



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108140735 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680056492.3

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22)申请日 2016.09.29

代理人 李书慧 金世煜

(30)优先权数据

2015-194415 2015.09.30 JP

(51)Int.Cl.

H01L 51/44(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.28

H01L 31/0725(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/078953 2016.09.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/057646 JA 2017.04.06

(71)申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72)发明人 宇津恒 日野将志 市川满

三岛良太 目黑智巳 山本宪治

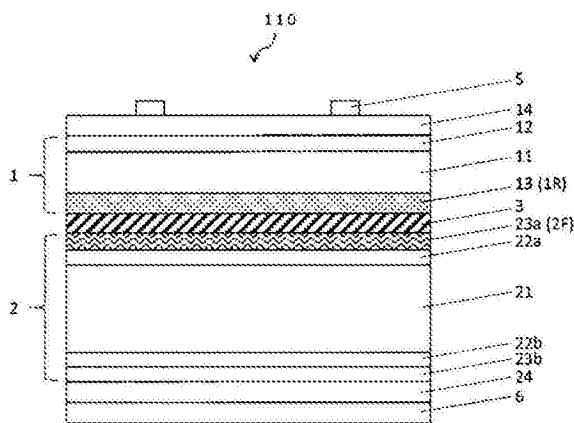
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

多接合型光电转换装置和光电转换模块

(57)摘要

本发明涉及的多接合型光电转换装置(110)从受光面侧起依次具有第一光电转换单元(1)、中间层(3)和第二光电转换单元(2)。第一光电转换单元含有钙钛矿型晶体结构的感光性材料作为光吸收层(11),在光吸收层的受光面侧具有第一电荷传输层(12),在光吸收层的背面侧具有第二电荷传输层(13)。第二电荷传输层与中间层相接。第二光电转换单元包含晶体硅基板作为光吸收层(21),并且具有与中间层相接的第一导电型半导体层(23a)。第二电荷传输层(13)的折射率n1、第一导电型半导体层(23a)的折射率n2以及中间层3的平均折射率n满足n1<n<n2、n2-n1≥0.7以及√(n1×n2)-0.5≤n≤√(n1×n2)+0.5。



1. 一种多接合型光电转换装置,是从受光面侧起依次具有第一光电转换单元、中间层和第二光电转换单元的多接合型光电转换装置,所述第一光电转换单元含有钙钛矿型晶体结构的感光性材料作为光吸收层,所述第二光电转换单元包含晶体硅基板作为光吸收层,

所述第一光电转换单元在所述光吸收层的受光面侧具有第一电荷传输层,在所述光吸收层的背面侧具有第二电荷传输层,所述第二电荷传输层与所述中间层相接,

第二光电转换单元具有与所述中间层相接的第一导电型半导体层,

所述第二电荷传输层的折射率 n_1 、所述第一导电型半导体层的折射率 n_2 和所述中间层的平均折射率 n 满足 $n_1 < n < n_2$ 、 $n_2 - n_1 \geq 0.7$ 和 $\sqrt{(n_1 \times n_2)} - 0.5 \leq n \leq \sqrt{(n_1 \times n_2)} + 0.5$ 。

2. 根据权利要求1所述的多接合型光电转换装置,其中,所述中间层的平均折射率 n 为2.0~3.5。

3. 根据权利要求1或2所述的多接合型光电转换装置,其中,所述中间层的膜厚为40~80nm。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的多接合型光电转换装置,其中,所述中间层的平均折射率与膜厚的乘积为100~300nm。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的多接合型光电转换装置,其中,所述第一导电型半导体层为导电型硅系薄膜。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的多接合型光电转换装置,其中,所述中间层包含氧化硅层。

7. 根据权利要求6所述的多接合型光电转换装置,其中,所述中间层包含微晶体氧化硅层。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的多接合型光电转换装置,其中,所述中间层为单层。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的多接合型光电转换装置,其中,所述第一电荷传输层为空穴传输层,所述第二电荷传输层为电子传输层。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的多接合型光电转换装置,其中,所述第二光电转换单元在所述晶体硅基板的背面侧具备第二导电型半导体层,所述第二导电型半导体层具有与所述第一导电型半导体层不同的导电型。

11. 一种光电转换模块,具备权利要求1~10中任一项所述的多接合型光电转换装置。

多接合型光电转换装置和光电转换模块

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多接合型光电转换装置和光电转换模块。

背景技术

[0002] 利用了有机金属的钙钛矿型晶体材料的光电转换装置(钙钛矿型光电转换装置)可以实现高转换效率,近年来,给出了很多关于其转换效率提高的报告(例如非专利文献1和专利文献1)。作为有机金属,例如使用由通式 RNH_3MX_3 或 $HC(NH_2)_2MX_3$ (式中,R为烷基,M为2价的金属离子,X为卤素)表示的化合物,可以知道光谱灵敏度特性随着卤素的种类、比率而发生变化(例如非专利文献2)。

