



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103474514 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201310460626. 6

审查员 邢磊

(22) 申请日 2013. 10. 08

(73) 专利权人 江西冠能光电材料有限公司  
地址 337000 江西省萍乡市上栗县赤山镇  
(国家新型产业示范萍乡基地)

(72) 发明人 李晓常

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

H01L 31/0224(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103296130 A, 2013. 09. 11,

CN 101093863 A, 2007. 12. 26,

CN 101097968 A, 2008. 01. 02,

CN 103074583 A, 2013. 05. 01,

US 8404512 B1, 2013. 03. 26,

CN 102168252 A, 2011. 08. 31,

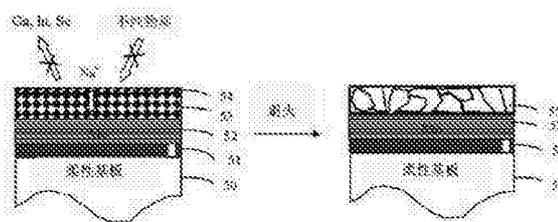
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

铜铟镓硒太阳能电池的制备方法

(57) 摘要

本文提供了一种铜铟镓硒太阳能电池的制备方法。其步骤包括获取沉积第一电极膜的基板；在基板上形成一混合前驱体层，这种前驱体是由产物理想量比的 IB 族、III A 族和 IV A 族元素组成；在混合前驱体层上沉积一层含有钠盐的覆盖顶层；前驱体层与钠盐的覆盖顶层一起经过加热退火形成高质量 IB-III A-VIA 半导体吸收层。钠盐的覆盖顶层的加入一方面可防止金属元素及硒元素的流失，阻止有害不纯物质污染；另一方面可进一步完善多晶薄膜 IB- III A- IV A 半导体吸收层结构，可应用于大面积光伏生产中的 IB-III A-VIA 半导体吸收层。



1. 一种制作薄膜太阳能电池的方法与步骤,其特征包含:  
获取沉积一导电电极膜基板;  
在室温或者低于 180°C 条件下,在基板电极膜上形成一混合前驱体覆盖层,所述前驱体是由产物当量比的 IB 族、III A 族和 VIA 族元素组成;  
在混合前驱体覆盖层上沉积一钠盐覆盖顶层,所述钠盐覆盖顶层厚度为 5-200 纳米;  
在无氧气氛下加热到 320 ~ 600°C 退火反应,形成结晶型的 IB-III A-VIA 半导体吸收层;  
其特征在于所述的钠盐覆盖顶层由如下组成构成:
  - 1)  $\text{Na}_2\text{Y}$ , Y=O, S, Se ;
  - 2)  $\text{NaBO}_3$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的一种制作薄膜太阳能电池的方法与步骤,其特征是所述导电电极膜基板是刚性的玻璃或陶瓷板。
3. 根据权利要求 1 所述的一种制作薄膜太阳能电池的方法与步骤,其特征是所述导电电极膜基板是柔性材质,所述柔性材质包含不锈钢金属箔、钛金属箔、铝金属箔、聚合物薄膜。
4. 根据权利要求 1 所述的一种制作薄膜太阳能电池的方法与步骤,其特征是所述导电电极膜为一层方块电阻小于  $50 \Omega$  的导电金属膜层,包含钼、铬、钛、或它们的混合物。
5. 根据权利要求 1 所述的一种制作薄膜太阳能电池的方法与步骤,其特征是钠盐覆盖顶层含有 III A-VIA 族化合物,包含  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , 或  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的一种制作薄膜太阳能电池的方法与步骤,其特征是所述的无氧气氛下的退火反应是在  $\text{N}_2$ , He,  $\text{H}_2$ , Ar, Se,  $\text{H}_2\text{S}$  或者它们的混合物气氛下进行,形成 IB-III A-VIA 族半导体化合物。
7. 一种双结叠层太阳能电池制造方法,其特征是包括以下几个步骤:  
用权利要求 1 所述的方法生成一种 P 型半导体薄膜  $\text{CuInGaSeS}$  的底层电池,其吸收层禁带宽度为 1.0-1.2 eV ;  
用权利要求 1 所述的方法生成一种 P 型半导体薄膜  $\text{CuInGaSeS}$  的顶层电池,其吸收层禁带宽度为 1.6-2.4 eV ;  
生成一个透明导电电极串联连接两节电池形成一个完整的双结电池。

## 铜铟镓硒太阳能电池的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体器件领域,尤其是涉及一种 IB-III A-VI 族半导体化合物太阳能电池的制备方法,可用于薄膜光伏器件或太阳能电池吸收层的制造工艺。

