



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710064995.8

[43] 公开日 2007 年 8 月 29 日

[11] 公开号 CN 101026198A

[22] 申请日 2007.3.30

[21] 申请号 200710064995.8

[71] 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

[72] 发明人 果世驹 王璐鹏 杨永刚 聂红波
王延来[74] 专利代理机构 北京科大华谊专利代理事务所
代理人 刘月娥

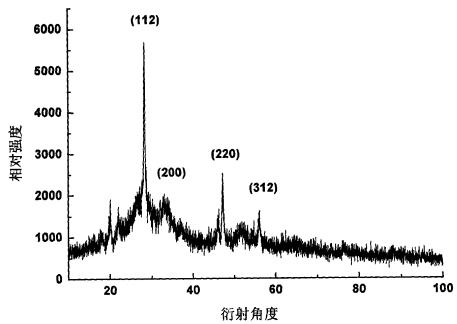
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种制备 Cu₂ZnSnS₄ 半导体薄膜太阳能电池的
工艺

[57] 摘要

一种制备 Cu₂ZnSnS₄ 半导体薄膜太阳能电池的工艺，属于光伏电池技术领域。按照化学计量比 Cu : Zn : Sn = 1.6 - 1.7 : 1 : 1 混合化学纯度的 Cu 粒、Zn 粒、Sn 粒，压制成直径 10mm，高 15mm 的圆柱压坯，压坯封存在真空中 10⁻⁴ ~ 10⁻³ Pa 的石英管中，通过感应熔炼使之形成合金锭。采用甩带工艺制成厚度 15 ~ 30 μm，宽度 5 ~ 8mm 的脆性合金薄带。再将薄带混合硫粉球磨 48 ~ 96 小时形成黑色的浆料，将浆料涂敷在钼基体或玻璃基体上，干燥后在氢气或者氮气气氛中热处理。优点在于：采用熔炼合金的方法，避免了元素的损失，确保了严格的化学计量比。相比于其他硫化方法，更易于形成均匀的吸收层，并且无需硫气氛，操作简单。



1、一种制备 Cu₂ZnSnS₄半导体薄膜太阳能电池的工艺，其特征在于：按照化学计量比 Cu:Zn:Sn =1.6-1.7:1:1 混合化学纯度的 Cu 粒、Zn 粒、Sn 粒，压制成为直径 10mm，高 15mm 的圆柱压坯，封存在真空度 10⁻⁴~10⁻³pa 的石英管中，通过感应熔炼使之形成合金锭；采用甩带工艺制成厚度 15~30 μ m，宽度 5~8mm 的脆性合金薄带；再将薄带混合硫粉球磨 48~96 小时形成黑色的浆料，将浆料涂敷在钼基体或玻璃基体上，干燥后在氢气或者氮气气氛中退火 2~3 小时。

一种制备 Cu₂ZnSnS₄ 半导体薄膜太阳能电池的工艺

技术领域

本发明属于光伏电池技术领域，特别是提供了一种制备 Cu₂ZnSnS₄ 半导体薄膜太阳能电池的工艺。

发明背景

Cu₂ZnSnS₄ 是一种用作薄膜太阳能电池吸收层的半导体材料。它具有 1.5eV 的禁带宽度，10⁴cm⁻¹ 的吸收系数，十分符合太阳能电池所要求的条件。化合物中含有的元素都是在地壳中储量丰富的，不含其他太阳能电池材料如 CdTe 中含有的有毒金属 Cd，也不含有 CuInSe₂ 所用的贵金属 In，是一种对环境十分友好的材料，适宜作为太阳能电池的吸收层，因此具有十分广阔的应用前景。

很多国家的研究机构都开展了对此化合物的研究，取得了很大的进展。目前常用的制备工艺包括硫化气相沉积前驱体法、磁控溅射法、混合溅射法等。其共通点在于都是通过某种方法预先制备一层 Cu、Zn、Sn 元素比一定的合金层，而后再进行硫化，最终得到所需要的 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层。上述方法可以简要的分为两步：(1)合金膜的制备；(2)硫化。

对于与 Cu₂ZnSnS₄ 同属于黄铜类太阳能材料的 CuInSe₂ 而言，有人采用如下方法制备出光电转化效率为的电池：先混合纳米级的 Cu、In 粉，湿磨一定时间后制成含有 CuIn 合金、Cu、In 单质粉的混合粉末，而后涂覆在一定的基体上进行硫化。因此对于 Cu₂ZnSnS₄ 而言，同样可以采用类似的方法进行制备。而且相对于其他方法，此法制备成本比较低，适于大规模批量化生产。但是这种方法，同样没有脱离前述制备方案的两步，即合金膜的制备以及硫化。流程相对较为复杂一些。

