



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101885580 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 17

(21) 申请号 201010178891. 1

(22) 申请日 2010. 05. 12

(30) 优先权数据

102009020955. 7 2009. 05. 12 DE

102009050988. 7 2009. 10. 28 DE

(71) 申请人 肖特公开股份有限公司

地址 德国美因兹

(72) 发明人 布克哈德·施派特

伊夫琳·鲁迪吉尔-沃伊特

沃尔夫冈·曼斯塔德

西尔克·沃尔夫

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C03C 3/04 (2006. 01)

C03C 3/112 (2006. 01)

C03C 17/06 (2006. 01)

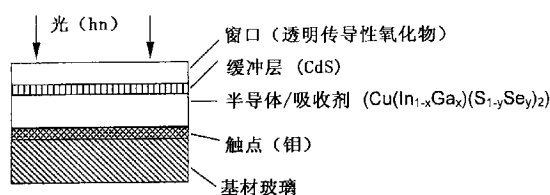
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

(54) 发明名称

薄膜太阳能电池

(57) 摘要

本发明涉及薄膜太阳能电池, 本发明的薄膜太阳能电池包括至少一种含 Na₂O 的多组分基材玻璃, 其中基材玻璃含有低于 1wt % 的 B₂O₃, 低于 1wt % 的 BaO, 以及合计低于 3wt % 的 CaO+SrO+ZnO, 基材玻璃组分 (Na₂O+K₂O)/(MgO+CaO+SrO+BaO) 的摩尔比大于 0. 95, 基材玻璃组分 SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比小于 7, 基材玻璃的玻璃态转变温度 T_g 高于 550°C, 特别是高于 600°C。



1. 一种薄膜太阳能电池,包括至少一种含 Na_2O 的多组分基材玻璃,
其中所述基材玻璃含有低于 1wt% 的 B_2O_3 , 低于 1wt% 的 BaO , 以及合计低于 3wt% 的 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{ZnO}$,

基材玻璃组分 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 的摩尔比大于 0.95,

基材玻璃组分 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比小于 7, 并且

基材玻璃的玻璃态转变温度 T_g 高于 550°C , 特别是高于 600°C 。

2. 权利要求 1 的太阳能电池,其特征在于,

所述基材玻璃含有低于 0.5wt% 的 B_2O_3 , 特别是除了不可避免的痕量之外不含 B_2O_3 。

3. 权利要求 1 或 2 的太阳能电池,其特征在于,

所述基材玻璃含有低于 0.5wt% 的 BaO , 特别是除了不可避免的痕量之外不含 BaO 。

4. 权利要求 1 到 3 至少一项的太阳能电池,其特征在于

所述基材玻璃含有合计低于 2wt% 的 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{ZnO}$ 。

5. 权利要求 1 到 4 至少一项的太阳能电池,其特征在于

所述基材玻璃含有至少 5wt% 的 Na_2O , 特别是至少 8wt% 的 Na_2O 。

6. 权利要求 1 到 5 至少一项的太阳能电池,其特征在于

所述基材玻璃组分 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 的摩尔比小于 6.5。

7. 权利要求 1 到 6 至少一项的太阳能电池,其特征在于

所述基材玻璃组分 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比小于 6 并大于 5。

8. 权利要求 1 到 7 至少一项的太阳能电池,其特征在于

在 20°C 到 300°C 的温度范围内,所述基材玻璃的热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ 大于 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, 特别是从 $8.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 到 $9.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

9. 权利要求 1 到 8 至少一项的太阳能电池,其特征在于

所述基材玻璃在 25°C 时的电导率大于 $17 \times 10^{-12}\text{S}/\text{cm}$, 并且所述基材玻璃在 250°C 时的电导率与该基材玻璃在 25°C 时的电导率相比,增加至 10^4 倍,优选增加至 10^5 倍,特别优选增加至 10^6 倍。

10. 权利要求 1 到 9 至少一项的太阳能电池,其特征在于

所述基材玻璃中的钠离子至少部分地被其他阳离子替代,特别是被钾离子替代,直到 $20 \mu\text{m}$ 的表面深度,使得表面层中的钠离子含量与所述基材玻璃的总体钠离子含量相比降低了。

11. 权利要求 1 到 10 至少一项的太阳能电池,其特征在于

所述基材玻璃包含下列以 mol% 计的组成成分:

SiO_2	63-67.5
Al_2O_3	10-12.5
Na_2O	8.5-15.5
K_2O	2.5-4.0
MgO	3.0-9.0
$\text{CaO}+\text{SrO}+\text{ZnO}$	0-2.5
$\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$	0.5-1.5
CeO_2	0.02-0.5

$\text{As}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_3$	0-0.4
SnO_2	0-1.5
F	0.05-2.6

其中适用的基材玻璃组分的摩尔比如下：

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5.0-6.8
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	2.1-6.2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$	2.5-5.0
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	0.6-1.5
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO})$	0.95-6.5。

12. 权利要求 1 到 11 至少一项的太阳能电池,其特征在於所述基材玻璃涂有至少一个钼层,

其中该层的厚度优选为 0.25 到 3.0 μm ,特别优选的厚度为 0.5 到 1.5 μm 。

13. 权利要求 1 到 12 至少一项的太阳能电池,其特征在於

该太阳能电池是基于硅的薄膜太阳能电池,或基于化合物半导体材料例如 CdTe、CIS 或 CIGS 的薄膜太阳能电池。

14. 权利要求 1 到 13 至少一项的太阳能电池,其特征在於

该太阳能电池是平面、曲面、球形或圆柱形薄膜太阳能电池。

15. 权利要求 1 到 14 至少一项的太阳能电池,其特征在於

该太阳能电池具有功能层,所述功能层包含传导性和透明传导性材料,光敏化合物半导体材料,缓冲材料和 / 或金属背接触材料。

16. 权利要求 1 到 15 至少一项的太阳能电池,其特征在於

将至少两个太阳能电池串联连接形成光伏模块,并通过包封进行保护以免于受环境的影响,特别是用 SiO_2 , 塑料、特别是 EVA(乙烯 - 乙酸乙烯酯), 表面涂层和 / 或其他基材玻璃包封。

