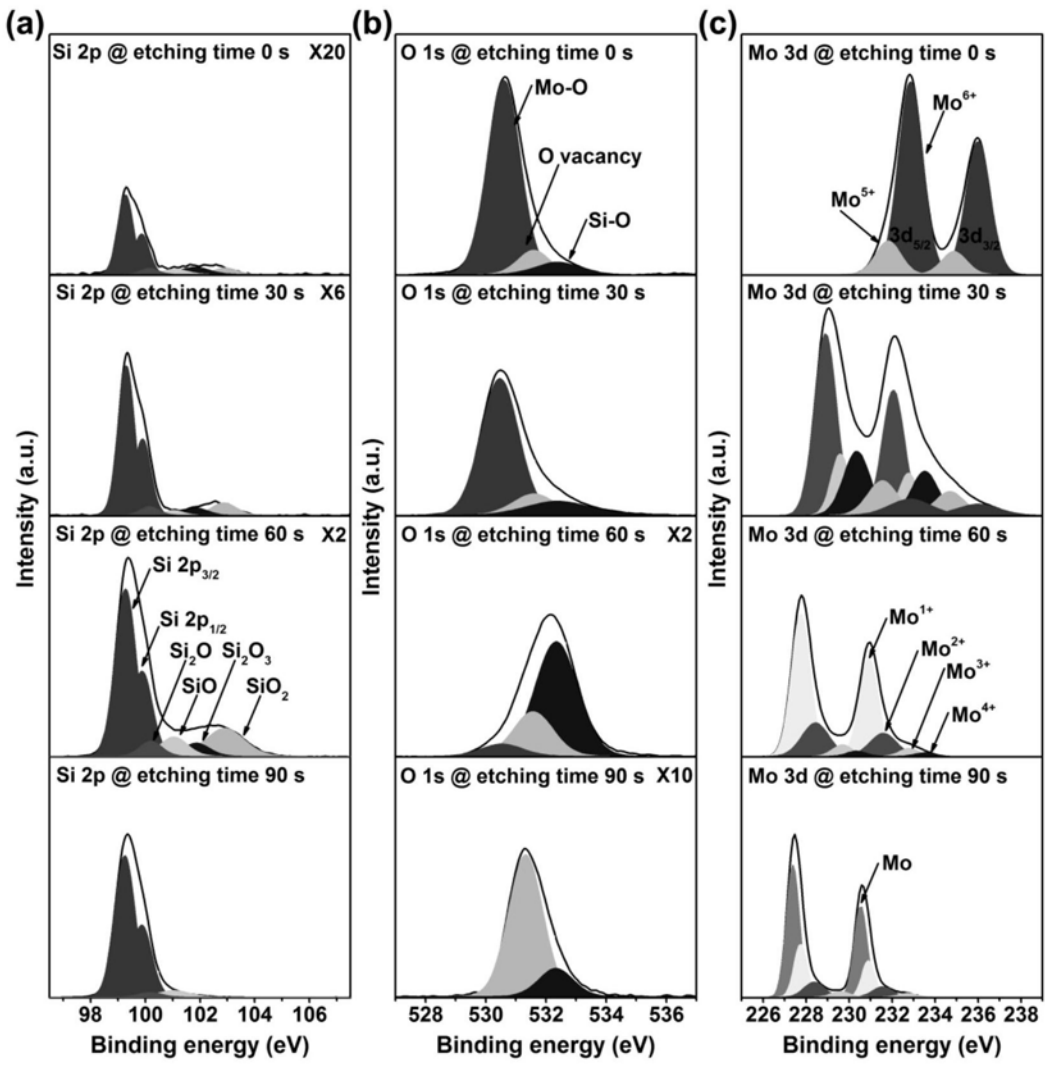


图5

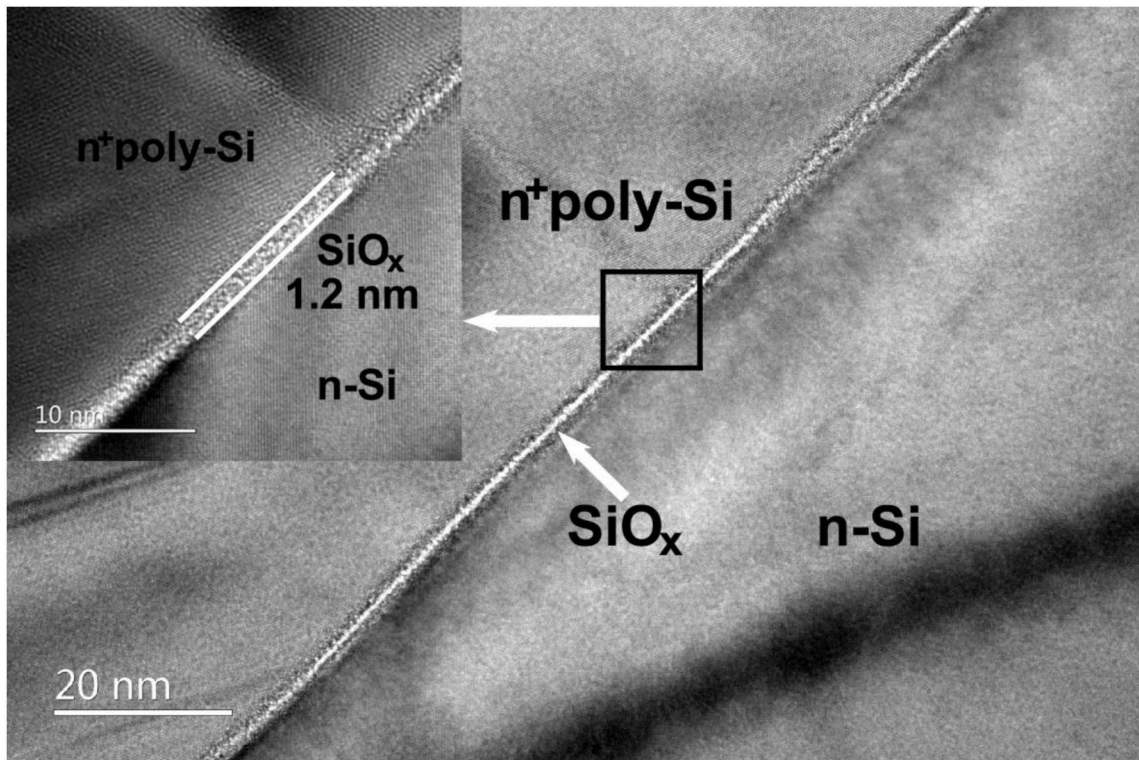