[0003] $CH_3NH_3PbX_3$ (X:卤素)等钙钛矿型晶体材料可以使用蒸镀法或旋涂法进行制作,特别地,由于可以利用旋涂法等溶液涂布以较低的成本形成薄膜,所以钙钛矿型光电转换装置作为低成本且高效率的新一代光电转换装置而备受瞩目。

[0004] 例如,使用了碘作为卤素的钙钛矿型晶体材料在比波长800nm短的波长侧具有光谱灵敏度特性,几乎不吸收比800nm长的波长侧的红外光。因此,在具备钙钛矿型晶体材料的光电转换装置的转换效率提高方面,有效利用钙钛矿型晶体材料吸收小的长波长光尤为重要。

[0005] 例如,在非专利文献3中报告了,在n型单晶硅基板的受光面侧表面具备p型发射层的晶体硅光电转换单元上,介由n型隧道接合层和 TiO_2 层设置钙钛矿型光电转换单元,将晶体硅光电转换单元与钙钛矿型光电转换单元进行串联的双结太阳能电池。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2014-72327号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:G.Hodes,Science,342,317-318(2013)

[0011] 非专利文献2:A.Kojima et.al.,J.Am.Chem.Soc.,131,6050-6051(2009)

[0012] 非专利文献3:J.P.Mailoa et al.,APPLIED PHYSICS LETTERS 106,121105(2015)

发明内容

[0013] 在非专利文献3中记载了通过在构成晶体硅光电转换单元的p型硅的发射层与构成钙钛矿型光电转换单元的 TiO_2 层之间设置n型硅隧道接合层,从而能够在2个光电转换单元之间形成良好的电接合。另一方面,非专利文献3的双结太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 较低,无法充分地发挥由多接合化带来的光利用效率的提高效果。

[0014] 鉴于上述内容,本发明目的在于提供一种将钙钛矿型光电转换单元和晶体硅系光电转换单元组合而成的高效率的光电转换装置。

[0015] 本发明人等鉴于上述课题进行认真研究,结果发现通过在钙钛矿型光电转换单元

与晶体硅系光电转换单元之间设置规定的中间层,能够提高多接合型光电转换装置的转换效率,从而完成了本发明。

[0016] 本发明的多接合型光电转换装置从受光面侧起依次具有第一光电转换单元、中间层和第二光电转换单元。第一光电转换单元含有钙钛矿型晶体结构的感光性材料作为光吸收层,在光吸收层的受光面侧具有第一电荷传输层,在光吸收层的背面侧具有第二电荷传输层。第二电荷传输层与中间层相接。第二光电转换单元包含晶体硅基板作为光吸收层,并且具有与中间层相接的第一导电型半导体层。

[0017] 第二电荷传输层的折射率 n_1 、第一导电型半导体层的折射率 n_2 、和中间层的平均折射率 n 满足 $n_1 < n < n_2$ 、 $n_2 - n_1 \geq 0.7$ 、和 $\sqrt{(n_1 \times n_2)} - 0.5 \leq n \leq \sqrt{(n_1 \times n_2)} + 0.5$ 。中间层的平均折射率 n 优选为2.0~3.5。中间层的膜厚优选为40~80nm。中间层的平均折射率与膜厚的乘积优选为100~300nm。

[0018] 通过在钙钛矿型光电转换单元与晶体硅系光电转换单元之间设置规定的中间层,从而调节各个光电转换单元的光电流的平衡,进而能够使多接合型光电转换装置高效率化。

附图说明

[0019] 图1为表示一个实施方式的多接合型光电转换装置的结构示意截面图。

具体实施方式

[0020] 图1为本发明的一实施方式所涉及的多接合型光电转换装置的结构示意截面图。图1所示的多接合型光电转换装置110从受光面侧起依次具备受光面金属电极5、受光面透明导电层14、第一光电转换单元1、中间层3、第二光电转换单元2、背面透明导电层24和背面金属电极6。第一光电转换单元1作为光吸收层11具有钙钛矿型晶体结构的感光性材料。第二光电转换单元2作为光吸收层21包含晶体硅基板。

[0021] 第二光电转换单元2的光吸收层21中使用的晶体硅与第一光电转换单元1的光吸收层11中使用的钙钛矿型晶体材料相比为较窄的带隙。通过在第一光电转换单元的背面侧配置窄带隙的第二光电转换单元,从而可以将从受光面(第一光电转换单元侧)入射的光中不被第一光电转换单元吸收的长波长光在第二光电转换单元中进行利用,由此得到光利用效率较高的多接合型光电转换装置。

[0022] 第一光电转换单元1优选通过湿式工艺进行制作。因此,图1所示的多接合型光电转换装置110优选在第二光电转换单元2上形成中间层3和第一光电转换单元1而制作。

[0023] (第二光电转换单元)

[0024] 第二光电转换单元2作为光吸收层21具有晶体硅基板。晶体硅可以为单晶体和多晶体中的任意一个。特别地,由于长波长光的利用效率较高,并且载流子回收效率优异,因此作为光吸收层21优选使用单晶硅基板。

