



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107871795 A

(43)申请公布日 2018.04.03

(21)申请号 201711143306.2

(22)申请日 2017.11.17

(71)申请人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇  
大学城学园路2号福州大学新区

(72)发明人 程树英 严琼 余雪 武四新  
田庆文 贾宏杰

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51)Int.Cl.

H01L 31/032(2006.01)

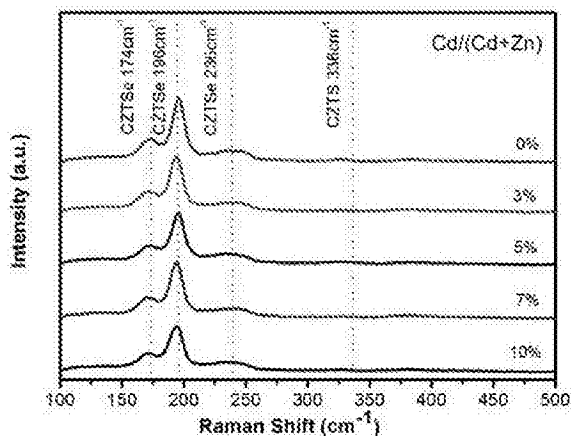
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的带隙梯度的调控方法

(57)摘要

本发明涉及一种基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜带隙梯度的调控方法。首先用电沉积法清洗柔性钼箔片,然后用溶液法溶解单质及后硒化处理的方式通过叠层实现CZCTSSe薄膜带隙梯度的变化,可用于制备具有CZCTSSe带隙梯度变化的薄膜太阳能电池。本发明采用柔性钼作为衬底,高纯钼箔的利用解决了薄膜与衬底间的粘附性问题,并取代了电池结构中的溅射金属导电背接触层,从而降低了制造成本;采用溶液法溶解单质制备前驱体溶液,避免了溶解金属盐时会引入杂质离子的缺点,且溶液法成本低廉、工艺简单、易于大面积生产,绿色环保,满足了大规模批量生产与商业化的需求,实用性强。



1. 一种基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的带隙梯度的调控方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 对衬底钼箔进行清洁处理:将钼箔在浓硫酸和甲醇的混合溶液中采用电沉积法进行清洗,然后用去离子水冲洗干净并用氮气吹干;

(2) 将单质铜粉、锌粉、镉粉、锡粉、硫粉以及硒粉混合后,加入到乙二胺和乙二硫醇的混合液中,加热搅拌1.5小时,调整镉粉的加入量,制备不同镉浓度的溶液,其中Cd / (Cd + Zn)的摩尔百分比为0-10%;

(3) 再在步骤(2)制备的不同镉浓度的溶液中加入一定比例的稳定剂,加热搅拌1小时,制得不同镉浓度的前驱体溶液,所述稳定剂为乙醇胺、巯基乙酸、乙二醇甲醚按照物质的量比为1:1:2配成;

(4) 利用旋涂法将步骤(3)制备的不同镉浓度的前驱体溶液分批涂覆在同一钼箔上,退火温度为250~350℃,制得预制层薄膜;

(5) 把预制层薄膜放置于盛有硒粉0.5g的圆柱形石墨盒中;

(6) 将石墨盒放入充满氩气的快速热退火硒化炉中;让硒化炉升温到500~600℃,其升温速率为9℃/S;保持8~20min后自然冷却到室温;制得镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜。

2. 根据权利要求1所述的调控方法,其特征在于:镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜为锌黄锡矿结构。

3. 根据权利要求1所述的调控方法,其特征在于:镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的光学带隙在0.9 eV到1.2 eV 之间变化。

## 一种基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的带隙梯度的调控方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于薄膜太阳能电池材料领域,具体涉及一种基于柔性钼衬底的CZCTSSe薄膜带隙梯度的调控方法。

### 背景技术

[0002] 目前光伏行业迫切需要柔性太阳能电池,因为相比于传统刚性电池,它具有材质柔软、厚度薄、质量轻、功率质量比高、生产过程能耗小、易于实现卷对卷大面积连续生产、便于携带等优点,且可安装在非平面平台上,可望扩展太阳能电池的应用领域,使其在空间应用、军事领域、建筑一体化、野外活动等领域具有广阔的应用前景。与有机薄膜和其他金属箔(如不锈钢,铝,铬钢,钛)相比,钼箔具有耐高温( $> 600^{\circ}\text{C}$ ),机械强度高,轻量级和相容的线性热膨胀系数等优点。此外,一些金属箔的利用,如不锈钢在电池结构中,需要额外的阻挡层,来避免铁等深能级杂质,而高纯钼箔的利用解决了粘附性问题,并取代了电池结构中的溅射金属导电背接触层,从而降低了制造成本。

