



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102668021 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080052101. 3

*H01L 21/368* (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 21

(30) 优先权数据

61/264, 362 2009. 11. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 05. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/035792 2010. 05. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/065994 EN 2011. 06. 03

(71) 申请人 E·I·内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 曹炎炎

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

*H01L 21/02* (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54) 发明名称

CZTS/Se 前体油墨及用于制备 CZTS/Se 薄膜  
和基于 CZTS/Se 的光伏电池的方法

(57) 摘要

本发明涉及可用作铜锌锡硫属元素化物前体  
油墨的涂覆的二元和三元纳米颗粒硫属元素化物  
组合物。此外,本发明提供用于制造铜锌锡硫属  
元素化物薄膜及掺入了此类薄膜的光伏电池的方  
法。

1. 组合物,包含:

- a) 流体介质;
- b) 涂覆的含铜硫属元素化物纳米颗粒;
- c) 涂覆的含锡硫属元素化物纳米颗粒;和
- d) 涂覆的含锌硫属元素化物纳米颗粒,

其中所述硫属元素化物为硫化物或硒化物,并且所述组合物中 Cu : Zn : Sn : (S+Se) 的摩尔比为约 2 : 1 : 1 : 4。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述含铜硫属元素化物选自  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{CuSe}$ 、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 、 $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  和  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ 。

3. 权利要求 1 的组合物,其中所述含锡硫属元素化物选自  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnSe}$ 、 $\text{SnSe}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 、 $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  和  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ 。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述含锌硫属元素化物为  $\text{ZnS}$  或  $\text{ZnSe}$ 。

5. 权利要求 1 的组合物,其中所述涂覆的含铜硫属元素化物纳米颗粒包括有机稳定剂,所述有机稳定剂选自烷基胺、烷基硫醇、三烷基氧化膦、三烷基膦、烷基膦酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚羧酸盐、聚磷酸盐、聚胺、吡啶、烷基吡啶、包含半胱氨酸和 / 或组氨酸残基的肽、乙醇胺、柠檬酸盐、巯基乙醇酸、油酸和聚乙二醇。

6. 权利要求 1 的组合物,其中所述涂覆的含锡硫属元素化物纳米颗粒包括有机稳定剂,所述有机稳定剂选自烷基胺、烷基硫醇、三烷基氧化膦、三烷基膦、烷基膦酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚羧酸盐、聚磷酸盐、聚胺、吡啶、烷基吡啶、包含半胱氨酸和 / 或组氨酸残基的肽、乙醇胺、柠檬酸盐、巯基乙醇酸、油酸和聚乙二醇。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述涂覆的含锌硫属元素化物纳米颗粒包括有机稳定剂,所述有机稳定剂选自烷基胺、烷基硫醇、三烷基氧化膦、三烷基膦、烷基膦酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚羧酸盐、聚磷酸盐、聚胺、吡啶、烷基吡啶、包含半胱氨酸和 / 或组氨酸残基的肽、乙醇胺、柠檬酸盐、巯基乙醇酸、油酸和聚乙二醇。

8. 权利要求 1 的组合物,其中所述流体介质选自甲苯、氯仿、二氯甲烷、吡啶、己烷、庚烷、辛烷、丙酮、2-丁酮、甲基乙基酮、水和醇。

9. 权利要求 1 的组合物,还包含基于所述组合物的总重量计至多 1 重量%的添加剂,其中所述添加剂为钠盐、元素硫或元素硒。

10. 包括将混合物分散于流体介质中的方法,所述混合物包含:

- a) 涂覆的含铜硫属元素化物纳米颗粒;
- b) 涂覆的含锡硫属元素化物纳米颗粒;和
- c) 涂覆的含锌硫属元素化物纳米颗粒,其中所述硫属元素化物为硫化物或硒化物,并且所述组合物中 Cu : Zn : Sn : (S+Se) 的摩尔比为约 2 : 1 : 1 : 4。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述流体介质选自甲苯、氯仿、二氯甲烷、吡啶、己烷、庚烷、辛烷、丙酮、2-丁酮、甲基乙基酮、水和醇。

12. 包括将分散体沉积到基底上的方法,其中所述分散体包含:

- a) 流体介质;
- b) 涂覆的含铜硫属元素化物纳米颗粒;
- c) 涂覆的含锡硫属元素化物纳米颗粒;和

d) 涂覆的含锌硫属元素化物纳米颗粒,其中所述硫属元素化物为硫化物或硒化物,并且所述组合物中 Cu : Zn : Sn : (S+Se) 的摩尔比为约 2 : 1 : 1 : 4。

13. 权利要求 12 的方法,其中所述流体介质选自甲苯、氯仿、二氯甲烷、吡啶、己烷、庚烷、辛烷、丙酮、2-丁酮、甲基乙基酮、水和醇。

14. 权利要求 12 的方法,其中所述基底选自玻璃、金属、或聚合物基底;镀钼的钠钙玻璃;镀钼的聚酰亚胺薄膜;以及另外包括钠化合物层的镀钼的聚酰亚胺膜。

15. 权利要求 12 的方法,还包括除去流体介质以形成涂覆的基底。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述硫属元素化物为硫化物,并且所述方法还包括加热所述涂覆的基底以在所述基底上形成 CZTS 薄膜。

17. 权利要求 15 的方法,其中所述硫属元素化物为硒化物,并且所述方法还包括加热所述涂覆的基底以在所述基底上形成 CZTSe 薄膜。

18. 权利要求 15 的方法,其中所述硫属元素化物为硫化物和硒化物的混合物,并且所述方法还包括加热所述涂覆的基底以在所述基底上形成 CZTS/Se 薄膜。

19. 用于形成光伏电池的方法,包括:

a) 用组合物涂覆光伏电池基底,所述组合物包含:

i) 流体介质;

ii) 涂覆的含铜硫属元素化物纳米颗粒;

iii) 涂覆的含锡硫属元素化物纳米颗粒;和

iv) 涂覆的含锌硫属元素化物纳米颗粒,

其中所述硫属元素化物为硫化物或硒化物,并且所述组合物中 Cu : Zn : Sn : (S+Se) 的摩尔比为约 2 : 1 : 1 : 4 以形成涂覆的基底;

b) 在介于 400°C 和 600°C 之间的温度下加热所述涂覆的光伏电池基底以在所述光伏电池基底上形成退火的 CZTS/Se 薄膜;

c) 任选地重复步骤 a) 和 b) 以形成期望厚度的 CZTS/Se 薄膜;

d) 将缓冲层沉积到所述 CZTS/Se 层上;以及

e) 将顶接触层沉积到所述缓冲层上。

## CZTS/Se 前体油墨及用于制备 CZTS/Se 薄膜和基于 CZTS/Se 的光伏电池的方法

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请根据 35U. S. C. 119(e), 要求 2009 年 11 月 25 日提交的美国临时申请 61/264362 的优先权, 该临时申请作为本文的一部分全文并入本文中。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及可用作铜锌锡硫属元素化物前体油墨的涂覆的二元和三元硫属元素化物纳米颗粒组合物。此外, 本发明提供用于制造铜锌锡硫属元素化物薄膜及掺入了此类薄膜的光伏电池的方法。

### [0004] 发明背景

[0005] 薄膜光伏电池通常利用诸如 CdTe 或铜铟镓硫化物 / 硒化物 (CIGS) 的半导体作为能量吸收材料。由于铟的可获得性有限, 正在寻求 CIGS 的可供选择的替代方案。锌黄锡矿 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  或 “CZTS”) 拥有 1.5eV 的带隙能量和大的吸收系数 (大约  $10^4\text{cm}^{-1}$ ), 使得它有希望成为 CIGS 的替代物。此外, CZTS 仅仅包含无毒且丰富的元素。

[0006] 当前制备 CZTS 薄膜的技术 (例如热蒸发、溅射、混合溅射、脉冲激光沉积和电子束蒸发) 需要复杂的设备, 因此趋于昂贵。电化学沉积工艺成本较低, 但是组成的不均匀性和 / 或二次相的存在阻碍该方法生成高质量的 CZTS 薄膜。CZTS 薄膜也可通过溶液喷雾热解制得, 所述溶液包含金属盐和作为硫源的硫脲, 所述金属盐通常为  $\text{CuCl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 。该方法趋于制得具有较差形态、密度和晶粒尺寸的薄膜。光化学沉积也显示生成 p- 型 CZTS 薄膜。然而, 产品的组成不易控制, 并且难以避免生成杂质如氢氧化物。可制备季化 CZTS 前体粉末并将其通过标准印刷技术沉积在基底上。随后在氮和硫气氛中的退火导致 CZTS 薄膜的形成。然而, 难以控制 CZTS 粉末中元素的摩尔比, 这将限制 CZTS 薄膜的最终性能。