[0025] 作为使用了单晶硅基板的光电转换单元,可举出在p型单晶硅基板的受光面侧设置n型层、在背面侧设置高掺杂区域(p+区域)而成的单元(扩散型晶体硅光电转换单元)、或在p型或n型的单晶硅基板上设置非晶硅系薄膜而成的单元(异质结光电转换单元)等。其中,从转换效率较高方面出发,第二光电转换单元优选为异质结硅光电转换单元。

[0026] 第二光电转换单元2具有第一导电型半导体层作为与中间层3相接的受光面侧的最表面层2F。导电型半导体层可以为通过CVD法等形成的薄膜,也可以为利用热扩散等使掺杂剂扩散到硅基板的表面而成的掺杂层。

[0027] 在图1所示的多接合型光电转换装置中,第二光电转换单元2为异质结光电转换单元,在导电型单晶硅基板21的受光面侧具备第一导电型硅系薄膜23a,在背面侧具备第二导电型硅系薄膜23b。导电型硅系薄膜23a、23b的任意一方为p型,另一方为n型。第一导电型硅系薄膜23a为第二光电转换单元2的受光面侧的最表面层2F。

[0028] 单晶硅基板21的导电型可以为n型也可以为p型。在比较空穴与电子的情况下,由于电子的迁移率较大,因此在硅基板21为n型单晶硅基板的情况下,转换特性特别高。

[0029] 硅基板21优选在受光面侧的表面或背面侧的表面中至少一方具有凹凸。硅基板表面的凹凸通过例如各向异性蚀刻形成。通过各向异性蚀刻形成四角锤状的凹凸结构。

[0030] 在光入射的观点上,优选在硅基板的受光面侧的表面设置凹凸,特别优选在两个表面设置凹凸。通过在硅基板的受光面侧的表面形成纹理等凹凸,从而能够减少向第一光电转换单元1反射光。在通过湿式工艺形成第一光电转换单元1的情况下,还可以硅基板的受光面侧不具有凹凸而平坦,只有背面侧具有凹凸。在第二光电转换单元的受光面侧平坦的情况下,可以均匀地形成第一光电转换单元1,从而可以减少针孔的产生。在硅基板的背面侧具有凹凸的情况下,可以期待长波长光的陷光效果(光閉じ込め効果)。

[0031] 在硅基板21的表面形成的凹凸的高度优选为0.5 μm 以上,更优选为1 μm 以上。凹凸的高度优选为3 μm 以下,更优选为2 μm 以下。通过将凹凸的高度设为上述的范围,可以使基板表面的反射率减少,并且使短路电流增加。在硅基板21的表面形成的凹凸的高度可以通过凸部的顶点与凹部的谷的高低差求出。

[0032] 作为导电型硅系薄膜23a、23b,可以使用非晶硅、微晶体硅(包含非晶硅与晶体硅的材料)、非晶硅合金、微晶体硅合金等。作为硅合金,可举出氧化硅、碳化硅、氮化硅、硅锗等。其中,导电型硅系薄膜优选为非晶硅薄膜。

[0033] 在第二光电转换单元2为异质结光电转换单元的情况下,在单晶硅基板21与导电型硅系薄膜23a、23b之间,优选具有本征硅系薄膜22a、22b。通过在单晶硅基板的表面设置本征硅系薄膜,从而能够抑制杂质向单晶硅基板扩散并且能够有效地进行表面钝化。为了有效地进行单晶硅基板21的表面钝化,本征硅系薄膜22a、22b优选为本征非晶硅薄膜。

[0034] 本征硅系薄膜22a、22b和导电型硅系薄膜23a、23b优选通过等离子体CVD法进行制膜。

[0035] (第一光电转换单元)

[0036] 第二光电转换单元2上设置有中间层3,在其上设置有第一光电转换单元1。第一光电转换单元1从受光面侧起依次具有第一电荷传输层12、光吸收层11和第二电荷传输层13。第一电荷传输层12和第二电荷传输层13任意一方为空穴传输层,另一方为电子传输层。第二电荷传输层13为第一光电转换单元的背面侧的最表面层1R,与中间层3相接。

[0037] 第一光电转换单元1与第二光电转换单元2被串联。因此,配置于第二光电转换单元2的中间层3侧的最表面层2F(第一导电型硅层53a)为p型的情况下,第一光电转换单元1的第一电荷传输层12为空穴传输层,第二电荷传输层13为电子传输层。

[0038] 下面,对在中间层3上(受光面侧)依次具有电子传输层13、光吸收层11和空穴传输

层12的第一光电转换单元1的结构进行说明。

[0039] 作为电子传输层13的材料,只要适当选择现有公知的材料即可,例如可举出氧化钛、氧化锌、氧化铌、氧化锆、氧化铝等。电子传输层中可以添加供体。例如,在使用氧化钛作为电子传输层的情况下,作为供体可举出钇、铈、铕等。