### 背景技术

[0002] 铜铟二硒化物及其镓和硫取代的衍生物(CIGS) 是属于直接带隙半导体材料,简称为  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2\text{S}_2$  (其中  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2$ ) 或者 CIS, CIGSe 或者 CIGSeS。这类化合物是属于 IB-III A-VIA 族材料,因其具有良好的光电性能,稳定性能和高的能量转换效率而被广泛应用于薄膜太阳能电池领域。另外,因其具有高于其他光伏电池材料的光吸收系数的缘故,CIGS 电池吸收层可以做到低于  $2.5\mu\text{m}$  的厚度。铜铟二硒化物及其镓和硫取代的衍生物为黄铜矿材料,是一种四面体结构键合的材料。通过调节  $x$  值,可以得到带隙约  $1.0\text{eV}$  的铜铟硒和  $1.7\text{eV}$  的  $(\text{CuGaSe}_2)$  铜镓硒化合物;通过调节  $y$  值,可以得到带隙约  $1.45\text{eV}$  的二硫化铜铟  $\text{CuInS}_2$  和带隙  $2.38\text{eV}$  铜镓二硫化物  $\text{CuGaS}_2$ 。自从 Wagner 在 1973 年开发出 12% 效率的单晶  $\text{CuInSe}_2$  薄膜电池后,学者们已经在这个领域取得了长足的进步。迄今 CIGS 的最高效率已经达到了 20.5%, 接近于晶硅电池的效率(参考文献:[http://en.wikipedia.org/wiki/Copper\\_indium\\_gallium\\_selenide\\_solar\\_cells](http://en.wikipedia.org/wiki/Copper_indium_gallium_selenide_solar_cells))。通常,CIGS 薄膜太阳能电池结构是由基板(玻璃或者柔性金属箔或者聚合物)、背电极(钼层)、 $1-3\mu\text{m}$  的 p-型 CIGS 吸收层、n-型缓冲层(如 CdS) 和透明的顶电极(ITO 或掺杂 ZnO 层)组成。由于是多层结构的原因,各层尤其是吸收层对器件的质量有重要的影响。

[0003] 最近研究表明:无论 CIGS 吸收层如何制备,所有高性能 CIGS 太阳能电池的半导体吸收层都具有一定共性(文献:M. A. Contreras 等, Thin Solid Films 511-512(2006)51-54)。首先,它们都呈多晶  $\alpha$  相。第二个特点就是金属整体上呈现贫铜,最佳匹配是  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=0.88-0.95$ 。贫铜导致空穴载流子数量的递增。贫铜结构也是电子的良好接受体。CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) 和 CGS ( $\text{CuGaSe}_2$ ) 的合金增加了带隙。对于一个单结电池来说,为了达到最佳的能带宽隙( $1.5\text{eV}$ ),  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  的比例是 0.7。然而,当比例超过 0.3 以上时,电池的性能却会下降。目前,行业的目标是将比值控制在 0.3 左右,使其带隙控制在  $1.1-1.2\text{eV}$  之间。

[0004] 通常来讲,制作 CIGS 太阳能电池吸收层的方式有两种。一种就是目前应用的最成熟的共蒸发法,这种方法就是将各种蒸发源的成分连续沉积在一个加热的背电极基板上,如镀钼的钠钙玻璃。共蒸法的优点是可以直接形成半导体化合物,这已经由 Chen 等人证实(US 5141564),同时很多科研机构也有类似报道。通过这种方法所制作的高性能的 CIGS 电池的吸收层多晶粒径可达  $2\mu\text{m}$ , 能量转换效率可达 20.5%。另外一种方法是包括前驱体与硒化的两步法。首先前驱体是由 Cu, In, Ga 通过蒸镀或磁控溅射在未加热的基板背电极上,随后由  $\text{H}_2\text{Se}$  或 Se 在连续升温下( $420-550^\circ\text{C}$ ) 硒化而得到最终黄铜矿化合物半导体层。这种硒化工艺在文献 Ermer :U. S. 4798, 660、Pollock :U. S. Pat. No. 4, 915, 745 和 Eberspacher :U. S. 5045409 中都有详细的阐述。鉴于  $\text{H}_2\text{Se}$  的强毒性,这种预体与硒化的

