



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104282804 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201410326643. 5

(22) 申请日 2014. 09. 03

(71) 申请人 吉林化工学院

地址 132022 吉林省吉林市龙潭区承德街
45 号

(72) 发明人 孟磊 徐娜 陈哲

(51) Int. Cl.

H01L 31/18 (2006. 01)

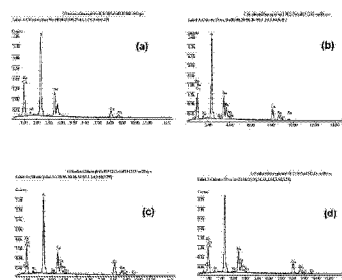
权利要求书1页 说明书2页 附图4页

(54) 发明名称

一种通过二次硫化调节铜锌锡硫薄膜元素配比的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过二次硫化热处理改变化学配比的铜锌锡硫(Cu₂ZnSnS₄)薄膜的制备方法。其特征是采用铜锌锡硫单一靶材磁控溅射铜锌锡硫预制膜,对预制膜进行二次硫化热处理,得到贫铜富锌得优质铜锌锡硫薄膜。对应的带隙由1.42eV变为1.52eV。本方法工艺简单,成本低廉,操作方便,可重复性强,有助于铜锌锡硫吸收层的叠层太阳能电池的产业化发展。



Sample	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Si(Cu/Zn+Sn)
(a)	0.74105	0.81485	0.33492
(b)	0.90558	1.06585	0.8622
(c)	0.95126	1.08277	0.85191
(d)	0.80645	1.18266	0.86986

1. 一种通过二次硫化调节铜锌锡硫薄膜元素配比的制备方法,其特征在于采用铜锌锡硫单一靶材进行磁控溅射,对溅射后的薄膜进行二次硫化热处理,将获得贫铜富锌的铜锌锡硫薄膜。

2. 一种通过二次硫化调节铜锌锡硫薄膜元素配比的制备方法,其特征在于 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$,铜锌锡硫薄膜为锌黄锡矿(Kesterite)结构。

3. 按照权利要求1所述的通过二次硫化调节铜锌锡硫薄膜元素配比的制备方法,其特征在于通过对单一靶材磁控溅射的铜锌锡硫薄膜进行二次硫化能有效解决薄膜中锡过量的问题,二次硫化后的铜锌锡硫的光学带隙在 1.54eV 左右。

一种通过二次硫化调节铜锌锡硫薄膜元素配比的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过二次硫化调节铜锌锡硫薄膜元素配比的制备方法,采用铜锌锡硫单一靶材磁控溅射铜锌锡硫预制膜,然后对预制膜进行二次硫化热处理来调节铜锌锡硫薄膜中 Cu, Zn, Sn, S 的相对含量,获得贫铜富锌的铜锌锡硫薄膜,属于薄膜太阳能电池材料领域。

背景技术

[0002] 铜锌锡硫是一种直接带隙化合物半导体,光学带隙约为 1.5 eV,其吸收边高能侧吸收系数高达 10^4 cm^{-1} ,被用于制备薄膜太阳能电池的吸收层。铜锌锡硫作为吸收层,其元素配比是调控薄膜太阳能电池光电转换效率的重要因素,而且,一般高转换效率的铜锌锡硫吸收层具有铜少锌多的特点。目前,铜锌锡硫的制备方法有很多,其中采用单一靶材溅射后硫化的方法具有工艺简单,稳定性,均匀性比较好的特点,有利于该类太阳能电池的产业化发展。但是,采用溅射后一次硫化的制备方法无法解决铜锌锡硫薄膜中锡的含量较多的问题,不符合铜少锌多的高效率吸收层的元素配比。而采用通过二次硫化对溅射后薄膜进行热处理,能有效地解决以上问题,达到贫铜富锌的目的。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服目前采用一次硫化的方法不能完全解决锡含量较多的问题。本发明采用二次硫化能进一步降低锡的含量,调节铜锌锡硫薄膜的元素配比从而达到贫铜富锌的目的。