图6

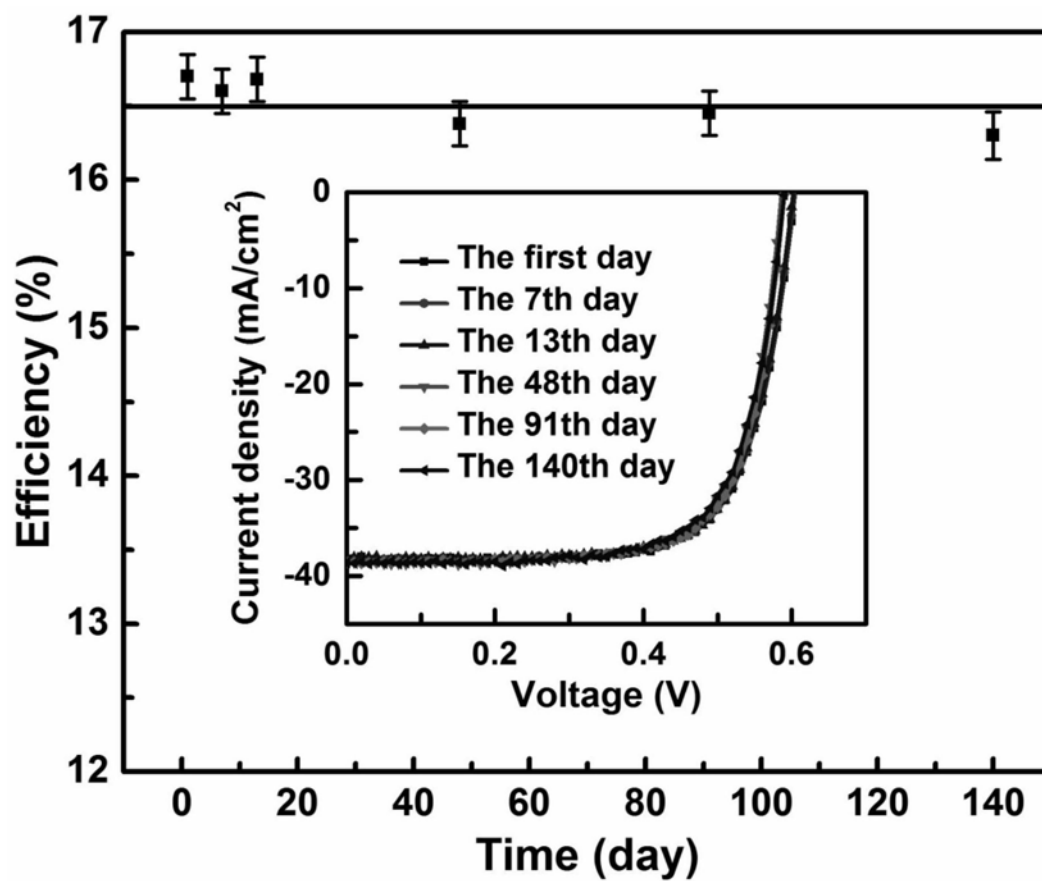


图7