[0040] 电子传输层13可以为具有平滑结构的致密层,也可以为具有多孔结构的多孔层。在电子传输层为具有多孔结构的情况下,细孔尺寸优选为纳米级。从增大光吸收层11的活性表面积,并且成为电子收集优异的电子传输层的观点出发,电子传输层优选具有多孔结构。

[0041] 电子传输层可以为单层,也可以为由多个层组成的层叠结构。例如,电子传输层可以为在中间层3侧具有致密层(紧密层)并在光吸收层11侧具有多孔层的2层结构。电子传输层的膜厚优选为1~200nm。

[0042] 电子传输层13例如使用含有上述氧化钛等的电子传输材料的溶液,通过喷雾法等进行制膜。

[0043] 光吸收层11含有钙钛矿型晶体结构的感光性材料(钙钛矿晶体材料)。构成钙钛矿晶体材料的化合物例如由通式 RNH_3MX_3 或 $HCH(NH_2)_2MX_3$ 表示。式中,R为烷基,优选为碳原子数1~5的烷基,特别优选为甲基。M为2价的金属离子,优选为Pb或Sn。X为卤素,可举出F、Cl、Br、I。应予说明,3个X可以为全部相同的卤素元素,也可以多种卤素混合。通过变更卤素的种类或比率,从而能够使光谱灵敏度特性变化。

[0044] 从取得第一光电转换单元1与第二光电转换单元2的电流匹配的观点出发,第一光电转换单元1的光吸收层11的带隙优选为1.55~1.75eV,更优选为1.6~1.65eV。例如,上述钙钛矿晶体材料由式 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ 表示的情况下,为了使带隙为1.55~1.75eV,x优选为0~0.85左右,为了使带隙为1.60~1.65eV,x优选为0.15~0.55左右。

[0045] 光吸收层11例如使用含有上述的钙钛矿晶体材料的溶液,通过旋涂法等进行制膜。

[0046] 作为空穴传输层12的材料,只要适当选择现有公知的材料即可,例如可举出聚-3-己基噻吩(P3HT)、聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)等的聚噻吩衍生物、2,2',7,7'-四-(N,N-二-对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)等芴衍生物、聚乙烯基咔唑等咔唑衍生物、三苯胺衍生物、二苯胺衍生物、聚硅烷衍生物、聚苯胺衍生物等。此外,作为空穴传输层的材料,还可以举出 MoO_3 、 WO_3 、NiO等金属氧化物等。

[0047] 空穴传输层12可以为单层,也可以为由多个层组成的层叠结构。空穴传输层的膜厚优选为1~100nm。空穴传输层12例如使用含有上述空穴传输材料的溶液通过喷雾法等进行制膜。

[0048] 第一光电转换单元1的结构和形成方法并不限定于上述内容。例如,还可以将形成第一光电转换单元的各个层通过蒸镀法等形成。

[0049] (中间层)

[0050] 本发明的多接合型光电转换装置在第一光电转换单元1与第二光电转换单元2之间具备中间层3。中间层3可以为单层也可以为多层。

[0051] 被设置于第一光电转换单元的背面侧的最表面的第二电荷传输层13的折射率为例如2.3左右(氧化钛的情况)。被设置于第二光电转换单元的受光面侧的最表面的导电型

半导体层23a的折射率为4.3左右(非晶硅的情况)。在第一光电转换单元的第二电荷传输层与第二光电转换单元的第一导电型半导体层直接相接的情况下,光电转换单元的边界面的折射率差较大。特别地,在第一光电转换单元1的第二电荷传输层的折射率 n_1 与第二光电转换单元2的第一导电型半导体层23a的折射率 n_2 之差 n_2-n_1 为0.7以上的情况下,折射率差所致的反射损失显著地变大。

[0052] 在本发明中,通过在第一光电转换单元1与第二光电转换单元2之间,设置具有规定的折射率和膜厚的中间层3,从而能够使到达第二光电转换单元的光增大,能够提高多接合型光电转换装置的转换效率。

[0053] 在将第一光电转换单元1的第二电荷传输层13的折射率设为 n_1 ,将第二光电转换单元2的第一导电型半导体层23a的折射率设为 n_2 的情况下,中间层3的平均折射率 n 满足 $n_1 < n < n_2$ 。 n 优选为 $(\sqrt{(n_1 \times n_2)} - 0.5) \sim (\sqrt{(n_1 \times n_2)} + 0.5)$,更优选为 $(\sqrt{(n_1 \times n_2)} - 0.4) \sim (\sqrt{(n_1 \times n_2)} + 0.4)$,进一步优选为 $(\sqrt{(n_1 \times n_2)} - 0.3) \sim (\sqrt{(n_1 \times n_2)} + 0.3)$ 。 n 优选为2.0~3.5,更优选为2.3~3.4,特别优选为2.5~3.3。