两步工艺被优化为首先在 CuInGa 的前驱体中加入 Se 元素形成非晶无定型的 IB-III A-VI 混合物层,然后在 420-550℃ 温度间进行短暂的退火形成目标黄铜矿半导体(US:6518086, M. E. Beck and R. Noufi)。通过共蒸法直接形成 CIGS 吸收层的制作工艺普遍存在源和基板都需要加热到高温的问题(基板需要在 300-560℃ 下加热超过 25min,蒸发源需要在 200 至 2000 度下加热)。尽管能耗问题在实验室和科研机构能够接受,但是难以适合于低成本工业化生产。另外,同一时间既要精确控制各金属源温度,又要反复控制 2-3 次富铜、贫铜的热蒸发工艺在工业化生产上重现性也难以保证。为解决这一问题,大部分的间接“两步法”工艺通过先在不加热的背电极基板上沉积 Cu, In, Ga 等元素,然后通过热处理硒化退火。然而,两步法工艺也有不足之处,如使用有毒的 H<sub>2</sub>Se, 沉积膜与 Mo 基板较差的粘接性问题(加热过程中 Mo 基板的热膨胀系数与吸收层不匹配)。另外,通过添加 Se 元素到 IB-III A 金属层的方法往往会导致空洞和多晶粒子的产生,以致所形成的 CIGS 膜层质量下降。虽然这种问题能够在一定程度上通过添加过量的 Se 和增加 Se 化压力的手段避免,但仍然存在着浪费原料和过于频繁清洁 Se 粉堆积的问题。到目前为止,CIS 电池相比于多晶硅电池来说仍然存在着价格过高的问题。

[0005] 一般来讲,太阳能电池都是沉积在钠钙玻璃上,不可避免的是相当一部分钠金属离子通过 Mo 基板膜接触扩散到吸收层中。这种钠离子已经被证明会增加 CIGS 粒径,产生钝化的晶界效应,从而增加 CIGS 中的受主浓度(M. Bodeg Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films by coevaporation using alkaline Thin Solid Films, vol. 361-362, pp. 9 16, 2000)。所有的这些都有助于增加太阳能电池的转换效率,理想的钠含量应大概在 0.1% 左右。通常钠离子是由钠钙玻璃扩散进去,但有些工艺也经常用到柔性的金属箔和耐热聚合物薄膜,这样就需要另外添加钠离子。钠离子扩散的量依赖于所受加热历史。工业上为了防止不确定性,通常在钠钙玻璃表面上使用钠阻挡层以达到更好的控制钠含量来实现重现性(USP: 20080271781)。当使用了钠阻挡层后,就需额外掺入钠离子。Rudmann 等人(Thin Solid Film, 32 (2003) 37)通过在 CIGS 背电极钼表面上添加 NaF 或 Na<sub>2</sub>Se 的方式来增加 Na 的含量,其中掺杂量可以由 NaF 或 Na<sub>2</sub>Se 的厚度所控制。尽管如此,钠盐层的加入使得 Mo 背电极层和 CIGS 层的粘接性变差和肖特基势垒变大,使电池性能下降。

[0006] Yun 等人(Yun et al., Thin Solid Film 515 (2007) 5826-5879)采用直流磁控溅射 Na-Mo 靶材的方式得到了含钠的 Mo 层。通过这种方式不但提高了电池效率而且改善了 Mo 层和 CIGS 层的粘接性。然而,这种方式也有局限性,Na-Mo 靶材在大量使用的过程中有开裂的倾向。随后, Daniel Juliano 等人(U. S. Pat., No. 7, 935, 558)开发出使用掺杂 0.1-5% 钠的 Cu, In, Ga 合金靶材的工艺,这种工艺需要使用有毒 H<sub>2</sub>Se 作为 Se 源或者大量的 Se 源来保证高的真空压力。然而,这种均匀分布在 CIGS 层中的钠离子会导致形成相比于共蒸法更小粒径的 CIGS 离子。

[0007] 因此,当前迫切需要开发一种组分可控、晶体完整能够用于大规模生产的、经济的优质多晶 CIGS 薄膜吸收层的制作工艺。

## 发明内容

[0008] 本发明主要提供一种用于制造铜铟镓硒太阳能电池的制备方法,特别是薄膜太阳能电池中晶型可控的 IB- III A-VIA 化合物半导体吸收膜的工艺。本发明的目的在于提供一

种三步法制备结构为 IB- III A-VIA,特别是  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{2-y}$  ( $x=0-1, y=0-2$ ) 化合物半导体薄膜的方法。

[0009] 本发明提供一种全新的制造大面积高质量而用料少的半导体吸收层的工艺。其特征是包括第一步在室温或者低于  $180^\circ\text{C}$  条件下,在基板电极面上形成一混合前驱体覆盖层,这种前驱体是由产物当量配比的所有 IB 族、III A 族和 VIA 族元素组成;第二步即在前驱体覆盖层上形成一含有钠盐的覆盖顶层,一方面为了防止硒化退火时金属及硒的流失,另一方面是钠离子可进一步完善多晶薄膜 IB- III A-VIA 半导体吸收膜层结构;第三步退火,在前驱体顶层上覆盖一层钠盐进行退火,也即在一定温度下 ( $250-550^\circ\text{C}$ ) 元素之间化学反应形成完善结晶型的 IB- III A-VIA 化合物半导体吸收层。其特征在于所述的钠盐覆盖顶层由一种钠盐靶材,其特征在于选用的钠盐由如下组成构成:

[0010] 1)  $\text{Na}_2\text{Y}$ ,  $\text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;

