



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109841702 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201711203485.4

(22)申请日 2017.11.27

(71)申请人 中国电子科技集团公司第十八研究所

地址 300384 天津市滨海新区滨海高新技术产业
开发区华科七路6号

(72)发明人 杨亦桐 张超 邓朝文 乔在祥

(74)专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有限公司 12101

代理人 李凤

(51)Int.Cl.

H01L 31/18(2006.01)

H01L 31/032(2006.01)

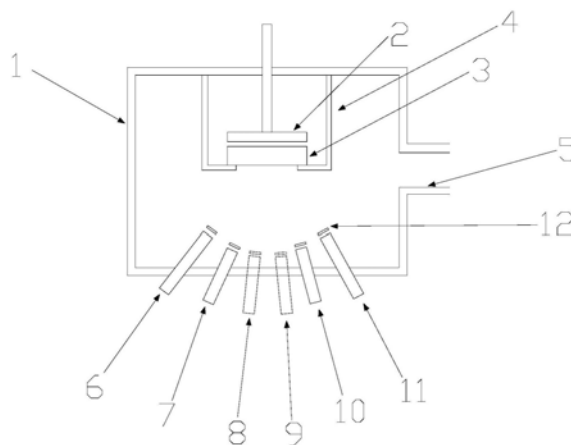
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的
制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法。本发明属于薄膜太阳能电池技术领域。碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法：步骤1：将镀Mo的聚酰亚胺、钛箔或不锈钢箔衬底放置共蒸发腔室；步骤2：真空条件下在Mo背电极上共蒸发In、Ga、Se材料2—4min；步骤3：共蒸发Cu、In、Ga、Se材料25—30min；步骤4：共蒸发In、Ga、Se材料6—9min；步骤5：共蒸发NaF、Se材料8—12min；步骤6：共蒸发KF、Se材料4—6min；步骤7：保持衬底温度在340—360℃不变，停止Se蒸发源加热，直至Se蒸发源温度低于160℃后，铜铟镓硒薄膜吸收层制备完成。本发明具有界面结晶质量好，减少界面复合，保证吸收层薄膜表面具有良好的电学性能等优点。



1. 一种碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特征是:碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法包括以下工艺过程:

步骤1:将镀Mo的聚酰亚胺、钛箔或不锈钢箔衬底放置在共蒸发腔室的样品架内,样品架可旋转;衬底的上方置有衬底加热装置;Cu、Ga、In、Se、KF、NaF蒸发源均匀分布在蒸发腔室下方;衬底与蒸发源之间均置有蒸发源挡板;

步骤2:真空条件下将衬底加热至380—400℃,同时将蒸发源加热Cu 1150℃~1200℃、Ga 950℃~1000℃、In 830℃~880℃、Se 220℃~250℃、NaF 750℃~800℃、KF 650℃~700℃,开启样品架旋转,打开In、Ga、Se的蒸发源挡板,在Mo背电极上共蒸发In、Ga、Se材料2—4min;

步骤3:关闭In、Ga蒸发源挡板,将In、Ga蒸发源温度分别各降低20—40℃,衬底温度升高至500—520℃,打开Cu、In、Ga蒸发源挡板,共蒸发Cu、In、Ga、Se材料25—30min;

步骤4:关闭Cu、In、Ga蒸发源挡板,停止Cu蒸发源加热,将In、Ga蒸发源温度分别各升高20—40℃,打开In、Ga蒸发源挡板,共蒸发In、Ga、Se材料6—9min;

步骤5:关闭In、Ga蒸发源挡板,停止In、Ga蒸发源加热,将Se蒸发源温度升高15—25℃,打开NaF蒸发源挡板,共蒸发NaF、Se材料8—12min;

步骤6:关闭NaF蒸发源挡板,停止NaF蒸发源加热,打开KF蒸发源挡板,共蒸发KF、Se材料4—6min;

步骤7:关闭KF蒸发源挡板,停止KF蒸发源加热,保持Se蒸发源温度不变,停止衬底加热使其降温至340—360℃,此时开启衬底加热,保持衬底温度在340—360℃不变,停止Se蒸发源加热,直至Se蒸发源温度低于160℃后关闭Se蒸发源挡板,停止衬底加热,铜铟镓硒薄膜吸收层制备完成。

