



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105870210 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610232094.4

(22)申请日 2016.04.13

(71)申请人 黄广明

地址 528000 广东省佛山市三水区西南街
道康乐路16号502

(72)发明人 黄广明

(74)专利代理机构 深圳市精英专利事务所
44242

代理人 冯筠

(51) Int. Cl.

H01L 31/02(2006.01)

H01L 31/0216(2014.01)

H01L 31/032(2006.01)

H01L 31/0687(2012.01)

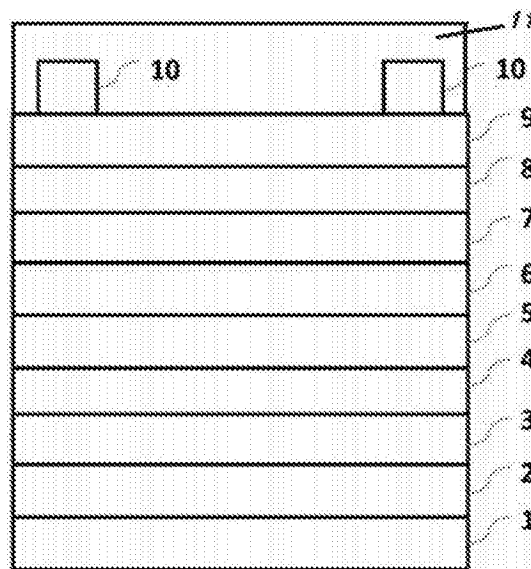
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳能电池

(57)摘要

本发明涉及一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳能电池,包括一个窄带隙的铜铟镓硒底电池和一个宽带隙的铜镓硒顶电池,其特点是:所述底电池和顶电池由连接层内部串联成为一体;所述连接层由位于底电池的透明金属氧化物导电层和位于顶电池的纳米金属导电层构成;所述铜铟镓硒顶电池的导电窗口层包括ITO复合导电薄膜层和ITO薄膜层,所述铜铟镓硒顶电池的导电窗口层和电极层的表面具有氮化硅减反射层。本发明采用了透明金属氧化物与纳米金属薄膜的组合作为底电池和顶电池的连接层,解决了底电池和顶电池之间的工艺兼容性问题,实现了底电池和顶电池之间的内部电学连接,简化了电池制作工艺,降低了电池的制作成本,电池结构简单,同时导电窗口层透光率和电导率高且钝化效果好,串联电阻小,有效提高了薄膜太阳能电池的光电转换效率。



1. 一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池,包括一个窄带隙的铜铟镓硒底电池和一个宽带隙的铜镓硒顶电池,其特征在于:所述底电池和顶电池由连接层内部串联成为一体;所述连接层由位于底电池的透明金属氧化物导电层和位于顶电池的纳米金属导电层构成;所述铜镓硒顶电池的导电窗口层包括ITO复合导电薄膜层和ITO薄膜层,所述铜镓硒顶电池的导电窗口层和电极层的表面具有氮化硅减反射层。

2. 根据权利要求1所述的一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池,其特征在于:所述透明金属氧化物导电层为300-600nm厚的Al、Ga或In掺杂ZnO形成的TCO薄膜之一种,或ITO薄膜;所述纳米金属导电层为厚度30-50nm的Mo薄膜。

3. 根据权利要求1所述的一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池,其特征在于:所述窄带隙的铜铟镓硒底电池自下至上包括600nm-800nm厚的Mo薄膜作为背电极Mo1、1.5-2.0 μ m厚的CIGS薄膜作为底电池p型吸收层、30-50nm的n型CdS薄膜作为底电池n型缓冲层和50-60nm厚的本征氧化锌薄膜底电池本征窗口层构成的铜铟镓硒与硫化镉异质结电池。

4. 根据权利要求1所述的一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池,其特征在于:所述宽带隙的铜镓硒顶电池自下至上包括1-1.5 μ m厚的CGS薄膜作为顶电池p型吸收层、30-50nm厚的n型CdS薄膜作为顶电池n型缓冲层、50-60nm厚的本征ZnO薄膜作为顶电池本征窗口层、顶电池导电窗口层和2-4 μ m厚的Al作为电极层以及100-200nm厚的氮化硅减反射层构成的铜镓硒与硫化镉异质结电池,其中所述顶电池导电窗口层包括10-30nm厚的ITO复合导电薄膜层和30-80nm厚的ITO薄膜层。