17. 权利要求 1 到 16 至少一项的太阳能电池,其特征在於

该太阳能电池具有至少一个光活性半导体,它在高于 550 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下被施加到基材玻璃或预先已涂覆的基材玻璃上。

18. 权利要求 1 到 17 至少一项的太阳能电池,其特征在於

所述基材玻璃没有相分离,并具有 25 到 80 mMol/l 的 $\beta\text{-OH}$ 含量。

薄膜太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明涉及薄膜太阳能电池。

背景技术

[0002] 光伏应用的未来市场发展,特别是用于与电网相连的光伏电厂的应用,关键取决于降低太阳能电池生产成本的潜力。在薄膜太阳能电池的生产中发现了极大潜力,因为与常规的晶体、硅基太阳能电池的情况下相比,为了将太阳光有效转化成电力,需要的光活性材料明显较少。在薄膜太阳能电池中,光活性半导体材料,特别是间接半导体例如硅基材料(在这里,区别无定形或微晶体和晶体硅或其层),直接半导体例如元素周期表 II 到 VI 族的高吸附性化合物半导体(例如 CdTe)或 I 到 III 到 VI2 族的高吸附性化合物半导体,例如 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ (CIGS),以几微米厚度的层的形式沉积在廉价的、具有足够抗热性的基材上,例如钼涂层的基材玻璃。成本降低潜力尤其在于较低的半导体材料消耗和高度的自动化生产能力。但是,到目前为止已经获得的商用薄膜太阳能电池的效率,仍明显落后于晶体硅基太阳能电池(薄膜太阳能电池:效率大约 10-15%;含有硅晶片的晶体硅基太阳能电池:效率大约 15-18%)。

[0003] 除了含有钠钙浮法玻璃作为用于薄膜光伏应用的基材玻璃的太阳能电池之外,含有其他基材玻璃类型或其它据说适合于光伏应用的基材玻璃类型的太阳能电池,也是已知的。

[0004] DE 699 16 683 T2 公开了用于 VDU 的基材玻璃,它在 50°C 到 350°C 的温度范围内具有从 $6.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 到 $7.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数,据说也适合用于太阳能电池。

[0005] 在 EP 0879 800 A1 中公开了用作太阳能收集器基材的日晒稳定的铝硅酸盐玻璃,具有从 8 到小于 17wt% 的 CaO、SrO 和 BaO 总含量。

[0006] 在 JP 11-135819 A 中公开了特别是基于化合物半导体的薄膜太阳能电池,包括热膨胀系数从 $6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 到 $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的玻璃基材。其中玻璃基材具有下列重量百分比的组成: SiO_2 从 50 到 80, Al_2O_3 从 5 到 15, Na_2O 从 1 到 15, K_2O 从 1 到 15, MgO 从 1 到 10, CaO 从 1 到 10, SrO 从 1 到 10, BaO 从 1 到 10, ZrO_2 从 1 到 10, 其特征在于高于 550°C 的“退火点”(玻璃粘度为 10^{13} dPas 时的温度)。

[0007] 在 DE 100 05 088 C1 中,公开了用于薄膜光伏应用,特别是基于化合物半导体的光伏应用的基材玻璃。所述玻璃具有 1 到 8wt% 的 B_2O_3 含量和 10 到 25wt% 的碱土金属氧化物 (MgO , CaO , SrO 和 BaO) 总含量。

发明内容

[0008] 本发明的目的是发现与现有技术相比改进了的薄膜太阳能电池。本发明的太阳能电池也应该能够利用已知的工艺经济地生产,并具有较高的效率。

[0009] 该目的通过包括至少一种含 Na_2O 的多组分基材玻璃的薄膜太阳能电池得以实现。含 Na_2O 的多组分基材玻璃(基材玻璃)必须具有至少所有下列特征:

[0010] - 基材玻璃组分的含量为, 低于 1wt% 的 B_2O_3 , 低于 1wt% 的 BaO 和总计低于 3wt% 的 $CaO+SrO+ZnO$,

[0011] - 基材玻璃组分 $(Na_2O+K_2O)/(MgO+CaO+SrO+BaO)$ 的摩尔比大于 0.95 (即基材玻璃至少含有 Na_2O 或 K_2O , 和至少含有 MgO 或 CaO 或 SrO 或 BaO),

[0012] - 基材玻璃组分 SiO_2/Al_2O_3 的摩尔比小于 7 (即基材玻璃含有 SiO_2 和 Al_2O_3),

[0013] - 基材玻璃的玻璃态转变温度 T_g (根据 DIN 52324, 玻璃粘度为 $10^{14.5}$ dPas 时的温度) 高于 $550^\circ C$, 特别是高于 $600^\circ C$ 。

[0014] 在后文中, 包括在所附的权利要求书中, 为简化的目的, 薄膜太阳能电池将被称为太阳能电池。为本专利申请的目的, 术语基材玻璃也包括盖板 (superstrate) 玻璃。

[0015] 为本发明的目的, 表述“含 Na_2O 的多组分基材玻璃”意味着基材玻璃不仅可以包含 Na_2O , 而且还可包含其他组成成分, 例如 B_2O_3 、BaO、CaO、SrO、ZnO、 K_2O 、MgO、 SiO_2 和 Al_2O_3 , 还可包含非氧化组分, 例如阴离子结合成分例如 F、P、N。

[0016] 本发明的这种太阳能电池可以利用已知的工艺进行生产, 工艺参数可能必须作出调整。已知的用于在基材玻璃或事先已涂层的基材玻璃上生产半导体层的工艺, 是例如连续工艺 (在硫族元素环境中反应金属层), 共蒸发 (事实上同时地蒸发各种元素或元素化合物), 以及液体涂层工艺, 随后在硫族元素环境中进行加热步骤。已经令人吃惊地发现, 特别是在半导体层的沉积中, 有可能使用比常规钠钙基材玻璃的情况下高得多的加工温度, 而不使基材玻璃发生不利于随后层压工艺的变形, 并且本发明太阳能电池的效率与具有钠钙基材玻璃的已知太阳能电池相比, 具有超过 2% 的绝对提高。