[0004] 本发明的目的是这样实施的:将单一铜锌锡硫靶材进行磁控溅射,衬底采用钠钙玻璃,衬底温度为 500°C ,溅射功率为 60W,通入氩气前真空度为 $7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,相同条件制备 4 个相同的铜锌锡硫预制膜 (a), (b), (c), (d)。再对溅射好的预制铜锌锡硫薄膜 (b), (c), (d) 加入硫粉后进行真空封管。将封管后的铜锌锡硫薄膜 (b), (c) 进行一次高温快速硫化热处理,其中:薄膜 (c) 的保温时间为薄膜 (b) 的一倍。对铜锌锡硫薄膜 (d) 先进行低温缓慢硫化热处理后,再进行第二次高温快速硫化热处理。X 射线能谱分析表明:磁控溅射后的铜锌锡硫薄膜 (a) 为贫铜富锡薄膜,进行一次高温快速硫化热处理的薄膜 (b), (c): 锡的含量有所下降,但仍然没有完全解决锡过量的问题,且延长保温时间没有能有效的进一步减少锡的含量。而进行二次硫化热处理的薄膜 (d): 锡的含量大幅度的减少并最终形成 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ 的贫铜富锌优质薄膜,说明通过二次硫化热处理相对于一次硫化热处理能更有效地减少磁控溅射薄膜锡过量的问题。

[0005] 本发明调控铜锌锡硫光学带隙的方法的优点是:

(1) 工艺简单,可重复性高。

[0006] (2) 对薄膜元素配比可调,便于进一步进行研究元素对比对器件转换效率的影响。

附图说明

- [0007] (1) 图 1 是工艺流程图。
- [0008] (2) 图 2 是制备的铜锌锡硫薄膜硫化前后的 X 光衍射图。
- [0009] (3) 图 3 是制备的铜锌锡硫薄膜硫化前后 X 射线能谱分析及化学配比。
- [0010] (4) 图 4 是制备的铜锌锡硫薄膜硫化前后的光学吸收谱图。

具体实施方式

实施例

[0011] 将硫化亚铜, 硫化锌, 二硫化锡按照摩尔比 1:1:1 进行混合, 采用玛瑙研钵进行研磨, 时间为 4h, 将混合好的粉末进行高温热压, 温度为 700°C, 得到化学元素配比为 2:1:1:4 的铜锌锡硫单一靶材, 采用射频磁控溅射在钠钙玻璃上溅射铜锌锡硫薄膜, 工艺条件为: 衬底温度: 500°C, 氩气流速: 30ccm, 溅射功率: 60W, 溅射压强: 0.1Pa, 溅射前真空度: 7×10^{-4} Pa. 以相同溅射条件得到 4 个铜锌锡硫预制膜分别用 (a), (b), (c), (d) 表示。将薄膜 (b), (c), (d) 分别放入装有 10mg 硫粉的石英管中, 进行真空封管。采用快速退火炉, 先将装有薄膜 (b) 的石英管放于炉内, 快速升温至 550°C 时, 保温 10min (升温速率为 5°C/s), 自然冷却。再将装有薄膜 (c) 的石英管以同样方法进行热处理, 保温时间变为 20min。最后将装有薄膜 (d) 的石英管放于炉内, 当退火炉快速温度升至 250°C 后 (升温速率为 5°C/s), 再将温度缓慢地升至 380°C (升温速率为 5°C/min), 之后再快速将温度升至 550°C (升温速率为 5°C/s), 保温 10min, 自然冷却。图 2 为磁控溅射薄膜与不同硫化热处理条件下铜锌锡硫薄膜的 X 光衍射图, 其衍射峰均为铜锌锡硫相, 未发现与杂质相关的第二相, 说明获得的铜锌锡硫为单一相 kesterite 结构。比较预制膜 (a), 一次硫化薄膜 (b) 和二次硫化薄膜 (d) (112) 衍射峰, 其衍射峰依次向大角偏移, 且半高宽依次变小, 说明锡含量在逐渐减少, 结晶程度不断提高。图 3 为磁控溅射与不同硫化热处理条件下铜锌锡硫薄膜的元素配比, 磁控溅射后的薄膜 (a) 为贫铜富锡: $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.7$, $\text{Zn}/\text{Sn}=0.8$, 薄膜 (b) 的化学配比为 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.93$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1.1$ 的薄膜。薄膜 (c) 的化学配比于薄膜 (b) 基本一致。说明延长保温时间不能有效的减少锡的含量。薄膜 (d) 的化学配比: $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ 为贫铜富锌优质的铜锌锡硫薄膜。图 4 为磁控溅射薄膜与不同硫化热处理条件下铜锌锡硫薄膜的光学吸收谱。硫化前的铜锌锡硫薄膜带隙为 1.42eV(a), 一次硫化后薄膜带隙为 1.48eV(b), 二次硫化后薄膜带隙为 1.52eV(d), 带隙依次变大且逐渐趋近于铜锌锡硫的理想带隙大小, 二次硫化后的薄膜斜率比一次硫化后的大, 说明二次硫化的结晶程度相对提高与缺陷相对减少, 这有利于转换效率的提高。

