

[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 200710142489.6

[51] Int. Cl.

H01L 31/068 (2006.01)

H01L 31/075 (2006.01)

H01L 31/072 (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月27日

[11] 公开号 CN 101132028A

[22] 申请日 2007.8.27

[21] 申请号 200710142489.6

[30] 优先权

[32] 2006.8.25 [33] US [31] 11/510087

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 L·查卡拉科斯 B·A·科列瓦尔

J·A·弗龙黑泽 J·E·鲍尔奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 韦欣华

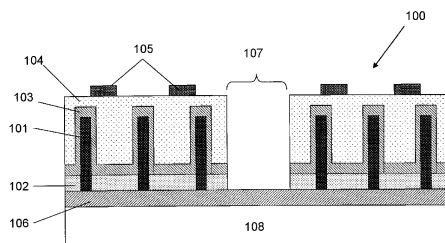
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 15 页

[54] 发明名称

单个共形结纳米线光伏器件

[57] 摘要

在有些实施方案中,本发明的目标在于包含涂有薄共形涂层的细长纳米结构的光伏器件(例如,太阳能电池)。这种共形涂层一般提供基本连续的电荷分离结。取决于实施方案,这类器件能包含 p-n 结(100)、p-i-n 结(400)(在 p 和 n 层之间有本征薄隧道层)和/或异质结(600)。但在所有情况下,细长纳米结构是光伏器件中的活性光伏(PV)元件。此外,本发明的目标还在于制造和应用这类器件的方法。这类光伏或太阳能电池器件的成本与薄膜太阳能电池相当,但因共形的电荷分离结而具有更高的效率。此外,纳米结构还提供优良的陷光作用和吸光性。



1.包含下列元件的光伏器件:

a)许多发射自多孔纳米模板的细长纳米结构,该细长纳米结构由具有第一类掺杂的半导体材料构成;

b)共形地沉积在许多细长纳米结构周围的半导体材料的共形层,该半导体材料的共形层具有第二类掺杂并与许多细长纳米结构一起形成电荷分离结;和

c)可供连接器件与外部电路操作的上、下接触,其中下接触与许多细长纳米结构电接触,而上接触与共形层电接触。

2.权利要求1的光伏器件,还包含沉积在共形层上的导电透明材料。

3.权利要求1的光伏器件,其中细长纳米结构选自下列一组:纳米线、纳米棒、纳米管和它们的组合。

4.包含下列元件的光伏器件:

a)许多发射自多孔纳米模板的细长纳米结构,该细长纳米结构由具有第一类掺杂的半导体材料构成;

b)共形地沉积在许多细长纳米结构周围的本征半导体材料的第一共形层;

c)共形地沉积在第一共形层周围的半导体材料的第二共形层,该第二共形层具有第二类掺杂,从而形成电荷分离结;和

d)可供连接器件与外部电路操作的上、下接触,其中下接触与许多纳米线电接触,而上接触与第二共形层电接触。

5.权利要求4的光伏器件,还包含沉积在第二共形层上的导电透明材料。

6.权利要求4的光伏器件,其中细长纳米结构以基本垂直的取向发射自多孔纳米模板。

7.包含下列元件的光伏器件:

a)许多发射自多孔纳米模板的细长纳米结构,该细长纳米结构由具有第一带隙的半导体材料构成;

b)共形地沉积在许多细长纳米结构周围的半导体材料的第一共形层;该半导体材料的共形层具有第二带隙,并与许多细长纳米结构一起,形成电荷分离异质结;和

c)可供连接器件与外部电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

8.权利要求 7 的光伏器件，还包含沉积在共形层上的导电透明材料。

9.权利要求 7 的光伏器件，其中多孔纳米模板驻留在基底上。

10.制造光伏器件的方法，该方法包括下列步骤：

a)生长发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构包含半导体材料且具有第一带隙；

b)在许多细长纳米结构周围共形地沉积半导体材料的共形层，该半导体材料的共形层具有第二带隙，从而与下面的细长纳米结构一起形成电荷分离异质结；和

c)形成可供连接器件与外电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

单个共形结纳米线光伏器件

技术领域

本发明一般地涉及光伏器件，更具体地，涉及包含细长纳米结构和共形衍生结(conformally-derived junction)的光伏器件。

背景技术

目前，硅(Si)是制造太阳能电池中使用最普遍的材料，这类太阳能电池用来把阳光转化为电。为此，使用单-和多结 p-n 太阳能电池，但效率都不足以把生产和应用这种技术中所包含的成本降下来。因此，与传统电源的竞争阻碍了这类太阳能电池技术的广泛应用。

在现有的太阳能电池中，主要的损耗过程发生在光激电子把其超过带隙的能量迅速损失给称为声子的晶格振动，从而导致更快的重新结合速率。仅这项损耗就把标准电池的转换效率限制在约 44%。此外，光生电子和空穴与半导体晶体中与点缺陷(填隙杂质)、金属原子团、线缺陷(位错)、面缺陷(堆砌缺陷)和/或晶粒边界相关的陷阱态的重新结合进一步降低了效率。虽然后者的效率降低能通过使用具有适当性能，特别是光生载流子的长扩散距离的其它材料而得以克服，但仍不能使该技术的成本与更传统的电源相当。其它损耗起因于以下事实：半导体不吸收能量低于所用材料的带隙的光。考虑了所有的光伏损耗后，Shockley 和 Queisser 已能证明，对于带隙为 1.3 电子伏特(eV)的最佳电池，单结电池的性能被限制在效率略高于 30%(Shockley 和 Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells", J.Appl.Phys., 1961,32(3),pp.510-519)。更近期的计算已证明，单结的这一“极限效率”是 29%(Kerr 等, "Lifetime and efficiency of limits of crystalline silicon solar cells", Proc.29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002, pp.438-441)。

为提高太阳能电池的效率，已调研了应用纳米线和其它类似纳米结构的成果。这些成果简述如下。

在有关 p-n 结二极管阵列中已描述过硅纳米线(Peng 等, "Fabrication of large-Area Silicon Nanowire p-n Junction Diode Arrays", Adv,

Mater.,2004, vol.16, pp.73-76)。但这类阵列并非为用于光伏器件而设计,也未提出这类阵列如何能起提高太阳能电池效率的作用。

在有关太阳能电池器件中已描述过硅纳米结构(Ji 等,“Silicon Nanostructures by Metal Induced Growth(MIG) for Solar Cell Emitters” ,Proc. IEEE, 2002, pp.1314-1317)。在这类器件中, Si 纳米线能通过镍(Ni)预型层上溅射 Si 而形成、包埋在微晶 Si 薄膜内,其厚度决定 Si 纳米线是否在膜内生长。但是,这类纳米线不是活性 PV 元件;它们仅起防反射的作用。

在2005年3月16日提交的共同转让未决US专利申请系列号11/081,967中,已描述过包含硅纳米结构的太阳能电池,其中所述纳米结构是活性 PV 元件。在该具体申请中,电荷分离结(charge separating junction)主要包含在纳米结构本身内,在这类纳米结构的合成期间一般要求掺杂变化。

鉴于上述原因,这类太阳能电池技术的任何改进,尤其在导致进一步改进并使效率与更传统的电源相当的加入纳米量级材料和器件方面的改进,将是完全有益的。

发明内容

在有些实施方案中,本发明的目标在于包含涂有薄共形涂层的细长纳米结构的光伏器件(例如,太阳能电池)。取决于具体实施方案,这类器件可包含 p-n 结、p-i-n 结和/或异质结。但在所有情况下,至少一些细长纳米结构是光伏器件中的活性光伏(PV)元件。此外,本发明的目标还在于制造和应用这类器件的方法。这类光伏或太阳能电池器件的成本很可能与薄膜太阳能电池的相当,但因以下事实而可能具有更高的效率:能分离光吸收和电荷输运,因为大多数载流子在耗尽区附近或区内产生,从而迅速分离载流子而减少了重新结合的机会,同时强陷光作用使吸光所需的厚度最小化。在有些这类实施方案中,这是单个共形结或基本连续的共形结。此外,纳米结构提供优良的陷光作用和吸光性。

在有些实施方案中,本发明的目标在于包含下列元件的 p-n 型光伏器件:(a)许多发射自多孔纳米模板的细长纳米结构,该细长纳米结构由具有第一类掺杂的半导体材料构成;(b)共形地沉积在许多细长纳米结构周围的半导体材料的第一共形层;该半导体材料的共形层具有第二类掺

杂，并与许多细长纳米结构一起形成电荷分离结；(c)沉积在共形层上的导电透明材料；和(d)可供连接器件与外部电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

在有些实施方案中，本发明的目标在于制造 p-n 型光伏器件的方法，该方法包括下列步骤：(a)生长发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构包含半导体材料且具有第一类掺杂；(b)在许多细长纳米结构周围共形地沉积半导体材料的共形层，该半导体材料的共形层具有第二类掺杂，因而与下面的细长纳米结构一起形成电荷分离异质结(charge separating heterojunction)；和(c)在共形层上沉积导电透明材料；和(d)形成可供连接器件与外电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

在有些实施方案中，本发明的目标在于(准)p-i-n型光伏器件，其中本征(intrinsic)层的作用更像表面钝化层，为此本征 a-Si 的确比掺杂的无定形硅更好。在这类实施方案中，保持本征层薄到足以使载流子能挖隧道穿过它们。有些 p-i-n 光伏器件包含：(a)许多发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构由具有第一类掺杂的半导体材料构成；(b)共形地沉积在许多细长纳米结构周围的本征半导体材料的第一共形层；(c)共形地沉积在第一共形层周围的半导体材料的第二共形层，该第二共形层具有第二类掺杂，从而形成电荷分离结；(d)沉积在第二共形层上的导电透明材料；和(e)可供连接器件与外部电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与第二共形层电接触。

在有些实施方案中，本发明的目标在于制造(准)p-i-n型光伏器件(见以上器件描述)的方法，该方法包括下列步骤：(a)生长发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构包含半导体材料且具有第一类掺杂；(b)在许多细长纳米结构周围共形地沉积本征半导体材料的第一共形层；(c)在第一共形层周围共形地沉积半导体材料的第二共形层，该第二共形层具有第二类掺杂，从而与细长纳米结构和第一共形层一起构成电荷分离结；(d)在第二共形层上沉积导电透明材料；和(e)形成可供连接器件与外电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与第二共形层电接触。