[0003] 目前柔性铜锌锡硫体系太阳能电池制备方法有连续离子层、电沉积法、卷到卷印刷技术、磁控溅射法。溅射法制备的柔性铜锌锡硒太阳能电池获得6.1%的最高转换效率,但溅射法存在难以有效控制薄膜组分的问题。而且相比于其他方法,溶液法有成本低廉、薄膜成分分布均匀等优势,且目前最高效率12.7%的刚性铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池也是基于溶液法的。因此用溶液法制备柔性电池对于本领域的发展具有重要意义。

[0004] 铜锌锡硫硒作为太阳能电池的吸收层,其光学带隙是调控薄膜太阳能电池光电转换效率的重要参数,尤其是具有不同带隙的叠层太阳能电池。目前,铜锌锡硫硒带隙调节方法是在铜锌锡硫硒中引入金属氯化物、金属氧化物掺杂,其缺点是:会在体系中引入氯、氧杂原子。而肼溶液虽然可以溶解金属单质、金属硫化物及金属硒化物,可是本身有剧毒、易燃易爆,不利于工业生产。因此,采用绿色安全的溶剂体系来调节带隙具有十分重要的意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种调节基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒(CZCTSSe)薄膜带隙的方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

(1)对衬底钼箔进行清洁处理:将钼箔在浓硫酸和甲醇的混合溶液中采用电沉积法进行清洗,然后用去离子水冲洗干净并用氮气吹干;

(2)将单质铜粉、锌粉、镉粉、锡粉、硫粉以及硒粉混合后,加入到乙二醇和乙二硫醇中,加热搅拌1.5小时,调整镉粉的加入量,制备不同镉浓度的溶液,其中 $\text{Cd} / (\text{Cd} + \text{Zn})$ 的摩尔百分比为0-10%;

(3)再在步骤(2)制备的不同镉浓度的溶液中加入一定比例的稳定剂,加热搅拌1小时,制得不同镉浓度的前驱体溶液,所述稳定剂为乙醇胺、巯基乙酸、乙二醇甲醚按照物质的量

比为1:1:2配成；

(4) 利用旋涂法将步骤(3)制备的不同镉浓度的前驱体溶液分批涂覆在同一钼箔上,退火温度为250~350℃,制得预制层薄膜;所述CZCTSSe薄膜的厚度通过旋涂层数来控制;

(5) 把预制层薄膜放置于盛有硒粉0.5g的圆柱形石墨盒中;

(6) 将石墨盒放入充满氩气的快速热退火(RTP)硒化炉中;让硒化炉升温到500~600℃,其升温速率为9℃/S;保持8~20min后自然冷却到室温;制得镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜。

[0007] 镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜为锌黄锡矿(Kesterite)结构。

[0008] 镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的光学带隙在0.9 eV到1.2 eV 之间变化。

[0009] CZCTSSe薄膜的带隙梯度的调控方法:分别采用不同掺杂浓度的溶液分批旋涂,通过叠层实现带隙梯度的变化。

[0010] 本发明提供一种调节基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜带隙的方法具有以下特点和优点:

(1) 本发明采用柔性钼作为衬底,高纯钼箔的利用解决了薄膜与衬底间的粘附性问题,并取代了电池结构中的溅射金属导电背接触层,从而降低了制造成本;

(2) 本发明采用溶液法溶解单质制备前驱体溶液避免了溶解金属盐时会引入杂原子的缺点,且溶液法成本低廉、工艺简单、易于大面积生产,绿色环保,满足了大规模批量生产与商业化的需求,实用性强;

(3) 本发明采用绿色安全的溶剂体系来调节带隙,光学带隙随镉组分的增加而降低;当分别采用不同掺杂浓度的溶液分批旋涂,通过叠层可实现吸收层带隙梯度的变化,可用于制备具有CZCTSSe带隙梯度的薄膜太阳能电池,对调控薄膜太阳能电池光电转换效率具有十分重要的意义;