[0011] 2)  $\text{NaBO}_3$ 。

[0012] 通过上述三步法制备的 IB- III A-VIA 半导体吸收层,例如  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ , 因其组分及晶体粒径的可控性,具备可大面积重复性制造 CIGS 吸收层的可行性。吸收层上面的钠盐覆盖层被证明可有效克服在退火过程中 ( $400-560^\circ\text{C}$  高温下) 挥发性 Ga、In 及硒元素的损失问题。减少 Ga 和 In 挥发而带来的成分不稳定,同时可促进形成贫 Cu 晶格黄铜矿结构的产生,有利于提高 CIGS 电池的性能;另外,可充分提高材料的使用率,覆盖层下 Se 在退火温度下可促进生成大面积的良好晶型的黄铜矿结构。因此,硒化温度和时间能被调到形成完美结晶结构的水平。

[0013] 本发明的另一目的在于提供一种减少不纯物质进入吸收层的制作工艺。顶层钠盐覆盖层的使用不仅可以促进产生良好的黄铜矿晶体,还可以阻止硒化室中其他不纯杂质如铁,碳等参与黄铜矿晶体形成的机会,有利于半导体结晶完善过程。

[0014] 此外,本发明的另一目的是提供一种热稳定的钠盐源,这种钠盐易于工业重复性和制造性。这种钠盐覆盖层既可有效防止 Ga、In 和 Se 的挥发,还可促进并完善 CIGS 粒径晶体的形成。另外,钠盐覆盖层的引入还可钝化晶界效应和增加 CIGS 受主浓度。对于使用柔性金属箔和聚合物材料作为基板的薄膜太阳能电池来说,独立的钠盐源是必不可少的。对于钠钙玻璃做为基片,虽然玻璃中的钠在高温下会穿过导电钼层为 CIGS 多晶的形成提供钠源,但要获得良好的控制并非易事,因为过少起不到效果,过多则给 CIGS 多晶与钼界面带来粘结性问题甚至壳离。因此,使用一个独立的钠源的情况下制造钠钙玻璃基板 CIGS 型太阳能电池能有效地防止钼电极和 CIGS 吸收层的分层问题。

[0015] 本发明所述的钠盐可以由如下组成构成:

[0016] 1)  $\text{Na}_2\text{Y}$ ,  $\text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;

[0017] 2)  $\text{NaBO}_3$ 。

[0018] 钠盐覆盖层的厚度通常在  $5-220\text{nm}$  之间,这取决于钠盐的密度及分子量。

[0019] 本发明的另一特征就是在钠盐覆盖层中通过单一或者多种方式添加 IIIA-VIA 族元素, IIIA-VIA 元素的添加量可在  $5-95\%$  范围。 IIIA-VIA 元素的添加可以改进钠盐的导电性与成膜性,尤其适合采用磁控溅射方法来形成钠盐覆盖顶层膜。况且, IIIA-VIA 元素可以参与形成 CIGS。

[0020] 根据本发明所述的目的,其特征在于钠盐覆盖层的组成中可含有一种或者多于一

种的 IIIA-VIA 族的化合物。将 IIIA-VIA 族的化合物添加入钠盐层将有利于增加覆盖层的厚度使钠盐含量可控,且增加在前驱体层 Se 的压力。另外,沉积更厚的覆盖层更有利于规模化生产的工艺控制。钠盐层中 IIIA-VIA 族化合物的引入还能促进贫铜 CIGS 层的形成。

[0021] 本发明所述的钠盐覆盖层的特征可选地是由 IIIA-VIA 族化合物如  $\text{In}_2\text{S}_3$  和钠盐层所组成。钠盐层 IIIA-S 单质的引入形成了宽禁带宽度  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}(\text{S})$  半导体化合物,相应的就是高开压的太阳能电池,有利于减少电能损耗。

[0022] 本发明旨在提供一种制备上述钠盐覆盖层组合物的方法。沉积覆盖层的方法有很多种,其中一种就是热真空沉积法;通过这种方法可得到无针孔的钠盐膜层。另一种方法就是涂覆法,将钠盐或者其化合物溶解在水性或非水性溶剂中然后进行溶液涂覆。在工业生产中,通常是采用磁控溅射法沉积钠盐覆盖层。本发明的一个内容是使用纯的钠盐或一种或一种以上 IIIA 族-VIA 族中的元素单质形成纯的或混合物的钠盐覆盖层。

[0023] 本发明的另一项内容是提供一种制造吸收层的方法,包括 IB-III A-VIA 族预制体的形成,如铜镓硒化合物形成所需的 Cu, In, Ga 和 Se 预制体混合膜层,以及覆盖在预制层上钠盐层的沉积,和一种热退火室设备以满足形成良好质量 IB-III A-VIA 族半导体吸收层的形成。