[0017] 本发明人认识到, 基材玻璃的 B_2O_3 含量超过 1wt% 时, 对太阳能电池的效率有不利影响。据推测, 硼原子可能通过蒸发或扩散从基材玻璃进入半导体。这据推测在电活性的半导体层中引起缺陷并导致重新组合增加, 结果降低了太阳能电池的性能。

[0018] 另一方面, BaO 含量低于 1wt%, 并且下列基材玻璃组分 CaO、SrO 和 / 或 ZnO 之一或所有组分的含量低于 3wt% ($CaO+SrO+ZnO$ 的和小于 3wt%, 优选小于 0.5wt%), 对于太阳能电池生产过程中基材玻璃中钠离子的移动性有正面影响, 导致了太阳能电池效率的增加。在这种情况下, 重要的是基材玻璃组分 $(Na_2O+K_2O)/(MgO+CaO+SrO+BaO)$ 的摩尔比必须大于 0.95, 优选从大于 0.95 到 6.5, 以便与已知太阳能电池相比, 增加本发明的太阳能电池的效率。

[0019] 本发明的太阳能电池优选包含这样的基材玻璃, 其含有低于 0.5wt% 的 B_2O_3 , 特别是除了不可避免的痕量之外不含 B_2O_3 。此外, 本发明的太阳能电池优选包含这样的基材玻璃, 其含有低于 0.5wt% 的 BaO, 特别是除了不可避免的痕量之外不含 BaO。对于具体的太阳能电池来说, 有利的是基材玻璃除了不可避免的痕量之外不含 B_2O_3 和 / 或 BaO, 特别是存在低于 1000ppm 的 B_2O_3 和 / 或低于 1000ppm 的 BaO。

[0020] 在本发明另一个优选的实施方案中, 太阳能电池包含这样的基材玻璃, 其在基材玻璃组分中包含总共低于 2wt% 的 $CaO+SrO+ZnO$, 这导致太阳能电池生产过程中基材玻璃中碱金属离子的较高移动性, 因此产生了更有效的太阳能电池。

[0021] 优选情况下, 太阳能电池包含的基材玻璃含有至少 5wt% 的 Na_2O , 特别是至少 8wt% 的 Na_2O 。

[0022] 在另一个优选实施方案中, 太阳能电池包含的基材玻璃含有不超过 18wt% 的

Na₂O, 优选不超过 16wt% 的 Na₂O。

[0023] 基材玻璃组分 SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比优选小于 6 而大于 5。

[0024] 根据本发明, 太阳能电池优选具有铝硅酸盐基材玻璃, 特别是玻璃态转变温度 T_g 高于 550℃ 的铝硅酸盐基材玻璃, 它包含下列组成成分 (以 mol% 计):

[0025]	SiO ₂	63-67.5
[0026]	B ₂ O ₃	0
[0027]	Al ₂ O ₃	10-12.5
[0028]	Na ₂ O	8.5-15.5
[0029]	K ₂ O	2.5-4.0
[0030]	MgO	3.0-9.0
[0031]	BaO	0
[0032]	CaO+SrO+ZnO	0-2.5
[0033]	TiO ₂ +ZrO ₂	0.5-1.5
[0034]	CeO ₂	0.02-0.5
[0035]	As ₂ O ₃ +Sb ₂ O ₃	0-0.4
[0036]	SnO ₂	0-1.5
[0037]	F	0.05-2.6

[0038] 其中适用的基材玻璃组分的摩尔比如下:

[0039]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.0-6.8
[0040]	Na ₂ O/K ₂ O	2.1-6.2
[0041]	Al ₂ O ₃ /K ₂ O	2.5-5.0
[0042]	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	0.6-1.5
[0043]	(Na ₂ O+K ₂ O)/(MgO+CaO+SrO)	0.95-6.5

[0044] 此外, 本发明的太阳能电池优选具有铝硅酸盐基材玻璃, 它包含下列组成成分 (以 mol% 计):

[0045]	SiO ₂	63-67.5
[0046]	B ₂ O ₃	0
[0047]	Al ₂ O ₃	10-12.5
[0048]	Na ₂ O	8.5-17
[0049]	K ₂ O	2.5-4.0
[0050]	MgO	3.0-9.0
[0051]	BaO	0
[0052]	CaO+SrO+ZnO	0-2.5
[0053]	MgO+CaO+SrO+BaO	大于或等于 3
[0054]	TiO ₂ +ZrO ₂	0-5, 特别是 0-4, 优选为 0.25-1.5
[0055]	CeO ₂	0-0.5, 特别是 0.02-0.5
[0056]	As ₂ O ₃ +Sb ₂ O ₃	0-0.4
[0057]	SnO ₂	0-1.5
[0058]	F	0-3, 特别是 0.05-2.6

[0059] 其中适用的基材玻璃组分的摩尔比如下：

[0060]	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	> 5
[0061]	$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	2.1-6.2
[0062]	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$	2.5-5.0
[0063]	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	0.6-1.5
[0064]	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO})$	> 0.95

[0065] 除了这些优选组成之外,基材玻璃可以另外包含玻璃生产中的其他惯用组分,例如其他的精炼剂,以惯用量使用,特别是最高达 1.5wt%的硫酸盐和 / 或最高达 1wt%的氯化物。

[0066] 此外,对于太阳能电池来说,需要含有的基材玻璃在 20°C 到 300°C 的温度范围内具有大于 $7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$,特别是从 $8.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 到 $9.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ 。因此,已经发现,使基材玻璃的热膨胀系数与光活性半导体层例如 CIGS 层的热膨胀系数相匹配,是有利的。