[0054] 各个层的折射率为通过光谱椭圆偏振测定的相对于波长600nm的光的折射率。在中间层为多层的情况下,平均折射率 n 为将构成中间层3的各个层的折射率与膜厚的乘积(光路长)在全部层中相加并除以中间层的总膜厚而得的值。在钙钛矿型光电转换单元的电荷传输层13为介孔 TiO_2 等多孔层的情况下,在光吸收层11侧存在钙钛矿晶体材料与 TiO_2 混合的区域。在该情况下,同样地,中间层3的防止反射效果的主要因素为控制界面的折射率差所致的光反射量,因此只要将存在于与中间层的界面的 TiO_2 的折射率设为电荷传输层13的折射率 n_1 即可。

[0055] 现有技术中,在层叠了光入射侧的非晶硅薄膜光电转换单元(顶部单元)与背面侧的微晶硅薄膜光电转换单元(底部单元)的薄膜硅系多接合型光电转换装置中,尝试了控制中间层的折射率而使进入顶部单元和底部单元的光量增大。在薄膜硅系多接合型光电转换装置中,由于顶部单元和底部单元的材料都是硅,因此通过在顶部单元与底部单元之间设置低折射率的光反射层,从而使进入顶部单元的光的量增大。

[0056] 另一方面,在层叠钙钛矿型光电转换单元与晶体硅系光电转换单元的情况下,发现由于两者的折射率差较大,因此在接合界面容易发生光反射,进入配置于背面侧的晶体硅系光电转换单元的光量较小,光利用效率降低或容易发生顶部单元与底部单元之间的电流的不均衡。在本发明中,基于与使用了现有薄膜硅的多接合型太阳能电池的中间层相反的光学设计思想,使中间层3具有第一光电转换单元1的背面侧最表面层1R的折射率 n_1 与第二光电转换单元2的受光面侧最表面层2F的折射率 n_2 之间的中间折射率,从而使到达底部单元的光量增大,从而能够提高多接合型光电转换装置的转换效率。

[0057] 为了得到由中间层3所带来的防止反射效果,中间层的折射率 n 优选为接近 n_1 与 n_2 的乘积的平方根 $(\sqrt{(n_1 \times n_2)})$ 。另外,当中间层的光学膜厚(折射率 n 与膜厚 d 的乘积) nd 为1/4波长的奇数倍 $((2m-1)\lambda/4, m$ 为自然数)时,中间层3的第一光电转换单元1侧的界面上的反射光与中间层3的第二光电转换单元2侧的界面上的反射光的相位的偏差成为 $(2m-1)\pi$,两者以相互抵消的方式发生干涉。因此,可以进一步减少对第一光电转换单元1的光的

反射,能够增大进入第二光电转换单元2的光的量。

[0058] 为了使第一光电转换单元的光电流量与第二光电转换单元的光电流量匹配,中间层3优选在400~1200nm的范围具有防止反射的中心波长。因此,中间层3的光学膜厚 nd 优选为100~300nm,更优选为125~275nm,进一步优选为150~250nm。中间层3的膜厚优选为40~80nm,更优选为45~75nm。

[0059] 中间层的膜厚可以通过截面的透射电子显微镜(TEM)观察求出。其他层的折射率和膜厚的测定方法也相同。应予说明,在具有凹凸的硅基板上形成薄膜的情况下,将与凹凸的斜面垂直的方向设为膜厚方向。

[0060] 只要是具有上述的折射率的材料,中间层3的材料没有特别地限定。中间层3优选在透过第一光电转换单元1到达第二光电转换单元2的光的波长范围(主要500~1200nm)光吸收较小。作为中间层的材料优选为硅系材料。

[0061] 作为具有上述范围的折射率的硅系材料,例如可举出 SiO_x 、 SiC_x 、 SiN_x 等。这些材料可以通过调节构成原子比,从而能够适当地改变折射率。其中,从高透射性、高导电性的观点出发,特别优选使用氧化硅(SiO_x)。

[0062] 中间层3具有使2个光电转换单元1、2中产生的载流子(空穴和电子双方)进入并且使其复合的功能。因此,中间层3优选具有某种程度的导电性。在中间层3中,由于载流子主要在膜厚方向移动,因此只要是像微晶体氧化硅一样在膜厚方向生长晶体的材料,则即使在薄膜电阻较高的情况下也能作为中间层发挥作用。作为氧化硅,为了提高中间层的导电性,优选使用n型或p型的微晶体 SiO_x 。

[0063] 微晶体 SiO_x 层,例如可以使用 SiH_4 、 CO_2 、 H_2 作为反应气体,在 H_2/SiH_4 比较大的(例如10以上)的所谓微晶体制作条件下且在 CO_2/SiH_4 比为1以上的范围内利用等离子体CVD法进行制膜。在形成n型微晶体 SiO_x 层的情况下,在上述的反应气体的基础上,还优选使用 PH_3 作为掺杂气体。作为掺杂气体,通过使用 B_2H_6 代替 PH_3 ,从而能够形成p型微晶体 SiO_x 层。作为掺杂气体,还可以使用 PH_3 和 B_2H_6 两者。利用等离子体CVD的制膜,例如可以使用容量结合型的平行平板电极,在电源频率10~100MHz、功率密度50~500mW/cm²、压力50~1500Pa、基板温度150~250℃的条件下实施。由于当减少 CO_2/SiH_4 比时膜中氧浓度减少,因此可以对折射率进行控制。通过这种制膜方法,可以形成具有期望的折射率、透光性和导电性的 SiO_x 中间层。