[0024] 本发明的另一项内容是使用现有所述的方法提供一种制造一种单结和先进的多结叠层太阳能电池的工艺。这种单结电池含有一电极表面或背电极。在背电极表面上首先采用上述方法形成一种窄带隙的 P 型半导体吸收层,这种吸收层具有大的晶粒并符合应用于高性能太阳能电池要求。在和 n 型半导体,如 CdS、ZnS 或  $\text{In}_2\text{S}_3$  等,形成 P-N 结后,第二个电极或顶电极随之被沉积形成了 P-N 异质结太阳能电池。n 型半导体可通过磁控溅射或溶液化学浸涂法完成。为保证光透性,第二个电极通常是选用透明导电性材料,如氧化锌,氧化铟锡。本发明的特征还在于在多结叠层电池的生产工艺中,具有宽禁带宽度为 1.0 - 1.2 eV 的 P 型半导体  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{2-y}$  首先被沉积在背电极上,然后在其上沉积 n 型半导体,随后是形成透明导电氧化物。同样地,宽禁带宽度为 1.6 - 2.4 eV 的 P 型半导体薄膜  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{2-y}$  也被沉积在底电池的 TCO 表面。与 n 型半导体形成 P-N 异质结后,另一个透明电极形成顶电极以组成一个串联的双结电池(图 3)。在这种叠层双结电池结构中,顶电池中的吸收层具有较高的带隙(1.6-2.4eV),这样能够有效地吸收太阳光中的短波长(350 nm - 600 nm);底电池中的吸收层具有较低的带隙(1.0 eV),这样能有效地吸收太阳光中的长波长(500 nm - 1150 nm)。

#### 附图说明

[0025] 图 1 为用预制体三步法制备半导体吸收层  $\text{CuInGaSe}_2$  的流程示意图。

[0026] 图 2 为用工业化生产所用的预制体三步法制备 CIGS 吸收层的工艺和设备示意图。

[0027] 图 3 为上述工艺所制造的底电池是窄带隙为 1.1eV  $\text{CuInSe}_2$  和顶电池是宽带隙为 1.7eV  $\text{CuGaSe}_2$  的双结串联太阳能电池的横截面图。

#### 具体实施方式

[0028] 本发明所举的详细实施案例均属于本发明的发明内容。但是本发明能够以很多不同于详细实施案例的其他方式来实施,本领域技术人员可在不违背本发明内容的情况下做

类似推广。因此凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单的修改、等同变化及修饰,仍属于本发明技术方案的保护范围之内。

[0029] 本发明为提供一种制造 IB-III A-VIA 半导体化合物的方法,由此方法所获得的半导体化合物具有良好的晶粒并可应用于 CIGS 薄膜电池的制造。本发明的总的目的是提供一种铜铟镓硒太阳能电池的制备方法,其特征是采用一种预制体三步法制备通式为 IB-III A-VIA 黄铜矿半导体薄膜的生产方法。IB 族优先选用是 Cu, Ag; III A 族优先选用 In, Ga, Al; VIA 族优先选用 O, S, Se。一个非限制性的例子,化合物具有如下通式:  $CuIn_xGa_{1-x}Se_yS_{2-y}$ , ( $x=0-1$ ,  $y=0-2$ )。一个简单半导体化合物例子是  $CuInSe_2$  ( $x=1$ ,  $y=2$ ), 带隙为 1.0 eV; 另一个简单化合物半导体例子是  $CuGaS_2$  ( $x=0$ ;  $y=0$ ), 带隙为 2.38 eV。改变 X 和 Y 的值能得到一系列的 CIGS 衍生物,这些衍生物均属于本发明技术方案的保护范围之内。在单结太阳能电池的应用中,元素比值  $Cu/(In + Ga)$  从 0.7 到 1.0, 优先选用 0.85-0.97。  $Ga/(In + Ga)$  的比值为 0.1 -0.5, 优先选用 0.2-0.4。这样形成的化合物半导体的带隙为 1.13 ~ 1.28 eV, 并具有最佳太阳能电池性能。

[0030] 按本发明权利要求而提供一种预制体三步法制备高效薄膜太阳能电池黄铜矿吸收层的方法,特征在于预制体法制备 IB-III A-VIA 族化合物不同于共蒸法,即需要在连续加热(>320°C)的基板上沉积从不同的金属源蒸发出的元素,元素之间通过一步或者多步反应以得到黄铜矿吸收层膜。本发明所述的预制体三步法与之前所报道的两步法亦不同,其预制体是由 IB, III A 或 IB, III A 和 VIA 族元素通过在室温或低温(<180°C)沉积在背电极基板上,随后通过高温硒化(320-620°C)而得。本发明所述的预制体制备黄铜矿半导体膜的三步法特征在于首先在室温或低于 <180°C 下将产品所需比例的 IB, III A 和 VIA 元素沉积在基板上以形成预制体;第二步在预制体膜层上沉积一层钠盐覆盖层,一方面是防止金属元素的损失,另一方面是进一步完善多晶薄膜 IB-III A-VIA 半导体吸收膜层结构;第三步退火,在吸收顶层上覆盖一层钠盐进行退火以得到完善结晶型的 IB-III A-VIA 族化合物,并可应用于工业化大面积太阳能电池制造。所述的退火是在升温(350-550°C)加热和一定的气氛下,如真空下,氮气下,氩气下,硒或硫化硒下,硫化氢下,或硒化氢下,进行热化学反应、形成光伏电池所需结构 IB-III A-VIA 半导体吸收层。