[0007] 也已公开了由未涂覆的二元和三元硫化物形成锌黄锡矿。

[0008] 然而, 仍需要一种能够以低成本提供高质量 CZTS 薄膜的方法。

### [0009] 附图简述

[0010] 图 1 示出了如实施例 20 所述由在富硫气氛中退火的旋涂  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  和 ZnS 前体形成的 CZTS 的 X 射线衍射图案。

[0011] 图 2 示出了如实施例 26 所述而制备的太阳能电池的 J-V 曲线。

[0012] 图 3 示出了如实施例 27 所述而制备的太阳能电池的 J-V 曲线。

[0013] 图 4 示出了如实施例 28 所述而制备的太阳能电池的 J-V 曲线。

### [0014] 发明详述

[0015] 本发明的一个方面提供可用作铜锌锡硫属元素化物前体油墨的纳米颗粒组合物。所述纳米颗粒组合物包括二元和 / 或三元硫属元素化物的混合物。

[0016] 本发明的另一方面提供包括基底和涂层的涂覆的基底, 所述涂层包括含有二元和 / 或三元硫属元素化物的混合物的一个或多个层。

[0017] 本发明的另一方面提供了利用铜锌硫属元素化物前体油墨制造铜锌锡硫属元素

化物薄膜的方法。铜锌锡硫属元素化物薄膜可用作薄膜光伏电池的吸收器。

[0018] 本发明的另一方面提供了利用 CZTS、CZTSe 或 CZTS/Se 前体油墨制备薄膜光伏电池的方法。

[0019] 除非另外特定指明,本文术语“太阳能电池”和“光伏电池”是同义的。这些术语涉及使用半导体将可见光能和近可见光能转化成可用电能的装置。

[0020] 如本文所用,术语“硫属元素”是指第 16 族元素,而术语“金属硫属元素化物”或“硫属元素化物”是指包含金属和第 16 族元素的物质。合适的第 16 族元素包括硫和硒。

[0021] 本文术语“CZTS”是指  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ，“CZTSe”是指  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,并且“CZTS/Se”包括  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  所有可能的组合,包括  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  和  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ ,其中  $0 < x < 4$ 。术语“CZTS”、“CZTSe”和“CZTS/Se”还包括具有分数化学计量的铜锌锡硫化物 / 硒化物半导体,例如  $\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.63}\text{Sn}_{1.3}\text{S}_4$ 。换句话讲,元素的化学计量比可不同于严格的 2:1:1:4。称为 CZTS/Se 的物质还可包含少量其它元素如钠。

[0022] 术语“纳米颗粒”旨在包括特征在于具有约 1nm 至约 1000nm,或者约 5nm 至约 500nm,或者约 10nm 至约 100nm 的平均最长尺寸的包含硫属元素化物的颗粒。纳米颗粒可为以下形状:球形、棒形、线型、管型、片型、须型、环形、盘形或棱柱形。

[0023] CZTS/Se 前体油墨

[0024] 本发明的一个方面为 CZTS/Se 前体油墨,所述前体油墨包括:

[0025] a) 流体介质;

[0026] b) 涂覆的含铜硫属元素化物纳米颗粒,其中所述铜硫属元素化物选自铜硫属元素化物(例如  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、或  $\text{CuSe}$ )和铜锡硫属元素化物(例如  $\text{Cu}_3\text{SnS}_3$ 、 $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ 、或  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ )。其中  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  是指  $\text{Cu}_y\text{S}$  和  $\text{Cu}_y\text{Se}$ ,其中  $1.75 \leq y \leq 2.1$ ;

[0027] c) 涂覆的含锡硫属元素化物纳米颗粒,其中所述锡硫属元素化物选自锡硫属元素化物(例如  $\text{SnS}_2$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnSe}$  或  $\text{SnSe}_2$ )和铜锡硫属元素化物(例如  $\text{Cu}_3\text{SnS}_3$ 、 $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ 、或  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ );以及

[0028] d) 涂覆的含锌硫属元素化物纳米颗粒,其中所述锌硫属元素化物为  $\text{ZnS}$  或  $\text{ZnSe}$ ,并且其中 CZTS/Se 前体油墨中 Cu : Zn : Sn : S/Se 摩尔比为约 2 : 1 : 1 : 4。

[0029] 该油墨被称作 CZTS/Se 前体油墨,因为其包含用于形成 CZTS/Se 薄膜的前体。

[0030] 本文所用术语“涂覆的纳米颗粒”是指涂覆有一种或多种稳定剂的二元和三元硫属元素化物纳米颗粒,所述稳定剂选自烷基胺、烷基硫醇、三烷基氧化膦、三烷基膦、烷基膦酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚羧酸盐、聚磷酸盐、聚胺、吡啶、烷基吡啶、包含半胱氨酸和 / 或组氨酸残基的肽、乙醇胺、柠檬酸盐、巯基乙醇酸、油酸和聚乙二醇。合适的胺包括十二烷基胺、十四烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺、油胺和三辛基胺。稳定剂通常物理和 / 或化学吸附到硫属元素化物纳米颗粒上。纳米颗粒“重量 %”的所有参考旨在包括稳定剂涂层。

[0031] 用于 CZTS/Se 前体油墨的合适的流体介质包括芳族、烷烃、腈、醚、酮、酯、有机卤化物、醇、以及它们的混合物。更具体地讲,合适的流体介质包括氯仿、甲苯、对二甲苯、二氯甲烷、乙腈、吡啶、己烷、庚烷、辛烷、丙酮、水、乙醇、甲醇以及它们的混合物。流体介质的含量通常为 CZTS/Se 前体油墨的 30 - 99 重量 % 或 50 - 95 重量 % 或 60 - 90 重量 %。

[0032] 除了流体介质和二元和 / 或三元涂覆的硫属元素化物纳米颗粒的混合物之外,前体油墨还可任选地包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自分散剂、表面活性剂、聚合物、

粘合剂、交联剂、乳化剂、消泡剂、干燥剂、填充剂、增量剂、增稠剂、薄膜调理剂、抗氧化剂、流动剂、均化剂和缓蚀剂。通常,添加剂的含量小于 CZTS/Se 前体油墨的 20 重量%,或者小于 10 重量%,或者小于 5 重量%,或者小于 2 重量%,或者小于 1 重量%。

[0033] 合适的粘合剂包括具有直链结构、支链结构、梳型/刷型结构、星型结构、超支化结构或树枝状结构的聚合物和低聚物以及具有低于 200°C 的分解温度的那些。合适的聚合物和低聚物包括以下组分的均聚物和共聚物:聚酯;聚乳酸类;聚碳酸酯;聚[3-羟基丁酸];聚甲基丙烯酸酯;聚(甲基丙烯酸类)共聚物;聚(甲基丙烯酸);聚(乙二醇);聚(乳酸);聚(DL-丙交酯/己交酯);聚(碳酸亚丙酯);和聚(碳酸乙二酯)。如果存在的话,聚合物或低聚物粘合剂小于 CZTS/Se 前体油墨的 20 重量%,或者小于 10 重量%,或者小于 5 重量%,或者小于 2 重量%,或者小于 1 重量%。

[0034] 合适的表面活性剂包括甲硅烷氧基取代的表面活性剂、氟基取代的表面活性剂、烷基取代的表面活性剂和炔基取代的表面活性剂。选择通常基于观察到的涂层和分散体质量以及期望的向基底的粘附性。合适的表面活性剂包括 Byk<sup>®</sup> (Byk Chemie)、Zonyl<sup>®</sup> (DuPont)、Triton<sup>®</sup> (Dow)、Surydol<sup>®</sup> (Air Products) 和 Dynol<sup>®</sup> (Air Products) 表面活性剂。

[0035] CZTS/Se 前体油墨也可任选地包括钠盐和元素硫。在钠盐和/或元素硫被加入到 CZTS/Se 前体油墨中的实施方案中,油墨据称“掺入有”这些添加剂。如果存在的话,硫通常介于 CZTS/Se 前体油墨的 0.1 重量%和 10 重量%之间。