[0067] 在本发明的具体实施方案中,太阳能电池含有这样的基材玻璃,其在 25°C 时具有大于 $17 \times 10^{-12}\text{S}/\text{cm}$ 的电导,基材玻璃在 250°C 时的电导,比具有基材玻璃在 25°C 时的电导,增加至 10^4 倍,优选增加至 10^5 倍,特别优选增加至 10^6 倍。

[0068] 如果按照本发明生产基于 Si 或基于 CdTe 的薄膜太阳能电池,所述的基材玻璃是特别适合的,因为在这些基材玻璃的情况下,离子可以优选通过化学途径交换。因此,在这些情况下不想要的钠离子可以容易被其他离子,例如锂或钾离子替代。因此,这些基材玻璃也适合于特殊的其中添加 Na 作为掺杂物(例如以 NaF_2) 的 CIGS 太阳能电池,因为它们由于离子交换表面而具有固有的 Na 阻挡层,而不需要必须施加其他层作为阻挡层。为此,将基材玻璃浸在例如钾盐熔化物,例如 400°C 到 520°C 的 KNO_3 熔化物中特定的时间,该时间基本上由基材中交换层的厚度决定。如果浸泡在例如 450°C 进行 10 小时,在基材玻璃的表面上形成了几乎不含钠离子的表面层,它具有至少 20 μm 的表面深度,并且在钠离子位点上具有钾离子。

[0069] 也可以利用离子交换的这些性质用于本发明的这些太阳能电池的抗裂盖片玻璃,其中通过用较大的钾离子替换较小的钠离子,在表面中产生了压缩应力,这明显改进了盖片玻璃的机械强度,而透光性不变。

[0070] 因此,在本发明的太阳能电池中,基材玻璃的钠离子优选至少部分地被其他阳离子、特别是钾离子代替,直到 20 μm 的表面深度,使得表面层中的钠离子含量与基材玻璃的总钠离子含量相比降低了。

[0071] 本发明的太阳能电池的基材玻璃优选涂有至少一个钼层,钼层的厚度优选为 0.25 到 3.0 μm ,特别优选为 0.5 到 1.5 μm 。

[0072] 太阳能电池优选是基于硅的薄膜太阳能电池,或基于化合物半导体材料例如 CdTe、CIS 或 CIGS 的薄膜太阳能电池。

[0073] 此外,已经发现,太阳能电池可以是平面、曲面、球形或圆柱形薄膜太阳能电池。

[0074] 本发明的太阳能电池优选为基本上平面的(平板)太阳能电池或基本上管状的太阳能电池,其中优选使用平板基材玻璃或管状基材玻璃。本发明的太阳能电池原则上对于其形状或基材玻璃的形状无任何限制。

[0075] 在管状太阳能电池的情况下,太阳能电池的管状基材玻璃的外径优选为 5 到 100mm,管状基材玻璃的壁厚度优选为 0.5 到 10mm。

[0076] 在本发明的另一个优选实施方案中,太阳能电池具有功能层。太阳能电池的功能层优选包含导体和透明导体材料,光敏化合物半导体材料,缓冲材料和 / 或金属背接触材料。如果将至少两个太阳能电池串联连接,就形成了薄膜光伏模块,并通过包封保护其免于受环境的影响,特别是用 SiO_2 , 塑料和薄膜、特别是 EVA(乙烯 - 乙酸乙烯酯), 表面涂层和 / 或其他基材玻璃包封。其他基材玻璃可以是太阳能电池中已经存在的相同基材玻璃, 或者也可以是另一种基材玻璃, 例如已经通过离子交换预应力处理过的基材玻璃。

[0077] 太阳能电池优选具有至少一个光活性半导体,它在高于 550°C 的温度下被施加到基材玻璃或事先已涂层的基材玻璃上。该温度优选低于基材玻璃的玻璃态转变温度 T_g 。

[0078] 太阳能电池优选是基于化合物半导体的薄膜太阳能电池,正如将通过下面的实施例说明的。

[0079] 本发明基于 II-VI 或 I-III-VI 化合物半导体的薄膜太阳能电池,所述 II-VI 或 I-III-VI 化合物半导体例如通式为 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 的 CdTe 或 CIGS,与现有技术相比,具有更好的结晶度,因此具有增加的开路电压和更高的效率。

[0080] 这些以薄层 / 层包的形式施加到基材玻璃上的化合物半导体,满足了重要的先决条件,例如在 CIGS 的情况下,通过混合三元化合物,能带间隙 ($1.0 < E_g < 2.0\text{eV}$) 与太阳光谱匹配非常良好,入射光的吸收高 (吸收系数 $> 2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$),适合于将其用于太阳能电池。

[0081] 具有容易改变的 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 组成的薄的多晶体层 / 层包,原则上可以在许多阶段中通过一系列工艺进行生产 (例如元素的同时气相沉积,溅射并随后进行反应性气体步骤, CVD, MOCVD, 共蒸发, 电沉积, 或液体沉积并随后在硫族元素环境中进行加热步骤等)。就此而言, CIGS 层 / 层包具有固有的 p 传导性。然后通过导入薄缓冲层 (例如厚度为几纳米的 CdS 层等), 随后沉积 n- 传导性透明氧化物 (TCO = 透明传导氧化物 (Transparent Conductive Oxides), 例如 ZnO 或 ZnO(Al)), 在这种材料系统中形成 p/n 节。为了避免寄生吸收,缓冲层非常薄,同时 TCO 层另外必须具有高的导电性,以便确保基本上无损的电流输出。

[0082] 在中试或生产规模上生产的 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 电池的效率,目前在 10 到 15% 的范围内。常规的由单独太阳能电池以单片集成方式串联连接构成的模块格式,具有大约 $60 \times 120 \text{cm}^2$ 的尺寸,同时确保了在整个模块区域上层的均匀性 (厚度,组成)。

附图说明

[0083] 图 1 本发明的具有基于 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 的 pn 异质节的平面薄膜太阳能电池的示意结构。

[0084] 图 2 图 1 的具体结构。

[0085] 图 3 与图 1 中的化合物半导体大体相同的层结构

[0086] 图 4 Arrhenius 图 (例子 2 = 玻璃 2 ; 例子 3 = 玻璃 3)