在有些实施方案中，本发明的目标在于包含下列元件的异质结-基光

伏器件：(a)许多发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构由具有第一带隙的半导体材料构成；(b)共形地沉积在许多细长纳米结构周围的半导体材料的共形层；该半导体材料的共形层具有第二带隙，并与许多细长纳米结构一起，形成电荷分离异质结；(c)沉积在共形层上的导电透明材料；和(d)可供连接器件与外部电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

在有些实施方案中，本发明的目标在于制造异质结-基光伏器件的方法，该方法包括下列步骤：(a)生长发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构包含半导体材料且具有第一带隙；(b)在许多细长纳米结构周围共形地沉积半导体材料的共形层；该半导体材料的共形层具有第二带隙，因而与下面的细长纳米结构一起形成电荷分离异质结；(c)在共形层上沉积导电透明材料；和(d)形成可供连接器件与外电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

以上相当宽泛地概括了本发明的特点，以便更好地理解下面的发明详述。本发明的其它特点和优点将在下文描述，它们构成本发明权利要求的要点。

附图说明

为了更完整地理解本发明及其优点，下面将结合附图参考以下的详述，在附图中：

图 1 示意按照本发明的有些实施方案包含细长纳米结构的 p-n 结光伏(PV)器件；

图 2 示意细长纳米结构驻留在其上并可作为下接触操作的导电层，这种导电层可包含导电区(106a)和非导电区(106b)；

图 3 以逐步方式示意按照本发明有些实施方案制造 p-n 结 PV 器件的方法；

图 4 示意按照本发明有些实施方案包含细长纳米结构的 p-n 结光伏(PV)器件；

图 5 以逐步方式示意按照本发明有些实施方案制造 p-n 结 PV 器件的方法；

图 6 示意按照本发明有些实施方案包含细长纳米结构的 p-n 结光伏

(PV)器件;

图 7 以逐步方式示意按照本发明有些实施方案制造 p-n 结 PV 器件的方法;

图 8 是在用蚀刻法在 Si 纳米线阵列上所形成的共形无定形 Si 层的扫描电镜(SEM)照片;

图 9 是示意图 8 中所示那种带涂层 Si 纳米线的透射电镜(TEM)照片(和相应的能量分射 X 射线谱);

图 10 是在由化学蒸气沉积(CVD)法在 Si 纳米线阵列上所形成的共形无定形 Si 层的扫描电镜照片;

图 11 是示意图 10 中所示那种带涂层 Si 纳米线的透射电镜照片(和相应的能量分散 X 射线谱);

图 12A 和 12B 示意按照本发明有些实施方案 11 mm 厚固体 Si 薄膜和纳米线薄膜在玻璃基底上的总反射率(12A)和透射率(12B)数据;

图 13 示意 11 mm 厚固体 Si 薄膜和纳米线薄膜在玻璃基底上的总吸收数据, 其中的插图示意该样品横截面的扫描电镜照片;

图 14 示意在玻璃上 CVD 生长的纳米线样品的总吸光数据, 所用催化剂厚度为: (a)50 Å, (b)25 Å 和(c)10 Å, 示意纳米线样品超过(d)固体 Si 薄膜的吸收率; 玻璃上厚 50 Å Au 膜在与纳米线生长相同的温度和时间下热退火(e)前和(f)后的吸收数据; 及(g)类似于以上样品所用的玻璃基底的吸收数据。

具体实施方式

在有些实施方案中, 本发明的目标在于包含涂有薄共形涂层的细长纳米结构的光伏器件(例如, 太阳能电池)。取决于具体实施方案, 这类器件可包含 p-n 结、p-i-n 结和/或异质结。但在所有情况下, 至少一些细长纳米结构是光伏器件内的活性光伏(PV)元件。此外, 本发明的目标还在于制造和应用这类器件的方法。这类光伏或太阳能电池器件的成本很可能与薄膜太阳能电池的相当, 但具有更高的效率, 因为载流子在耗尽区附近或区内产生, 从而非常有效地分离载流子而减少了载流子的重新结合。此外, 纳米结构提供优良的陷光作用和吸光性。

在下面的叙述中, 给出了具体细节, 如具体的量、尺寸等, 以便深入理解本发明的实施方案。但是, 对于本领域的技术人员来说, 显然本

发明可以在无这类具体细节时实践。在许多情况下，有关这类考虑及类似的细节均已略去，因为这些细节对于完全理解本发明并非必要，而且也在相关领域一般技术人员的技术范围之内。参考所有的附图，将会理解，本说明是为了描述本发明的具体实施方案而无意把本发明限于此。

虽然本文所用的大多数术语将是本领域技术人员可公认的，但为了有助于理解本发明，给出了下面的定义。但应理解，当无明确定义时，应采用本领域技术人员目前所接受的意思来解释术语。

“光伏器件”，如本文所定义，是包含至少一个光电二极管并利用光伏效应来产生电动势(e.m.f)的器件。见 Penguin Dictionary of Electronics, 第三版, V. Illingworth 编, Penguin Books, London, 1998。这类典型器件是“太阳能电池”，其中太阳能电池是其光谱响应已对来自太阳的日光进行了优化的光电二极管。

“纳米尺度”，如本文所定义，一般指小于 $1\ \mu\text{m}$ 的尺寸。

“纳米结构”，如本文所定义，一般指在至少两个方向上是纳米尺度的结构。

“细长纳米结构”，如本文所定义，是在 2 个方向上为纳米尺度的纳米结构。

“纳米线”，如本文所定义，一般是基本呈圆柱形且在至少 2 个方向上为亚微米($<1\ \mu\text{m}$)的细长纳米结构。

“共形”，如本文所定义并与下述涂层相关：覆盖在基本非垂直结构，如微制沟槽、纳米线等的表面上，但基本采取(即它们符合)底下结构的形状。但该术语应广义地解释，允许基本充满被涂布结构之间的空隙—至少在有些实施方案中。

“半导体材料”，如本文所定义，是电导率一般介于金属和绝缘体之间的材料，而且这种材料在其价带和导带之间有一个能量间隙或“带隙”。在非掺杂纯态时，这类半导体材料一般被称为“本征的”。

“p-掺杂”，如本文所定义，是指用引进空穴的杂质掺杂半导体材料，所述空穴能有效地增加本征半导体材料导电率并使费米能级移向价带，从而能形成结。典型的这类 p-掺杂是在硅(Si)内加进少量硼(B)。

“n-掺杂”，如本文所定义，是指用引进电子的杂质掺杂半导体材料，所述电子能有效地增加本征半导体材料导电率并使费米能级移向导带，从而能形成结。典型的这类 n-掺杂是在硅(Si)内加进少量磷(P)。

“电荷分离结”在本文定义为2类相反掺杂材料之间的边界，该结允许边界一侧的少数载流子分离到它们在其中属多数载流子的边界另一侧。

“活性PV元件”，如本文所定义，是PV器件中导致形成电荷-分离结的那些元件。

“p-n 光伏器件”，如本文所定义，是包含至少一个如下光电二极管的器件：包含通过p-掺杂半导体与n-掺杂半导体的接触所形成的电荷-分离结。

“p-i-n 光伏器件”，如本文所定义，是包含至少一个如下光电二极管的器件：包含通过p-掺杂半导体、本征(i型)半导体和n-型半导体的层叠所形成的电荷分离结，在其中，i型半导体位于p-掺杂半导体和n-掺杂半导体之间，以及在其中，i型半导体起本征隧道层的作用。

“异质结光伏器件”，如本文所用，是包含至少一个如下光电二极管的器件：包含通过2种具有不同带隙，一般在几种构型，即I型、II型或交错形之一中，偏向导带和价带边缘，的不同半导体材料的接触所形成的电荷分离结。

“多孔纳米模板”，如本文所定义，是包含具有纳米尺寸的孔或柱的阵列的无机或有机薄膜。

p-n 器件

参考图1，在有些实施方案中，本发明的目标在于包含下列元件的p-n型光伏器件100：(a)许多发射自多孔纳米模板102的细长纳米结构101，该细长纳米结构由具有第一类掺杂的半导体材料构成；(b)共形地沉积在许多细长纳米结构101周围的本征半导体材料的共形层103；该半导体材料的共形层具有第二类掺杂并与许多细长纳米结构一起形成电荷分离结；(c)沉积在共形层103上的导电透明材料104；和(d)可供连接器件与外部电路操作的上(105)、下(106)接触，其中下接触106与许多细长纳米结构电接触，而上接触105与共形层电接触。

细长纳米结构101一般选自下列一组：纳米线、纳米棒、纳米管和类似纳米结构，以及它们的组合。细长纳米结构一般以基本垂直的取向发射自多孔纳米模板102，“基本垂直”是指至少大部分纳米结构与基底和/或模板形成大于45°的夹角。但是，细长纳米结构也能以无规取向发射自模板。细长纳米结构的直径一般为约1 nm~约1 μm，以及其

中细长纳米结构的长度为约 100 nm ~ 约 100 μm 。关于第一类掺杂，细长纳米结构具有选自 p-掺杂和 n-掺杂的掺杂，唯一的条件是第一类掺杂不同于第二类掺杂。细长纳米结构一般是 p-掺杂。

在有些实施方案中，上述光伏器件还包含基底 108，多孔模板驻留在其上。在有些实施方案中，基底包含选自金属和简并掺杂硅的导电材料。在有些这类实施方案中，下接触 106 与基底 108 形成整体。在有些实施方案中，基底包含选自玻璃和陶瓷的非导电材料，下接触 106 驻留在其上。

参考图 2，在有些实施方案中，下接触 106 包含多层，例如，层 106a 和 106b。这类多层可具有支承，取决于纳米孔模板 102 与基底 108 如何连接和/或可取决于制造该器件所用的方法(见下文)。

在有些实施方案中，细长纳米结构 101 包含选自下列一组的半导体材料：硅(Si)、SiGe、砷化镓(GaAs)、磷化镓(GaP)、磷化铟(InP)、GaInP、锗(Ge)、GaInAs、砷化铝镓(AlGaAs)、氧化锌(ZnO)、氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)、氮化铟(InN)、氮化硼(BN)、硒(Se)、硒化镉(CdSe)、碲化镉(CdTe)、Cd-O-Te、Cd-Mn-O-Te、ZnTe、Zn-O-Te、Zn-Mn-O-Te、MnTe、Mn-O-Te、铜的氧化物、碳、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Se 和类似组合物以及它们的组合。制造细长纳米结构的这类典型材料都包括 Si 和/或 CdTe。