[0036] 在一个实施方案中,CZTS/Se 前体油墨通过将包括涂覆的含铜、含锡和含锌纳米颗粒的混合物分散于流体介质中来制备。在一个实施方案中,CZTS 前体油墨包括约 1:1.4 摩尔比的涂覆的 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 和 ZnS 纳米颗粒。在一个实施方案中,CZTS 前体油墨包括约 2:1:1 摩尔比的涂覆的 CuS、ZnS 和 SnS 纳米颗粒。

[0037] 涂覆的纳米颗粒在流体介质中的分散可通过搅拌或超声处理辅助进行。

[0038] 涂覆的二元和三元硫属元素化物纳米颗粒的合成

[0039] 用于 CZTS/Se 前体油墨中的涂覆的纳米颗粒可通过本领域已知的方法合成,所述方法包括由溶液、微乳液共沉淀、溶胶-凝胶方法、模板合成和溶剂热法。

[0040] 涂覆的二元硫属元素化物纳米颗粒

[0041] 包括 CuS、CuSe、ZnS、ZnSe 和 SnS 的涂覆的二元硫属元素化物纳米颗粒可通过在一种或多种稳定剂的存在下金属盐与硫化物或硒化物源的反应由相应的金属盐制备,所述反应在介于 0°C 和 500°C,或者介于 150°C 和 350°C 之间为温度下。二元硫属元素化物纳米颗粒可被分离,例如通过被非溶剂沉淀接着离心,并且还可通过洗涤、或者溶解和再沉淀纯化。适用于该合成路线的金属盐包括 Cu(I)、Cu(II)、Zn(II)、Sn(II) 和 Sn(IV) 卤化物、乙酸盐、硝酸盐和 2,4-戊二酮盐。合适的硫族来源包括元素硫、元素硒、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se、硫脲和硫代乙酰胺。合适的稳定剂包括十二烷基胺、十四烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺、油胺、三辛基胺、三辛基氧化膦、其它三烷基氧化膦和三烷基膦。

[0042] Cu<sub>2</sub>S 纳米颗粒可通过溶剂热法合成,其中金属盐溶解于去离子水中。长链烷基硫醇或硒醇(例如 1-十二硫醇或 1-十二硒醇)可既用作硫来源也作用于纳米颗粒的分散剂。包括乙酸盐和氯化物的一些附加配体可以酸或盐的形式加入。反应通常在介于 150°C 和 300°C 之间的温度下和介于 150psig 和 250psig 氮气的压力下进行。冷却之后,产物可与

非水相分离,例如,通过利用非溶剂沉淀并过滤。

[0043] 二元硫属元素化物纳米颗粒也可通过供选择的替代溶剂热法合成,其中相应的金属盐与硫代乙酰胺、硫脲、硒代乙酰胺、硒脲或其它硫化物或硒化物离子来源以及有机稳定剂(例如,长链烷基硫醇或长链烷基胺)一起分散于介于 150°C 和 300°C 之间的温度下的合适溶剂中。反应通常在介于 150psig 和 250psig 氮气的压力下进行。适用于该合成路线的金属盐包括 Cu(I)、Cu(II)、Zn(II)、Sn(II) 和 Sn(IV) 卤化物、乙酸盐、硝酸盐和 2,4-戊二酮盐。

[0044] 由所述三条途径中的任何一种途径获得的二元硫属元素化物纳米颗粒涂覆有一种或多种有机稳定剂,如能够通过次级离子质谱与核磁共振波谱所测定的。所获得的涂覆的二元纳米颗粒的无机晶核的结构可通过 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)技术测定。

#### [0045] 涂覆的三元硫属元素化物纳米颗粒

[0046] 包含两种金属的涂覆的三元硫属元素化物纳米颗粒可通过使相应的金属盐和硫在胺和第一有机稳定剂的存在下在介于 150°C 和 350°C 的温度下反应来制备,所述两种金属例如  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ 、 $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ 、或  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  纳米颗粒。合适的胺包括十二烷基胺、十四烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺、油胺和三辛基胺。

[0047] 作为另外一种选择,涂覆的三元硫属元素化物纳米颗粒可通过溶剂热法合成,其中相应的金属盐与硫化物或硒化物离子来源以及长链烷基硫醇一起分散于介于 150°C 和 300°C 之间的温度下的合适溶剂中。合适的硫化物离子来源包括硫代乙酰胺、硫脲、硒代乙酰胺和硒脲。长链烷基硫醇包括 1-十二硫醇和 1-十二硒醇。反应通常在介于 175psig 至 275psig 的氮气下进行。

[0048] 由任一条路线获得的三元硫属元素化物纳米颗粒涂覆有一种或多种有机稳定剂,如能够通过次级离子质谱与核磁共振波谱所测定的。所获得的涂覆的纳米颗粒的无机晶核的结构可通过 X 射线衍射(XRD)光谱和隧道电子显微镜(TEM)技术测定。

#### [0049] 稳定剂的交换

[0050] 在 CZTS/Se 前体油墨形成之前,涂覆的二元和三元硫属元素化物纳米颗粒还可用可供选择的替代稳定剂处理,以用可供选择的替代稳定剂置换初始的一种或多种稳定剂。该交换可通过使最初形成的涂覆的纳米颗粒在可供选择的替代稳定剂存在下悬浮于流体介质中、加热所述分散体、接着冷却并分离涂覆的纳米颗粒来进行。所获得的纳米颗粒涂覆有可供选择的替代稳定剂。

[0051] 在一些实施方案中,初始稳定剂用较低分子量、较高挥发性或较低分解温度的可供选择的替代稳定剂置换。此类可供选择的替代稳定剂用作涂覆的纳米颗粒硫属元素化物混合物的涂层可导致较高纯度以及因此较优半导体特性的退火的 CZTS/Se 薄膜。据信具有较低含量的来源于一种或多种稳定剂的碳杂质的 CZTS/Se 薄膜为所期望的。合适的可供选择的替代稳定剂包括吡啶、吡咯烷酮、甲基吡啶、乙基吡啶、2-巯基吡啶、噻吩-2-乙胺、四甲基乙二胺和叔丁基吡啶。

#### [0052] 包括 CZTS/Se 前体油墨的涂覆的基底

[0053] 在本发明的另一方面,CZTS/Se 前体油墨通过多个常规涂覆技术中的任何一种沉积在基底表面上,例如旋涂、刮刀涂覆、喷涂、浸涂、棒涂、下拉铸涂、湿涂、印刷、辊涂、槽模

涂覆、迈耶杆涂、毛细管涂覆、喷墨印刷、或拉伸涂覆。可通过在空气或真空中干燥来除去流体介质以形成涂覆的基底。干燥步骤可为不同的独立步骤,或可在退火步骤中加热基底和前体油墨时发生。

[0054] 合适的基底材料包括玻璃、金属或聚合物基底。基底可以是刚性的或挠性的。特别要关注的是镀钼的钠钙玻璃基底、镀钼的聚酰亚胺膜基底、或镀钼的具有钠化合物(例如 NaF、Na<sub>2</sub>S 或 Na<sub>2</sub>Se)薄层的聚酰亚胺膜基底。其它合适的基底包括太阳能玻璃、低铁玻璃、绿玻璃、钢、不锈钢、铝、陶瓷、金属化陶瓷板、金属化聚合物板和金属化玻璃板。

#### [0055] CZTS/Se 薄膜的形成

[0056] 在本发明的另一方面,涂覆的基底在 400°C 至 800°C 下,或者在 500°C 至 575°C 下加热,以在基底上获得退火的 CZTS/Se 薄膜。退火步骤用于除去存在于 CZTS/Se 前体油墨中的基本上所有的水分和 / 或有机物质。退火步骤还有利于通过涂覆的二元和三元硫属元素化合物纳米颗粒的固态反应形成 CZTS/Se 薄膜。

[0057] 退火步骤可包括热处理、脉冲热处理、激光束暴露、借助红外灯加热、电子束暴露、以及它们的组合。

[0058] 可调节退火温度,以在温度范围内变化,而不保持在特定的稳定温度。该技术有时称作“快速热退火”或“RTA”。

[0059] 在一个实施方案中,薄膜在富硫环境(例如, S/N<sub>2</sub> 环境)中退火。例如,如果退火在管式炉中进行,则氮气可用作载体在硫上流过以造成富硫气氛。在一个实施方案中,薄膜在富硒环境(例如, Se/N<sub>2</sub> 环境)中退火。例如,如果退火在管式炉中进行,则氮气可用作载体在硒上流过以产生富硒气氛。在另一个实施方案中,薄膜在富含硫化氢(H<sub>2</sub>S)的气氛中退火。例如, H<sub>2</sub>S 和氮气可以 1 : 9 的体积比混合以产生富含 H<sub>2</sub>S 的气氛。