5. 根据权利要求4所述的一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池,其特征在于:所述ITO复合导电薄膜层中ITO:二氧化硅:氮化硅的摩尔比为1:0.01~0.3:0.01~0.3。

一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池

技术领域

[0001] 本发明属于薄膜太阳电池技术领域,特别是涉及一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池。

背景技术

[0002] 目前,市场上应用的太阳电池仍以第一代单晶硅/多晶硅电池为主,但第二代薄膜太阳电池被公认为未来太阳电池发展的主要方向。薄膜太阳电池是指用厚度在微米量级的材料制备成的太阳电池,是大幅度降低太阳电池成本的最有效途径之一。在众多薄膜太阳电池中,I-III-VI族化合物半导体铜铟(镓)硒薄膜太阳电池(又称Cu(In,Ga)Se₂(简称CIGS)薄膜太阳电池)以其转换效率高、长期稳定性好、抗辐射能力强等优点成为光伏界的研究热点,有望成为下一代的廉价太阳电池。无论是哪一代太阳电池,都存在一个能量转化率的极限(31%),Shockley和Queisser分析了存在转化率极限的原因:(1)当高于带隙能量的光子产生载流子后,载流子多余的能量以声子发射的方式损失掉;(2)低于带隙能量的光子不被吸收。解决这一问题的途径之一就是拓宽光伏材料对太阳光谱能量的吸收范围,如采用多结叠层或多带隙结构,分能量吸收或实现多光子吸收。

[0003] 叠层太阳电池概念最早是在1955年由Jackson提出的,目前三结GaAs太阳电池效率已超过40%,远远高于传统的单结电池。叠层太阳电池已成功应用于不同材料电池制备,工艺最成熟的就是以GaAs为代表的III-V族化合物多结电池,如由隧道结连接的GaInP/GaInAs/Ge三结电池在454倍聚光条件下转换效率已达41.1%,是目前最高效的太阳电池。另外,对薄膜叠层太阳电池的研究也广受关注,其三结非晶硅叠层太阳电池的基本结构为 α -Si/ α -SiGe/ α -SiGe。通过对非晶硅和非晶锗硅进行氢化处理能得到更加高效的叠层太阳电池,其结构为 α -Si:H/ α -SiGe:H/ α -SiGe:H,目前已取得15.39%的转换效率。

[0004] 由于利用分配比可以有效地调节光学带隙,因此I-III-VI族黄铜矿化合物半导体在叠层太阳电池领域独具优势。在I-III-VI族化合物半导体体系中,Cu基黄铜矿化合物的光学带隙为0.9-2.9eV,Ag基黄铜矿化合物带隙为0.6-3.1eV,如此宽的光学带隙范围在叠层太阳电池的应用中很有潜力。

[0005] 现有的涉及薄膜叠层太阳电池整个结构是由多个隧道结串联起来,其结果是整个电池结构只有两个接触或称“两端”。为了获得高效的多晶薄膜叠型太阳电池,顶电池必须有宽带隙半导体材料,以及透明导电材料作为背接触。正因如此,以透明导电氧化物作为背接触变得势在必行。目前公知的I-III-VI族黄铜矿化合物半导体双结薄膜太阳电池,实现了顶电池采用宽带隙半导体材料、透明导电氧化物作为背接触,提高了太阳电池的转换效率,但是由于I-III-VI族黄铜矿化合物无法实现隧道结,底电池和顶电池之间的工艺兼容性差,底电池和顶电池之间的无法直接内部连接,多采用外级联方式,结果整个电池需要三个或四个接触,使得电池结构复杂,提高了电池的制作成本。

发明内容

[0006] 本发明为解决公知技术中存在的技术问题而提供一种结构简单、制作成本低,并且电池转换效率高的一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池。

[0007] 本发明如下技术方案是:

[0008] 一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池,包括一个窄带隙的铜铟镓硒底电池和一个宽带隙的铜镓硒顶电池,其特点是:所述底电池和顶电池由连接层内部串联成为一体;所述连接层由位于底电池的透明金属氧化物导电层和位于顶电池的纳米金属导电层构成;所述铜镓硒顶电池的导电窗口层包括ITO复合导电薄膜层和ITO薄膜层,所述铜镓硒顶电池的导电窗口层和电极层的表面具有氮化硅减反射层。