在有些实施方案中，多孔纳米模板 102 包含选自下列一组的材料：阳极氧化铝(AAO)、二氧化硅(SiO_2)、氮化硼(BN)、氮化硅(Si_3N_4)等。在有些实施方案中，多孔纳米模板的厚度(或平均厚度)为约 0.1 μm ~ 约 100 μm ，其中多孔模板包含的孔径(或平均直径)为约 1 nm ~ 约 1 μm ，以及其中多孔纳米模板包含的孔密度为约 10^5 个/ cm^2 ~ 约 10^{11} 个/ cm^2 。

取决于实施方案，器件 100 一般能按上照明、下照明或同时上下照明进行设计。下(或背面)照明要求基底 108、下接触 106 和纳米孔模板(102)都是透明的。注意：术语“上”和“下”与所述器件相关，不一定与它们所用的取向相关。

取决于实施方案，共形层 103 可以是 n-掺杂或 p-掺杂(见前文)。共形层一般是至少基本连续的，但在至少有些实施方案中允许不连续性。这类在细长纳米结构上的共形层一般对器件提供较大的缺陷容限。虽然掺杂类型不同，但这类 p-n 器件的共形层一般都具有与细长纳米结构相同的半导体材料，虽然它们的结晶度可能不同(例如，结晶或无定形)。

共形层一般是 n-掺杂的。

在有些实施方案中，共形层 103 包含选自下列一组的半导体材料：硅、GaAs、GaP、InP、GaInP、Ge、SiGe、GaInAs、AlGaAs、ZnO、GaN、AlN、InN、BN、Se、CdSe、CdTe、CdS、Cd-O-Te、Cd-Mn-O-Te、ZnTe、Zn-O-Te、Zn-Mn-O-Te、MnTe、Mn-O-Te、铜的氧化物、碳、氧化钛、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Se 和类似组合物，以及它们的组合。更具体地，在有些实施方案中，共形层包含选自下列一组的半导体材料：无定形硅、纳米晶硅、无定形 SiGe、无定形 SiC 以及它们的组合。但是，一般而言，共形层 103 虽然与细长纳米结构 101 的掺杂类型不同，却包含与纳米结构相同的本体组成。共形层的厚度一般为约 1 nm ~ 约 100 nm。

对于器件 100，导电透明材料 104 一般基本充满共形涂布纳米结构之间的空隙。在有些实施方案中，导电透明材料是透明导电氧化物 (TCO)。在有些这类实施方案中，透明导电氧化物是铟-锡-氧化物 (ITO)。在有些其它这类实施方案中，透明导电氧化物是经掺杂的 ZnO。导电透明材料的厚度一般为约 0.05 μm ~ 约 1 μm 。

制造 p-n 器件的方法

参考图 3，在有些实施方案中，本发明的目标在于制造 p-n 型光伏器件，如上述器件(即器件 100)的方法，该方法包含下列步骤：(步骤 301)生长发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构包含半导体材料并具有第一类掺杂；(步骤 302)在许多细长纳米结构周围共形地沉积半导体材料的共形层，该半导体材料的共形层具有第二类掺杂，因而与下面的细长纳米结构一起形成电荷分离结；(步骤 303)在共形层上沉积导电透明材料；和(步骤 304)形成可供连接该器件与外电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

在有些实施方案中，纳米模板驻留在基底上，基底提供或支承下接触，即基底 108 或支承下接触 106，或与之形成整体(见图 1)。

在有些实施方案中，细长纳米结构用选自下列一组的方法生长：化学蒸气沉积 (CVD)、金属-有机 CVD (MOCVD)、等离子体增强 CVD (PECVD)、热丝 CVD (HWCVD)、原子层沉积、电化学沉积、溶液-基化学沉积和类似方法，以及它们的组合。关于在 AAO 模板上生长细长纳米结构的典型方法，见 Bogart 等，“Diameter-Controlled Synthesis of

Silicon Nanowires Using Nanoporous Alumina Membranes” , *Adv. Mater.*,2005,17(1), pp.114-117, 以及文中所含的参考文献 17-22。关于生成这类细长纳米结构的其它方法, 见 Zhang 等, “Synthesis of Ordered Single Crystal Silicon Nanowire Arrays” ,*Adv. Mater.*,2001,13(16), pp.1238-1241; Cheng 等“Highly ordered nanostructures of single crystalline GaN nanowires in anodic alumina membranes” , *Mater.Sci. & Eng.*,2000,A286, pp.165-168; 以及 Zhang 等, “Fabrication of Highly Ordered InSb Nanowire arrays by Electrodeposition in Porous Anodic Alumina Membranes” , *J.Electro- chem. Soc.*,2005,152(10),pp.C664-C668。

在有些实施方案中, 细长纳米结构催化地生长自金属纳米颗粒或金属薄膜, 后者一般驻留在多孔纳米模板下面。在有些这类实施方案中, 金属纳米颗粒或金属薄膜包含选自下列一组的金属: 金(Au)、钴(Co)、镍(Ni)、铟(In)、镓(Ga)、铝(Al)、铁(Fe)和类似金属以及它们的组合和/或合金, 金属的选择取决于要生长的细长纳米结构。

在有些实施方案中, 上述金属纳米颗粒在开始时提供在多孔纳米模板的底部。在有些实施方案中, 金属纳米颗粒用电沉积法提供。

在有些实施方案中, 还有下述一步: 蚀刻纳米孔模板, 以便更充分地暴露细长纳米结构, 使它们适当地发射自纳米孔模板(见前文)。

在有些实施方案中, 共形层用选自下列一组的方法沉积: CVD、MOCVD、PECVD、HWCVD、溅射、原子层沉积、电化学沉积和类似方法, 以及它们的组合。

纳米结构和共形层的掺杂一般在它们合成/沉积期间进行。在有些实施方案中, 例如, 用 CVD 法时, 掺杂靠引进少量掺杂剂气体, 如乙硼烷(B_2H_6)、三甲基硼或, 如合适, 磷来完成。掺杂水平一般靠供进 CVD 反应器的气体混合物中掺杂剂前体气体的浓度进行控制。

在有些实施方案中, 导电透明材料沉积在共形层上, 从而基本充满涂有共形层的纳米线之间的空隙。在有些实施方案中, 导电透明材料用选自下列一组的方法直接沉积: 溅射、溶胶-凝胶旋涂和热解、蒸发、CVD、MOCVD、其它等离子体沉积法, 以及它们的组合。

p-i-n 器件(含薄本征隧道结)

参考图 4, 在有些实施方案中, 本发明的目标在于包含下列元件的

(准)p-i-n型光伏器件400: (a)许多发射自多孔纳米模板402的细长纳米结构401, 该细长纳米结构由具有第一类掺杂的半导体材料构成; (b)共形地沉积在许多细长纳米结构401周围的本征半导体材料的第一共形层403; (c)共形地沉积在第一共形层403周围的半导体材料的第二共形层404, 该第二共形层具有第二类掺杂, 从而形成电荷分离结; (d)沉积在第二共形层404上的导电透明材料405; 和(e)可供连接器件与外部电路操作的上(406)、下(407)接触, 其中下接触407与许多细长纳米线电接触, 而上接触406与第二共形层电接触。

在有些实施方案中, 细长纳米结构401以基本垂直的取向发射自多孔纳米模板402(见前文)。细长纳米结构的直径一般为约1 nm~约1 μm , 以及长度为约100 nm~约100 μm 。细长纳米结构一般经p-掺杂或n-掺杂。

在有些实施方案中, 细长纳米结构401包含选自下列一组的半导体材料: 硅、GaAs、GaP、InP、GaInP、Ge、GaInAs、AlGaAs、ZnO、GaN、AlN、InN、BN、Se、CdSe、CdTe、Cd-O-Te、Cd-Mn-O-Te、ZnTe、Zn-O-Te、Zn-Mn-O-Te、MnTe、Mn-O-Te、铜的氧化物、碳、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Se和类似材料以及它们的组合。

在有些实施方案中, 多孔纳米模板402包含选自下列一组的材料: 阳极氧化铝(AAO)、SiO₂、BN、Si₃N₄和类似材料。

在有些实施方案中, 多孔纳米模板402的厚度为约0.1 μm ~约100 μm , 其中多孔纳米模板包含的孔径为约1 nm~约1 μm , 以及其中多孔纳米模板包含的孔密度为约10⁵个/cm²~约10¹¹个/cm²。

第二共形层404一般可以经n-掺杂或p-掺杂, 仅要求其掺杂类型与细长纳米结构的不同以及第一共形层是未掺杂或本征的。

在有些实施方案中, 第一(403)和第二(404)共形层包含选自下列一组的半导体材料: 硅、GaAs、GaP、InP、GaInP、Ge、SiGe、GaInAs、AlGaAs、ZnO、GaN、AlN、InN、BN、Se、CdSe、CdTe、Cd-O-Te、Cd-Mn-O-Te、ZnTe、Zn-O-Te、Zn-Mn-O-Te、MnTe、Mn-O-Te、铜的氧化物、碳、Cu-In-Ga-Se、Cu-In-Se和类似组合物, 以及它们的组合。尽管掺杂类型不同, 但细长纳米结构和第一、第二共形层都包含相同的半导体材料。

在有些实施方案中, 第一共形层403的厚度为约1 nm~约50 nm, 以及第二共形层404的厚度为约1 nm~约50 nm。

导电透明材料 405 一般基本充满共形涂布的细长纳米结构之间的空隙。在有些实施方案中，导电透明层是透明导电氧化物(TCO)。在有些实施方案中，透明导电氧化物选自铟-锡-氧化物(ITO)和掺杂的 ZnO。在有些这类实施方案中，导电透明材料的厚度为约 0.05 μm ~ 约 1 μm 。

制造 p-i-n 器件的方法(含薄本征隧道结)

参考图 5，在有些实施方案中，本发明的目标在于制造 p-i-n 光伏器件，如上述 p-i-n 器件(即器件 400)的方法，该方法包含下列步骤:(步骤 501)生长发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构包含半导体材料并具有第一类掺杂；(步骤 502)在许多细长纳米结构周围共形地沉积本征半导体材料的第一共形层；(步骤 503)在第一共形层周围共形地沉积半导体材料的第二共形层，该第二共形层具有第二类掺杂，因而与细长纳米结构和第一共形层一起构成电荷分离结；(步骤 504)在第二共形层上沉积导电透明材料；和(步骤 505)形成可供连接该器件与外电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与第二共形层电接触。

在有些实施方案中，纳米模板驻留在基底上，基底提供或支承下接触。例如，在前一类实施方案中，基底 409 与下接触 407 形成整体。正如前述 p-n 器件的情况，下接触 407 可以有多层。