[0060] 在一个实施方案中,实施多次循环的用 CZTS/Se 前体油墨涂覆并退火以在基底上形成较厚的 CZTS/Se 层。

[0061] 退火的薄膜相对润湿前体层通常具有增加密度和 / 或减缩厚度,这是由于流体介质和其它有机物质已在加工期间除去。在一个实施方案中,薄膜的厚度介于约 0.5 微米和约 5 微米之间,或者介于约 1.5 微米和约 2.25 微米之间。

#### [0062] 薄膜光伏电池的制备

[0063] 本发明的另一方面提供了制造薄膜光伏电池的方法。

[0064] 典型的光伏电池包括基底(例如,钠钙玻璃)、底接触层(例如,钼)、吸收层(也称作第一半导体层)、缓冲层(也称作第二半导体层,其通常选自 CdS、Zn(S, O, OH)、硫化镉、In(OH)<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、ZnSe、硒化锌、硒化镉、氧化锌、或 SnO<sub>2</sub>)、以及顶接触层(例如,掺入有铝的氧化锌)。光伏电池也可在顶接触层上包括电触头或电极垫,并且在基底的正(向光)面上包括减反射(AR)涂层以增强光至半导体层的透射。

[0065] 本发明的一个方面提供形成光伏电池的方法,所述方法包括:

[0066] a) 用组合物涂覆光伏电池基底,所述组合物包含:

[0067] i) 流体介质;

[0068] ii) 涂覆的含铜硫属元素化合物纳米颗粒;

[0069] iii) 涂覆的含锡硫属元素化合物纳米颗粒;以及

[0070] iv) 涂覆的含锌硫属元素化合物纳米颗粒,

[0071] 其中所述硫属元素化物为硫化物或硒化物并且所述组合物中 Cu : Zn : Sn : S/Se 的摩尔比为约 2 : 1 : 1 : 4 以形成涂覆的基底；

[0072] b) 在介于 400°C 和 800°C 之间的温度下加热所述涂覆的光伏电池基底以在光伏电池基底上形成退火的 CZTS/Se 薄膜；

[0073] c) 任选地重复步骤 a) 和 b) 以形成期望厚度的 CZTS/Se 薄膜；

[0074] d) 将缓冲层沉积到所述 CZTS/Se 层上；并且

[0075] e) 将顶接触层沉积到所述缓冲层上。

[0076] 适用于光伏电池基底的基底材料包括玻璃、金属和聚合物。基底可以是刚性的或挠性的。如果基底材料为玻璃或塑料，则基底还包括金属涂层或金属层。合适的基底材料包括钠钙玻璃、聚酰亚胺膜、太阳能玻璃、低铁玻璃、绿玻璃、钢、不锈钢、铝和陶瓷。合适的光伏电池基底包括镀钼的钠钙玻璃、镀钼的聚酰亚胺膜、具有钠化合物(例如 NaF、Na<sub>2</sub>S 或 Na<sub>2</sub>Se)薄层的镀钼的聚酰亚胺膜、金属化的聚合物板、以及金属化的玻璃板。光伏电池基底还可包含界面层以促进基底材料和金属层之间的粘合。适宜的界面层可包含金属(例如 V、W、Cr)、玻璃，或氮化物、氧化物和 / 或碳化物化合物。

[0077] 典型的光伏电池基底为一面上涂布有导电材料例如金属的玻璃或塑料。在一个实施方案中，所述基底为镀钼的玻璃。

[0078] 可如上所述，实施光伏电池基底上 CZTS/Se 层的沉积和退火。

[0079] 缓冲层通常包括无机材料、n- 型有机材料、或它们的组合，所述无机材料例如 CdS、ZnS、氢氧化锌、Zn(S, O, OH)、硫化镉、In(OH)<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、ZnSe、硒化镉、硒化锡、氧化锌、氧化镁。这些材料的层可通过化学浴沉积、原子层沉积、共蒸发、溅射或化学表面沉积沉积至约 2nm 至约 1000nm，或者约 5nm 至约 500nm，或者约 10nm 至约 300nm，或者 40nm 至 100nm，或者 50nm 至 80nm 的厚度。

[0080] 顶接触层通常为透明的导电氧化物，例如氧化锌、掺杂铝的氧化锌、氧化锡、或锡酸镉。合适的沉积技术包括溅射、蒸发、化学浴沉积、电镀、化学气相沉积、物理气相沉积和原子层沉积。作为另外一种选择，顶接触层可包括透明的导电聚合物层，例如掺入有聚(苯乙烯磺酸)(PSS)的聚-3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)，其可通过标准方法沉积，包括旋涂、浸涂或喷涂。在一些实施方案中，处理 PEDOT 以除去酸性组分，从而降低光伏电池组分的酸诱导降解的可能性。

[0081] 在一个实施方案中，将涂覆有 CZTS/Se 薄膜的光伏电池基底置于硫化镉浴中以沉积 CdS 层。作为另外一种选择，可通过将 CZTS/Se 涂覆的基底置于包含硫脲的碘化镉浴中而将 CdS 沉积在 CZTS/Se 薄膜上。

[0082] 在一个实施方案中，利用绝缘氧化锌的溅射层代替 CdS 来加工光伏电池。在一些实施方案中，CdS 层和 ZnO 层两者均存在于光伏电池中；在其它实施方案中，仅仅存在 CdS 和 ZnO 中的一种。

[0083] 在一些实施方案中，钠化合物(例如，NaF、Na<sub>2</sub>S、或 Na<sub>2</sub>Se)层在 CZTS/Se 层之上和 / 或之下形成。钠化合物层可通过以下方法涂覆：溅射、蒸发、化学浴沉积、电镀、基于溶胶-凝胶的涂覆、喷涂、化学气相沉积、物理气相沉积、或原子层沉积。

[0084] 利用涂覆的纳米颗粒硫属元素化物的混合物以形成前体油墨的一个优点为所述涂覆的纳米颗粒硫属元素化物易于制备。另一个优点为所述混合物形成可长期储存而无颗

粒沉淀或附聚的稳定分散体。另一个优点是铜、锌、锡和硫属元素化物在前体油墨中的总体比率可易于改变以实现光伏电池的最佳性能。另一个优点是纳米颗粒混合物可在低于较大颗粒混合物的温度下退火,使得较广范围的基底可用于光伏电池。另一个优点是纳米颗粒的致密填充导致光滑致密的膜,而这用较大的颗粒是难以实现的。

[0085] 实施例

[0086] 总述

[0087] 除非另外指明,所有金属盐和试剂均从商业来源获得,并且均按收到的原样使用。

[0088] “聚乙烯吡咯烷酮 K30”为具有平均分子量 40,000 且得自 Fluka Chemical Corp. (Milwaukee, WI) 的聚乙烯吡咯烷酮。

[0089] 基于上述方法制备的  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 薄膜的这些薄膜太阳能电池的性能在模拟太阳光照下测试,所述测试利用得自 Newport Corporation (Irvine, CA) 的 Oriel 太阳能模拟器和得自 Agilent Technologies (Santa Clara, CA) 的 E5270 型源测量单元。

[0090] 实施例 1

[0091] 该实施例示出了用于合成涂覆的 ZnS 纳米颗粒的方法。

[0092] 在氮气气氛下在 170°C 下加热  $\text{ZnCl}_2$  (0.2726g, 2mmol) 和三辛基氧化膦 (2.3g, 5.95mmol) 在 10mL 油胺中的溶液,同时连续机械搅拌 1 小时。将反应混合物冷却至室温,接着快速添加溶解于 2.5mL 油胺中的硫 (0.1924g, 6mmol)。将反应混合物在 320°C 下加热并维持 1 小时。将反应混合物冷却,随后加入乙醇 (15mL) 以沉淀涂覆的 ZnS 纳米颗粒,所述纳米颗粒通过离心作用收集。如此获得的纳米颗粒通过几次乙醇中再悬浮和离心循环洗涤。通过 X 射线衍射测定 ZnS 闪锌矿结构。利用扫描电子显微镜测定颗粒形状和尺寸。