发明内容

本发明的目的在于提供一种制备 Cu₂ZnSnS₄ 半导体薄膜太阳能电池的工艺。在成功的制备出纯净 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层的基础上，简化了工艺步骤，使之更适合于实际生产。

本发明的构成：

按照化学计量比 Cu:Zn:Sn =1.6-1.7:1:1 混合化学纯度的 Cu 粒、Zn 粒、Sn 粒，压制成直径 10mm，高 15mm 的圆柱压坯，封存在真空度 10⁻⁴~10⁻³pa 的石英管中，通过感应熔炼使之形成合金锭。采用甩带工艺制成厚度 15~30 μm，宽度 5~8mm 的脆性合金薄带。再将薄带混合硫粉球磨 48~96 小时形成黑色的浆料，将浆料涂敷在钼基体或玻璃基体上，干燥后在氢气或者氮气气氛中退火 2~3 小时。

本发明的优点在于：采用熔炼合金的方法，先形成一定的合金相，并且相比于其他单元素逐一添加到体系中的方法，尽可能的避免了元素的损失，确保了严格的

化学计量比。甩带后形成非常薄的脆性合金带，利于后续阶段球磨出成分粒度比较小的浆料。合金带混合硫粉，在球磨过程中充分混合，形成均匀的混合物，由于涂敷后的膜中含有符合化学计量比的硫，相比于其他硫化方法，更易于形成均匀的吸收层，并且无需硫气氛，操作上简单使用。

附图说明

图 1 是本发明制得的混合浆料涂敷在导电玻璃基体上在 N₂ 气氛下 350℃热处理后得到的 X 射线衍射图。横坐标为衍射角度，纵坐标为相对强度。

图 2 是本发明制得的混合浆料涂敷在导电玻璃基体上在 N₂ 气氛下 400℃热处理后得到的 X 射线衍射图。横坐标为衍射角度，纵坐标为相对强度。

图 3 是本发明制得的混合浆料涂敷在导电玻璃基体上在 H₂ 气氛下 350℃热处理后得到的 X 射线衍射图。横坐标为衍射角度，纵坐标为相对强度。

图 4 是本发明制得的混合浆料涂敷在导电玻璃基体上在 H₂ 气氛下 400℃热处理后得到的 X 射线衍射图。横坐标为衍射角度，纵坐标为相对强度。

具体实施方式

CuZnSn 前驱体合金的熔炼

(1) 首先取原子比为 Cu: Zn: Sn=1.6-1.7:1:1 的金属颗粒，混合后压制成 Φ 10mm 的圆柱压坯，由于锡比较软，因此易于压制，压力不需要很大。

(2) 将压坯密封在石英管中，由于在密封过程中需要抽气，而且真空度需要控制在 1×10^{-3} pa 以下，因此可添加适当的吸气剂。

(3) 利用感应熔炼的方法，电压控制在 220V，当熔体沸腾后片刻，停止加热，自然冷却到室温，得到银白色的合金。

CuZnSn 合金的甩带球磨

(1) 将熔炼好的合金锭置于甩带设备的石英管（石英管下端开有小口，目的是使熔融液态合金流出）中，感应加热使其融化从小口流出，滴落在高速转动的铜辊上，由于激冷以及高速转动，合金以带状形式甩出，由于甩出的金属带比较脆并且厚度较薄，会发生断裂，易于后续的球磨。

(2) 将甩带后的合金带以合金：硫粉=10: 3 的配比混合硫粉，并以 10 克料 23 克无水乙醇的比例混合后，置于行星式球磨机中球磨 48—96 小时，制成混合浆料。