在有些实施方案中，细长纳米结构用选自下列一组的方法生长：CVD、MOCVD、PECVD、HWCVD、原子层沉积、电化学沉积、溶液-基化学沉积和类似方法，以及它们的组合。

在有些实施方案中，细长纳米结构催化地生长自金属纳米颗粒或金属薄膜，后者可驻留在多孔纳米模板下面。在有些这类实施方案中，金属纳米颗粒包含选自下列一组的金属：金(Au)、钴(Co)、镍(Ni)、铟(In)、镓(Ga)、铝(Al)及它们的组合。在有些这类实施方案中，金属纳米颗粒在开始时提供在多孔纳米模板的底部。

在有些实施方案中，还有下述一步：蚀刻多孔纳米模板，以允许细长纳米结构更适当地发射自纳米孔模板。

在有些实施方案中，第一和第二共形层用选自下列一组的方法沉积：CVD、MOCVD、PECVD、HWCVD、溅射、原子层沉积，和它们的组合。

在有些实施方案中，导电透明材料沉积在第二共形层上，从而基本

充满涂有第一和第二共形层的细长纳米结构之间的空隙。

在有些实施方案中，导电透明材料用选自下列一组的方法沉积：溅射、溶胶-凝胶旋涂和热解、蒸发、CVD、MOCVD 及它们的组合。

异质结器件

参考图 6，在有些实施方案中，本发明的目标在于包含下列元件的异质结-基光伏器件 600：(a)许多发射自多孔纳米模板 602 的细长纳米结构 601，该细长纳米结构由具有第一带隙的半导体材料构成；(b)共形地沉积在许多细长纳米结构周围的半导体材料的共形层 603；该半导体材料的共形层具有第二带隙并与许多细长纳米结构一起形成电荷分离结；(c)沉积在共形层 603 上的导电透明材料 604；和(d)可供连接器件与外部电路操作的上(605)、下(606)接触，其中下接触 606 与许多细长的纳米结构电接触，而上接触 605 与共形层电接触。

该上述异质结器件(600)与前述 p-n 器件(100)(在结构和操作性上)很相似，但细长纳米结构 601 和共形层 603 所包含的材料必定不同，至少其中之一是经掺杂的或天然掺杂的。此外，这类材料一般不需要特意掺杂，但也可能必须掺杂，取决于所用的材料。可形成异质结器件的典型材料对包括，但不限于，CdTe/CdS、CdTe/CdSe、CuInS₂/TiO₂ 和 Cu(In,Ga)Se₂/CdS。

制造异质结器件的方法

参考图 7，在有些实施方案中，本发明的目标在于制造异质结-基光伏器件的方法，该方法包含下列步骤：(步骤 701)生长发射自多孔纳米模板的细长纳米结构，该细长纳米结构包含半导体材料并具有第一带隙；(步骤 702)在许多细长纳米结构周围共形地沉积半导体材料的共形层；该半导体材料的共形层具有第二带隙，因而与下面的细长纳米结构一起构成电荷分离结；(步骤 703)在共形层上沉积导电透明材料；和(步骤 704)形成可供连接该器件与外电路操作的上、下接触，其中下接触与许多细长纳米结构电接触，而上接触与共形层电接触。

上述异质结器件的制造方法基本上与前述 p-n 器件的制造方法平行。但一个明显的区别是材料一般不必掺杂。

变型

上述器件和它们的制造方法有多种变型。一种特殊的变型涉及在无模板存在的基底上生长纳米线，然后用氧化硅的 PECVD 生长或用玻璃

上或已固化聚合物上的旋涂在纳米线之间形成介电层。一旦形成氧化物，就用蚀刻法部分地露出这些线，然后在表面上沉积标准共形层和TCO层。

应用

上述器件可用于许多应用中，包括，但不限于，为住宅、工业建筑物和发电厂连网发电，离网住宅发电、离网工业发电、室内外消费产品、军事和空间发电等。

包括下面的实施例是为了说明本发明的具体实施方案。本领域的技术人员会理解，以下实施例中所公开的方法仅代表本发明的典型实施方案。但本领域的技术人员应理解，根据本公开，在所述的具体实施方案中，能在不偏离本发明的精神和范围内作许多变更而仍获得相同或类似的结果。

实施例 1

本实施例用来说明按照本发明有些实施方案制造 p-n 光伏器件的方法。

提供在玻璃基底上制造 p-n 光伏器件的实施例。在玻璃基底上涂布导电层，如简并掺杂多晶硅(poly-si)薄膜。在多晶硅上沉积铝(Al)并阳极化成纳米孔氧化铝模板。在模板的孔内电沉积金属催化剂，然后把该基底放进 CVD 反应器，以使用硅烷、三甲基硼和氢气生长 Si 纳米线(典型的细长纳米结构)。然后把该器件放进 PECVD 反应器并在纳米线上共形地沉积磷-掺杂无定形硅。然后用溅射法在线上沉积 ITO 并在溅射期间用荫罩法或用丝网印刷法形成图形化接触。

实施例 2

本实施例用来说明按照本发明有些实施方案制造 p-i-n 光伏器件(含薄本征隧道结)的方法。

提供在不锈钢基底上制造 p-i-n 光伏器件的实施例。在不锈钢基底上涂布导电阻隔层，如氮化钽(Ta_2N)。在 Ta_2N 上沉积铝(Al)并阳极化成纳米孔氧化铝模板。在模板的孔内电沉积金属催化剂，然后把该基底放进 CVD 反应器，以使用硅烷、三甲基硼和氢气生长 Si 纳米线。然后把该器件放进 PECVD 反应器，并在纳米线上先后共形地沉积本征无定形硅和磷-掺杂无定形硅。然后用溅射法在线上沉积 ITO。通向背接触的入

口通过图形化溅射氧化硅层并湿蚀刻到背面金属而制成。该方法可用于所述的任何实施例。最后在溅射期间用荫罩法或用丝网印刷法形成图形化上接触。

实施例 3

本实施例用来说明按照本发明有些实施方案制造异质结光伏器件的方法。

提供在玻璃基底上制造异质结光伏器件的实施例。在玻璃基底上涂布导层堆，如 Ti/Au/W。用溅射法在 W 上沉积厚铝膜(0.5 ~ 5 μm)并阳极化成纳米孔氧化铝模板。然后用电沉积法在模板孔内形成 CdTe 纳米线，并用干蚀法蚀刻 AAO。然后用电子束蒸发沉积 CdS，接着溅射 ITO。最后在溅射期间用荫罩法或用丝网印刷法形成图形化上接触。

实施例 4

本实施例用来直观地说明涂有共形无定形硅涂层的 Si 纳米线。

图 8 是在 Si 纳米线阵列上的共形无定形硅层的扫描电镜(SEM)照片，其中 Si 纳米线阵列用蚀刻法形成。相应地，图 9 是示意图 8 中所示的那类带涂层 Si 纳米线的透射电镜(TEM)照片(和相应的能量分散 X 射线谱)；

图 10 是在 Si 纳米线阵列上的共形无定形 Si 层的扫描电镜照片，其中 Si 纳米线阵列用化学蒸气沉积(CVD)法形成。相应地，图 11 是示意图 10 中所示的那类带涂层 Si 纳米线的透射电镜照片(和相应的能量分散 X 射线谱)；

实施例 5

本实施例示意基于细长纳米结构的太阳能电池在光学性能方面的固有优点。

图 12A 和 12B 示意本体硅 Si 薄膜和在其中已形成纳米线的薄膜的总反射率(12A)和透射率(12B)。显然，纳米线的反射率明显降低。该样品的透射率也相应下降，说明有强吸收，如图 13 所示，其中给出了 11 mm 厚固体 Si 薄膜和纳米线薄膜在玻璃基底上的总吸收数据，以及其中的插图示意该样品横截面的扫描电镜照片。对于不同的催化剂厚度：(a)50Å，(b)25Å 和(c)10Å，用 CVD 法形成的纳米线薄膜的吸光曲线示于图 14，表明纳米线样品比(d)固体 Si 膜有更高的吸收性；玻璃上 50 Å 厚 Au 膜在与纳米线生长相同的温度和时间下(但无硅烷流)热退火(e)前和(f)后的

吸收数据；和(g)类似于上述样品中所用的玻璃基底的吸收数据。与本体相比，再次表明，纳米结构薄膜有强吸收，主要是因为与次-波长光学效应引起的陷光作用。

实施例 6

本实施例用来说明按照本发明有些实施方案能应用本文所述的光伏器件的典型应用。

在住宅或工业建筑整体化产品的情况下，光伏器件一般安装在光伏模块内部。它们用多种已知方法进行电连接。在纳米线太阳能电池生长在玻璃基底上的情况下，玻璃可直接集成进模块，原来的透明下接触这时就起上接触的作用。

总结

总之，本发明的目标在于包含涂有共形涂层的细长纳米结构的光伏器件(例如，太阳能电池)。取决于实施方案，这类器件能包含 p-n 结、在 p 和 n 层之间有薄本征隧道层的 p-i-n 结和/或异质结。所有类型的异质结(I 型、II 型、交错形等)都是可能的。但在所有情况下，至少有些细长纳米结构是光伏器件中的活性光伏(PV)元件。此外，本发明的目标还在于制造和应用这类器件的方法。这类光伏或太阳能电池器件的成本很可能与薄膜太阳能电池的相当，但可能具有更高的效率，因为光受到更有效的吸收且电荷分离得更好，因为紧挨电荷分离结。共形结也有效地钝化细长纳米结构的表面。此外，纳米结构的总效果提供优良的陷光作用和吸光性。

应理解，某些上述结构、功能和上述实施方案的操作对实践本发明并非必要，包括在本说明书中只是为了一个或多个典型实施方案的完整性。此外，将会理解，在上述参考专利和出版物中所列举的具体结构、功能和操作都能与本发明结合起来实践，但它们对本发明的实践并非必不可少。所以应理解，本发明可以在实际上不偏离所附权利要求中所定义的本发明的精神和范围内，以不同于具体描述的方式实践。

零件表

100—p-n 光伏器件

- 101—细长半导体纳米结构
- 102—纳米孔模板
- 103—半导体材料的共形层
- 104—导电透明材料
- 105—上(电)接触
- 106—下(电)接触
- 106a—第一次层
- 106b—第二次层
- 107—通道
- 108—基底
- 400—p-i-n 光伏器件
- 401—细长半导体纳米结构
- 402—纳米孔模板
- 403—第一共形层
- 404—第二共形层
- 405—导电透明材料
- 406—上接触
- 407—下接触
- 600—异质结光伏器件
- 601—细长半导体纳米结构
- 602—纳米孔模板
- 603—共形层
- 604—导电透明材料
- 605—上接触
- 606—下接触

