



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104269450 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201410518861.9

审查员 李想

(22)申请日 2014.10.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104269450 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(73)专利权人 云南师范大学

地址 650500 云南省昆明市呈贡新区雨花
片区1号

(72)发明人 胡志华 施光辉 刘小娇

(51)Int.Cl.

H01L 31/0445(2014.01)

H01L 31/18(2006.01)

(56)对比文件

US 2012318335 A1,2012.12.20,

CN 103594542 A,2014.02.19,

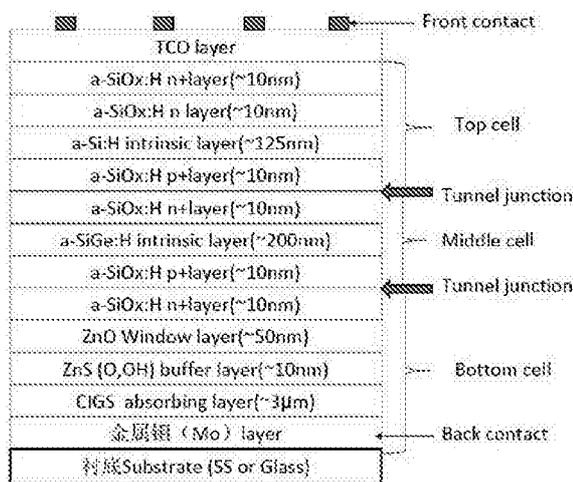
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种叠层薄膜太阳能电池及其制造方法

(57)摘要

本发明属高效低成本薄膜太阳能电池领域,具体为一种叠层薄膜太阳能电池及其制造方法(a-Si:H/a-SiGe:H/CIGS或CZTS叠层太阳能电池及其制造方法)。本发明以玻璃为基底,按照Mo、CIGS或CZTS底电池吸收层、ZnS(O,OH)底电池缓冲层、ZnO底电池窗口层、n型重掺杂a-SiOx:H中电池预沉积过渡层、p型重掺杂a-SiOx:H中电池背电极层、a-SiGe:H中电池本征层、n型重掺杂a-SiOx:H中电池窗口层、p型重掺杂a-SiOx:H顶电池背电极、a-Si:H顶电池本征层、n型a-SiOx:H顶电池窗口层、n型重掺杂a-SiOx:H顶电池窗口层、透明导电ITO薄膜和Ag/Al金属栅线前电极的先后顺序制备各层薄膜。构成铜铟镓硒或铜锌锡硫/非晶锗硅/非晶硅三结叠层薄膜太阳能电池。



1. 一种叠层薄膜太阳能电池的制造方法,其特征是:“以窄带隙的铜铟镓硒CIGS或铜锌锡硫CZTS拓展长波段光谱吸收,进而实现单一材质结构的CIGS或CZTS和非晶硅基薄膜太阳能电池所不能达到的更高光电转换效率,并通过带隙可调的 $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ 掺杂层替代传统非晶硅基薄膜太阳能电池中普遍采用的 $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ 或 $nc\text{-Si:H}$ 掺杂层,实现了非晶锗硅和非晶硅中电池和顶电池采用n型 $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ 层迎光的p-i-n结构,进而实现了与n型层迎光的铜铟镓硒CIGS或铜锌锡硫CZTS底电池的真正意义上的双电极串联叠层”。

2. 根据权利要求1中所述的制造方法,其特征在于,铜铟镓硒CIGS或铜锌锡硫CZTS与非晶硅基薄膜太阳能电池构成双电极串联叠层,拓展长波段光谱吸收,从而达到更高光电转换效率。

一种叠层薄膜太阳能电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种叠层薄膜太阳能电池及其制造方法,具体涉及一种以铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)多晶化合物异质结薄膜太阳能电池为底电池,p-i-n非晶锗硅(a-SiGe:H)和非晶硅(a-Si:H)分别为中电池和顶电池的双结/三结叠层薄膜太阳能电池及其制造方法,属高效低成本薄膜太阳能电池领域。

背景技术

[0002] 太阳能电池是利用光伏效应将太阳能直接转换为电能的一种装置。从二十世纪70年代中期开始地面用太阳能电池商品化以来,晶体硅就作为基本的电池材料占据着主导地位,晶硅太阳能电池及其制造技术几乎发展到了极致,其效率的提高和成本的降低再没有太多的空间,并且制造过程中的污染和能耗问题影响了其应用范围。因此,高效薄膜器件是光伏技术的主要发展方向。