[0031] 本发明所述的制备 IB-III A-VIA 半导体化合物三步法,其特征是第一步是依照目标产品所需的 IB、III A 和 VIA 元素比例值将所需组合物沉积在基板背电极上形成预制体。预制体的沉积可运用磁控溅射法将所需的元素沉积在基板上,靶材可选用如 Cu, In, Cu-Ga 合金, Cu-In 合金, InSe 合金, Cu-In-Ga 合金, CuSe-InSe 化合物,  $Cu_2Se$ , CuSe,  $In_2Se_3$ ,  $Ga_2Se_3$ , InGaSe<sub>3</sub>,  $CuInSe_2$ ,  $CuGaSe_2$ ,  $CuInGaSe_2$ 等。本领域技术人员可选用直流 DC 或射频 RF 磁控溅射设备通过通用的磁控溅射方式沉积预制体在基板上。预制体可由高熔点的 Cu 溅射和热蒸发低熔点的 In, Ga 和 Se 或者它们的化合物如  $In_2Se_2$ ,  $Ga_2Se_3$  和 InGaSe<sub>3</sub>。也可以用如电镀,印刷纳米油墨等其他方法制备预制体基板膜。

[0032] 如图 1 所示,导电电极 52 首先被沉积在基板 50 上,随后预制体膜 53 被沉积在导电电极上。这里要求导电电极膜的方块电阻需低于 80 Ω,可选用的有 Mo、Cr、Ti、ITO、ZnO, Al 掺杂 ZnO (AZO), B 掺杂型 ZnO (BZO) 或者它们的混合物。出于太阳能电池应用的需要,导电电极膜的厚度需控制在 0.1 - 4.0 μm, 优选 0.5 μm-2.0 μm。基板可选用玻璃,陶瓷片,不锈钢箔片,铝箔片,钛箔片或者这些金属的合金片中的任一种。为了防止不必要的

从导电电极扩散出的金属离子对 IB-III A-VIA 半导体吸收层的污染,在基板 50 和导电电极 52 之间制备了一个由化合物  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的阻挡层 51。此阻挡层的厚度通常在 20 nm - 5000 nm 之间,优先选用 40 nm - 2000 nm。

[0033] 根据本发明图 1 所示的三步预制体法,钠盐层 54 被沉积在预制体层 53 上。钠盐层的添加被发现既可控制表层含量成分又可以控制大面积重复生产时 CIGS 吸收层硒化晶粒的粒径。另外,也可以防止预制体层上 Ga、In 和 Se 等低熔点元素在高退火温度 (400-600 °C) 时的损失。退火过程是一个由  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Ar, 硒,  $\text{H}_2\text{S}$  和 He 气氛下的高温反应,制备 IB-III A-VIA 半导体化合物 55。退火时避免 Ga 和 In 元素单质逃逸或挥发保证了完好形成高效率太阳能电池所需的贫铜黄铜矿化合物吸收层。另外,钠盐层可充分提高材料的使用率,有效地促进覆盖层下硒化反应,有利于生成大面积良好晶型的黄铜矿结构。

[0034] 本发明的另一特征在于提供一种减少不纯物质进入吸收层的制作工艺。钠盐覆盖层的使用不仅可以促进形成良好的黄铜矿晶体,还可以在退火过程中阻止其他不纯杂质如铁,碳等参与黄铜矿晶体结晶。成功抑制由缺陷产生的载流子复合效应,有利于提高组件的开压 ( $V_{oc}$ )。

[0035] 本发明也提供了一种生产独立的、重复性好的黄铜矿半导体吸收层钠盐源。钠盐层的作用是防止 Ga、In 和 Se 等元素在高的退火温度 (320-620 °C) 下的挥发损失,同时它也提供了必要的钠离子以促进 CIGS 离子结晶。此外,加入钠盐可以巧妙地钝化晶界、减少多晶的缺陷,并增加有效的铜镉硒受体浓度。独立钠盐的使用在用金属箔或聚合物薄膜材质做基板的高效太阳能电池中是不可缺少的。在使用钠钙玻璃作为基板的条件下,独立钠盐源页也能有效地防止钠钙玻璃上的钠离子污染 Mo 电极层和 CIGS 吸收层。在使用钠钙玻璃作为太阳能基板的条件下,最佳是在玻璃层和金属电极层之间沉积一层钠离子阻挡层,如  $\text{SiO}_2$  层,以杜绝不必要的钠离子侵蚀背电极与半导体界面。