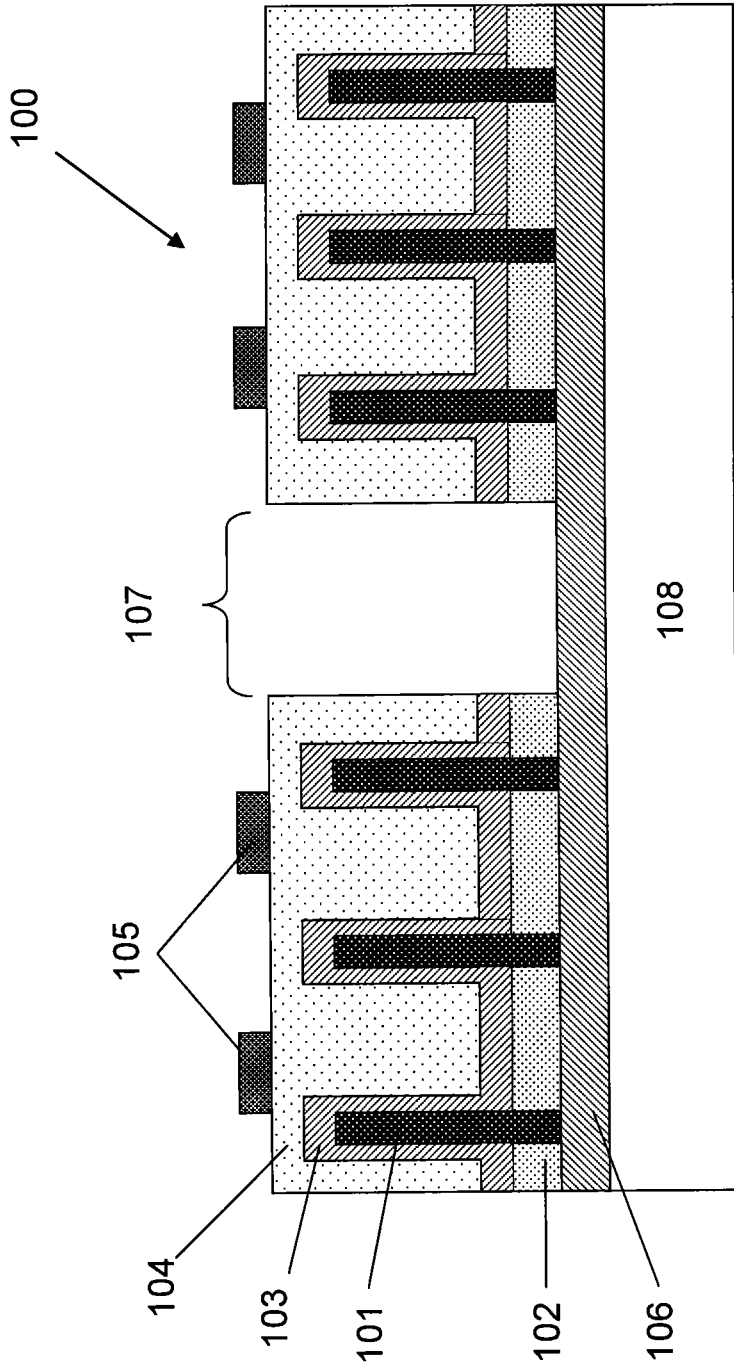


图 1

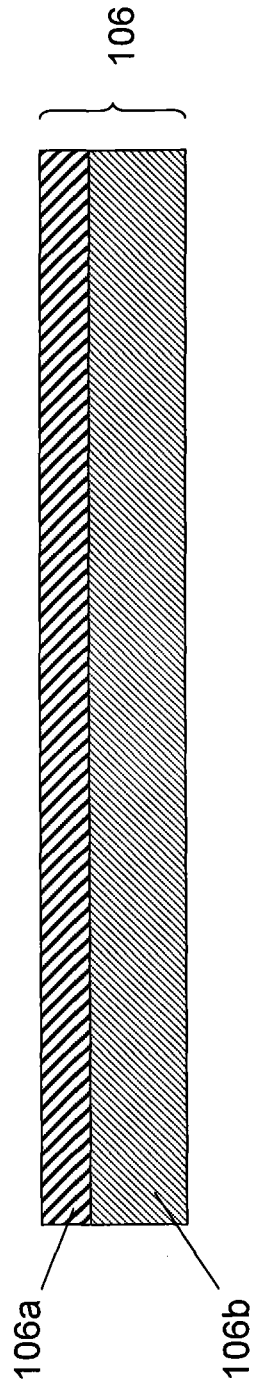


图 2

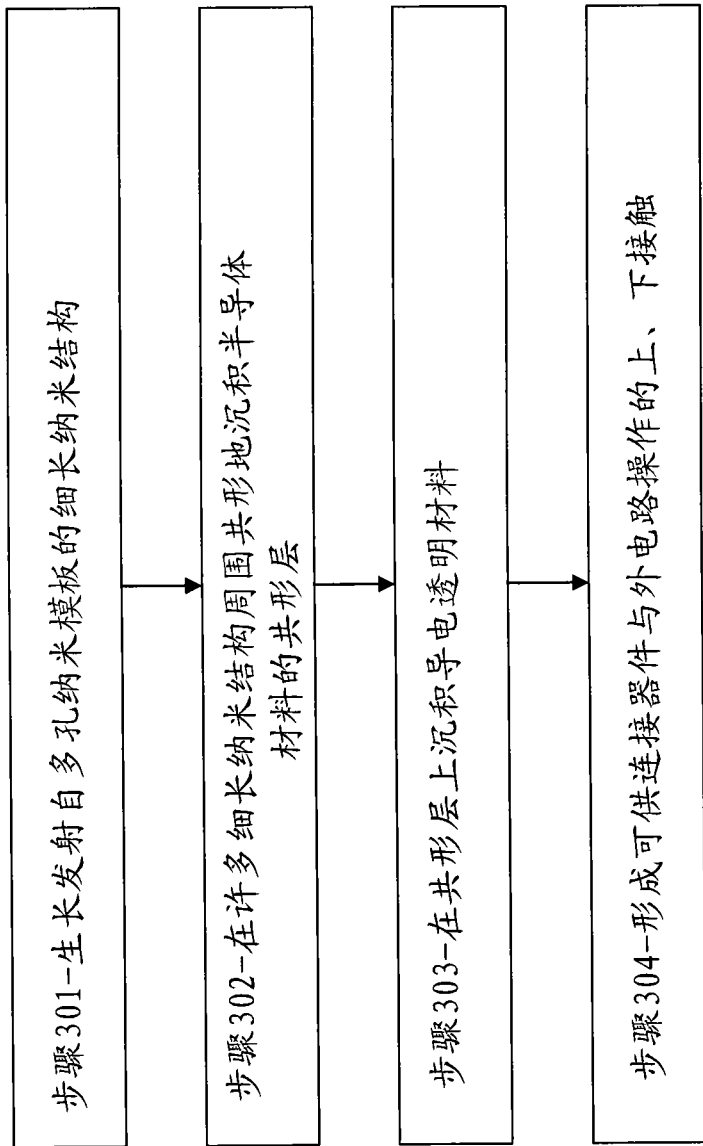


图 3

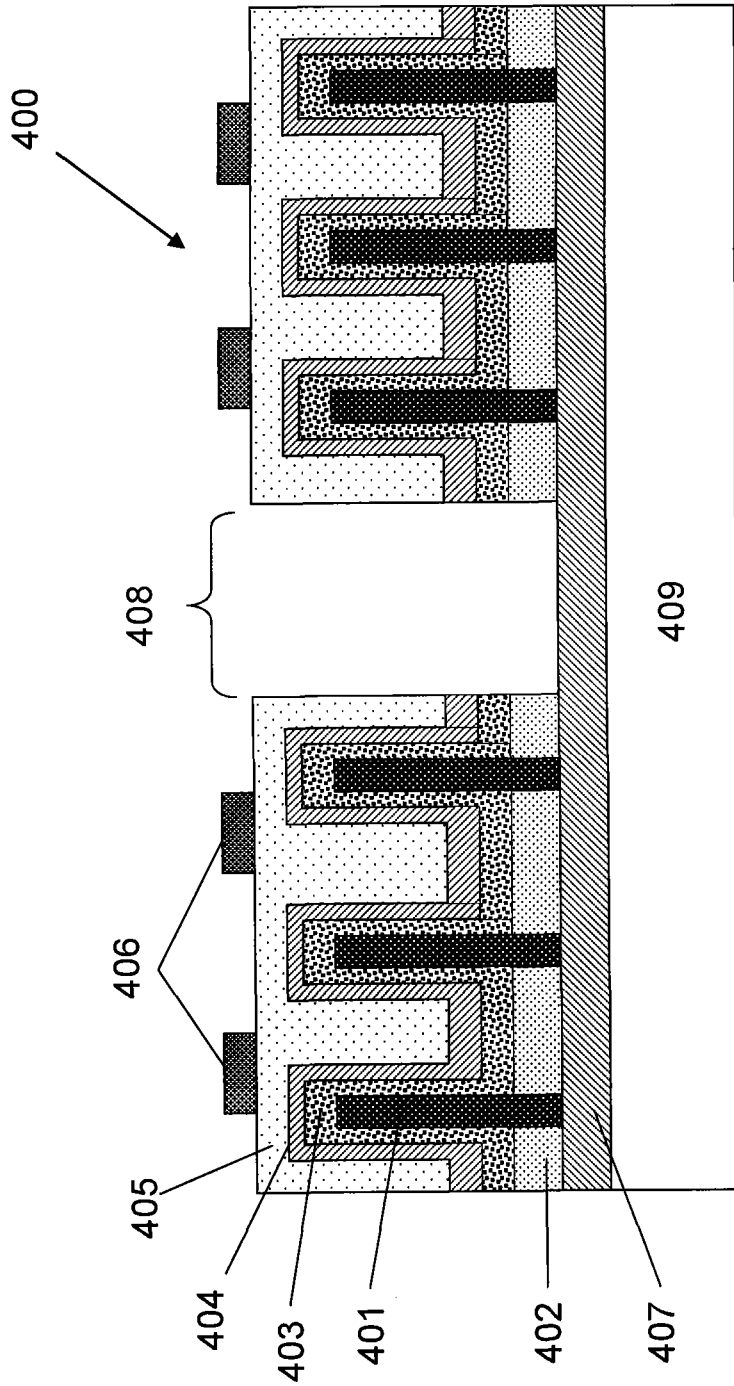