2. 根据权利要求1所述的碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特征是:步骤1中Cu、Ga、In、Se、KF、NaF蒸发源内部配有热偶用于监测蒸发温度。

3. 根据权利要求1所述的碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特征是:步骤2中,真空条件采用真空泵将蒸发腔内抽真空至 8×10^{-4} Pa。

碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于薄膜太阳能电池技术领域,特别是涉及一种碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法。

背景技术

[0002] 光伏发电是用太阳能电池将太阳能转化为电能的能源利用方式,具有无噪声、无污染、能源取之不尽、不受地域限制等优点,被广泛关注和大力推广。

[0003] 铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池是一种四元化合物太阳能电池,具有较高的质量比功率和光吸收系数,以及良好的稳定性、抗辐照能力和弱光特性,是太阳能电池领域研究的热点。近年来,铜铟镓硒薄膜太阳能电池的开发取得了较快的进展,单体电池和组件的光电转换效率不断提高,成为光伏行业发展的主流方向之一。

[0004] 碱金属掺杂是提高铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层性能的有效手段,目前应用比较广泛的是钠(Na)的掺杂工艺。研究表明,掺杂0.01%~0.1%的Na元素可以有效地减少铜铟镓硒吸收层中的施主缺陷,增加空穴浓度,从而提高吸收层的电学性能,将铜铟镓硒薄膜太阳能电池的光电转换效率提升30%~50%。近年来最新的研究结果表明,铜铟镓硒吸收层中掺入一定量的钾(K)元素也可以提升电池的光电转换效率,这是由于一方面K元素可以促进镓(Ga)元素融入铜铟镓硒晶格,提高吸收层材料对Ga含量的容忍度,为实现制备高Ga吸收层提供了可能,高Ga吸收层有助于提高太阳能电池的开路电压;另一方面K元素能够促进缓冲层中的镉(Cd)元素向铜铟镓硒吸收层中扩散,从而起到提高异质结界面结晶质量,减少界面复合的作用。

[0005] 对于柔性衬底(聚酰亚胺、不锈钢、钛箔等)铜铟镓硒薄膜太阳能电池,由于衬底材料中不含有碱金属元素,无法如钠钙玻璃衬底一样实现制备过程中碱金属从衬底扩散进吸收层,因此需要采用人为掺杂碱金属的方法来改善太阳能电池的性能。采用共蒸发法制备铜铟镓硒太阳能电池吸收层的过程中,碱金属掺杂可以采取前掺、共掺(对于三步法共蒸发铜铟镓硒工艺,又分为第一步共掺、第二步共掺、第三步共掺)、后掺等多种方式,其中前掺和共掺的方法碱金属会聚集在晶界处阻碍晶粒间的融合,从而影响吸收层的结晶质量。

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碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法。

[0007] 本发明的目的是提供一种具有工艺简单,操作方便,控制准确,产品界面结晶质量好,减少界面复合,保证吸收层薄膜表面具有良好的电学性能等特点的碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法。

[0008] 针对申请号CN201710099197.2和CN201610333959.6发明中所述的掺杂单一种类碱金属的方法,本发明提出了在铜铟镓硒吸收层中依次掺入Na、K的工艺,利用掺K提升界面结晶质量的同时促进Na的掺杂,提高载流子浓度。另外针对申请号CN201410724780.4发明

中所述的第三步共掺碱金属的方法,本发明提出了后掺碱金属Na、K工艺,可以减小碱金属掺杂对于吸收层结晶质量的不利影响。本发明制备铜铟镓硒薄膜太阳能电池采用的技术方案:

[0009] 铜铟镓硒太阳能电池为多层结构,采用聚酰亚胺(PI)、不锈钢箔或钛箔作为衬底,其上结构依次为:钼(Mo)背电极(厚度约为 $1\mu\text{m}$);p型铜铟镓硒吸收层(厚度约为 $1.8\mu\text{m}$);50nm厚的n型硫化镉(CdS)缓冲层;50nm厚的本征氧化锌(i-ZnO)层和500nm厚的透明导电薄膜窗口层;镍/铝(Ni/Al)金属栅电极。

[0010] 铜铟镓硒吸收层薄膜的制备方法步骤包括:

[0011] 步骤1、将镀Mo的衬底(聚酰亚胺、钛箔或不锈钢箔)放置在共蒸发设备腔室的样品架内,样品架可旋转;衬底的上方置有衬底加热装置;铜(Cu)、镓(Ga)、铟(In)、硒(Se)、氟化钾(KF)、氟化钠(NaF)蒸发源均匀分布在蒸发腔室下方,蒸发源内部配有热偶用于监测蒸发温度,衬底与Cu、Ga、In、Se、KF、NaF蒸发源之间均置有蒸发源挡板;

[0012] 步骤2、通过真空泵将蒸发腔内抽真空至 $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$,将衬底加热至 380°C ,同时将各蒸发源加热(Cu $1150^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、Ga $950^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、In $830^{\circ}\text{C} \sim 880^{\circ}\text{C}$ 、Se $220^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、NaF $750^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、KF $650^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$),开启样品架旋转功能以保证成膜的均匀性,待各蒸发源与衬底温度稳定后打开In、Ga、Se的蒸发源挡板,在Mo背电极上共蒸发In、Ga、Se材料3min;

[0013] 步骤3、关闭In、Ga蒸发源挡板,将In、Ga蒸发源温度分别各降低 30°C ,衬底温度升高至 510°C ,待蒸发源和衬底温度稳定后打开Cu、In、Ga蒸发源挡板,共蒸发Cu、In、Ga、Se材料25min;

[0014] 步骤4、关闭Cu、In、Ga蒸发源挡板,停止Cu蒸发源加热,将In、Ga蒸发源温度分别各升高 30°C ,待蒸发源温度稳定后打开In、Ga蒸发源挡板,共蒸发In、Ga、Se材料7min;

[0015] 步骤5、关闭In、Ga蒸发源挡板,停止In、Ga蒸发源加热,将Se蒸发源温度升高 20°C ,待蒸发源温度稳定后打开NaF蒸发源挡板,共蒸发NaF、Se材料10min;

[0016] 步骤6、关闭NaF蒸发源挡板,停止NaF蒸发源加热,打开KF蒸发源挡板,共蒸发KF、Se材料5min;

[0017] 步骤7、关闭KF蒸发源挡板,停止KF蒸发源加热,保持Se蒸发源温度不变,停止衬底加热使其快速降温至 350°C ,此时开启衬底加热,保持衬底温度在 350°C 不变,停止Se蒸发源加热,直至Se蒸发源温度低于 160°C 后关闭Se蒸发源挡板,停止衬底加热,停止衬底旋转,待衬底冷却后取出样品,铜铟镓硒薄膜吸收层制备完成。

[0018] 本发明碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法所采取的技术方案是:

[0019] 一种碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特点是:碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法包括以下工艺过程:

[0020] 步骤1:将镀Mo的聚酰亚胺、钛箔或不锈钢箔衬底放置在共蒸发腔室的样品架内,样品架可旋转;衬底的上方置有衬底加热装置;Cu、Ga、In、Se、KF、NaF蒸发源均匀分布在蒸发腔室下方;衬底与蒸发源之间均置有蒸发源挡板;

[0021] 步骤2:真空条件下将衬底加热至 $380 \sim 400^{\circ}\text{C}$,同时将蒸发源加热Cu $1150^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、Ga $950^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、In $830^{\circ}\text{C} \sim 880^{\circ}\text{C}$ 、Se $220^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、NaF $750^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、KF

650℃~700℃,开启样品架旋转,打开In、Ga、Se的蒸发源挡板,在Mo背电极上共蒸发In、Ga、Se材料2—4min;

[0022] 步骤3:关闭In、Ga蒸发源挡板,将In、Ga蒸发源温度分别各降低20—40℃,衬底温度升高至500—520℃,打开Cu、In、Ga蒸发源挡板,共蒸发Cu、In、Ga、Se材料25—30min;

[0023] 步骤4:关闭Cu、In、Ga蒸发源挡板,停止Cu蒸发源加热,将In、Ga蒸发源温度分别各升高20—40℃,打开In、Ga蒸发源挡板,共蒸发In、Ga、Se材料6—9min;

[0024] 步骤5:关闭In、Ga蒸发源挡板,停止In、Ga蒸发源加热,将Se蒸发源温度升高15—25℃,打开NaF蒸发源挡板,共蒸发NaF、Se材料8—12min;

[0025] 步骤6:关闭NaF蒸发源挡板,停止NaF蒸发源加热,打开KF蒸发源挡板,共蒸发KF、Se材料4—6min;