(3) 将混合浆料涂敷在钼基体(或者导电玻璃)上，干燥后待热处理。

例 1：Cu₂ZnSnS₄吸收层的 N₂ 气氛（350℃）制备

(1) 将涂有浆料的钼片（或导电玻璃），置于电阻炉中，通 N₂ 排除空气十五分钟，后 50℃预热十分钟。

(2) 按照 10℃/min 的速度升温至 200℃，保温一小时。

(3) 按照 2°C/min 的速度由 200°C 升温至 350°C，保温两小时后随炉冷至室温取出，得到蓝黑色的吸收层。

例 2：Cu₂ZnSnS₄吸收层的 N₂气氛（400°C）制备

(1) 将涂有浆料的钼片（或导电玻璃），置于电阻炉中，通 N₂排除空气十五分钟，然后 50°C 预热十分钟。

(2) 按照 10°C/min 的速度升温至 200°C，保温一小时。

(3) 按照 2°C/min 的速度由 200°C 升温至 400°C，保温两小时后随炉冷至室温取出，得到蓝黑色的吸收层。

例 3：Cu₂ZnSnS₄吸收层的 H₂气氛（350°C）制备

(1) 将涂有浆料的钼片（或导电玻璃），置于电阻炉中，通 H₂排除空气，验纯三次，然后 50°C 预热十分钟。

(2) 按照 10°C/min 的速度升温至 200°C，保温一小时。

(3) 按照 2°C/min 的速度由 200°C 升温至 350°C，保温两小时后随炉冷至室温取出，得到蓝黑色的吸收层。

例 4：Cu₂ZnSnS₄吸收层的 H₂气氛（400°C）制备

(1) 将涂有浆料的钼片（或导电玻璃），置于电阻炉中，通 H₂排除空气，验纯三次，然后 50°C 预热十分钟。

(2) 按照 10°C/min 的速度升温至 200°C，保温一小时。

(3) 按照 2°C/min 的速度由 200°C 升温至 400°C，保温两小时后随炉冷至室温取出，得到蓝黑色的吸收层。

例 5：热处理后样品的 XRD

涂敷于导电玻璃基体上的浆料在 N₂气氛和 H₂气氛下经 350°C 和 400°C 退火后，Cu₂ZnSnS₄ 的 (112), (200), (220), (312) 晶面衍射峰十分明显。在 H₂ 气氛 350 °C 热处理后得到了十分纯净的 Cu₂ZnSnS₄ 相。