[0093] 实施例 2

[0094] 该实施例示出了用于合成涂覆的  $\text{Cu}_2\text{S}$  纳米颗粒的溶剂热法。

[0095] 将硝酸铜 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 0.2299g, 1mmol)、硝酸钠 (0.8203g, 10mmol) 和冰醋酸 (0.6mL) 在 20mL 水中的溶液与 1-十二硫醇 (3mL) 在室温下于 400mL 玻璃衬的哈氏合金 C 振荡管中混合。反应混合物在 250psig 的氮气下在 200°C 下加热 6 小时。将反应混合物冷却并丢弃管底部的无色水相。将乙醇 (20mL) 加入到深棕色的油相中以沉淀涂覆的纳米颗粒,所述纳米颗粒通过离心作用收集。X 射线衍射和透射电子显微镜用于测定所得纳米颗粒的结构。涂覆的  $\text{Cu}_2\text{S}$  纳米颗粒为大致球形,具有 10-15nm 的平均直径。

[0096] 实施例 3

[0097] 该实施例示出了用于合成涂覆的 CuS 纳米颗粒的可供选择的方法。

[0098] 在氮气气氛下在 170°C 下加热氯化铜 (0.2689g, 2mmol) 和三辛基氧化膦 (2.3g, 5.95mmol) 在 10mL 油胺中的溶液,同时连续机械搅拌 1 小时,接着快速添加溶解于 2.5mL 油胺中的硫 (0.0704g, 2.2mmol)。反应混合物在水和丙酮 / 干冰浴中快速冷却之前在 170°C 下维持 30 分钟。反应容器首先浸没于室温水浴中并随后浸没于丙酮 - 干冰浴 (-78°C) 中。加入乙醇 (80mL) 以沉淀涂覆的纳米颗粒,其通过离心作用收集。通过几次乙醇中再悬浮和离心循环洗涤纳米颗粒。通过 X 射线衍射测定 CuS 铜蓝结构。

[0099] 实施例 4

[0100] 该实施例示出了用于合成涂覆的 SnS 纳米颗粒的方法。

[0101] 在氮气气氛下在 210°C 下加热氯化锡 (2.605g, 10mmol) 和三辛基氧化膦 (11.6g,

30mmol) 在 40mL 油胺中的溶液,同时连续机械搅拌 15 分钟,接着快速添加溶解于 10mL 油胺中的硫(0.3840g, 12mmol)。反应混合物在 210°C 下维持 20 分钟。随后将该反应混合物加热至 250°C 并维持 20 分钟。所述反应混合物在室温水浴中冷却。将混合的己烷和乙醇(1 : 7 的己烷 : 乙醇)加入到反应混合物中以沉淀纳米颗粒并对其洗涤。X 射线衍射分析显示 SnS 为主要产物。还存在微量 SnS<sub>2</sub>。

#### [0102] 实施例 5

[0103] 该实施例示出了用于合成涂覆的 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 纳米颗粒的共沉淀方法。

[0104] 在氮气气氛下在 240°C 下加热 CuCl (0.1980g, 2mmol)、SnCl<sub>4</sub> (0.2605g, 1mmol) 和三辛基氧化膦(2.3g, 5.95mmol) 在 10mL 油胺中的溶液,同时连续机械搅拌 15 分钟,接着快速添加溶解于 3mL 油胺中的硫(0.0960g, 3mmol)。将反应混合物在 240°C 下搅拌 20 分钟。为了快速冷却反应混合物,将反应容器首先浸没于室温水浴中并随后浸没于丙酮 - 干冰浴(-78°C) 中以获得固体产物。将固体溶解于己烷中并在乙醇中沉淀。利用离心作用收集沉淀的固体。将在己烷中溶解、用乙醇沉淀和离心作用的过程重复两次。通过 X 射线衍射测定 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 结构。利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜测定颗粒形状和尺寸。

#### [0105] 实施例 6

[0106] 该实施例示出了用于合成涂覆的 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 纳米颗粒的溶剂热法。

[0107] 将 1- 十二硫醇(3mL) 加入到氯化铜二水合物(CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 0.3466g, 2mmol)、氯化锡五水合物(SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 0.3564g, 1mmol) 和硫代乙酰胺(0.2291g, 3mmol) 在 N, N- 二甲基甲酰胺(45mL) 的溶液中。反应混合物在室温下剧烈搅拌 30 分钟,随后转移到玻璃衬的哈氏合金 C 振荡管中。反应混合物在 250psig 的氮气下在 180°C 下加热 12 小时。通过过滤并溶解于氯仿中收集黑色产物。Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 纳米颗粒由乙醇溶液沉淀出。通过 X 射线衍射测定 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 结构。

#### [0108] 实施例 7

[0109] 该实施例示出了用叔丁基吡啶交换涂覆的纳米颗粒的稳定剂的方法。

[0110] 得自实施例 1 的涂覆的纳米颗粒悬浮在叔丁基吡啶中并在 120°C 下加热 4 小时。悬浮液在室温下冷却并搅拌过夜,接着进行离心。所得料与叔丁基吡啶混合并在 120°C 下加热 4 小时。分散体随后在室温下冷却并搅拌过夜。使所得溶液经过 0.2 微米的注射式过滤器并在真空炉内干燥滤液。收集干燥的固体并用己烷洗涤,随后在真空干燥器内干燥以获得叔丁基吡啶涂覆的纳米颗粒。

[0111] 对得自实施例 2-6 的每种涂覆的纳米颗粒产物重复该步骤。

#### [0112] 实施例 8

[0113] 该实施例示出了用吡啶交换涂覆的纳米颗粒的稳定剂的方法。

[0114] 将得自实施例 1 的涂覆的纳米颗粒(1g) 悬浮在 20mL 的吡啶中并在吡啶中回流 7 小时。随后将悬浮液冷却至室温。加入己烷(80mL) 以沉淀吡啶涂覆的纳米颗粒,随后通过离心作用收集并滗析上清液。

[0115] 对得自实施例 2 - 6 的每种涂覆的纳米颗粒产物重复所述步骤。

#### [0116] 实施例 9-13

[0117] 实施例 9 至 13 示出了利用涂覆的 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 和涂覆的 ZnS 纳米颗粒制备 CZTS 前体油墨。

**[0118] 实施例 9**

[0119] 通过将涂覆的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  纳米颗粒和涂覆的 ZnS 纳米颗粒以 1 : 1.4 的摩尔比分散于甲苯中制备 CZTS 前体油墨。将  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (如得自实施例 5 的, 268mg) 和 ZnS (如得自实施例 1 的, 107mg) 在 1125mg 甲苯中的分散体超声处理 30 分钟以提供 CZTS 前体油墨。

**[0120] 实施例 10**

[0121] 将涂覆的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  纳米颗粒 (如得自实施例 5, 0.4g) 在 40mL 氯仿中的超声处理的溶液通过 0.45 微米的过滤器过滤以除去附聚物及其它大颗粒。干燥滤液的一部分 (1mL, 滤液 A) 以测定涂覆的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  纳米颗粒在滤液中的浓度。

[0122] 将涂覆的 ZnS 纳米颗粒 (如得自实施例 1 的, 0.2g) 在 20mL 氯仿中的超声处理的溶液通过 0.2 微米的过滤器过滤。干燥滤液的一部分 (1mL, 滤液 B) 以测定涂覆的 ZnS 纳米颗粒在滤液中的浓度。

**[0123] 表 1: 过滤后的二元 / 三元纳米颗粒的浓度**

	1mL 悬浮液中的 固体量	固体浓度 (mmol/mL)	重量%
[0124] 滤液 A	5.9mg	0.017	0.4
滤液 B	8.1mg	0.083	0.5

[0125] 将滤液 A (35mL) 与滤液 B (7.3mL) 混合以获得 CZTS 前体油墨, 其具有 1 : 1 的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  : ZnS 摩尔比。

**[0126] 实施例 11**

[0127] 该实施例示出了具有添加的聚乙烯吡咯烷酮 K30 的 CZTS 前体油墨的制备。

[0128] 将聚乙烯吡咯烷酮 K30 (1g) 溶解于氯仿 (99g) 中以制备 1 重量% 的原液。将涂覆的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  纳米颗粒 (如实施例 5 所制备, 0.3g) 和涂覆的 ZnS 纳米颗粒 (如实施例 1 所制备, 0.09g) 悬浮在聚乙烯吡咯烷酮 K30 在氯仿中的 1.54g 原液中以提供 1 : 1 摩尔比的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  与 ZnS 分散体。所述分散体在其用于涂覆基底之前被超声处理 10 分钟。