具体实施方式

[0087] 图 1 举例示出了本发明的具有基于 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 的 pn 异质节的平面薄膜太阳能电池的示意结构。

[0088] 在图 1 中显示的一个实施方案中,参见表 2,通过浮法工艺生产了具有玻璃组成 2 和 632°C 的 T_g 的基材玻璃,并通过烧结碳化物切割工具切成小片。将通过这种方式获得的基材玻璃板按照标准工业工艺过程清洁,使用下列层系统涂层:基材玻璃/背接触(钼,通过溅射技术)/吸收剂(CIGS,具有已经通过溅射施加、随后在含有硫族元素的环境中通过“快速热处理”反应的金属层, RTP 短, $T_{\text{退火}} > 550^\circ\text{C}$)/缓冲层(CdS,通过化学浴沉积)/窗口层(i-ZnO/ZnO:Al,通过溅射技术)。取决于实施方案、模块或太阳能电池,通过各种不同的中间构建步骤或通过丝网印刷施加的前方栅极,获得了集成串联连接。与常规的钠钙玻璃基材上的太阳能电池相比,通过这种方式获得了提高 15% 以上的效率(使用钠钙玻璃基材的太阳能电池的效率 = 15.5%;使用玻璃 2 作为基材玻璃的太阳能电池的效率 = 18%)。使用太阳模拟装置通过电流-电位曲线测定效率。

[0089] 图 2 基本上示出了图 1 的结构,其中薄膜太阳能模块由多个薄层太阳能电池串联连接构成,通过包封保护所述多个串联连接的薄层太阳能电池免于受环境影响。在具体实施方案中,可以通过溅射技术在基材玻璃与背接触层之间施加阻挡层,例如 SiN,也可以通过气相沉积在背接触层与吸收剂层之间施加含 Na 中间层,例如 NaF;后者在图 2 中没有显示。图 2 中其他的层与图 1 中的那些相对应。为了进行包封,将层压薄膜例如 EVA 薄膜,以及硬化处理的可商购盖片玻璃,例如低铁钠钙玻璃,置于具有集成串联连接的模块上方并放下,然后在热固化步骤中层压。典型的层压温度在 50 到 200°C 的范围内。

[0090] 图 3 示出了大体与图 1 中的化合物半导体相同的层结构,但是在作为基材玻璃的内部玻璃管(管直径大约 $15\text{--}18\text{mm}$)的表面上,它然后在另一个具有更大直径(大约 25mm)的外层玻璃管中用太阳能电池包覆,和在内管与安装的外管之间适合的填充液体(例如硅油),。为了增加效率,可能需要管后面用阴影表示的白色反射表面。

[0091] 基材玻璃优选包含铝硅酸盐玻璃,正如从例如文献 DE 196 16 633C1 和 DE 196 16 679 C1 所知的,只要它满足权利要求 1 的特征,并且其热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ 与半导体的相匹配。接触层,在这里是金属钼,被施加到基材玻璃上。真正的光活性半导体位于其上。在它们的顶上施加了例如 CdS 缓冲层,并且在其顶上施加了窗口(这里是透明的传导性层(TCO)),太阳光可以通过它穿透到半导体上。

[0092] 适合的基材玻璃必须满足的一个重要条件是涂层过程中普遍使用的温度。为了获得层的高沉积率或非常好的晶体质量, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 的相图表明,需要高于至少 550°C 的温度。更高的温度,特别是高于 600°C 的温度,在层的沉积速率和结晶性方面甚至产生更好的结果。因为被涂层的基材玻璃一般放置得与辐射源非常接近,在具体实施方案中悬挂于涂层工艺中使用的气化源的上方,因此基材玻璃应该具有非常高的热抗性,即作为粗略的标准,根据玻璃的 DIN 52 324 的玻璃态转变温度(T_g)因此应该高于至少 550°C 。 T_g 越高,在接近 T_g 的温度下涂层的过程中基材玻璃变形的风险越低。低于 T_g 的加工温度也防止了由于快速冷却而在基材玻璃中、因此在层系统中导入应力,这种情况在 CIGS 涂层工艺中经常出现。

[0093] 必须考虑的不仅是玻璃态转变温度(T_g),而且包括在最高达软化温度(ST)的情况下的黏度行为,软化温度根据 DIN 52 312 被定义为玻璃黏度为 $10^{7.6}\text{dPas}$ 时玻璃的温度, T_g

与 ST 之间非常大的差异（“长性玻璃”）降低了基材在高于 600°C 的涂层温度下热变形的风险。

[0094] 为了防止在涂层过程后的冷却中层体系的分裂，基材玻璃也必须与背接触的热膨胀（例如钼，大约 $5 \times 10^{-6}/K$ ）相匹配，更好情况下与沉积在其上的半导体层的热膨胀（例如对于 CIGS 来说大约 $8.5 \times 10^{-6}/K$ ）相匹配。

[0095] 此外，已知钠可以掺入到半导体中，从而由于增加了硫族元素在半导体晶体结构中的掺入而提高太阳能电池的效率。因此，基材玻璃不仅可用作支持材料，而且具有附加的功能：即在时间和物理位置（均匀地在涂层区域上）方面定点释放钠。玻璃应该在 T_g 附近的温度下释放钠离子/原子，这需要增加钠离子在玻璃中的移动性。作为替代方案，可以在用钼涂层之前向玻璃表面施加可以完全防止钠离子扩散的阻挡层（例如 Al_2O_3 层）。然后必须在另一个工艺步骤中单独添加钠离子（例如以 NaF_2 的形式），这增加了工艺时间和成本。

[0096] 此外，因为太阳能电池通常应用位置（户外），以及抵抗在生产工艺中可能使用的其他侵蚀性反应试剂，必须注意对环境影响、特别是水（水分，湿润度、雨）的足够的化学抗性。通过使用 SiO_2 、塑料、表面涂层和 / 或盖片玻璃包封而保护层本身免于受环境影响。