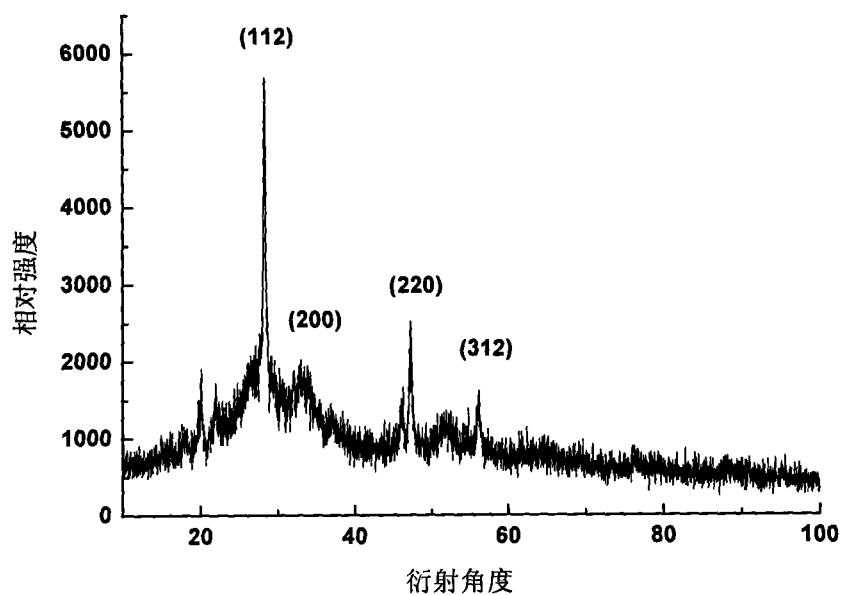


图 1

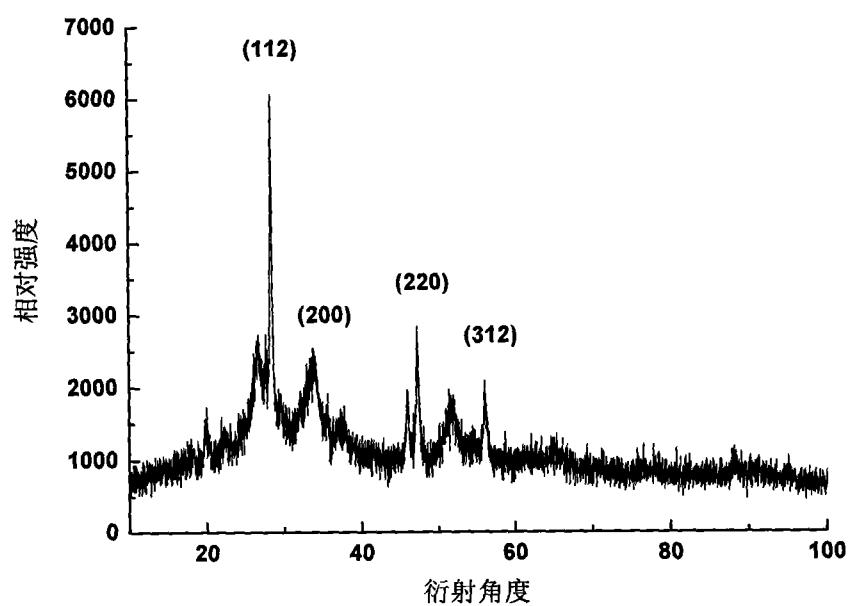


图 2

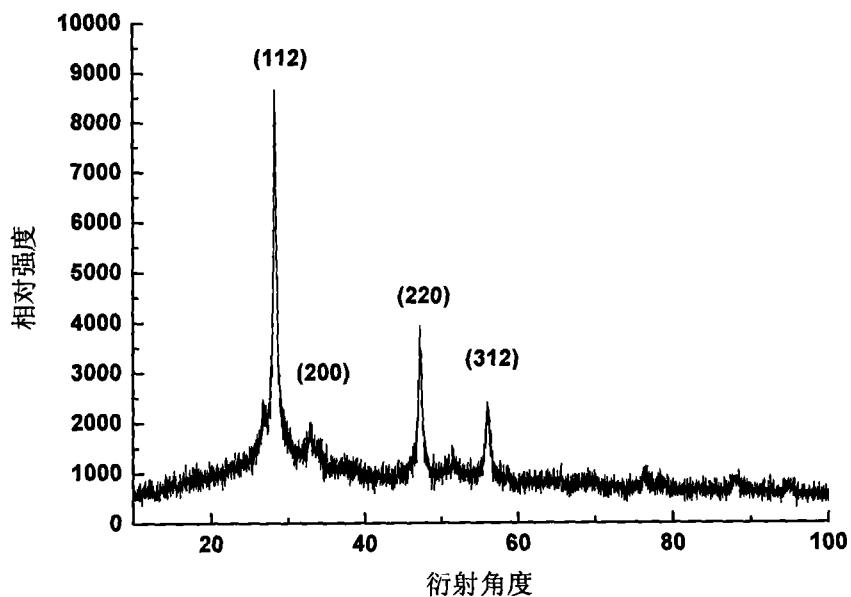


图 3

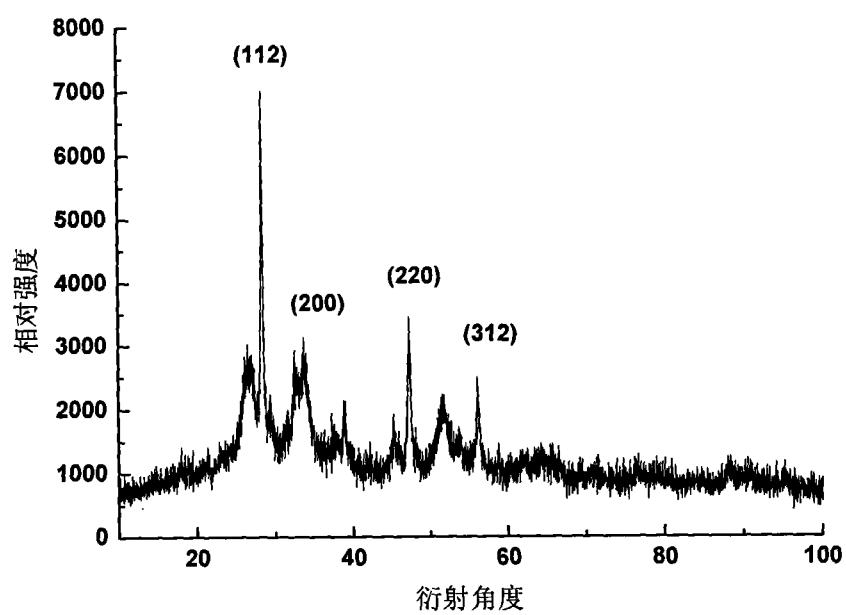


图 4