CZCTSSe带隙梯度的薄膜太阳能电池性能上的优势:

(a) 靠近钼背接触的吸收层采用高镉含量,由于光学带隙随着镉含量的增加而减少,因此高镉含量有利于提高长波入射光的利用。

[0011] (b) 夹层中的吸收层采用低镉含量,其光学带隙在叠层中最高,由于开路电压随着光学带隙的增加而增加,因此低镉有利于保持最佳的开路电压和导电性。

[0012] (c) 在硫化镉和吸收层界面附近,吸收层采用高镉含量,将产生弱n型施主缺陷,能有效减少界面附近的费米能级钉扎效应,从而降低开路电压的损失。

[0013] (4) 本发明可用于制备具有CZCTSSe带隙梯度的柔性薄膜太阳能电池,可安装在非平面平台上,可望扩展太阳能电池的应用领域,使其在空间应用、军事领域、建筑一体化、野外活动等领域具有广阔的应用前景。

## 附图说明

[0014] 图1为本发明实施例1的基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的X 光衍射图(a)和局部放大图(b)。

[0015] 图2为本发明实施例1的基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的拉曼谱。

[0016] 图3为本发明实施例2的基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜太阳能电池J-V曲线。

[0017] 图4为本发明实施例3的基于柔性钼衬底的具有CZCTSSe带隙梯度的柔性薄膜太阳

电池结构示意图;其中1~5分别代表:1-银电极,2-氧化铟锡(ITO)窗口层,3-本征氧化锌(i-ZnO)薄膜,4-硫化镉(CdS)薄膜,5-Cd/(Cd+Zn)原子比为10%的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜,6- Cd/(Cd+Zn)原子比为3%的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜,7- Cd/(Cd+Zn)原子比为10%的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜,8-钼箔。

### 具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

#### [0019] 实施例1

(1)对钼箔进行清洁处理,即将钼箔在浓硫酸和甲醇体积比为1:7的混合溶液中采用电沉积法进行清洗,将钼箔表面的氧化钼刻蚀掉,最后用去离子水冲干净并用氮气吹干;所用钼箔的纯度为99.99%、厚度为0.02mm、面积为2cm×2cm;

(2)利用溶液法溶解单质及后硒化处理的方式在柔性钼衬底上制备出镉含量不同的铜锌锡硫硒薄膜;

其步骤(2)中所述的溶液法的具体步骤如下:

A、将单质铜粉、锌粉、镉粉、锡粉、硫粉以及硒粉按比例混合后,加入到乙二醇和乙二硫醇中,加热搅拌1.5小时;其中加入的镉粉的量按照Cd/(Cd+Zn)的摩尔百分比分别为0%、3%、5%、7%、10%配置5种溶液;

B、分别在5种溶液中加入一定比例的稳定剂,即乙醇胺、巯基乙酸、乙二醇甲醚按照物质的量比为1:1:2配成稳定剂,加入稳定剂后加热搅拌1小时,制成前驱体溶液;

C、利用旋涂法将前驱体溶液涂覆在清洁后的钼箔上,退火温度为280℃,制得预制层薄膜。所述镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的厚度通过旋涂层数来进行控制。

[0020] 其步骤(2)中所述的硒化的具体步骤如下:

A、把预制层薄膜放置于盛有硒粉0.5g的顶部开口的圆柱形石墨盒中;

B、将石墨盒放入充满氩气的快速热退火(RTP)硒化炉中;让硒化炉升温到550℃,其升温速率为9℃/S;保持12min后自然冷却到室温;制得具有不同镉掺杂浓度的CZCTSSe薄膜。

[0021] 表征:

图1为本发明实施例1的基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的X光衍射图(a)和局部放大图(b)。从图中可以观察到(112)、(200)、(220)、(312)晶面的衍射峰,均为铜锌锡硫硒相,未发现与杂质相关的第二相,说明获得CZCTSSe薄膜为单一相结构。图1(b)可以看到随着镉含量的增大(0%~10%),衍射峰逐渐向小角度偏移,这是由于镉原子半径比锌的原子半径大,会引起晶格点阵常数的变化,导致晶格膨胀使得XRD衍射峰向小角度偏移,这也说明镉原子被掺杂到CZTSSe的晶格中。