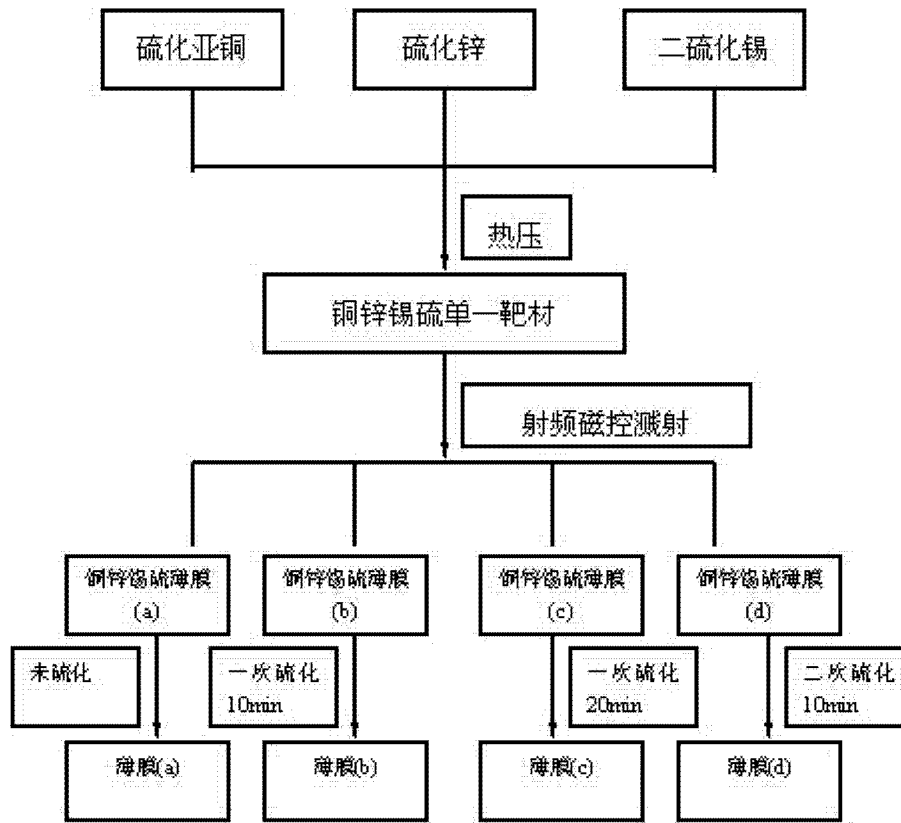


图 1