[0009] 本发明还可以采用如下技术措施:

[0010] 所述透明金属氧化物导电层为300-600nm厚的Al、Ga或In掺杂ZnO形成的TCO薄膜之一种,或ITO薄膜;所述纳米金属导电层为厚度30-50nm的Mo薄膜。

[0011] 所述窄带隙的铜铟镓硒底电池自下至上包括600nm-800nm厚的Mo薄膜作为背电极Mo₁、1.5-2.0 μ m厚的CIGS薄膜作为底电池p型吸收层、30-50nm的n型CdS薄膜作为底电池n型缓冲层和50-60nm厚的本征氧化锌薄膜底电池本征窗口层构成的铜铟镓硒与硫化镉异质结电池。

[0012] 所述宽带隙的铜镓硒顶电池自下至上包括1-1.5 μ m厚的CGS薄膜作为顶电池p型吸收层、30-50nm厚的n型CdS薄膜作为顶电池n型缓冲层、50-60nm厚的本征ZnO薄膜作为顶电池本征窗口层、顶电池导电窗口层和2-4 μ m厚的Al作为电极层以及100-200nm厚的氮化硅减反射层构成的铜镓硒与硫化镉异质结电池,其中所述顶电池导电窗口层包括10-30nm厚的ITO复合导电薄膜层和30-80nm厚的ITO薄膜层。

[0013] 所述ITO复合导电薄膜层中ITO:二氧化硅:氮化硅的摩尔比为1:0.01~0.3:0.01~0.3。

[0014] 本发明具有的优点和积极效果:

[0015] 本发明通过透明金属氧化物与纳米金属薄膜的组合作为底电池和顶电池的连接层,解决了底电池和顶电池之间的工艺兼容性问题,实现了底电池和顶电池之间的内部电学连接,简化了电池制作工艺,降低了电池的制作成本,电池结构简单;本发明采用了超薄纳米金属Mo在透明金属氧化物与顶电池吸收层之间进行过渡,即解决了两者直接接触引起的反结现象,又发挥了Mo薄膜利于生长I-III-VI族材料的优势;本发明顶电池吸收层采用了低温工艺沉积方法,有效降低了顶电池制备工艺对底电池性能的影响;本发明顶电池的导电窗口层的透光率和电导率高且钝化效果好,串联电阻小,且氮化硅减反射层的存在有效提高了光吸收,进而有效提高了薄膜太阳能电池的光电转换效率。

附图说明

[0016] 图1是本发明制备的CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳电池结构示意图。

[0017] 图中的标号分别为:1-背电极Mo;2-底电池p型吸收层;3-底电池n型缓冲层;4-底电池本征窗口层;5-连接层;6-顶电池p型吸收层;7-顶电池n型缓冲层;8-顶电池本征窗口层;9-顶电池导电窗口层;10-电极层;11-氮化硅减反射层。

具体实施方式

[0018] 为能进一步公开本发明的发明内容、特点及功效,特例举以下实例并结合附图进行详细说明如下。

[0019] 一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳能电池,包括一个窄带隙的铜铟镓硒底电池和一个宽带隙的铜镓硒顶电池。

[0020] 本发明的创新点是:

[0021] 所述底电池和顶电池由连接层5内部串联成为一体;所述连接层由位于底电池的透明金属氧化物导电层和位于顶电池的纳米金属导电层构成,所述铜镓硒顶电池的导电窗口层9包括ITO复合导电薄膜层和ITO薄膜层,所述铜镓硒顶电池的导电窗口层和电极层的表面具有氮化硅减反射层11;所述透明金属氧化物导电层为300-600nm厚的Al、Ga或In掺杂ZnO形成的TCO薄膜之一种,或ITO薄膜;所述纳米金属导电层为厚度30-50nm的Mo薄膜;所述窄带隙的铜铟镓硒底电池自下至上包括600nm-800nm厚的Mo薄膜作为背电极Mo1、1.5-2.0 μ m厚的CIGS薄膜作为底电池p型吸收层2、30-50nm的n型CdS薄膜作为底电池n型缓冲层3和50-60nm厚的本征氧化锌薄膜底电池本征窗口层4构成的铜铟镓硒与硫化镉异质结电池;所述宽带隙的铜镓硒顶电池自下至上包括1-1.5 μ m厚的CGS薄膜作为顶电池p型吸收层6、30-50nm厚的n型CdS薄膜作为顶电池n型缓冲层7、50-60nm厚的本征ZnO薄膜作为顶电池本征窗口层8、顶电池导电窗口层9和2-4 μ m厚的Al作为电极层10以及100-200nm厚的氮化硅减反射层11构成的铜镓硒与硫化镉异质结电池,其中所述顶电池导电窗口层9包括10-30nm厚的ITO复合导电薄膜层和30-80nm厚的ITO薄膜层;所述ITO复合导电薄膜层中ITO:二氧化硅:氮化硅的摩尔比为1:0.01~0.3:0.01~0.3。