[0003] 铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)均为直接带隙半导体,吸收系数大,是理想的薄膜太阳能电池吸收层材料。但是,其光学带隙较窄(约1.1eV),与太阳光谱不是十分匹配。另一方面,非晶硅基薄膜又难以通过能带工程(如Ge合金化)的方法同时兼得更窄的禁带宽度和较高的吸收系数。此外,铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)单结太阳能电池目前的光电转换效率世界纪录也只有21.7%(德国Manz集团及其研发伙伴ZSW)和12.6%(日本Solar Frontier),非晶硅三结(a-Si:H/a-SiGe:H/nc-Si:H)叠层薄膜太阳能电池的最高光电转换效率不过16.3%(南开大学)。基于铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)、非晶锗硅(a-SiGe:H)和非晶硅(a-Si:H)优良的能带匹配等特点,本发明的太阳能电池理论上可实现更高的光电转换效率。

[0004] 发明目的:以窄带隙的铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)拓展长波段光谱吸收,进而实现单一材质结构的CIGS(或CZTS)和非晶硅基(a-Si:H Based)薄膜太阳能电池所不能达到的更高光电转换效率。

发明内容

[0005] 以光吸收带隙为1.1eV、1.4eV和1.72eV左右的铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)、非晶锗硅(a-SiGe:H)和非晶硅(a-Si:H)分别作为底电池、中电池和顶电池,以硼(B)和磷(P)掺杂的a-SiO_x:H作为硅基薄膜电池的掺杂层,相互叠联形成隧道结。通过带隙可调的a-SiO_x:H掺杂层替代传统非晶硅基薄膜太阳能电池中普遍采用的a-SiC_x:H或nc-Si:H掺杂层,实现了非晶锗硅(a-SiGe:H)和非晶硅(a-Si:H)中电池和顶电池采用n型a-SiO_x:H层迎光的p-i-n结构,进而实现了与n型层迎光的铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)底电池的串联叠层。

[0006] 本发明采用图1、图2、图3和图4的太阳能电池结构,分别为a-Si:H/CIGS、a-Si:H/a-SiGe:H/CIGS、a-Si:H/CZTS和a-Si:H/a-SiGe:H/CZTS双结、三结叠层薄膜太阳能电池。

[0007] 以玻璃为基底,按照Mo(热蒸发或溅射沉积)、CIGS或CZTS底电池吸收层(共蒸发或

溅射沉积)、ZnS(O,OH)底电池缓冲层(MOCVD或化学水浴法)、ZnO底电池窗口层(MOCVD或溅射法)、n型重掺杂a-SiO_x:H中电池预沉积过渡层(SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下的PECVD工艺)、p型重掺杂a-SiO_x:H中电池背电极层(SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下的PECVD工艺)、a-SiGe:H中电池本征层(SiH₄,GeH₄,H₂气氛下的PECVD工艺)、n型重掺杂a-SiO_x:H中电池窗口层(SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下的PECVD工艺)、p型重掺杂a-SiO_x:H顶电池背电极(SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下的PECVD工艺)、a-Si:H顶电池本征层(SiH₄,H₂气氛下的PECVD工艺)、n型a-SiO_x:H顶电池窗口层(SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下的PECVD工艺)、n型重掺杂a-SiO_x:H顶电池窗口层(SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下的PECVD工艺)、透明导电ITO薄膜(溅射)和Ag/Al金属栅线前电极的先后顺序制备各层薄膜。本发明与公知技术相比具有的优点:

[0008] 1、本发明与现有技术相比可获得更高光电转换效率;

[0009] 2、本发明通过带隙可调的a-SiO_x:H掺杂层替代传统非晶硅基薄膜太阳能电池中普遍采用的a-SiC_x:H或nc-Si:H掺杂层,实现了非晶锗硅(a-SiGe:H)和非晶硅(a-Si:H)中电池和顶电池采用n型a-SiO_x:H层迎光的p-i-n结构,进而实现了与n型层迎光的铜铟镓硒(CIGS)或铜锌锡硫(CZTS)底电池的真正意义上的双电极串联叠层。

附图说明

[0010] 图1为本发明提供的一种铜铟镓硒(CIGS)为底电池、非晶硅(a-Si:H)为顶电池的双结叠层薄膜太阳能电池结构图。

[0011] 图2为本发明提供的一种铜铟镓硒(CIGS)为底电池、非晶锗硅(a-SiGe:H)为中电池和非晶硅(a-Si:H)为顶电池的三结叠层薄膜太阳能电池结构图。