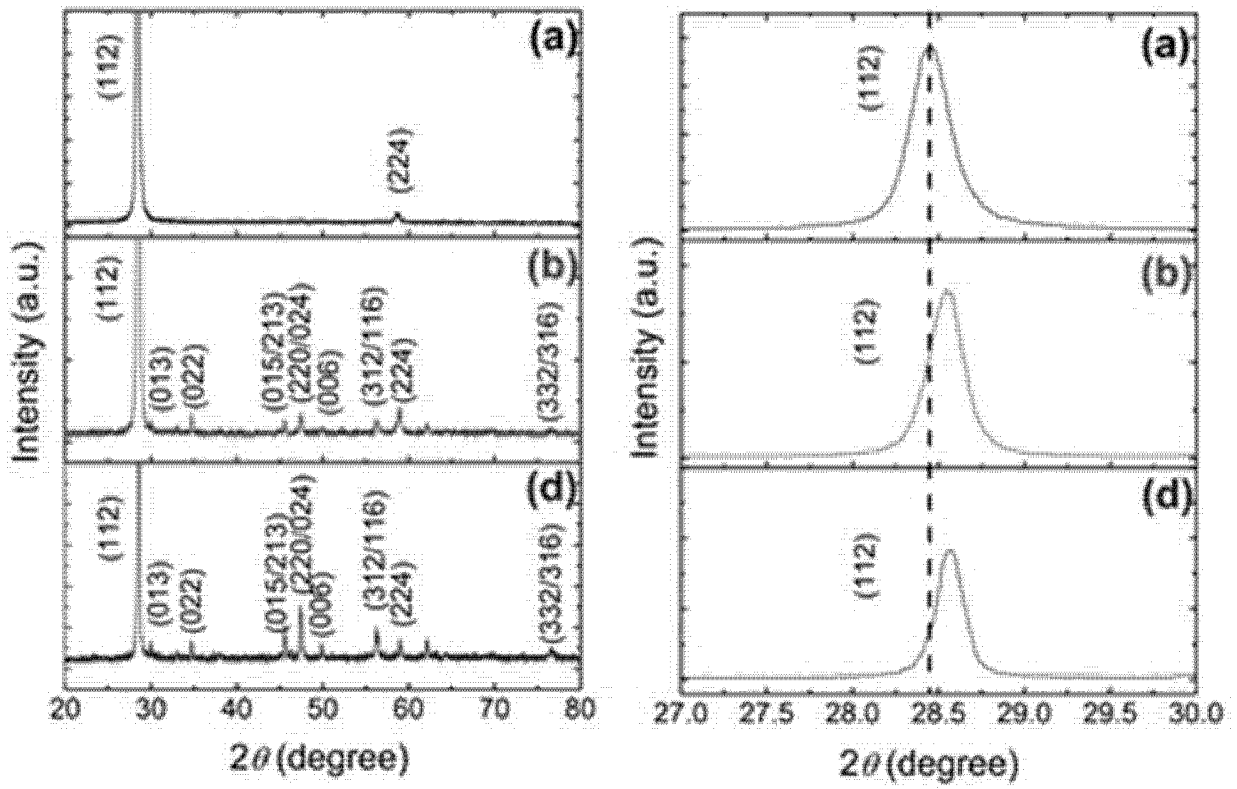
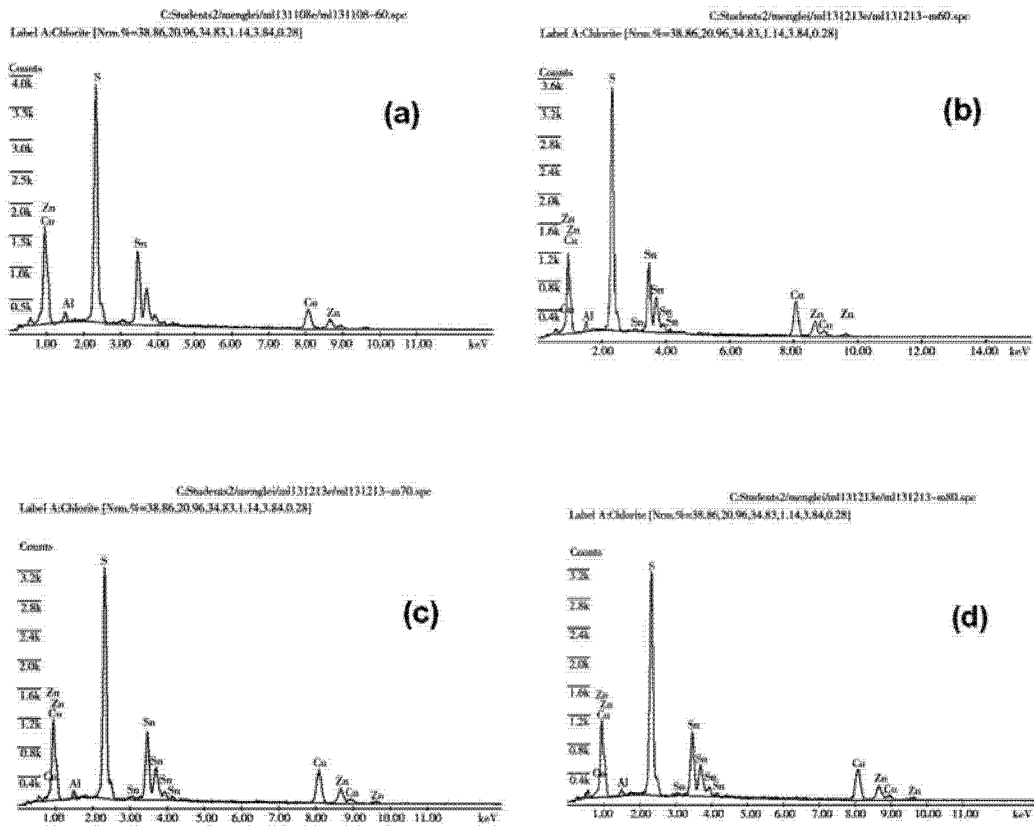