[0026] 步骤7:关闭KF蒸发源挡板,停止KF蒸发源加热,保持Se蒸发源温度不变,停止衬底加热使其降温至340—360℃,此时开启衬底加热,保持衬底温度在340—360℃不变,停止Se蒸发源加热,直至Se蒸发源温度低于160℃后关闭Se蒸发源挡板,停止衬底加热,铜铟镓硒薄膜吸收层制备完成。

[0027] 本发明碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法还可以采用如下技术方案:

[0028] 所述的碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特点是:步骤1中Cu、Ga、In、Se、KF、NaF蒸发源内部配有热偶用于监测蒸发温度。

[0029] 所述的碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特点是:步骤2中,真空条件采用真空泵将蒸发腔内抽真空至 8×10^{-4} Pa。

[0030] 本发明具有的优点和积极效果是:

[0031] 碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法由于采用了本发明全新的技术方案,与现有技术相比,本发明具有以下明显特点:

[0032] 1、同申请号CN201710099197.2和CN201610333959.6发明中所述的掺杂单一种类碱金属方法相比,本发明提出了在铜铟镓硒吸收层中依次掺入Na、K的工艺,通过掺杂K元素可以提高铜铟镓硒吸收层和CdS缓冲层之间的界面结晶质量,减少界面复合,并能够促进Ga的扩散,提高吸收层材料对Ga含量的容忍度。与此同时,研究表明K对于Na的掺杂能够起到促进作用,在掺Na的基础上掺K,能够进一步增强Na元素在钝化吸收层施主缺陷,增加载流子浓度方面的作用。

[0033] 2、同申请号CN201410724780.4发明中所述的第三步共掺碱金属的方法相比,本发明采用后掺碱金属Na、K工艺,在三步法共蒸发铜铟镓硒吸收层工艺步骤全部完成后再进行碱金属掺杂。这种方法在掺杂之前吸收层已经形成较大的晶粒,碱金属不会对结晶过程造成影响,能够获得比共掺杂方法更好的结晶质量。

[0034] 3、在目前普遍使用的碱金属掺杂工艺中,在掺杂后还要经过一个退火过程,此过程对于蒸发腔室内Se的浓度要求较高,Se浓度不足就会引起吸收层薄膜上In、Ga、Se元素在高衬底温度下流失,造成表面富Cu短路。本发明采用掺杂完成后快速降温的方法,在Se气氛下快速降低衬底温度至350℃以减少In、Ga、Se元素在高温下的流失,保证吸收层薄膜表面具有良好的电学性能。

附图说明

[0035] 图1是本发明碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法用真空腔室侧视结构示意图；

[0036] 图2是本发明制备的铜铟镓硒薄膜太阳能电池结构示意图。

[0037] 图中,1-蒸发腔室;2-衬底加热装置;3-镀Mo衬底;4-样品架;5-真空泵;6-Cu蒸发源;7-Ga蒸发源;8-In蒸发源;9-Se蒸发源;10-NaF蒸发源;11-KF蒸发源;12-蒸发源挡板;13-衬底;14-Mo背电极;15-铜铟镓硒吸收层;16-CdS缓冲层;17-本征i-ZnO层;18-透明导电膜;19-Ni/Al栅电极。

具体实施方式

[0038] 为能进一步了解本发明的发明内容、特点及功效,兹例举以下实施例,并配合附图详细说明如下:

[0039] 参阅附图1和图2。

[0040] 实施例1

[0041] 一种碱金属掺杂柔性衬底铜铟镓硒薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,采用聚酰亚胺作为衬底13,通过磁控溅射的方法在衬底13上沉积1 μ m厚的Mo背电极14;在Mo背电极上制备铜铟镓硒吸收层15;所述铜铟镓硒吸收层15的制备过程为:

[0042] (1)将镀Mo的衬底3放置在共蒸发设备腔室1的样品架4内,样品架可旋转;衬底的上方置有衬底加热装置2;Cu蒸发源6、Ga蒸发源7、In蒸发源8、Se蒸发源9、NaF蒸发源10、KF蒸发源11均匀分布在蒸发腔室下方,蒸发源内部配有热偶用于监测蒸发温度,衬底与Cu、Ga、In、Se、KF、NaF蒸发源之间均置有蒸发源挡板12;