[0012] 图3为本发明提供的一种铜锌锡硫(CZTS)为底电池、非晶硅(a-Si:H)为顶电池的双结叠层薄膜太阳能电池结构图。

[0013] 图4为本发明提供的一种铜锌锡硫(CZTS)为底电池、非晶锗硅(a-SiGe:H)为中电池和非晶硅(a-Si:H)为顶电池的三结叠层薄膜太阳能电池结构图。

实施例

[0014] 实施例一

[0015] 在玻璃衬底上,采用直流磁控溅射技术(气压~1.2-1.5pa、温度~400℃)沉积厚~10nm的Mo薄层;

[0016] 随后线性降低气压到~0.2-0.5pa,溅射~1μm厚的Mo薄层;

[0017] 沉积~3μm厚的CIGS(原子比例Cu/(In+Ga)~0.88、Ga/(In+Ga)~0.3)吸收层;采用化学浴沉积(ZnSO₄(0.16M)、氨水(7.5M)、硫脲(0.6M))制备~10μm厚的ZnS缓冲层;

[0018] 采用溅射方法制备~50nm厚的致密ZnO薄膜;

[0019] 对ZnO薄膜进行450℃退火30min;

[0020] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型重掺杂a-SiO_x:H过渡层;

[0021] 采用PECVD工艺,在SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的p型重掺杂a-SiO_x:H背电极层;

[0022] 采用PECVD工艺,在SiH₄,H₂气氛下沉积厚~250nm的a-Si:H本征层;

- [0023] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型a-SiO_x:H窗口层;
- [0024] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的重掺杂n型a-SiO_x:H窗口层;
- [0025] 采用溅射方法制备透明导电ITO薄膜和Ag/Al金属栅线前电极。
- [0026] 实施例二
- [0027] 在玻璃衬底上,采用直流磁控溅射技术(气压~1.2-1.5pa、温度~400℃)沉积~10nm厚的Mo薄层;
- [0028] 随后线性降低气压到~0.2-0.5pa,溅射~1μm厚的Mo薄层;
- [0029] 沉积~3μm厚的CIGS(原子比例Cu/(In+Ga)~0.88、Ga/(In+Ga)~0.3)吸收层;采用化学浴沉积(ZnSO₄(0.16M)、氨水(7.5M)、硫脲(0.6M))制备~10μm厚的ZnS缓冲层;
- [0030] 采用溅射方法制备~50nm厚的致密ZnO薄膜;
- [0031] 对ZnO薄膜进行450℃退火30min;
- [0032] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型重掺杂a-SiO_x:H中电池过渡层;
- [0033] 采用PECVD工艺,在SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的p型重掺杂a-SiO_x:H中电池背电极层;
- [0034] 采用PECVD工艺,在SiH₄,GeH₄,H₂气氛下沉积厚~200nm的a-SiGe:H中电池本征层;
- [0035] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型重掺杂a-SiO_x:H中电池窗口层;
- [0036] 采用PECVD工艺,在SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的p型重掺杂a-SiO_x:H顶电池背电极层;
- [0037] 采用PECVD工艺,在SiH₄,H₂气氛下沉积厚~125nm的a-Si:H顶电池本征层;
- [0038] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型a-SiO_x:H顶电池窗口层;
- [0039] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的重掺杂n型a-SiO_x:H顶电池窗口层;
- [0040] 采用溅射方法制备透明导电ITO薄膜和Ag/Al金属栅线前电极。
- [0041] 实施例三
- [0042] 在玻璃衬底上,采用直流磁控溅射技术(气压~1.2-1.5pa、温度~400℃)沉积~10nm厚的Mo薄层;
- [0043] 随后线性降低气压到~0.2-0.5pa,溅射~1μm厚的Mo薄层;
- [0044] 采用共蒸发技术制备厚~3μm的CZTS吸收层;采用化学浴沉积(ZnSO₄(0.16M)、氨水(7.5M)、硫脲(0.6M))制备~10μm厚的ZnS缓冲层;
- [0045] 采用溅射方法制备~50nm厚的致密ZnO薄膜;
- [0046] 对ZnO薄膜进行450℃退火30min;
- [0047] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型重掺杂a-SiO_x:H过渡层;
- [0048] 采用PECVD工艺,在SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的p型重掺杂a-SiO_x:H背电极层;