[0022] 图2为本发明实施例1的基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜的拉曼谱。拉曼峰主要出现在174、196、236、336 $\text{cm}^{-1}$ 处,均属于CZTSSe的特征峰。说明薄膜的晶型没有因为镉的掺杂而产生变化,依然为黄铜矿结构。

[0023] 在室温下采用VarianCary5000UV-vis / NIR具有积分球的光谱仪测试不同镉掺杂浓度的CZCTSSe薄膜,波长范围为400至1200nm。通过 $(ah\nu)n=A(h\nu-Eg)$ 计算得到,Cd/(Cd+Zn)的摩尔百分比为0-10%之间时,镉掺杂的铜锌锡硫硒薄膜的光学带隙在0.9 eV到1.2

eV 之间变化。具体对应关系为: Cd / (Cd + Zn) 原子比分别为 0、3%、5%、7%、10% 时, 带隙分别为 1.2 eV、1.1eV、1.0eV、1.05eV、0.9eV。

#### [0024] 实施例2

(1) 清洗钼箔: 同实施例1;

(2) 利用溶液法溶解单质及后硒化处理的方式在柔性钼衬底上制备出镉含量不同的铜锌锡硫硒薄膜: 同实施例1;

(3) 采用化学水浴法在 (2) 所得镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜表面沉积硫化镉薄膜, 作为缓冲层, 其中硫化镉薄膜厚度为 50nm;

(4) 采用溅射法在 (3) 所得的缓冲层上沉积本征氧化锌 (i-ZnO) 薄膜; 其中溅射气体为 Ar, 气压为 5mTorr, 功率为 80W, 时间为 25min, 所得的 i-ZnO 薄膜厚度为 50nm;

(5) 采用溅射法在 (4) 所得的 i-ZnO 薄膜上沉积氧化铟锡 (ITO) 窗口层; 其中溅射气体为 Ar 气, 气压为 1mTorr, 功率为 75W, 时间为 15min, 所得的 ITO 薄膜厚度为 200nm;

(6) 在 (5) 所得的 ITO 上覆盖掩膜版, 采用真空热蒸发法沉积金属银电极, 所用银丝的直径为 1mm, 长度为 10cm, 用螺旋状钨舟加热银丝, 金属银电极厚度为 300nm。

#### [0025] 表征:

图3为本发明实施例2的基于柔性钼衬底的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜太阳电池 J-V 曲线。

#### [0026] 实施例3

(1) 清洗钼箔: 同实施例1;

(2) 利用溶液法溶解单质及后硒化处理的方式在柔性钼衬底上制备出带隙梯度的镉掺杂的铜锌锡硫硒薄膜;

其步骤 (2) 中所述的溶液法的具体步骤如下:

A、将单质铜粉、锌粉、镉粉、锡粉、硫粉以及硒粉按比例混合后, 加入到乙二醇和乙二硫醇中, 加热搅拌 1.5 小时; 其中加入的镉粉的量按照 Cd / (Cd + Zn) 摩尔百分比分别为 3%、10% 配置 2 种溶液;

B、分别在 2 种溶液中加入一定比例的稳定剂, 即乙醇胺、巯基乙酸、乙二醇甲醚按照物质的量比为 1:1:2 配成稳定剂, 加入稳定剂后加热搅拌 1 小时, 制得不同镉浓度的前驱体溶液;

C、利用旋涂法依次将制备的镉掺杂浓度为 10%、3%、10% 的前驱体溶液涂覆在清洁后的钼箔上, 退火温度为 280°C, 每种溶液分别重复旋涂 3 次, 制得预制层薄膜;

其步骤 (2) 中所述的硒化的具体步骤如下:

A、把预制层薄膜放置于盛有硒粉 0.5g 的圆柱形石墨盒中;

B、将石墨盒放入充满氩气的快速热退火 (RTP) 硒化炉中; 让硒化炉升温到 550°C, 其升温速率为 9°C/S; 保持 12min 后自然冷却到室温; 制得镉掺杂的铜锌锡硫硒薄膜。

#### [0027] (3) 沉积硫化镉薄膜: 同实施例2;

(4) 沉积本征氧化锌薄膜: 同实施例2;

(5) 沉积氧化铟锡 (ITO) 窗口层: 同实施例2;