**[0129] 实施例 12**

[0130] 该实施例示出了具有涂覆的 CuS、ZnS 和 SnS 纳米颗粒的 CZTS 前体油墨的制备。

[0131] 为了制备 0.33% (按重量计) 的 2 : 1 : 1 摩尔比的 CuS : ZnS : SnS 溶液, 将涂覆的 CuS 纳米颗粒 (如得自实施例 3, 12.8mg)、涂覆的 ZnS 纳米颗粒 (如得自实施例 1, 6.5mg) 和涂覆的 SnS 纳米颗粒 (如得自实施例 4, 10.1mg) 分散于 6mL 的氯仿中。所述分散体被超声处理 (10 分钟, 冰浴) 以获得 CZTS 前体油墨。

**[0132] 实施例 13**

[0133] 将如实施例 8 中所述制备的涂覆的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  和 ZnS 纳米颗粒以 1 : 1.4 的摩尔比混合。将吡啶 (900mg) 加入到 100mg 的该纳米颗粒混合物中。超声处理 10 分钟之后, 形成包含分散于吡啶中的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  和 ZnS 纳米颗粒的油墨。

**[0134] 实施例 14-19**

[0135] 实施例 14-18 示出了 CZTS 前体薄膜的制备。

**[0136] 实施例 14**

[0137] 该实施例示出了利用喷涂将 CZTS 前体油墨沉积到基底上并且利用退火步骤形成 CZTS 薄膜。

[0138] 利用超声雾化喷嘴(IMPACT 48, 得自 Sono-Tek Corporation, Milton, New York)和表 2 所示的喷涂特征将得自实施例 10 的前体油墨喷涂到预清洁的镀钼钠钙玻璃基底上。每个涂层由以 2400mm/s 的速度移动 20 遍组成。共施用 45 个涂层。每三个涂层之后, 将涂覆的基底在 550°C 下退火 1 分钟。最终的退火步骤在 550°C 下退火 10 分钟。

[0139] 如通过轮廓曲线仪所测量的, 最终的薄膜厚度为 2830nm。

[0140] 表 2: 喷涂特征

[0141]

流量 (ml/min)	2
超声波发生器功率(W)	1.5
氮气流(LPM)	7
喷嘴距盘片高度(英寸)	2

[0142] 实施例 15

[0143] 该实施例示出了利用旋涂将 CZTS 前体油墨沉积到基底上。

[0144] 将得自实施例 9 的 CZTS 前体油墨旋涂到镀钼的玻璃基底上。在基底以 200rpm 旋转时将油墨涂覆到基底上, 随后以 400rpm 持续旋转 40 秒。然后将涂覆的基底放置在热板上用于软烘烤(5 分钟, 75°C)。

[0145] 实施例 16

[0146] 该实施例示出了利用棒涂将 CZTS 前体油墨沉积到基底上。

[0147] 利用迈耶杆将得自实施例 11 的 CZTS 前体油墨涂覆到玻璃基底上。将过量油墨沉积到基底上。迈耶杆在基底之上经过, 从而在基底上留下均匀厚度的油墨层。通过在空气中干燥涂覆的基底除去溶剂。

[0148] 在某些情况下, 利用镀钼玻璃基底替代玻璃基底。

[0149] 实施例 17

[0150] 该实施例示出了利用滴涂将 CZTS 前体油墨沉积到基底上。

[0151] 将得自实施例 11 的 CZTS 前体油墨滴到玻璃基底上并使其在空气中干燥以提供涂覆的基底。

[0152] 在某些情况下, 利用镀钼玻璃基底替代玻璃基底。

[0153] 实施例 18

[0154] 该实施例示出了利用滴涂将包含涂覆的 CuS、ZnS 和 SnS 纳米颗粒的 CZTS 前体油墨沉积到基底上。

[0155] 将得自实施例 12 的 CZTS 前体油墨滴到玻璃基底上并使其在空气中干燥以提供涂覆的基底。

[0156] 在某些情况下, 利用镀钼玻璃基底替代玻璃基底。

[0157] 实施例 19

[0158] 该实施例示出了利用滴涂将包含吡啶稳定的  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  和 ZnS 纳米颗粒的 CZTS 前体油墨沉积到基底上。

[0159] 将实施例 13 所述的 CZTS 前体油墨滴到玻璃基底或镀钼玻璃基底上并使其在空气

中干燥。

[0160] 实施例 20-25

[0161] 实施例 20-25 示出了形成 CZTS 膜的退火方法。

[0162] 实施例 20

[0163] 用实施例 15 中所述的方法获得的 CZTS 前体涂覆的基底在管式炉内的硫 /N<sub>2</sub> 气氛下在 500°C 下退火 2 小时。退火期间通过在管式炉内的 N<sub>2</sub> 气入口附近具有元素硫而产生硫 /N<sub>2</sub> 气氛。退火步骤后获得的 X 射线衍射结果显示 Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> 和 ZnS 前体被转化为 CZTS。加热后所得 X 射线衍射数据示于图 1 中。

[0164] 实施例 21

[0165] 用实施例 17 中所述的方法获得的 CZTS 前体涂覆的基底在管式炉内的硫 /N<sub>2</sub> 气氛下在 500°C 下退火 30 分钟。

[0166] 实施例 22

[0167] 用实施例 18 中所述的方法获得的 CZTS 前体涂覆的基底在硫 /N<sub>2</sub> 气氛下在 700°C 下退火 30 分钟。X 射线衍射数据显示 CZTS 在退火后形成。

[0168] 实施例 23

[0169] 该实施例示出了 CZTS/Se 薄膜在富硒气氛中的形成。

[0170] 用实施例 15 中所述的方法获得的 CZTS 前体涂覆的基底在硒 /N<sub>2</sub> 气氛下在 500°C 下退火 30 分钟。所述气氛通过在炉管中封闭但未密封的容器内含有元素硒和样本同时含有通过炉管的恒定氮气流来实现。

[0171] 实施例 24

[0172] 用实施例 15 中所述的方法获得的 CZTS 前体涂覆的基底在 H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 气氛下在 500°C 下退火 30 分钟。H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> 气氛通过使 H<sub>2</sub>S 气体和 N<sub>2</sub> 气体的混合物流过管式炉来实现。

[0173] 实施例 25

[0174] 用实施例 19 中所述的方法获得的 CZTS 前体涂覆的基底在管式炉内的硫 /N<sub>2</sub> 气氛下在 500°C 下退火 2 小时。

[0175] 实施例 26-28

[0176] 实施例 26-28 示出掺入了来源于 CZTS 前体油墨的吸收层的光伏电池的制备。

[0177] 一般条件

[0178] 通过利用 Denton 溅射系统在 150W 直流电源、20sccm 氩和 5mT 压力的沉积条件下用 500nm 的钼涂覆钠钙玻璃制备用于光伏电池的基底。

[0179] 这些光伏电池基底用于沉积 CZTS 前体油墨,所述油墨随后被退火以形成 CZTS 薄膜。将 CdS 沉积在 CZTS 薄膜上(如以下实施例 26-28 所述),接着沉积具有 50nm 的绝缘 ZnO (150W RF, 5m Torr, 20sccm)和 500nm 掺杂铝的 ZnO 的透明导体。2% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、98% 的 ZnO 靶材(75WRF, 10mTorr, 20sccm)用于溅射沉积掺杂铝的 ZnO。

[0180] 实施例 26

[0181] 根据实施例 14 中所述的方法在光伏电池基底上形成 p- 型 CZTS 薄膜。然后将光伏电池放置于 CdS 浴中,并且将 50nm 的 n- 型 CdS 沉积在 CZTS 薄膜上面。

[0182] 通过混合水(28.92mL)、28% 的氢氧化铵(5.15mL)、0.015mol/L 的硫化镉溶液(3.95mL)和 1.5mol/L 的硫脲(1.98mL)制备 CdS 槽液。将 CZTS 涂覆的光伏电池浸没于槽

液中并在水加热的器皿中将温度由室温增加至 65°C。11 分钟后,将样本取出并用去离子水冲洗一小时,随后在 200°C 下干燥 15 分钟。

[0183] CdS 和透明导体沉积后,最终装置的性能在 1 太阳光照下测试。所得 J-V 曲线示于图 2 中。

[0184] 实施例 27

[0185] 根据实施例 14 中所述的方法在光伏电池基底上形成 p- 型 CZTS 薄膜。然后将光伏电池放置于 CdS 浴中,并且将 50nm 的 n- 型 CdS 沉积在 CZTS 薄膜上面。