[0064] 中间层3可以为多层膜。例如,可以将层叠了上述的 SiO_x 层与n微晶体硅层的复合硅系薄膜作为中间层。在中间层由多层组成的情况下,只要平均折射率 n 在上述范围,则构成各个层的材料没有特别地限定。作为构成中间层的除了硅系以外的材料,可举出以氧化铟、氧化锌、氧化锡等作为主要成分的透明导电性氧化物。透明导电性氧化物由于折射率一般为1.9左右,因此在作为中间层的材料使用透明导电性氧化物的情况下,优选与硅系材料等的相对高折射率的材料层叠使用。例如,通过将在 SiO_x 层的表面上设置了较薄的透明导电层而成的复合层作为中间层,从而能够期待与光电转换单元之间的接触电阻的减少等电性优点。在 SiO_x 等的硅系材料层的表面上设置透明导电层的情况下,可以在第一光电转换单元1侧和第二光电转换单元2侧的任意一面设置透明导电层。也可以在硅系材料层的两面设置透明导电层。在中间层为多层膜的情况下,虽然严格来说需要考虑各个界面的反射以及反射光的干涉的影响,但通过将平均折射率 n 和合名膜厚与上述单层的情况同样地设定,

从而可得到高的防止反射效果。

[0065] (透明导电层和金属电极)

[0066] 优选在第二光电转换单元的背面侧设置背面透明导电层24。优选在第一光电转换单元的受光面侧设置受光面透明导电层14。作为透明导电层的材料,可以单独使用氧化锌或氧化铟、氧化锡等导电性氧化物,或者作为复合氧化物使用。从导电性、光学特性、和长期可靠性的观点出发,优选为铟系氧化物,其中优选为将氧化铟锡(ITO)作为主要成分。透明导电层中也可以添加各种掺杂剂。

[0067] 为了在透明导电层上有效地取出光生成载流子,优选设置金属电极。受光面侧的金属电极5形成为规定的图案状。背面侧的金属电极6可以为图案状,也可以在透明导电层24上的整个面上形成。在图1所示的方式中,受光面侧的透明导电层14上设置有图案状的受光面金属电极5,背面侧的透明导电层24上的整个面设置有背面金属电极6。作为金属电极的材料,可举出银、铜、铝等。

[0068] 透明导电层和金属电极可以通过溅射法、离子镀法等PVD法、CVD法、印刷法、镀覆法等形成。以铟系氧化物为主要成分的透明导电层的制膜中,优选为溅射法或离子镀法等PVD法。图案状的金属电极通过导电性糊料的印刷、或镀覆法等形成。

[0069] 虽然在本实施方式中,对第二光电转换单元2为异质结光电转换单元,受光面侧的导电型硅系薄膜23a为p型、背面侧的导电型硅系薄膜23b为n型的示例进行了说明,但本发明并不限于图1所示的实施方式。例如,第二光电转换单元2也可以为受光面侧的导电型硅系薄膜23a为n型、背面侧的导电型硅系薄膜23b为p型。在该情况下,第一光电转换单元1中,受光面侧的第一电荷传输层12为电子传输层、背面侧的第二电荷传输层13为空穴传输层。

[0070] 本发明的光电转换装置在实用时,优选利用密封材料进行密封而模块化。模块化通过适当的方法进行。例如,通过受光面的金属电极与相邻的光电转换装置的背面金属电极介由配线材料电连接,从而相邻的光电转换装置串联连接。光电转换装置也可以并联连接。通过将多个光电转换装置介由配线材料连接而成的装置串(ストリング)利用密封材料和玻璃板进行密封,从而得到光电转换模块。

[0071] [模拟]

[0072] 通过图1所示的多接合型光电转换装置的光学模拟来研究中间层的光学作用。在本例子中,使用不具有表面凹凸的n型单晶硅基板,假设各个层平坦。在光学模拟中,使用各个层的折射率和消光系数,进行一维的光学计算,求出第一光电转换单元(钙钛矿型光电转换单元)和第二光电转换单元(异质结光电转换单元)的各自光吸收层的光吸收率,基于该光吸收率计算出光谱灵敏度电流(J_{sc})。

[0073] 作为光学模拟软件,使用了Ljubljana大学的“SunShine”。各材料的折射率和消光系数使用了形成于玻璃板上的膜的利用光谱椭圆偏振计(商品名M2000、J.A.Woolam公司制造)的实测值。下面,虽然作为折射率n记载了波长600nm的值,但在计算中使用了300~1200nm各个波长的折射率和消光系数。

[0074] 光学模拟的多接合型光电转换装置的层结构从受光面侧起如下所述。

[0075] 空气

[0076] 防反射膜:MgF₂(折射率=1.4、膜厚=100nm)