- [0049] 采用PECVD工艺,在SiH₄,H₂气氛下沉积厚~250nm的a-Si:H本征层;
- [0050] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型a-SiO_x:H窗口层;
- [0051] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的重掺杂n型a-SiO_x:H窗口层;
- [0052] 采用溅射方法制备透明导电ITO薄膜和Ag/Al金属栅线前电极。
- [0053] 实施例四
- [0054] 在玻璃衬底上,采用直流磁控溅射技术(气压~1.2-1.5pa、温度~400℃)沉积~10nm厚的Mo薄层;
- [0055] 随后线性降低气压到~0.2-0.5pa,溅射~1μm厚的Mo薄层;
- [0056] 采用共蒸发技术制备厚~3μm的CZTS吸收层;
- [0057] 采用化学浴沉积(ZnSO₄(0.16M)、氨水(7.5M)、硫脲(0.6M))制备~10μm厚的ZnS缓冲层;
- [0058] 采用溅射方法制备~50nm厚的致密ZnO薄膜;
- [0059] 对ZnO薄膜进行450℃退火30min;
- [0060] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型重掺杂a-SiO_x:H中电池过渡层;
- [0061] 采用PECVD工艺,在SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的p型重掺杂a-SiO_x:H中电池背电极层;
- [0062] 采用PECVD工艺,在SiH₄,GeH₄,H₂气氛下沉积厚~200nm的a-SiGe:H中电池本征层;
- [0063] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型重掺杂a-SiO_x:H中电池窗口层;
- [0064] 采用PECVD工艺,在SiH₄,BF₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的p型重掺杂a-SiO_x:H顶电池背电极层;
- [0065] 采用PECVD工艺,在SiH₄,H₂气氛下沉积厚~125nm的a-Si:H顶电池本征层;
- [0066] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的n型a-SiO_x:H顶电池窗口层;
- [0067] 采用PECVD工艺,在SiH₄,PH₃,CO₂,H₂气氛下沉积厚~10nm的重掺杂n型a-SiO_x:H顶电池窗口层;
- [0068] 采用溅射方法制备透明导电ITO薄膜和Ag/Al金属栅线前电极。