[0043] (2)通过真空泵5将蒸发腔内抽真空至 8×10^{-4} Pa,将衬底加热至380 $^{\circ}$ C,同时将各蒸发源加热(Cu 1150 $^{\circ}$ C~1200 $^{\circ}$ C、Ga 950 $^{\circ}$ C~1000 $^{\circ}$ C、In 830 $^{\circ}$ C~880 $^{\circ}$ C、Se 220 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ C、NaF 750 $^{\circ}$ C~800 $^{\circ}$ C、KF 650 $^{\circ}$ C~700 $^{\circ}$ C),开启样品架4旋转功能以保证成膜的均匀性,待各蒸发源与衬底温度稳定后打开In、Ga、Se的蒸发源挡板,在Mo背电极上共蒸发In、Ga、Se材料3min;

[0044] (3)关闭In、Ga蒸发源挡板,将In蒸发源8、Ga蒸发源7的温度分别各降低30 $^{\circ}$ C,衬底温度升高至510 $^{\circ}$ C,待蒸发源和衬底温度稳定后打开Cu、In、Ga蒸发源挡板,共蒸发Cu、In、Ga、Se材料25min;

[0045] (4)关闭Cu、In、Ga蒸发源挡板,停止Cu蒸发源6加热,将In蒸发源8、Ga蒸发源7温度分别各升高30 $^{\circ}$ C,待蒸发源温度稳定后打开In、Ga蒸发源挡板,共蒸发In、Ga、Se材料7min;

[0046] (5)关闭In、Ga蒸发源挡板,停止In蒸发源8、Ga蒸发源7加热,将Se蒸发源9温度升高20 $^{\circ}$ C,待蒸发源温度稳定后打开NaF蒸发源挡板,共蒸发NaF、Se材料10min;

[0047] (6)关闭NaF蒸发源挡板,停止NaF蒸发源10加热,打开KF蒸发源挡板,共蒸发KF、Se材料5min;

[0048] (7)关闭KF蒸发源挡板,停止KF蒸发源11加热,保持Se蒸发源9温度不变,停止衬底加热使其快速降温至350 $^{\circ}$ C,此时开启衬底加热,保持衬底温度在350 $^{\circ}$ C不变,停止Se蒸发源9加热,直至Se蒸发源9温度低于160 $^{\circ}$ C后关闭Se的蒸发源挡板,停止衬底加热,停止衬底旋

转,待衬底冷却后取出样品,得到碱金属掺杂铜铟镓硒薄膜吸收层15。

[0049] 然后在铜铟镓硒吸收层上依次用公知技术,用化学水浴法沉积50nm厚的CdS缓冲层16、用磁控溅射法沉积50nm厚的本征i-ZnO层17和500nm厚的Al-ZnO透明导电层18、蒸发Ni/Al栅电极19,得到聚酰亚胺衬底铜铟镓硒薄膜太阳电池,电池结构如图2所示。

[0050] 实施例2

[0051] 一种碱金属掺杂柔性衬底铜铟镓硒薄膜太阳电池吸收层的制备方法,采用厚度为40 μ m的不锈钢箔作为衬底,其它条件与实施例1相同,制备成不锈钢衬底结构铜铟镓硒薄膜太阳电池。

[0052] 实施例3

[0053] 一种碱金属掺杂柔性衬底铜铟镓硒薄膜太阳电池吸收层的制备方法,采用厚度为40 μ m的钛箔作为衬底,其它条件与实施例1相同,制备成钛衬底结构铜铟镓硒薄膜太阳电池。