[0022] 一种CIGS/CGS双结叠层薄膜太阳能电池的制备过程:

[0023] 步骤1:直流磁控溅射法在衬底上制备背电极Mo:

[0024] (1)室温下,先采用本底真空为 $<5 \times 10^{-3}$ Pa,工作压强为1-2Pa的高气压、溅射功率为60W的低功率,在柔性聚酰亚胺衬底上直流磁控溅射沉积Mo,沉积时间为60min,衬底上形成第一层厚度为0.05-0.1 μ m的Mo薄膜;

[0025] (2)采用本底真空为 $<5 \times 10^{-3}$ Pa,工作压强为0.2-0.4Pa的低气压、溅射功率为150W的高功率,在第一层Mo薄膜上直流磁控溅射沉积Mo,沉积时间为150min,形成第二层Mo薄膜,两层Mo薄膜形成总厚度为600-800nm的双层Mo薄膜作为背电极Mo1;

[0026] 步骤2:三步法在背电极Mo上制备底电池p型吸收层:

[0027] (1)第一步:衬底温度加热至380-400 $^{\circ}$ C,在背电极Mo上蒸发90%的In、Ga和Se元素形成(In_{0.7}Ga_{0.3})₂Se₃预置层,Se/(In+Ga)流量比大于3,各蒸发源的温度设定如下:T_{In}=810 $^{\circ}$ C,T_{Ga}=850 $^{\circ}$ C,T_{Se}=240 $^{\circ}$ C,蒸发时间为12-15min;

[0028] (2)第二步:将衬底温度升至450-550 $^{\circ}$ C,在预置层上蒸发Cu和Se元素,各蒸发源的温度设定如下:T_{Cu}=1050 $^{\circ}$ C,T_{Se}=240 $^{\circ}$ C,直至出现降温点结束Cu的蒸发;

[0029] (3)第三步:保持衬底温度为450-550 $^{\circ}$ C,蒸发In、Ga和Se元素,各蒸发源的温度设定如下:T_{In}=810 $^{\circ}$ C,T_{Ga}=850 $^{\circ}$ C,T_{Se}=240 $^{\circ}$ C,蒸发时间为2-3min;背电极Mo上形成1.5-2.0 μ m厚的窄带隙CIGS薄膜作为底电池p型吸收层2;

[0030] 步骤3:化学浴法(CBD)在底电池p型吸收层上制备底电池n型缓冲层:选用(CH₃COO)₂Cd=0.001M,SC(NH₂)₂=0.01M,CH₃COONH₄=0.03M,NH₄OH=0.003M配制成反应溶液;将反应溶液的PH值调节为8-9,水浴温度为60 $^{\circ}$ C-70 $^{\circ}$ C,水浴时间为30min,在底电池p

型吸收层上生长30-50nm厚的n型CdS薄膜作为底电池n型缓冲层3;

[0031] 步骤4:射频磁控溅射法在底电池n型缓冲层上制备底电池本征窗口层:

[0032] 设置本底真空为 $\langle 8 \times 10^{-4}$ Pa,调节O₂:Ar比为80:1,工作压强为0.7-0.8Pa,溅射功率密度为2.0-2.5W/cm²,溅射时间为20-40min;在底电池n型缓冲层上射频磁控溅射50-60nm厚的本征ZnO薄膜作为底电池本征窗口层4;

[0033] 步骤5:射频磁控溅射法在底电池本征窗口层上制备连接层:

[0034] (1)底电池本征窗口层上制备透明金属氧化物导电层

[0035] 本底真空为 $\langle 8 \times 10^{-4}$ Pa,工作压强为0.4-0.6Pa,溅射功率密度为2.5-2.8W/cm²,溅射时间为100-150min,在底电池本征窗口层上射频磁控溅射Al掺杂ZnO薄膜,底电池本征窗口层上形成厚度300-600nm的ZAO薄膜作为透明金属氧化物导电层;