[0097] 下面的表 1 示出了与适用于本发明的太阳能电池的现有技术进行比较，用于 CIGS 薄膜太阳能电池的基材玻璃的性质。

[0098] 表 1

[0099]

性质	测量参数的单位	基材玻璃	现有技术，钠钙基材玻璃	与现有技术相比的优点
热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$	$\times 10^{-6}/K$	7.5-9.5	7.3	与 Mo 的热膨胀相匹配 ($\alpha_{CIGSe} = 8.5$)
玻璃态转变温度 T_g	°C	> 600, 尽可能高	555	与按照每个相图的热沉积工艺相匹配
软化温度 ST	°C	900-1000	850	防止在 T_g 附近温度下的变形
涂层过程中的最高基材玻璃温度	°C	> 600	530	改进半导体的晶体生长条件
玻璃的钠离子含量	wt %	> 10	> 11	高含量以及高的钠离子移动性
水解级别 (DIN)	$\mu g/g$ Na_2O 当量	≤ 2	≤ 3	比钠钙玻璃更好
B_2O_3 、 CaO 、 BaO 、 As_2O_3 、 Fe_2O_3 的含量	wt %	不含 B、Ba、As、Fe	包含 B、Ca、Fe	在工艺过程中没有半导体中毒

[0100] 令人吃惊的是，不含硼和钡的铝硅酸盐玻璃尤其满足了用作薄膜光伏应用的基材

玻璃的要求,因为例如在高温 CIGS 生产技术中,在涂层过程中基材玻璃的温度达到了最高达 700℃。具体来说,利用本发明的基材玻璃的性质,获得了与现有技术相比绝对值提高 2% 以上的 CIGS 薄膜太阳能电池的效率,即达到了 14% 的效率,而不是例如使用常规的基材玻璃的 12%。

[0101] 令人吃惊的是,还发现,当使用碱金属和 / 或碱土金属的硝酸盐成分,例如 KNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 时,这些玻璃在氧化条件下熔化物中的气泡含量方面具有高度均匀性。

[0102] 通过肉眼计数在边长为 10cm 的抛光玻璃立方体中的大的气泡,即可以用肉眼看到的气泡(直径 $> 80 \mu\text{m}$)。在具有良好表面抛光的 10cmx10cmx0.1cm 玻璃板上,利用显微镜,以 400-500x 的放大倍数测量 / 计数较小气泡的尺寸和数量。

[0103] 可以在下面的表 2 中找到例子(玻璃组成以 mol% 计)。

[0104] 在 4 升铂坩埚中由常规原材料,即组分的碳酸盐、硝酸盐、氯化物和氧化物熔融玻璃。在 1580℃ 的熔化温度下在 8 小时内导入原材料,然后在温度维持 14 小时。然后在 8 小时时间内,边搅拌边将玻璃熔化物冷却到 1400℃,然后浇铸到预热到 500℃ 的石墨模具中。在浇铸后,将该浇铸模具立即放入预热到 650℃ 的冷却箱中,以 5℃ /min 的速度冷却到室温。随后从该铸块上切下测量所需的玻璃样本。

[0105] 除了测定典型的玻璃性质的已知方法之外,在这里,测定传导性是特别重要的。使用来自 Firma Novocontrol, Limburg 的阻抗光谱仪 alpha-Analyser 及相关的温度控制装置来进行介电测量。在测量中,在直径通常为 40mm,厚度为大约 0.5 到 2mm 的通常为圆形的玻璃样品板的两侧,提供有导电的银触点。利用样本夹具中的镀金铜触点从上侧面和下侧面夹住样本,并放置在低温恒温器中。然后通过电桥的平衡测量作为频率和温度函数的这种排列的电阻和电容。在形状已知的情况下,然后可以确定材料的导电性和介电常数。

[0106] 表 2: 适合用于本发明的太阳能电池的基材玻璃的以 mol% 计的玻璃组成、摩尔比和性质的例子。

[0107]

组成	玻璃 1	玻璃 2	玻璃 3	玻璃 4	玻璃 5	玻璃 6	玻璃 7
SiO_2	65.04	67.32	63.6	63.67	66.26	66.83	66.36
Al_2O_3	10.1	11.18	11.91	9.94	10.91	10.91	12.28
Na_2O	8.66	13.58	12.49	15.82	11.3	11.3	12.82
K_2O	2.68	3.17	3.48	2.89	3.82	3.82	3.82
MgO	8.62	3.29	6.51	3.97	3.25	3.25	3.25
BaO	0	0	0	0	0	0	0
B_2O_3	0	0	0	0	0	0	0

组成	玻璃 1	玻璃 2	玻璃 3	玻璃 4	玻璃 5	玻璃 6	玻璃 7
CaO+SrO+ BaO+ZnO	1.25	0.24	0.47	0.14	0.12	0.12	0.24
SnO ₂	1.0	0	0	0.15	0	0	0.15
TiO ₂ +ZrO ₂	1.19	0.54	0.66	0.64	1.23	0.66	0.54
CeO ₂	0.06	0.46	0.02	0.15	0.19	0.19	0.15
F ₂	1.41	0.09	0.51	2.53	2.59	2.59	0.22
As ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃	0	0.17	0.35	0.05	0.33	0.33	0.17
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6.44	6.02	5.34	6.41	6.07	6.13	5.40
(Na ₂ O+K ₂ O) / (MgO+CaO+ SrO+BaO)	1.15	4.75	2.3	4.55	4.5	4.5	4.75
性质	玻璃 1	玻璃 2	玻璃 3	玻璃 4	玻璃 5	玻璃 6	玻璃 7
$\alpha_{20/300} \times 10^{-6}$ /K)	8.2	8.9	9.1	9.5	9.1	9.1	8.9
Tg(°C)	595	632	618	565	573	579	626
ST(°C)	832	863	845	811	821	822	860
$\Delta ST - Tg$	237	231	227	246	248	243	234
电导 (S/cm x $10^{-12} 25^{\circ}C$)	16.8	2.1	4.6	0.71	5.9	4.9	3.8