图 2



Sample	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/(Cu+Zn+Sn)
(a)	0.74105	0.81495	0.93892
(b)	0.90358	1.06585	0.8622
(c)	0.93126	1.08277	0.85391
(d)	0.89645	1.18266	0.86986

图 3

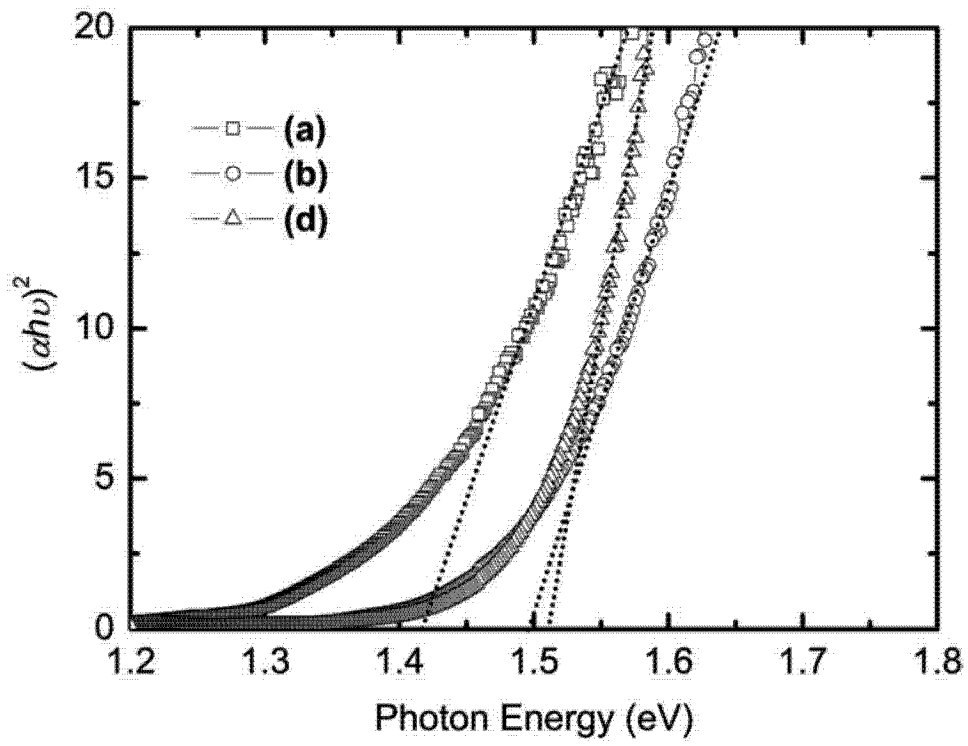


图 4