[0036] (2)明金属氧化物导电层制备纳米金属导电层

[0037] 本底真空为 $\langle 5 \times 10^{-3}$ Pa,工作压强为0.2-0.8Pa,溅射功率为120-130W,溅射时间为10min,在ZAO薄膜上射频磁控溅射厚度为30-50nm的Mo薄膜作为纳米金属导电层;

[0038] 透明金属氧化物导电层和纳米金属导电层即构成底电池和顶电池的连接层5;

[0039] 步骤6:三步法在连接层上制备顶电池p型吸收层:

[0040] (1)第一步:连接层的Mo薄膜上蒸发Ga₂Se₃预置层衬底温度 380 ± 10 °C时,T_{Ga}=850°C,T_{Se}=240°C,在Mo薄膜上蒸发90%的Ga和Se元素,蒸发时间为10-12min,Se/(In+Ga)流量比大于3,Mo薄膜上形成Ga₂Se₃预置层;

[0041] (2)第二步:将衬底温度升至 450 ± 10 °C,T_{Cu}=1050°C,T_{Se}=240°C,在Ga₂Se₃预置层上蒸发Cu和Se元素,蒸发时间为8-10min;

[0042] (3)第三步:保持衬底温度为 450 ± 10 °C,T_{Ga}=850°C,T_{Se}=240°C,在第二步基础上再蒸发Ga和Se元素,蒸发时间为2-3min;Mo薄膜上共蒸发出1-1.5μm的宽带隙CGS薄膜作为顶电池p型吸收层6;

[0043] 步骤7:化学浴法在顶电池p型吸收层上制备顶电池n型缓冲层:选用(CH₃COO)₂Cd=0.001M,SC(NH₂)₂=0.01M,CH₃COONH₄=0.03M,NH₄OH=0.003M配制成反应溶液;将反应溶液的PH值调节为8-9,水浴温度为60°C-70°C,水浴时间为30min,在顶电池p型吸收层上生长30-50nm的n型CdS薄膜作为顶电池n型缓冲层7;

[0044] 步骤8:射频磁控溅射法在顶电池n型缓冲层上制备顶电池本征窗口层:

[0045] 设置本底真空为 $\langle 8 \times 10^{-4}$ Pa,调节O₂:Ar比为80:1,工作压强为0.8Pa,溅射功率密度为2.0-2.5W/cm²,溅射时间为25-35min;在顶电池n型缓冲层上射频磁控溅射厚度为50-60nm的ZnO薄膜作为顶电池本征窗口层8;

[0046] 步骤9:射频磁控溅射法在顶电池本征窗口层上制备顶电池导电窗口层:

[0047] 设置本底真空为 $\langle 8 \times 10^{-4}$ Pa,工作压强为0.4-0.6Pa,溅射功率密度为2.5-2.8W/cm²,溅射时间为120-150min,在顶电池本征窗口层上射频磁控溅射10-30nm厚的ITO复合导电薄膜层和30-80nm厚的ITO薄膜层作为顶电池导电窗口层9,其中所述ITO复合导电薄膜层中ITO:二氧化硅:氮化硅的摩尔比为1:0.01~0.3:0.01~0.3;

[0048] 步骤10:直流磁控溅射法在顶电池导电窗口层上制备电极层:

[0049] 设置本底真空为 $\langle 5 \times 10^{-3}$ Pa,工作压强为0.6Pa,溅射功率密度为2W/cm²,溅射时间为50-80min,在顶电池导电窗口层上直流磁控溅射厚度为2-4μm的Al作为电极层10;

[0050] 步骤11:PECVD法在导电窗口层和电极层的表面沉积氮化硅减反射层11,即完成如图1所示由连接层将步骤1-步骤4制成的CIGS/CdS异质结底电池和步骤6-步骤10制成的CGS/CdS异质结顶电池的内部串联成一体的双结叠层薄膜太阳电池。

[0051] 尽管上面结合附图对本发明的优选实施例进行了描述,但是本发明并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,并不是限制性的,本领域的普通技术人员在本发明的启示下,在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可以作出很多形式。这些均属于本发明的保护范围之内。