图 4

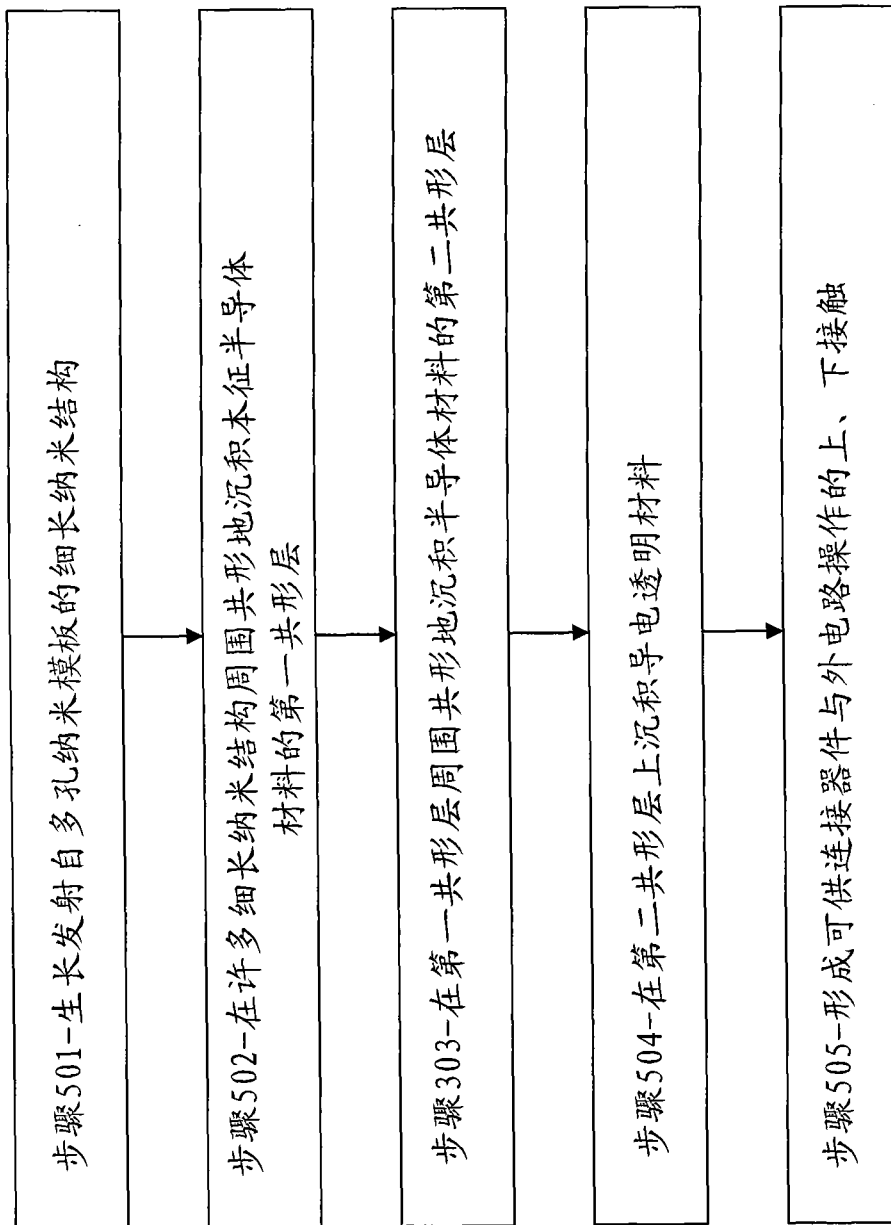


图 5

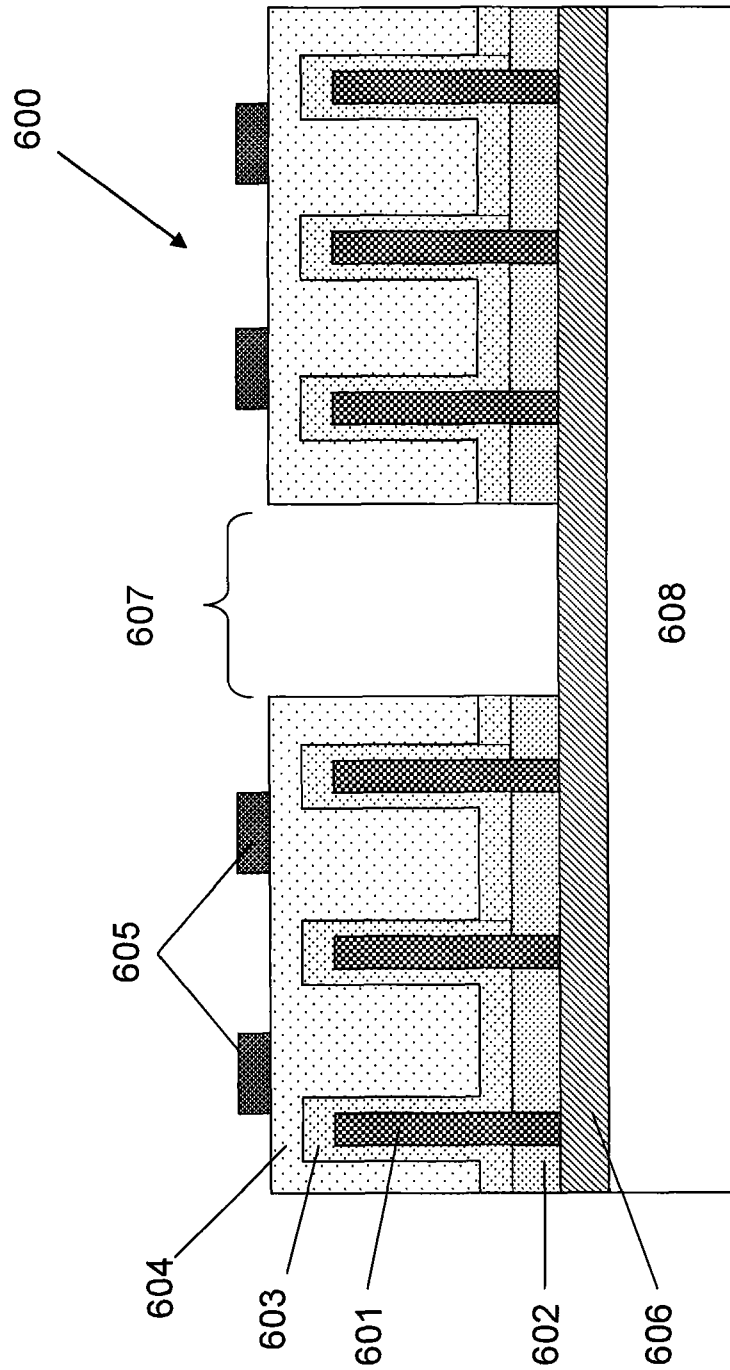


图 6

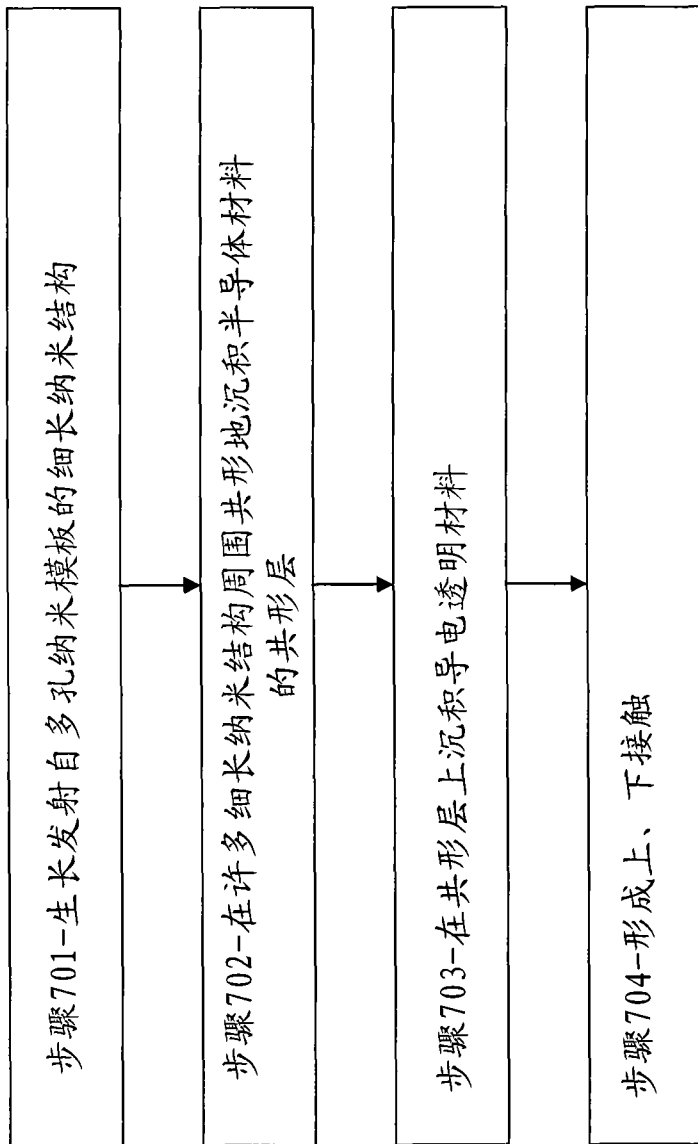


图 7

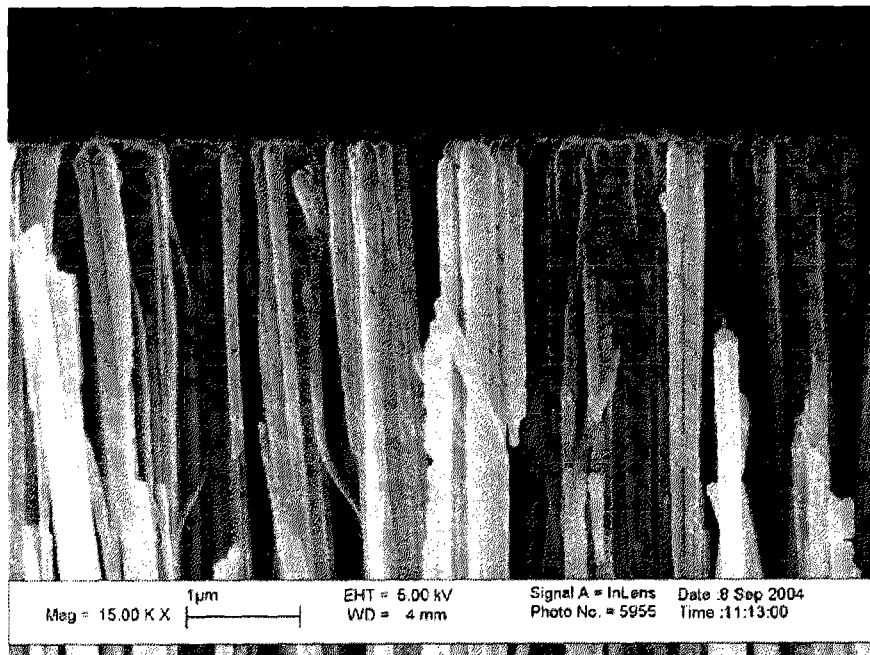