[0186] 通过将碘化镉(0.2747g)和浓氨水(49mL)混合到聚四氟乙烯(PTFE)烧杯内 65°C 的预热水(191mL)中制备 CdS 槽液。将 CZTS 膜包衣的光伏电池基底置于包含碘化镉溶液的聚四氟乙烯烧杯中。将硫脲(5.7090g)在 10mL 水中的溶液加入到包含基底的聚四氟乙烯烧杯中,并且使 CdS 沉积 5 分钟。将涂覆的基底由槽液中取出,用水冲洗并随后在 18.2MΩ 的水中浸泡 1 小时。随后将基底在 250°C 下退火 2 分钟并使其在真空干燥器中过夜。

[0187] 最终装置的性能在 1 太阳光照下测试且所得 J-V 曲线示于图 3 中。

[0188] 实施例 28

[0189] 根据实施例 20 中所述的方法在光伏电池基底上形成 p- 型 CZTS 薄膜。然后将样本放置于 CdS 浴中,并且将 50nm 的 n- 型 CdS 沉积在 CZTS 薄膜上面。

[0190] CdS 浴前体溶液通过混合 34.846mL 的 H<sub>2</sub>O、12.4mg 的 CdSO<sub>4</sub>、225.6mg 的硫脲和 5.15mL 28% 的 NH<sub>4</sub>OH 来制备。温度由室温增加至 65°C。沉积 9 分钟之后,将基底从所述浴中取出,用水冲洗,并随后在 18.2MΩ 的水中浸泡 1 小时。涂覆的基底接着在 250°C 下退火 2 分钟。