- [0077] <受光面透明导电层>
- [0078] ITO (折射率=2.0、膜厚=60nm)
- [0079] <钙钛矿型光电转换单元>
- [0080] 空穴传输层: Spiro-OMeTAD (折射率=1.8、膜厚=50nm)
- [0081] 光吸收层: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (折射率=2.3、膜厚=200nm)
- [0082] 电荷传输层: 介孔 TiO_2 (折射率=1.5、膜厚=10nm)、 TiO_2 致密层 (折射率 $n_1=2.3$ 、膜厚=50nm)
- [0083] <中间层>
- [0084] n型微晶体 SiO_x 层 (折射率 $n=2.0\sim 4.0$ 、膜厚 $d=10\sim 100\text{nm}$)
- [0085] <异质结光电转换单元>
- [0086] p型非晶硅薄膜 (折射率 $n_2=4.3$ 、膜厚=5nm)
- [0087] 本征非晶硅薄膜 (折射率=4.2、膜厚=5nm)
- [0088] n型单晶硅基板 (折射率=3.9、厚度=180 μm)
- [0089] 本征非晶硅薄膜 (折射率=4.2、膜厚=5nm)
- [0090] n型非晶硅薄膜 (折射率=4.3、膜厚=10nm)
- [0091] <背面透明导电层>
- [0092] ITO (折射率=2.0、膜厚=50nm)
- [0093] <背面金属电极>
- [0094] Ag

[0095] 在上述结构中,对改变了中间层3的折射率 n 和膜厚 d 时的异质结光电转换单元的电流密度和钙钛矿型光电转换单元的电流密度进行计算,求出了相对于不存在中间层的情况(中间层的膜厚 d 为0的情况)的变化率(%).将异质结光电转换单元的电流密度的变化率示于表1,将钙钛矿型光电转换单元的电流密度的变化率示于表2。

[0096] [表1]

底部		防反射层膜厚 (nm)								
		10nm	20nm	30nm	40nm	50nm	60nm	70nm	80nm	100nm
[0097] 防反射层折射率	2.0 (n-1.0)	-2.2	-3.2	-4.4	-5.4	-6.2	-6.6	-7.0	-7.2	-7.9
	2.2 (n-0.8)	-0.9	-1.5	-2.3	-2.8	-3.0	-3.0	-3.0	-3.0	-3.7
	2.4 (n-0.6)	0.0	-0.2	-0.5	-0.5	-0.5	-0.1	0.2	0.2	-0.6
	2.5 (n-0.5)	0.4	0.3	0.2	0.3	0.6	1.1	1.4	1.3	0.4
	2.6 (n-0.4)	0.6	0.7	0.8	1.0	1.6	2.1	2.3	2.2	1.1
	2.8 (n-0.2)	1.0	1.2	1.7	2.3	3.0	3.4	3.4	3.1	1.6
	3.0 (n)	1.1	1.4	2.0	2.8	3.3	3.6	3.4	2.9	1.2
	3.2 (n+0.2)	1.0	1.2	1.7	2.4	2.8	2.9	2.5	2.0	0.3
	3.4 (n+0.4)	0.7	0.8	1.1	1.5	1.7	1.6	1.2	0.5	-1.0
	3.5 (n+0.5)	0.5	0.5	0.6	0.8	0.9	0.9	0.3	-0.3	-1.6
	3.6 (n+0.6)	0.3	0.1	0.1	0.1	0.0	-0.2	-0.5	-1.0	-2.2
	3.8 (n+0.8)	-0.3	-0.9	-1.4	-1.7	-2.1	-2.4	-2.8	-2.8	-3.2
4.0 (n+1.0)	-1.0	-2.1	-3.1	-3.9	-4.5	-4.8	-4.7	-4.4	-4.2	

[0098] [表2]

[0099]

顶部	防反射层膜厚 (nm)									
	10nm	20nm	30nm	40nm	50nm	60nm	70nm	80nm	100nm	
防反射层折射率	2.0 (n-1.0)	0.1	-0.3	-0.7	-1.1	-1.5	-1.8	-1.9	-1.9	-1.7
	2.2 (n-0.8)	-0.2	-0.6	-1.0	-1.5	-1.8	-2.1	-2.2	-2.1	-1.7
	2.4 (n-0.6)	-0.4	-0.8	-1.2	-1.7	-2.1	-2.2	-2.3	-2.1	-1.8
	2.5 (n-0.5)	-0.5	-0.9	-1.4	-1.8	-2.1	-2.3	-2.2	-2.1	-1.5
	2.6 (n-0.4)	-0.5	-0.9	-1.4	-1.8	-2.1	-2.3	-2.2	-2.1	-1.4
	2.8 (n-0.2)	-0.6	-1.0	-1.4	-1.8	-2.1	-2.1	-2.1	-1.8	-1.1
	3.0 (n)	-0.6	-0.9	-1.4	-1.8	-2.0	-1.9	-1.7	-1.4	-0.9
	3.2 (n+0.2)	-0.5	-0.9	-1.2	-1.5	-1.7	-1.5	-1.3	-1.1	-0.7
	3.4 (n+0.4)	-0.4	-0.7	-1.0	-1.2	-1.2	-1.1	-0.9	-0.7	-0.5
	3.5 (n+0.5)	-0.4	-0.6	-0.8	-1.0	-1.0	-0.9	-0.8	-0.6	-0.5
	3.6 (n+0.6)	-0.3	-0.5	-0.7	-0.8	-0.8	-0.7	-0.6	-0.5	-0.4
	3.8 (n+0.8)	-0.2	-0.2	-0.3	-0.4	-0.4	-0.4	-0.3	-0.2	-0.2
4.0 (n+1.0)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	