图 8

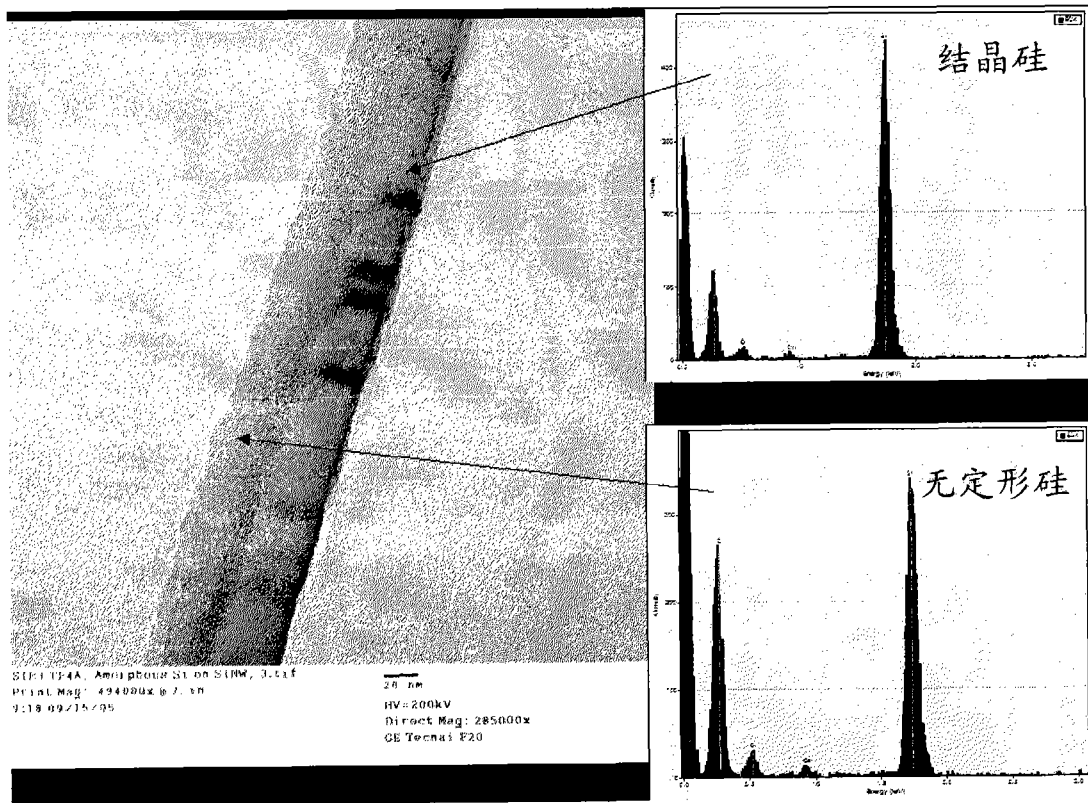


图 9

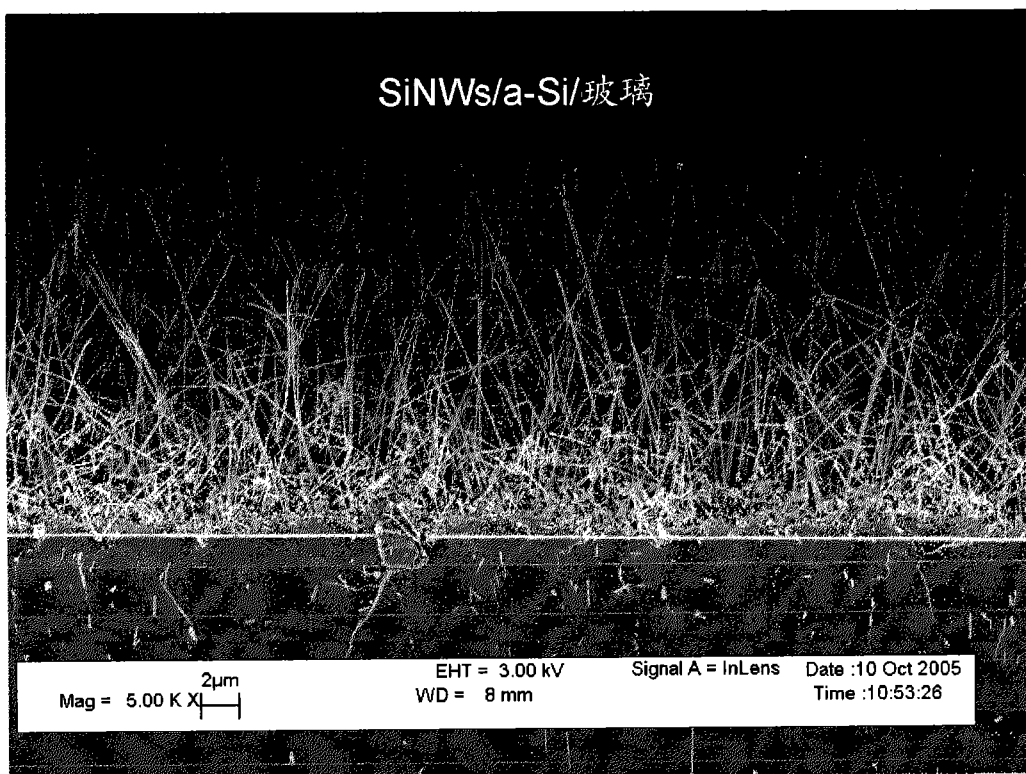


图 10

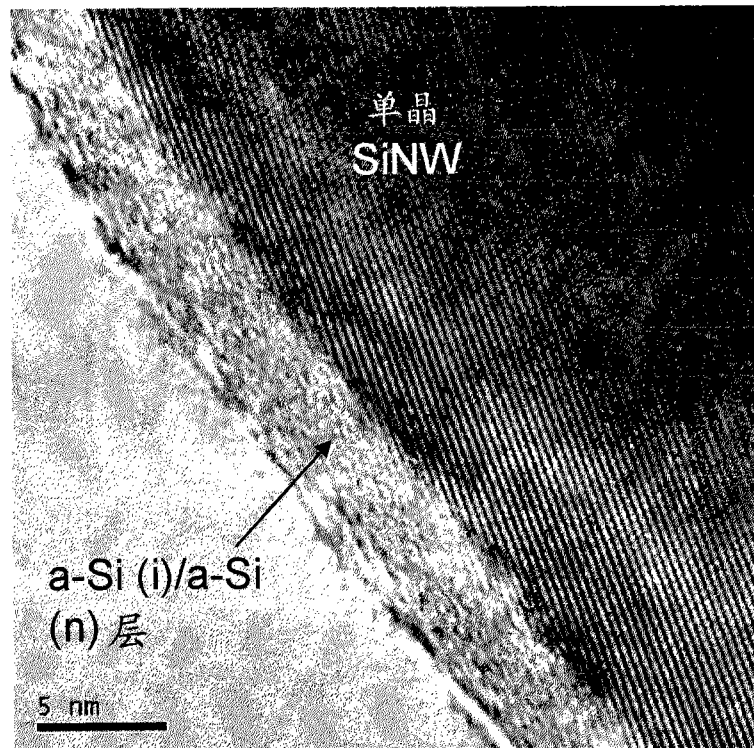


图 11