[0191] 透明的导电层随后沉积在 CdS 层上,并且最终装置的性能在 1 太阳光照下测试。所得 J-V 曲线示于图 4 中。

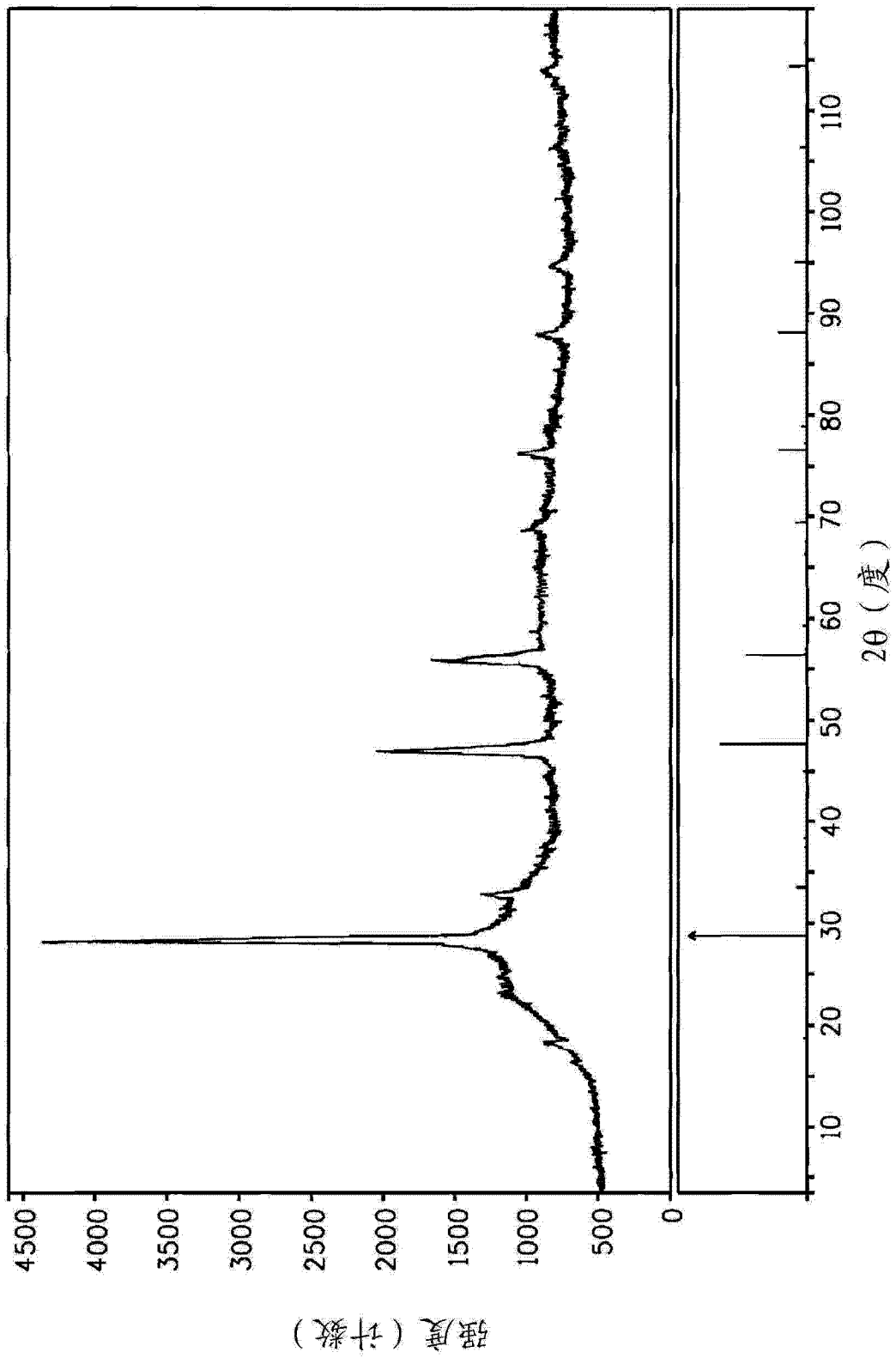


图 1

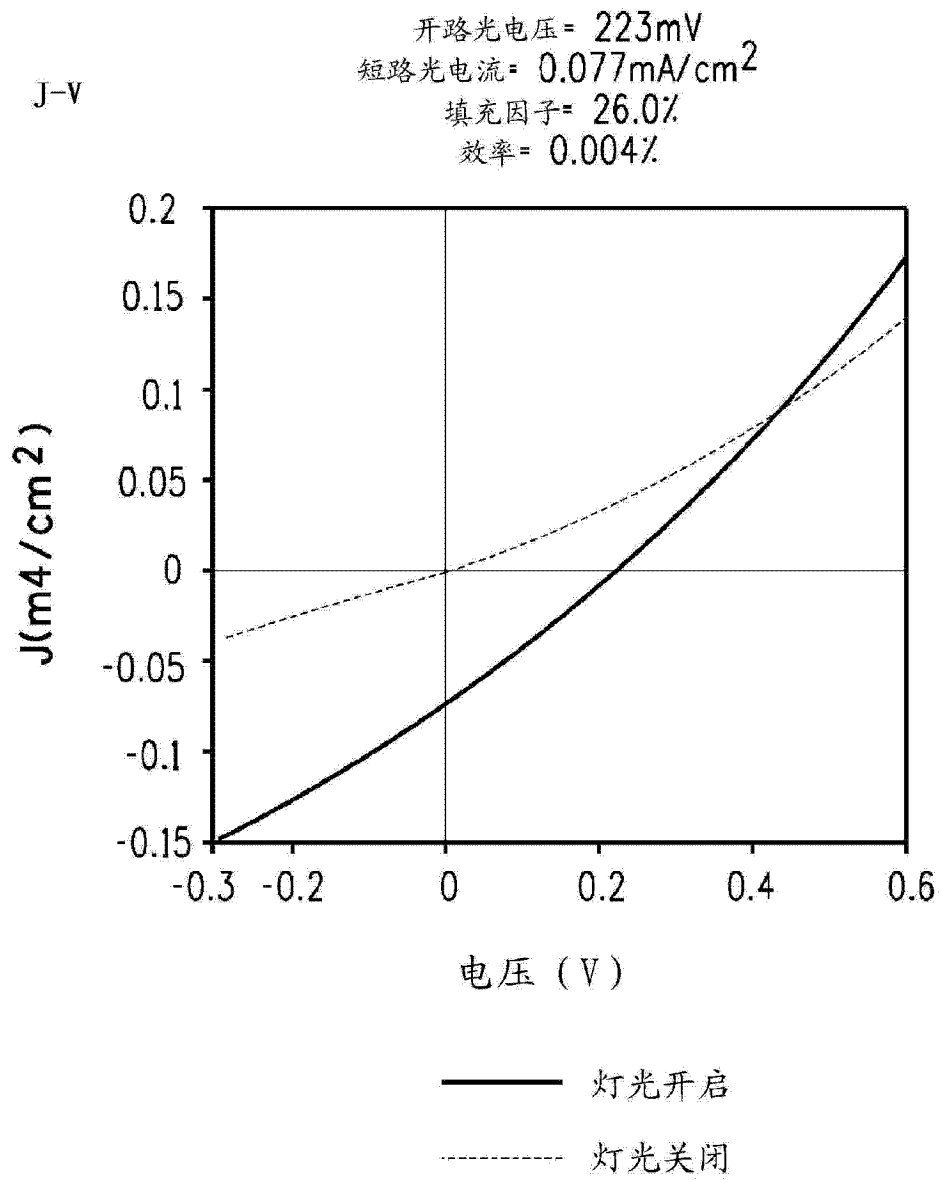


图 2

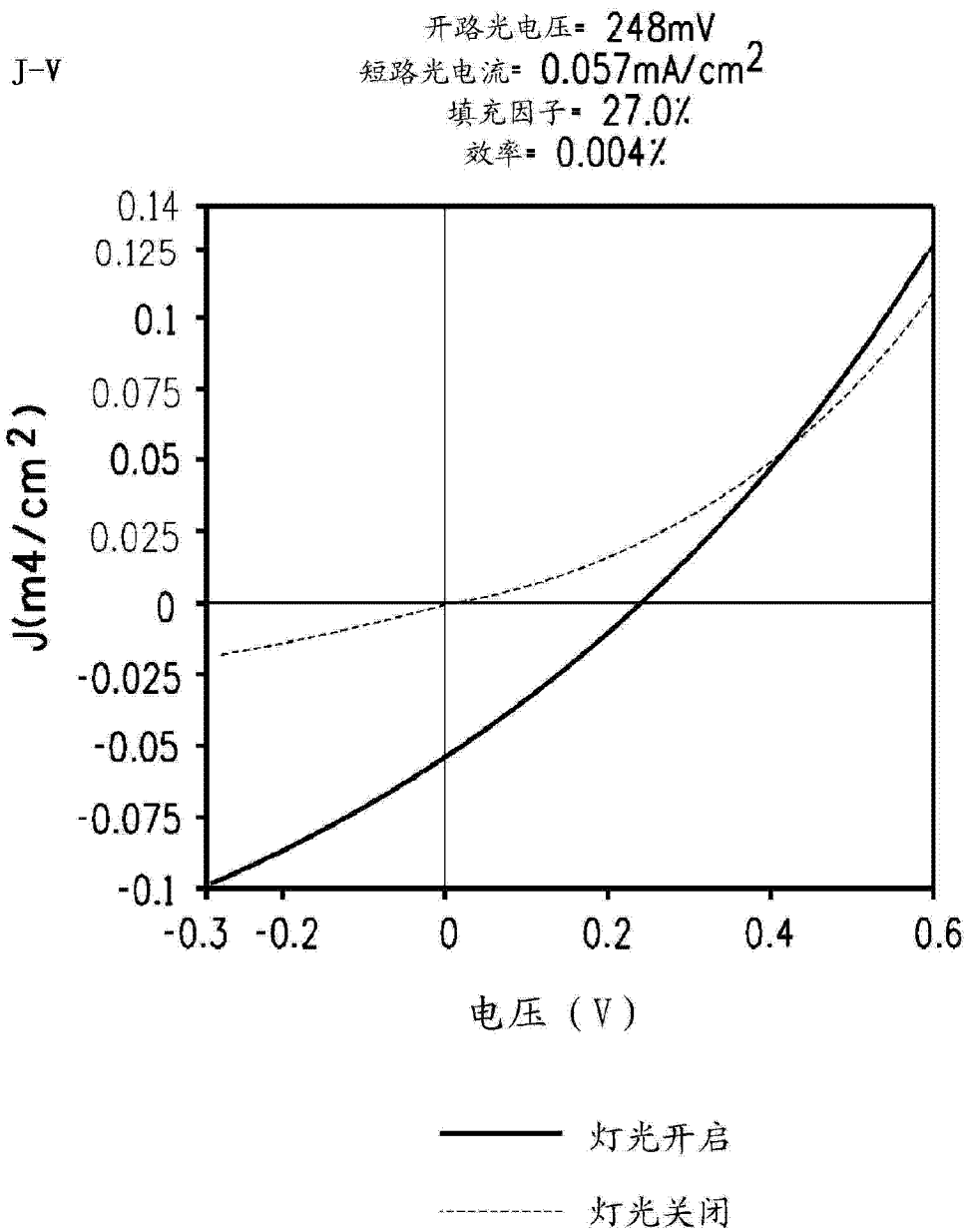


图 3

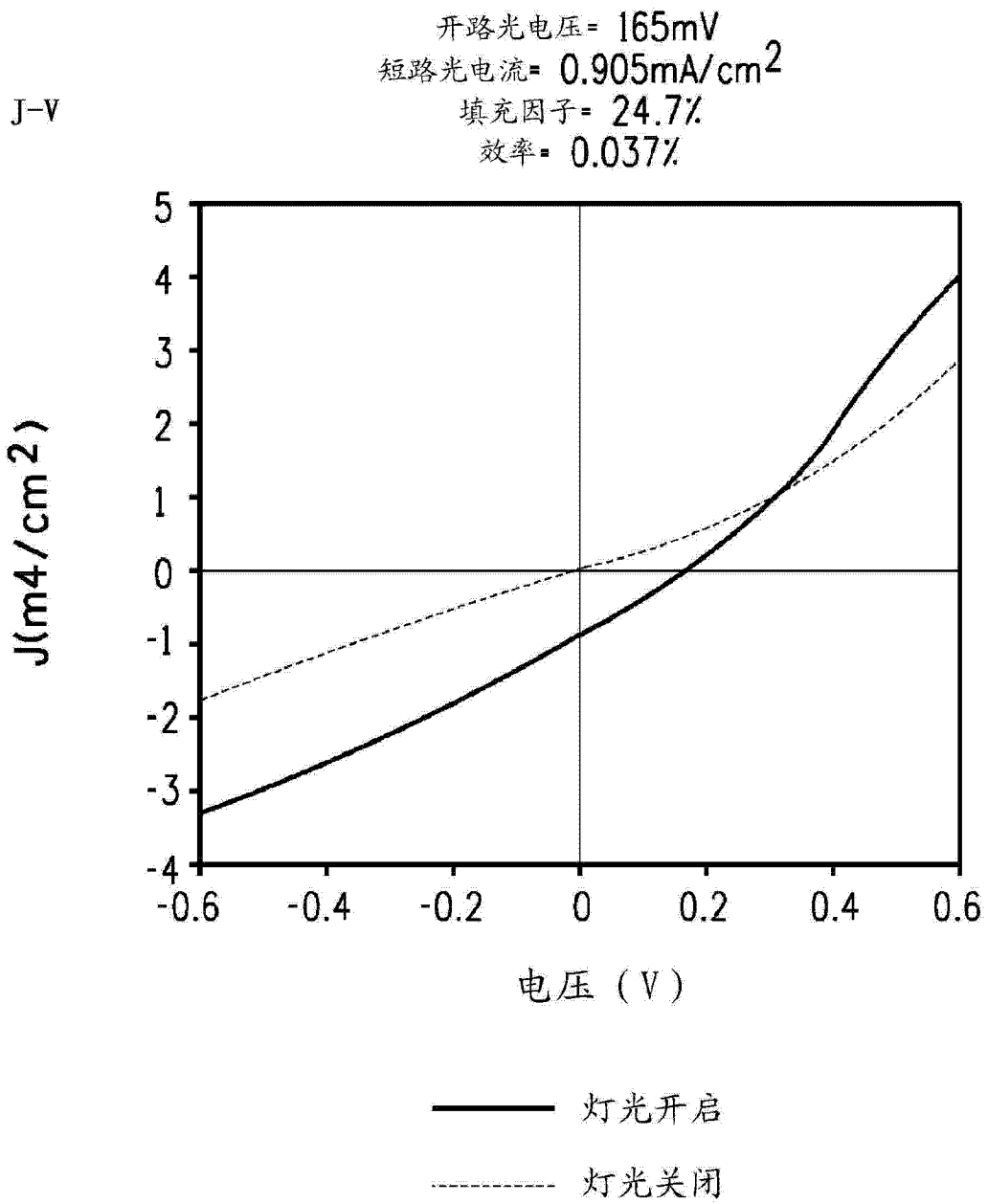


图 4