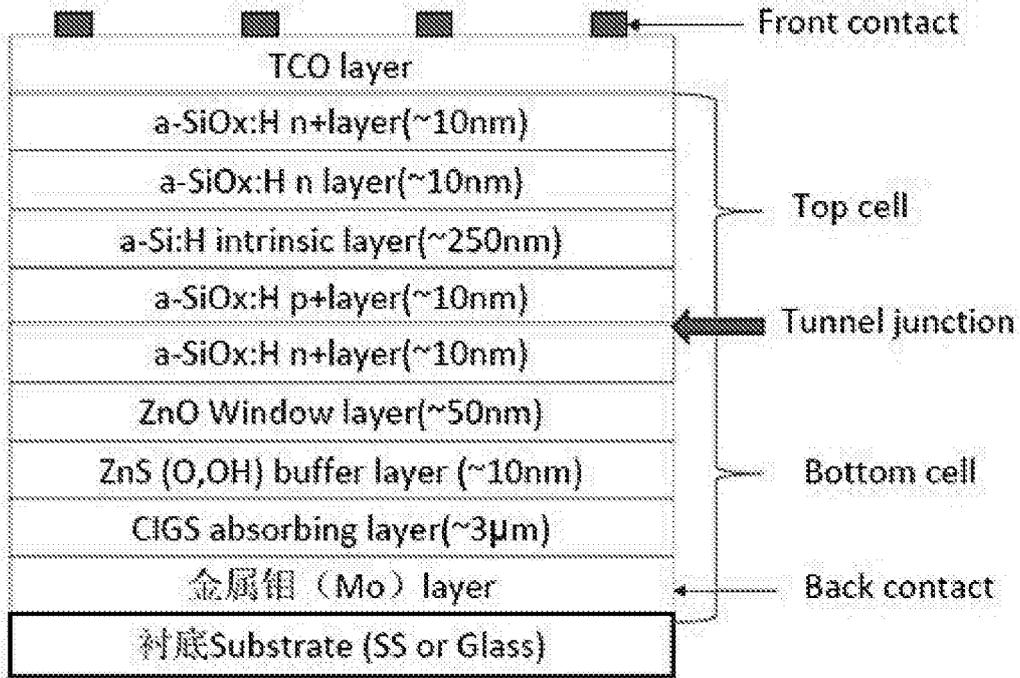


图1

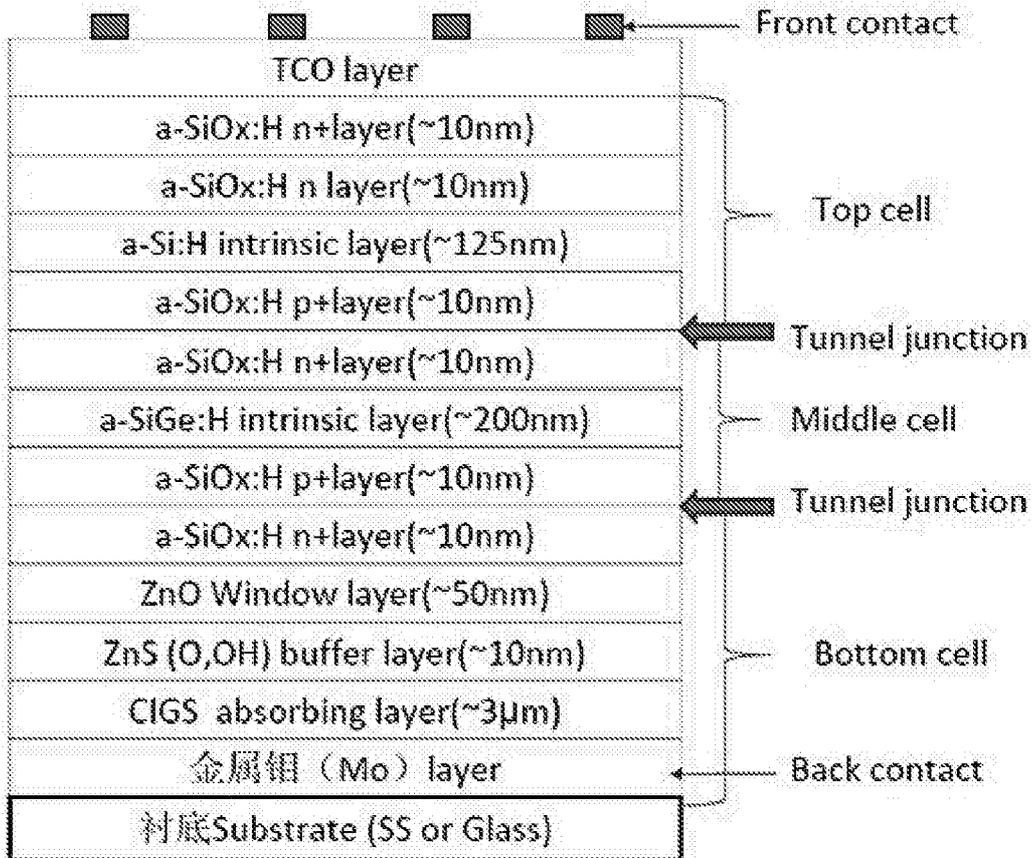


图2