(6) 沉积金属银电极: 同实施例2。

#### [0028] 表征:

图4为本发明实施例3的基于柔性钼衬底的具有 CZCTSSe 带隙梯度的柔性薄膜太阳电池

结构示意图;其中1~5分别代表:1-银电极,2-掺铟氧化锌(ITO)窗口层,3-本征氧化锌(i-ZnO)薄膜,4-硫化镉(CdS)薄膜,5-Cd/(Cd + Zn)摩尔百分比为10%的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜,6- Cd/(Cd + Zn)摩尔百分比为3%的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜,7- Cd/(Cd + Zn)摩尔百分比为10%的镉掺杂铜锌锡硫硒薄膜,8-钼箔。

[0029] 制备的吸收层薄膜具有带隙梯度:

(1)靠近钼背接触的吸收层具有高镉含量(10%),由于光学带隙随着镉含量的增加而减少,因此高镉含量有利于提高长波入射光的利用。

[0030] (2)夹层中的吸收层具有低镉含量(3%),其光学带隙在叠层中最高,由于开路电压随着光学带隙的增加而增加,因此低镉有利于保持最佳的开路电压和导电性。

[0031] (3)在硫化镉和吸收层界面附近,吸收层具有高镉含量(10%),将产生弱n型施主缺陷,能有效减少界面附近的费米能级钉扎效应,从而降低开路电压的损失。