组成	玻璃 1	玻璃 2	玻璃 3	玻璃 4	玻璃 5	玻璃 6	玻璃 7
电导 (S/cm x 10 ⁻⁶ , 250°C)	9.7	2.8	2.3	1.2	3.2	3.4	2.9

[0108]

[0109] 在所有显示的玻璃中测量到的相对高的室温导电性（玻璃的典型值在 10^{-14} 到 10^{-17} S/cm 范围内；25°C），导电性的高的温度依赖性以及小于 1eV 的低活化能，是这些基材材料的高的钠离子移动性的量度。此外，从 Arrhenius 图（图 4，例子 2 = 玻璃 2；例子 3 = 玻璃 3）中电导的温度依赖性的线性行为可以看出，只有一种物质，即 Na^+ ，决定了导电性，即使还存在相当大量的 K^+ 。

[0110] 不仅可以在比现有技术高大约 100°C -150°C 的温度下使用所述玻璃而不发生变形，而且，由于钠离子的移动性增加，已发现可以作为可靠的掺杂物源，用于例如 I-III-VI₂ 化合物半导体例如 CIGS 的结晶过程，因此，这些化合物半导体可以在高大约 100°C -150°C 的温度范围内以更高的完美度生长。

[0111] 如果考虑到钠离子在到达结晶区域之前必须扩散通过基材玻璃上 0.5-1 μm 厚的钼层，和 / 或必须作为钠原子从蒸汽相进入生长中的半导体层，那么这种高的移动性是化合物半导体层、特别是 CIGS 层的晶体生长，以及然后可以获得的光伏性质的先决条件。

[0112] 钠离子对硫族元素掺入到半导体晶体中的正面效应不仅产生了改进的结晶结构和晶体密度，而且影响了结晶尺寸和取向。尤其是，钠离子被掺入到体系的晶粒边界中，并尤其有助于减少晶粒边界处电荷载体的重新组合。这些现象自动导致了相当大改进的半导体性质，特别是降低了块状材料中的重新组合，从而导致开路电位的增加。具体来说，这自然表现在可以将太阳光光谱转变成电能的效率上。

[0113] 还可以优选通过在酸性或碱性溶液中进行表面处理来进一步以正面方式影响基材玻璃中的这种离子移动性，例如通过这种方式，离子移动性在相对高的温度下较早地发生，或出现钠离子的均匀扩散或钠从表面的更均匀的蒸发。

[0114] 此外，令人吃惊地发现，当太阳能电池包括至少一种具有权利要求 1 的特征、没有相分离 (phase demix) 并具有 25 到 80 mol/l 的 β-OH 含量的含 Na_2O 的多组分基材玻璃时，可以以简单的方式获得薄膜太阳能电池效率的显著提高。权利要求 1 的特征是：含 Na_2O 的多组分基材玻璃含有少于 1wt% 的 B_2O_3 ，少于 1wt% 的 BaO 和合计少于 3wt% 的 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{ZnO}$ 含量，基材玻璃组分 $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ 的摩尔比大于 0.95，基材玻璃组分 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比小于 7，以及基材玻璃具有高于 550°C，特别是高于 600°C 的玻璃态转变温度 T_g 。

[0115] 为本发明目的，当基材玻璃在调制实验后在 100x 100nm² 的表面区域中具有少于 10 个、优选少于 5 个的表面缺陷时，它不是相分离的。调制实验如下进行：

[0116] 将待检测的基材玻璃表面置于 500-600°C 下，15 到 50ml/min 范围内的压缩空气流和 5 到 25ml/min 范围内的二氧化硫气体流 (SO_2) 下 5 到 20 分钟的时间。不论玻璃类型如何，这导致基材玻璃上晶体涂层的形成。在洗掉晶体涂层后（例如通过水或酸性或碱性水

溶液,以便表面不被进一步侵蚀),通过显微术测量基材玻璃表面的每单位面积上表面缺陷的数量。如果在 $100 \times 100 \text{nm}^2$ 的表面区域中存在少于 10 个、特别是少于 5 个表面缺陷,那么基材玻璃被认为不是相分离的。所有直径大于 5nm 的表面缺陷都被计数。

[0117] 基材玻璃的 β -OH 含量如下测定。用于通过 2700nm 处的 OH 伸缩振动定量测定水的装置,是商用的 Nicolet FTIR 光谱仪,附带有计算机评估。首先测量 2500-6500nm 波长范围内的吸收,并测定 2700nm 处的最大吸收。然后从样品厚度 d , 透光度 T_i 和反射系数 P 计算吸收系数 α :

[0118] $\alpha = 1/d * \lg(1/T_i) [\text{cm}^{-1}]$, 其中 $T_i = T/P$, T 为透光度。

[0119] 此外,水含量从 $c = \alpha / e$ 计算,

[0120] 其中 e 是实际消光系数 [$l * \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-1}$], 对于上述的评估范围来说,基于 H_2O 的摩尔数使用恒定值 $e = 1101 * \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-1}$ 。该 e 值是从 H. Frank 和 H. Scholze 在 "Glastechnischen Berichten", Volume 36, No. 9, 350 页中的工作中获取的。