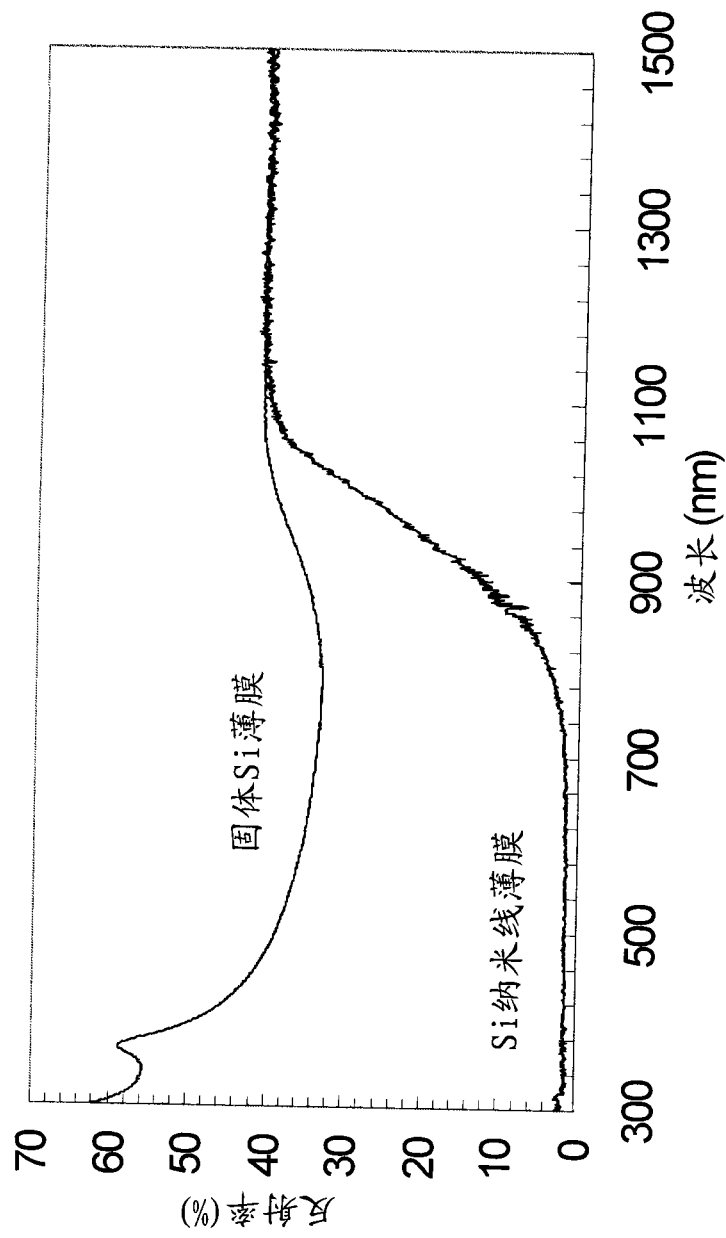


图 12A

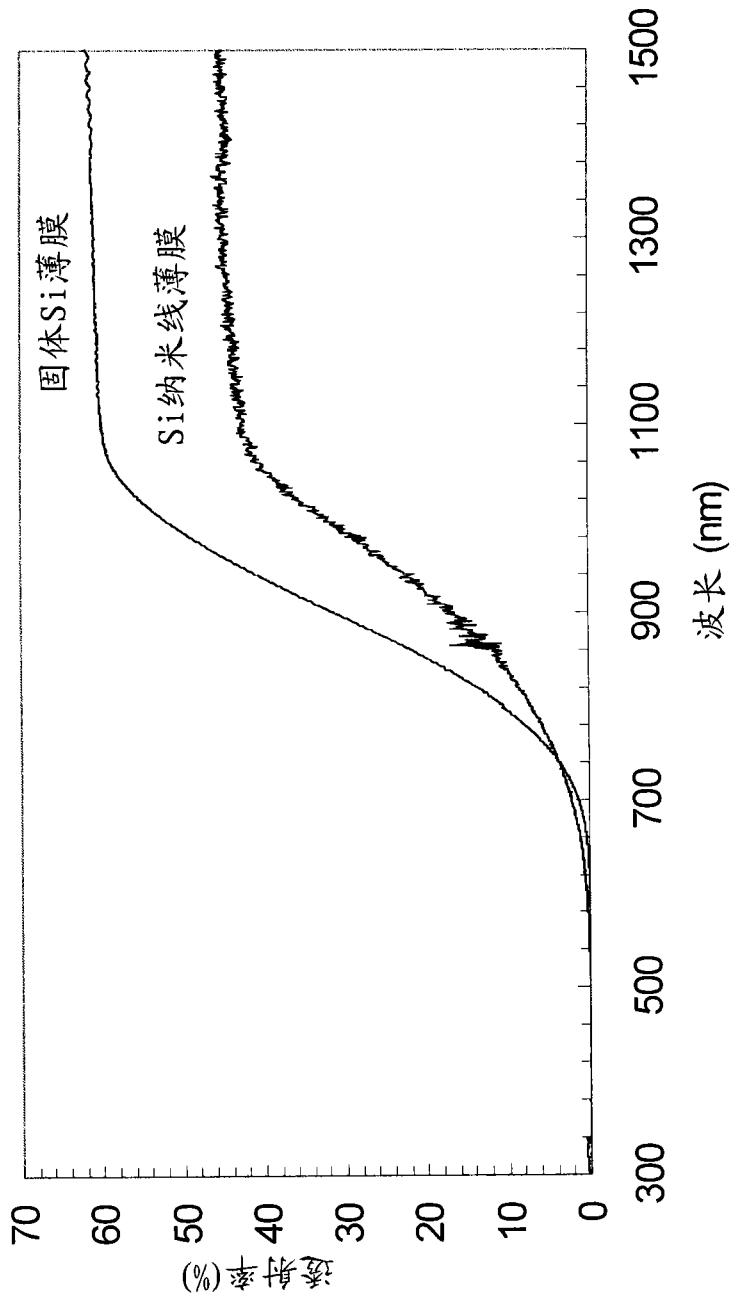


图 12B

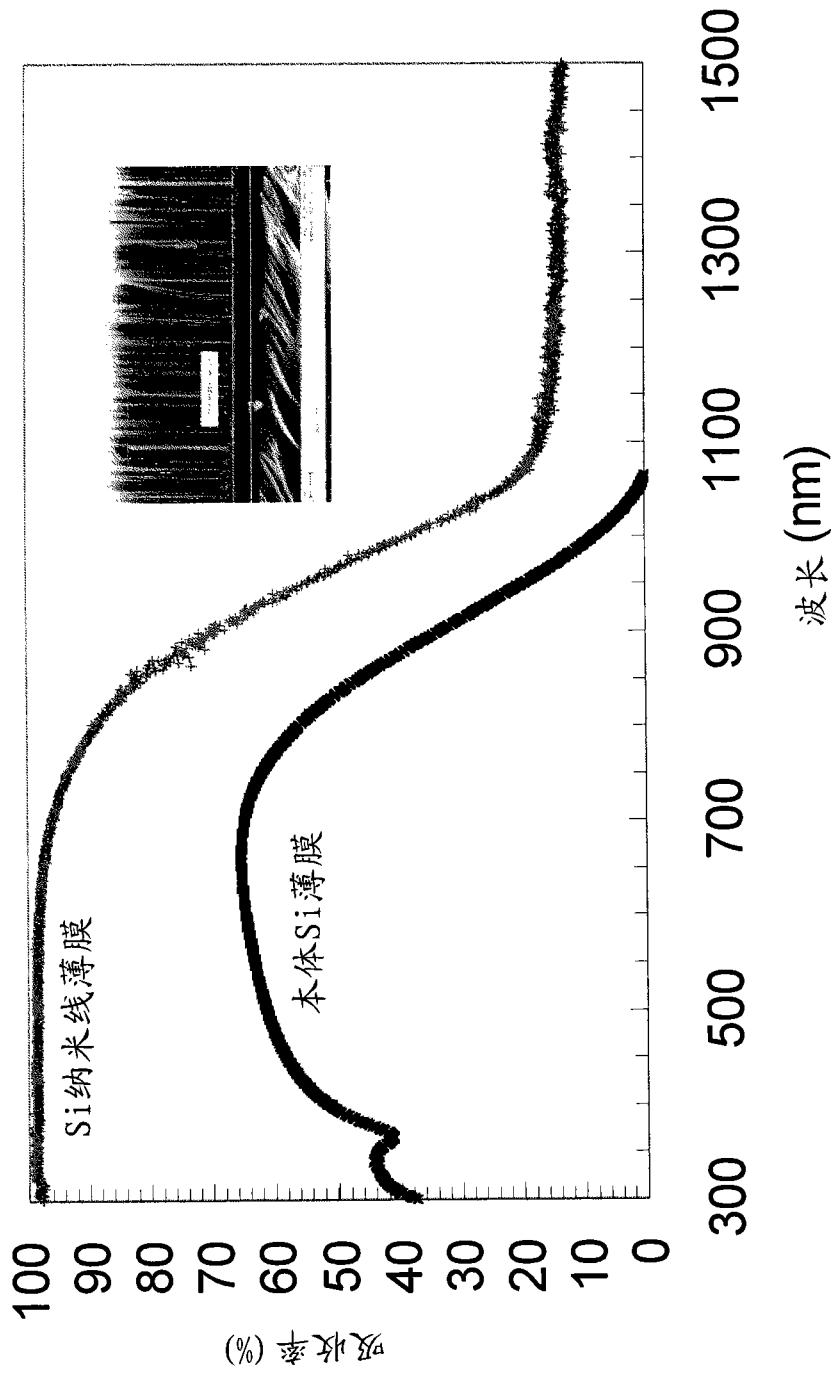


图 13

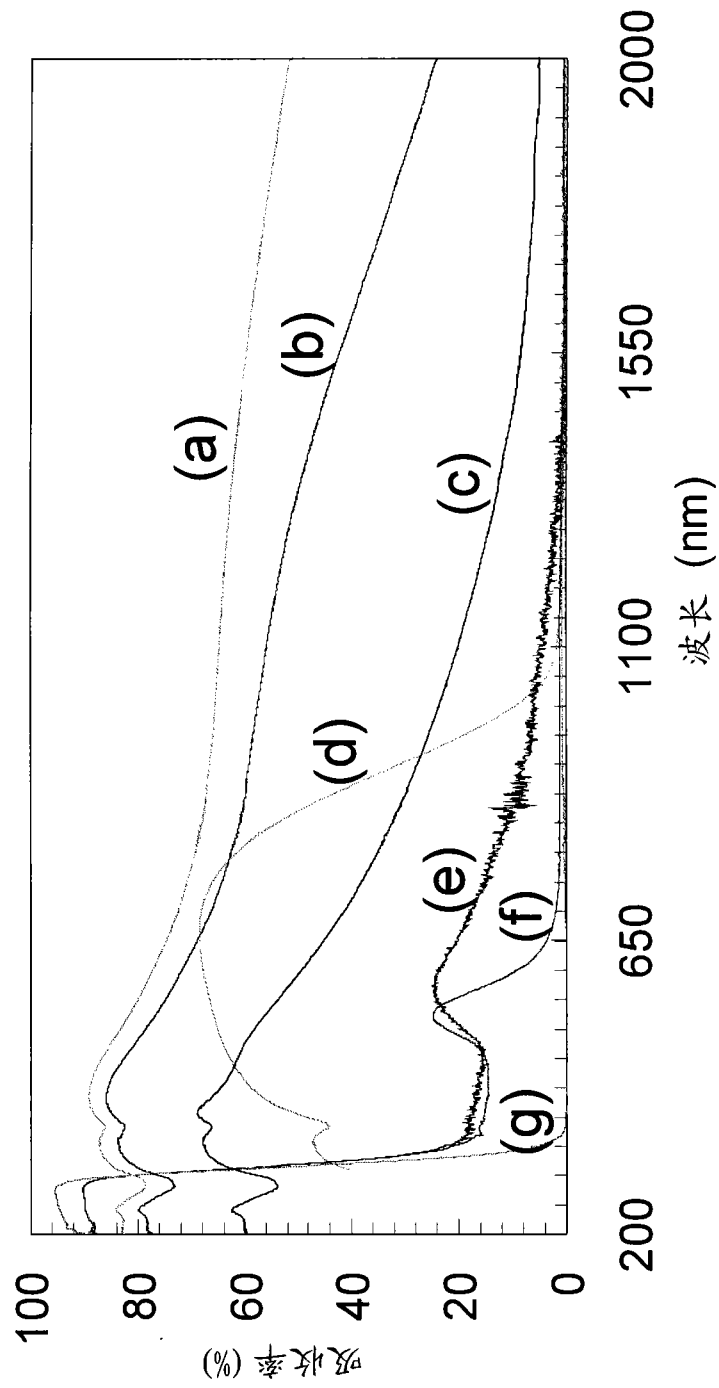


图 14