[0100] 在表1中,以被粗边框包围的部分为中心,与未设置中间层3的情况相比,异质结光电转换单元的电流密度上升。另一方面,在表2中,以被粗边框包围的部分为中心,与未设置中间层3的情况相比,钙钛矿型光电转换单元的电流密度减少。从这些结果可以知道,通过调节中间层的折射率n和膜厚d,从而光向钙钛矿型光电转换单元侧的反射减少,进入异质结光电转换单元的光的量增加。

[0101] 将在各个中间反射层的折射率和膜厚下的钙钛矿型光电转换装置的电流密度与异质结光电转换装置的电流密度之差示于表3。

[0102] [表3]

[0103]

电流差(mA/cm ²)	防反射层膜厚(nm)									
	10nm	20nm	30nm	40nm	50nm	60nm	70nm	80nm	100nm	
防反射层折射率	2.0 (n-1.0)	1.8	1.8	2.0	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	2.4
	2.2 (n-0.8)	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.7
	2.4 (n-0.6)	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0	1.2
	2.5 (n-0.5)	1.3	1.2	1.1	1.1	0.9	0.8	0.8	0.8	1.1
	2.6 (n-0.4)	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	1.0
	2.8 (n-0.2)	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.5	0.6	1.0
	3.0 (n)	1.1	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	0.6	0.7	1.1
	3.2 (n+0.2)	1.2	1.1	0.9	0.8	0.7	0.7	0.8	0.9	1.2
	3.4 (n+0.4)	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9	1.0	1.1	1.2	1.5
	3.5 (n+0.5)	1.3	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3	1.6
	3.6 (n+0.6)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.5	1.7
	3.8 (n+0.8)	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.9
4.0 (n+1.0)	1.6	1.8	1.9	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	

[0104] 从表3所示的结果,启示了通过调节中间层的膜厚和折射率,从而钙钛矿型光电转换单元与异质结光电转换单元的电流密度之差变小,可以得到电流匹配,所以可以高效取出能量。

[0105] 符号说明

- [0106] 1、2 光电转换单元
- [0107] 11 光吸收层(钙钛矿型晶体材料层)
- [0108] 12、13 电荷传输层
- [0109] 21 光吸收层(晶体硅基板)
- [0110] 22a、22b 本征硅系薄膜
- [0111] 23a、23b 导电型硅系薄膜
- [0112] 3 中间层
- [0113] 14、24 透明导电层

-
- [0114] 5、6 金属电极
- [0115] 110 多接合型光电转换装置

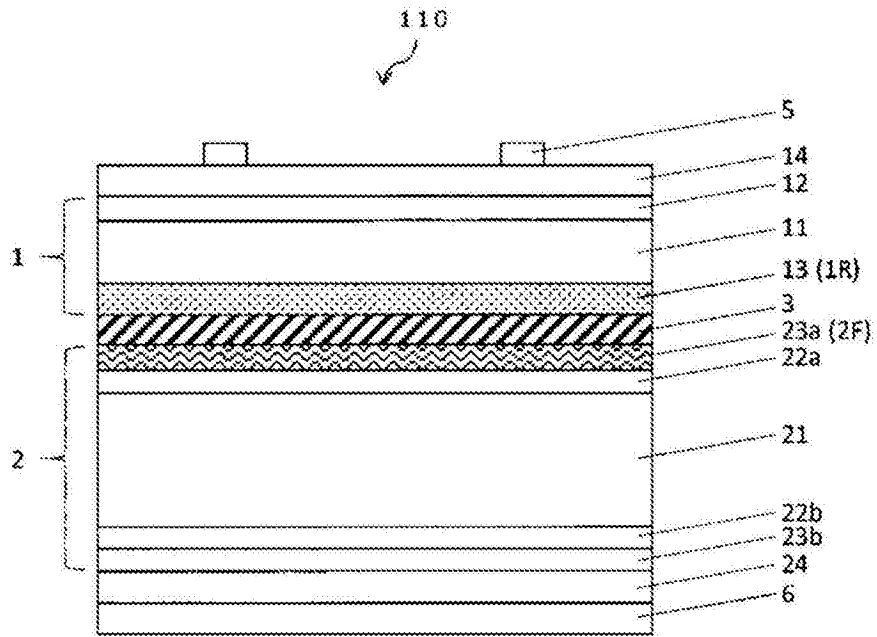


图1