[0054] 本实施例具有所述的工艺简单,操作方便,控制准确,产品界面结晶质量好,减少界面复合,保证吸收层薄膜表面具有良好的电学性能等积极效果。

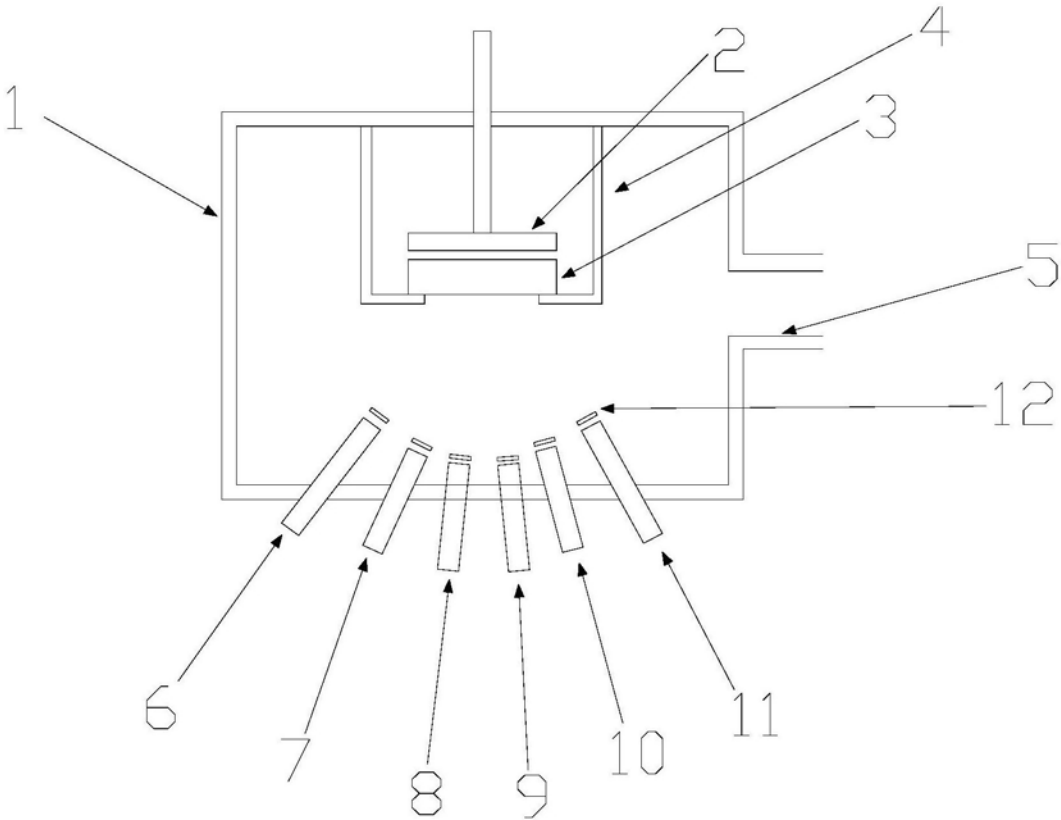


图1

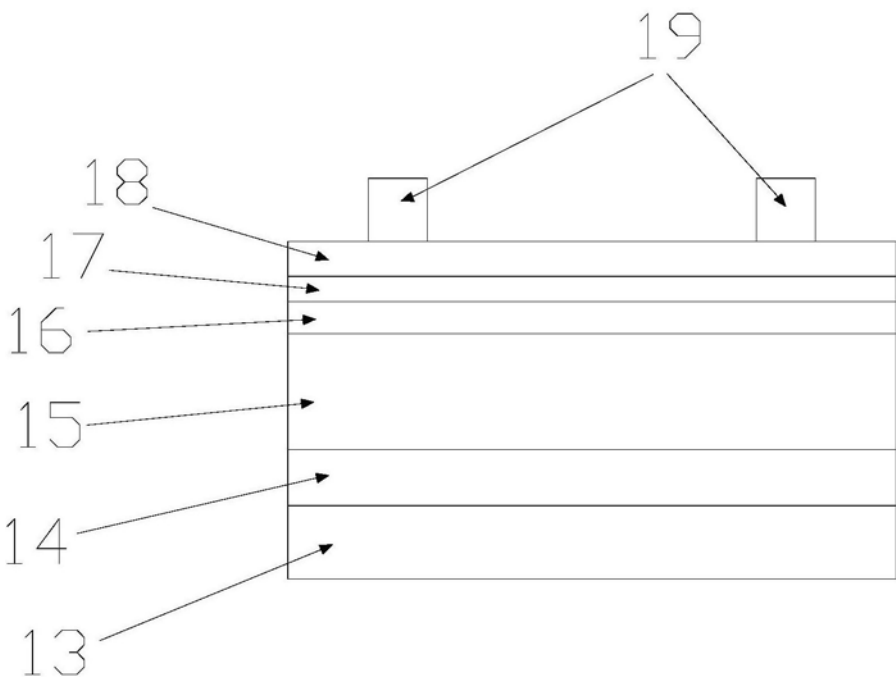


图2