[0036] 为了实现上述和其它目的,本发明特征还涉及到一个覆盖在预制体的钠盐层混合物的制造方法。具体来说制备一个钠盐靶材,用于磁控溅射制成钠盐覆盖层。钠盐层的厚度取决于钠盐的密度和分子量,通常是在 5-80nm 之间。

[0037] 所述的钠盐可选为如下:钠盐由如下组成构成:

[0038] 1)  $\text{Na}_2\text{Y}$ , Y=O, S, Se ;

[0039] 2)  $\text{NaBO}_3$ 。

[0040] 本发明的特征还在于钠盐覆盖层的成分可选择添加 III A-VIA 中的一种或者多种元素。钠盐层中 III A-VIA 元素的添加有利于增加预制体中的硒压。另外,沉积厚的覆盖层容易在大规模生中实现和控制。有选择性添加 III A-VIA 族元素到钠盐中有利于贫铜 CIGS 吸收层的形成。钠盐层的组分如  $\text{In}_2\text{S}_3$  也属于本发明技术领域范围之内。III A-S 元素的添加可生成更宽带隙的半导体材料如  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}(\text{S})$ , 与之对应的是高开压的太阳能电池材料。

[0041] 本发明特征之一旨在提供一种制备上述钠盐覆盖层的方法。沉积钠盐覆盖层的方法有很多种,其中一种就是热真空沉积法。通过这种方法可得到无针孔的钠盐膜层;另一种方法就是涂覆法,将钠盐或者其化合物溶解在水性或非水性溶剂中然后进行溶液涂覆。在工业生产中,通常是采用磁控溅射法沉积钠盐覆盖层。本发明的一个内容是使用纯的钠盐或一种或一种以上 III A 族 -VIA 族中的元素单质形成纯的或混合物的钠盐覆盖层。

[0042] 本文的另一发明特征是提供一种制造吸收层的方法和设备,包括 IB-III A-VIA 族预制体的合成,如 Cu, In, Ga 和 Se 预制体的合成(图 2),钠盐层的沉积和退火工艺。

[0043] 本文的另一发明特征是使用现有的方法提供一种制造一种单结和先进的多结叠层太阳能电池的工艺。这种单结电池首先含有一导电电极表面。采用上述方法在导电电极表面形成一种窄带隙的 P 型半导体  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{2-y}$  吸收层,这种吸收层具有大的晶粒并符合应用于高性能太阳能电池中。在吸收层表面上沉积一层 n 型半导体,如  $\text{In}_2\text{S}_3$ , ZnS, CdS, 则形成 P-N 结异质结太阳能电池。在多结叠层电池的生产工艺中,具有宽禁带宽度为 1.0 - 1.2 eV 的 P 型半导体  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{2-y}$  首先被沉积在导电背电极表面上,然后在 P 型半导体表面上沉积 n 型半导体,如  $\text{In}_2\text{S}_3$ , ZnS, CdS, 随后是形成透明导电氧化物如 ZnO 或氧化铟锡(ITO)。同样地,宽禁带宽度为 1.6 - 2.4 eV 的 P 型半导体薄膜  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{2-y}$  沉积在上面描述的底电池的 TCO 表面。然后在宽禁带宽度为 1.6 - 2.4 eV 的 P 型半导体薄膜上形成 n 型半导体,如  $\text{In}_2\text{S}_3$ , ZnS, CdS, 再沉积一层透明导电膜,如 ZnO 或氧化铟锡(ITO), 如此组成一个串联的双结叠层电池(图 3)。在这种双结电池结构中,顶电池中的吸收层具有较高的带隙(1.6-2.4 eV), 这样能够有效地吸收太阳光中的短波长(350 nm - 600 nm); 底电池中的吸收层具有较低的带隙(1.0 eV), 这样能有效地吸收太阳光中的长波长(500 nm - 1150 nm)。