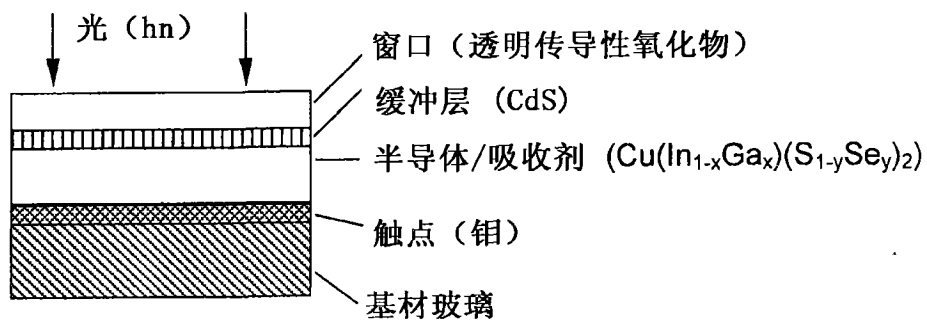


图 1

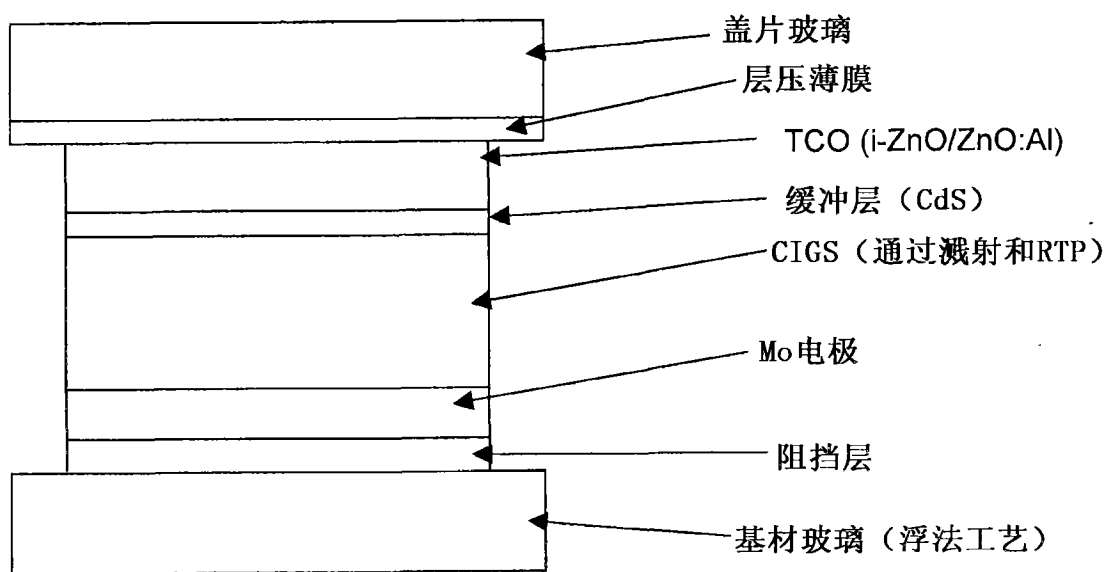


图 2

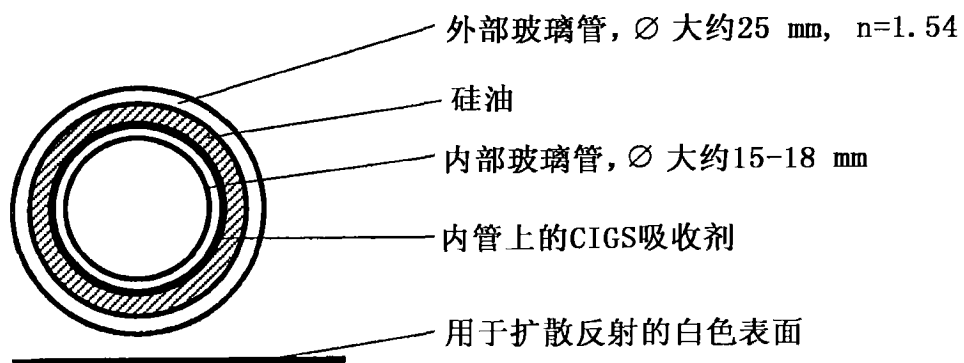


图 3

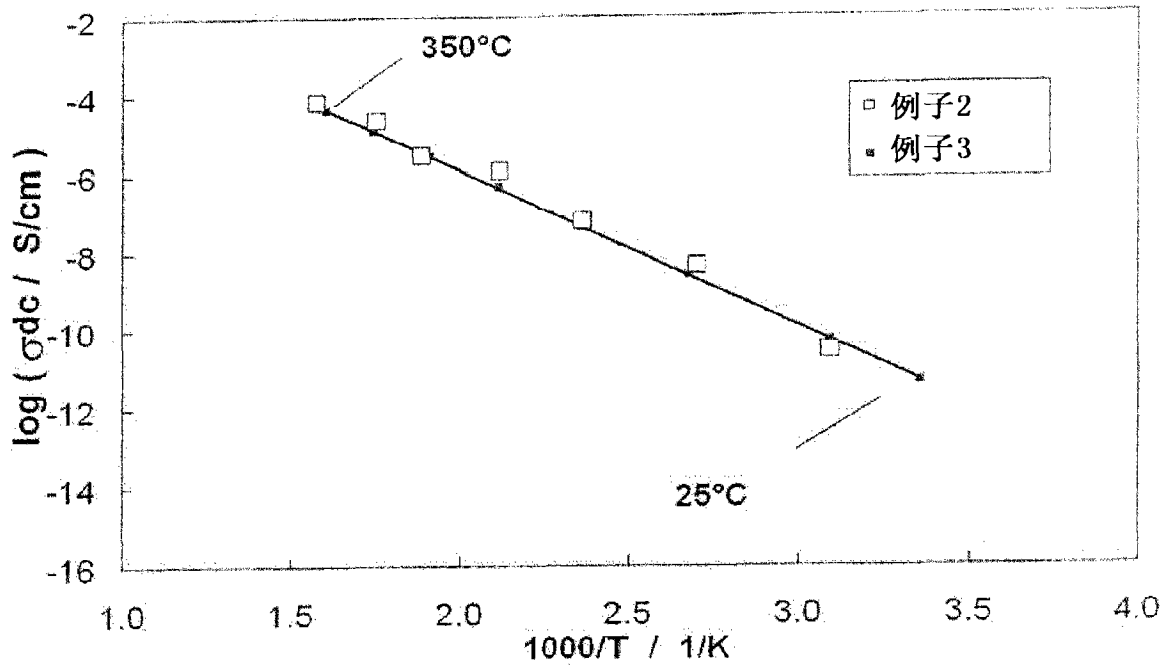


图 4