[0032] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

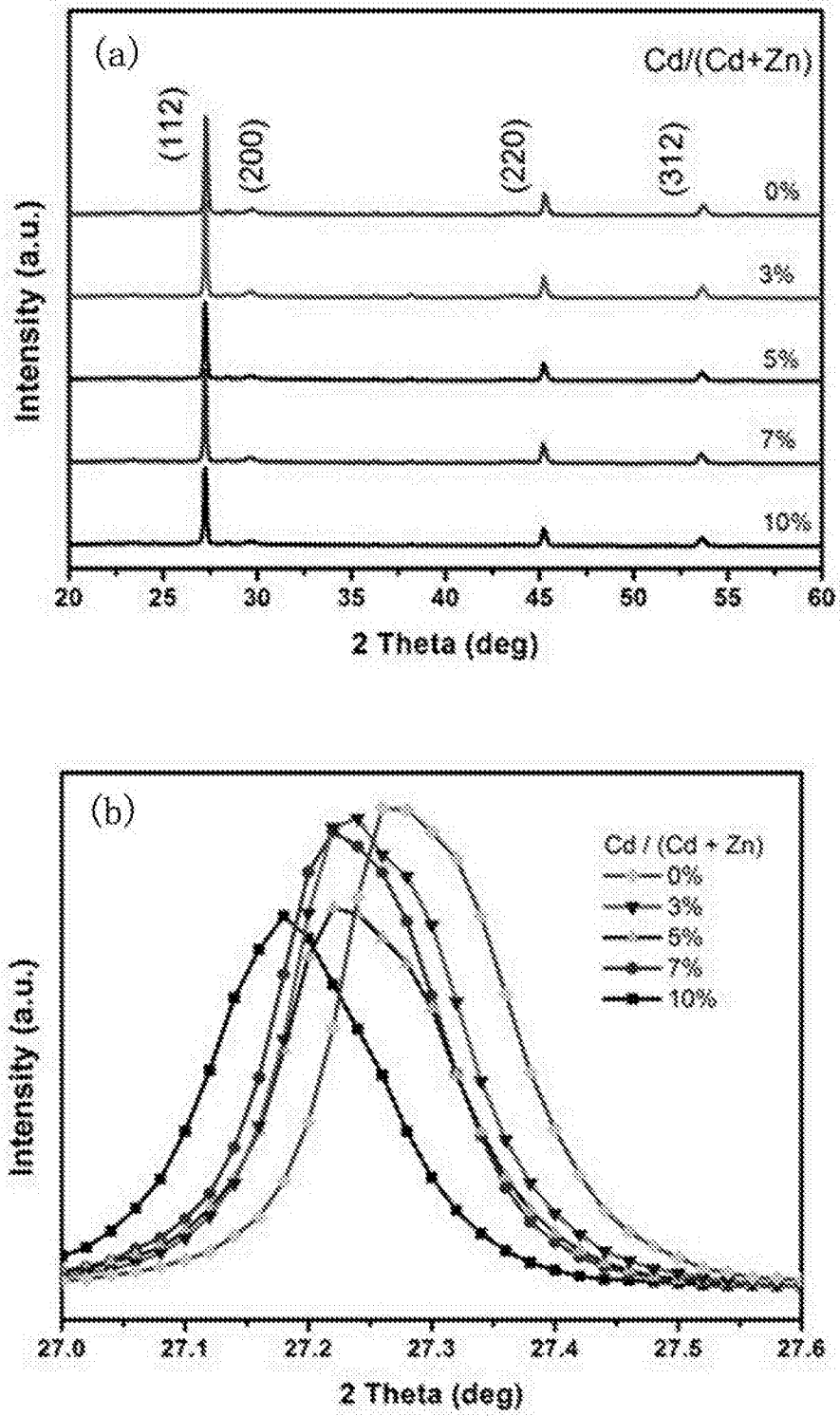


图1



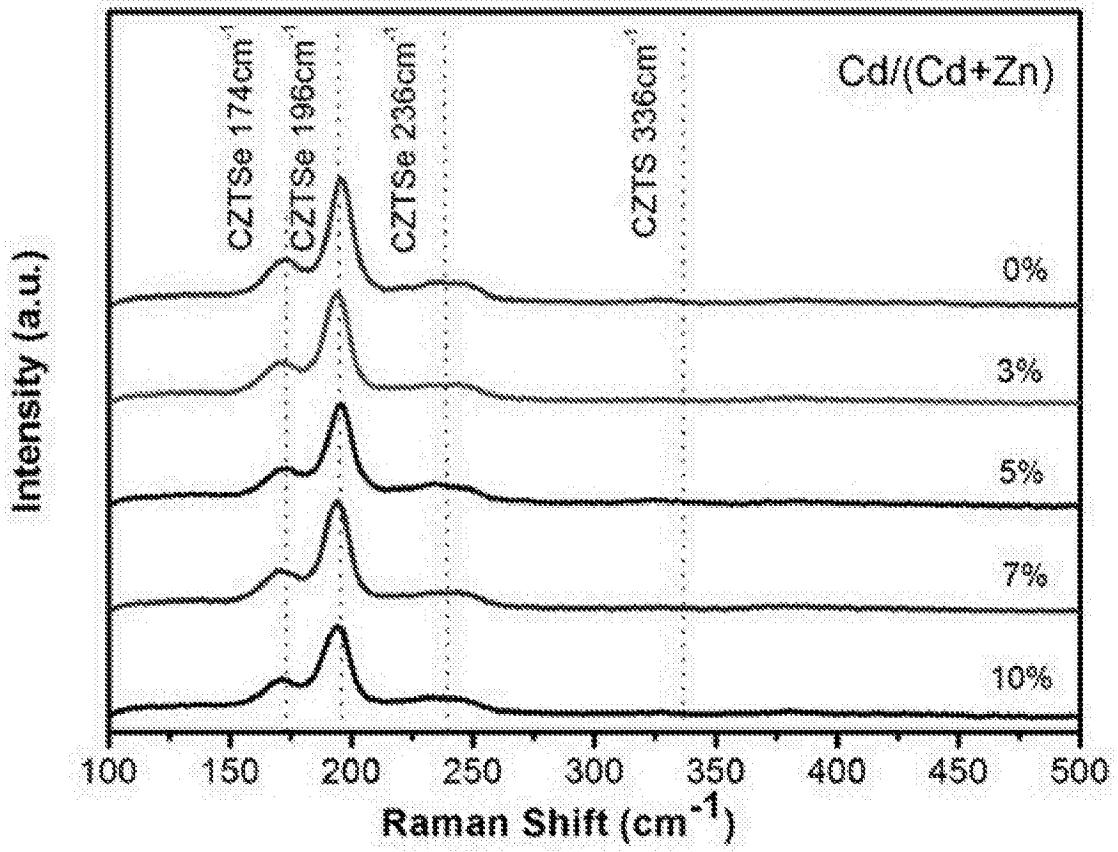


图2

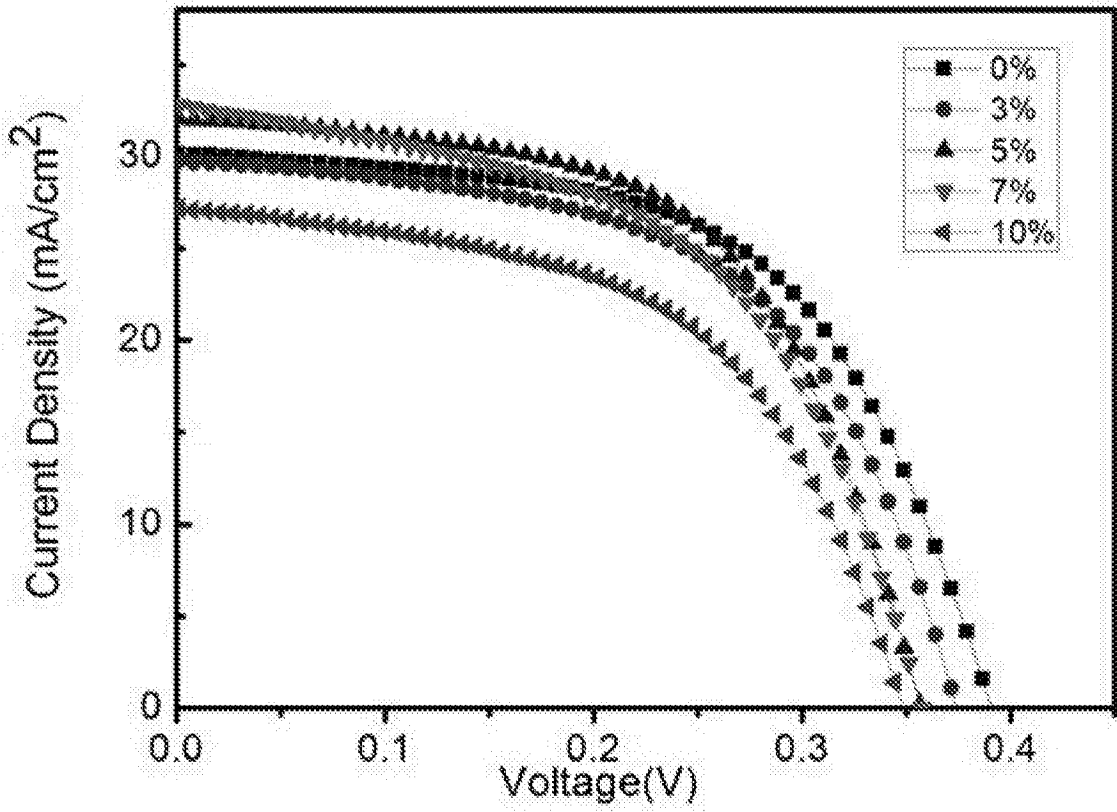


图3

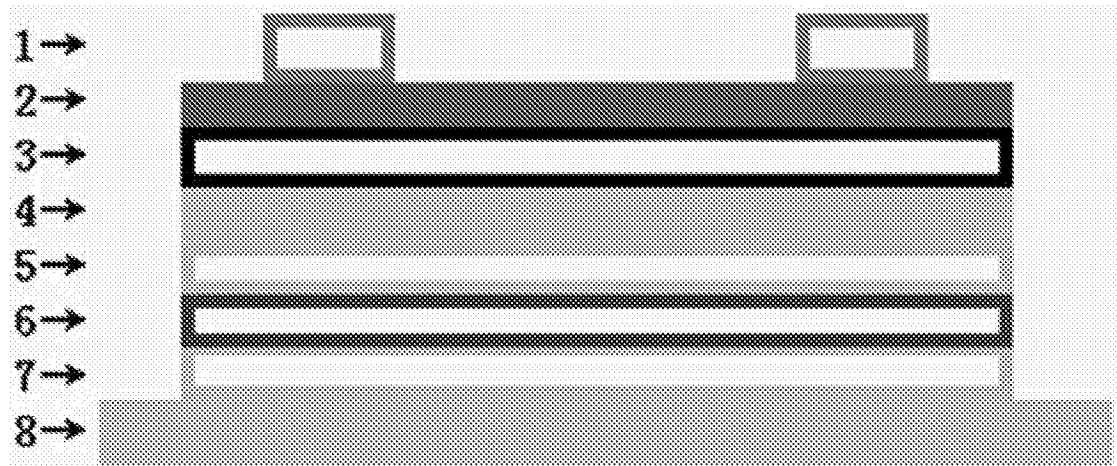


图4