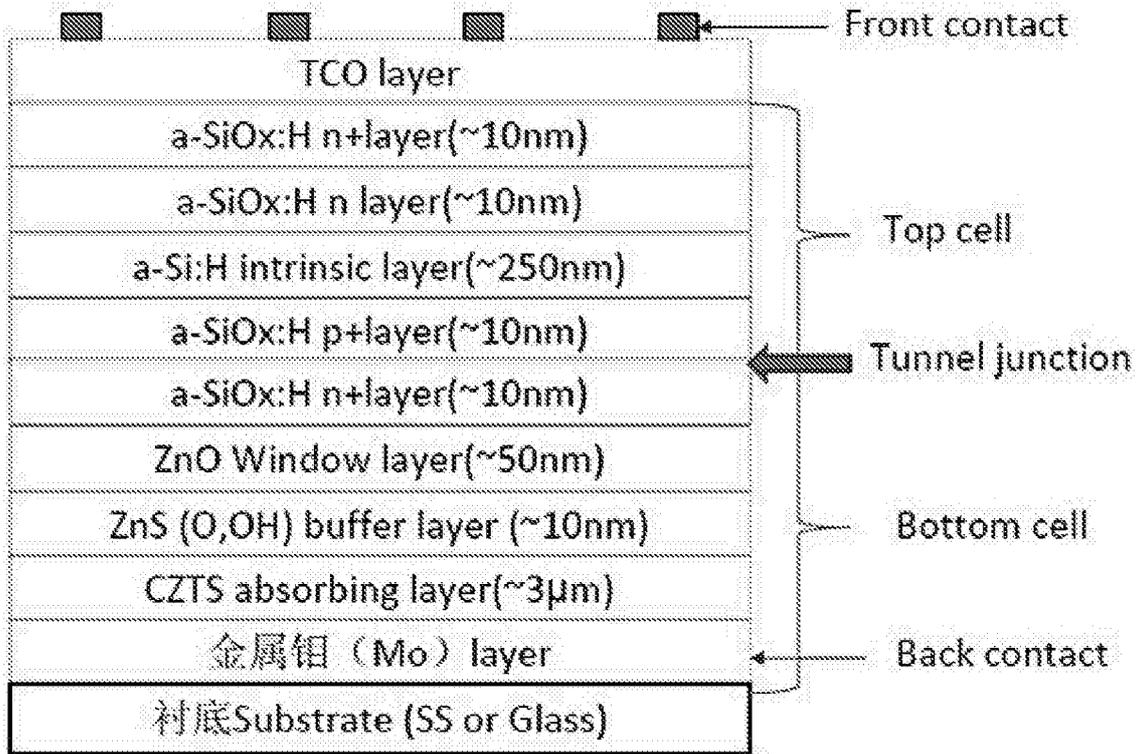


图3

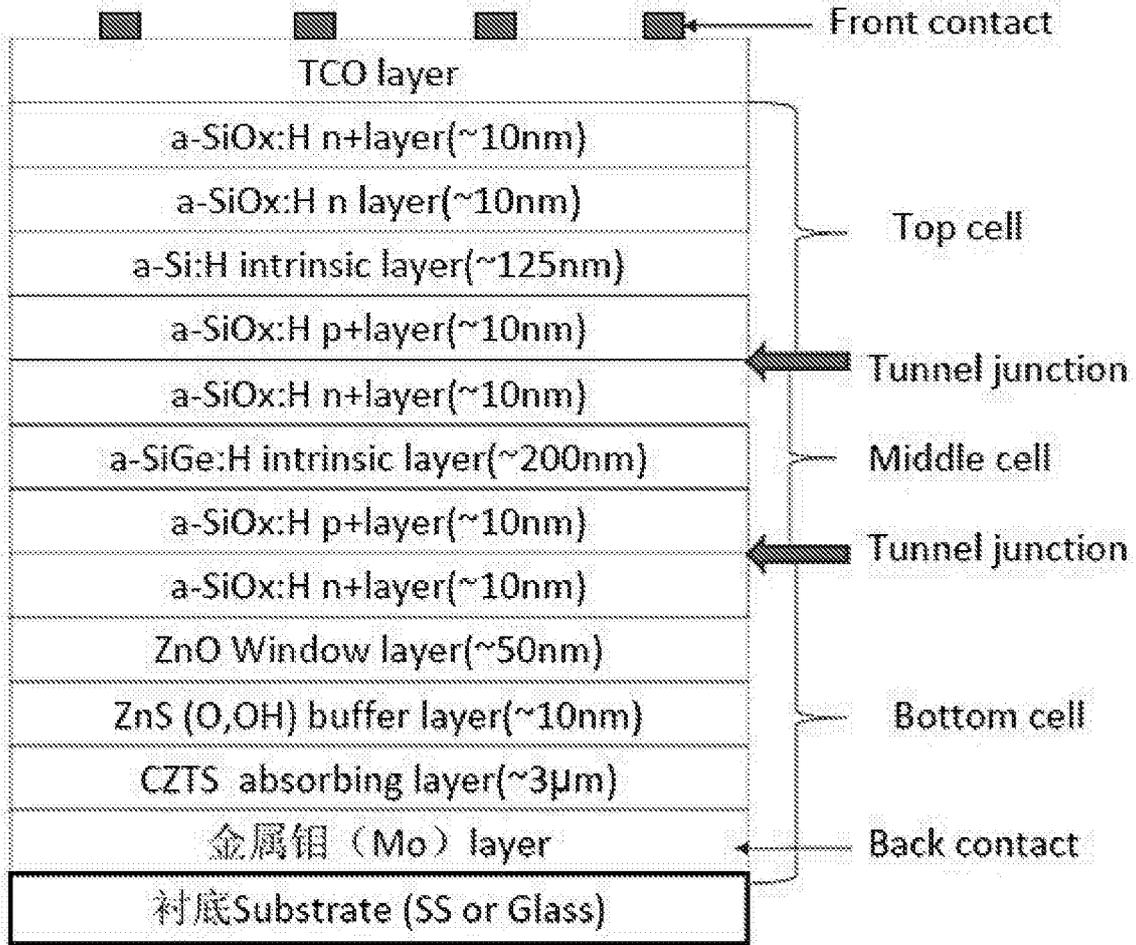


图4