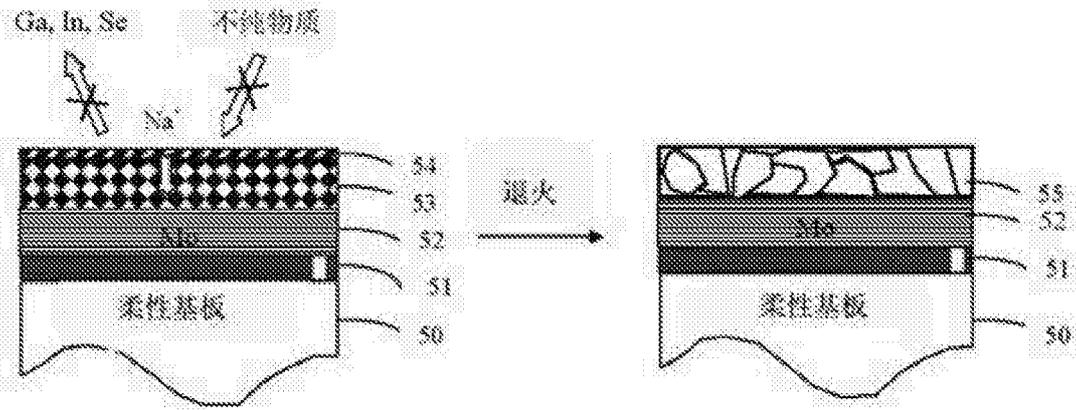


图 1

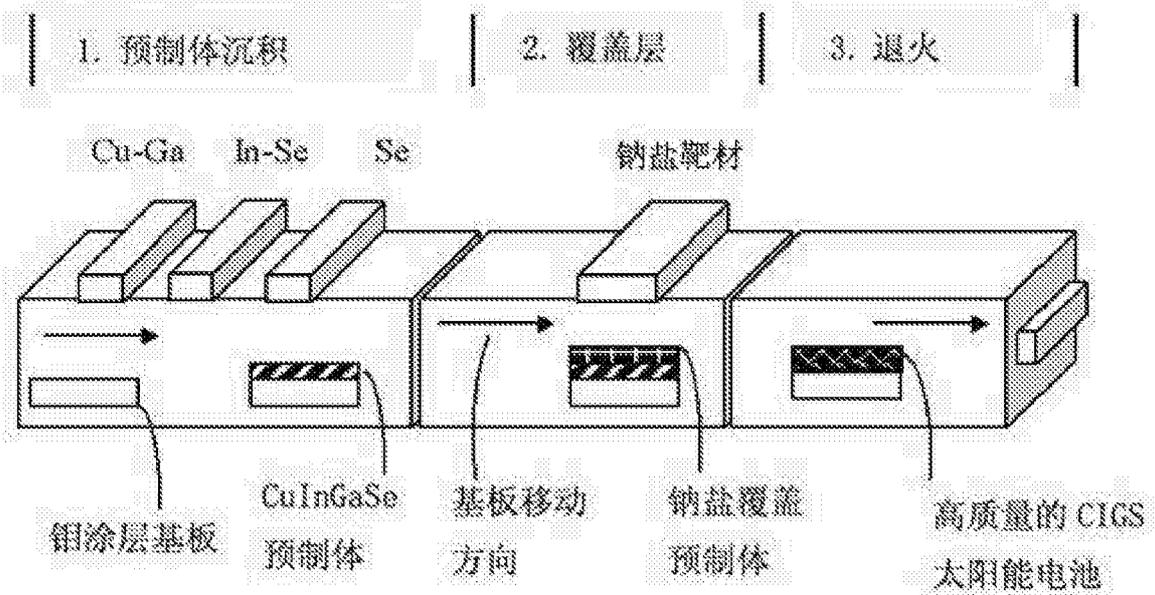


图 2

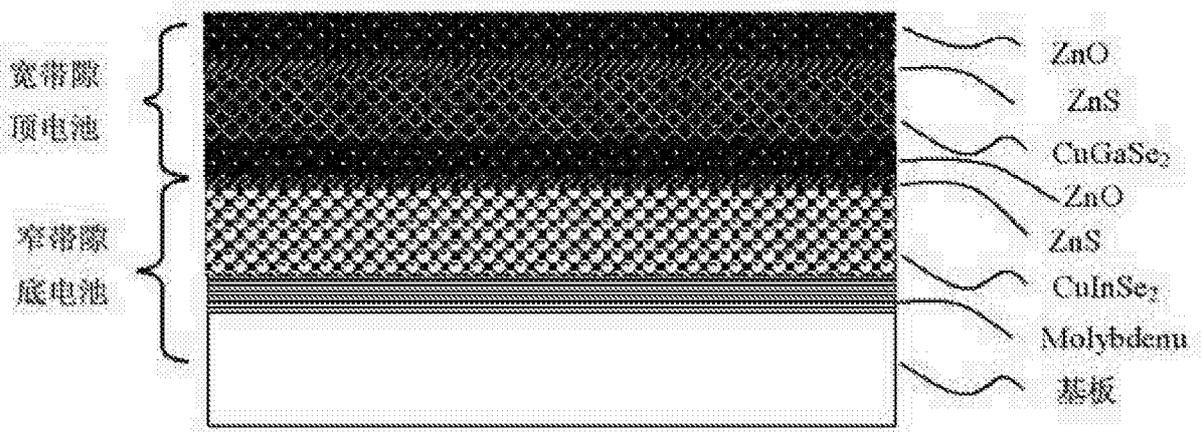


图 3