



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103426943 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201310342611. X

(22) 申请日 2013. 08. 07

(71) 申请人 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司

地址 710077 陕西省西安市高新区锦业一路
2 号陕西煤业化工集团公司

(72) 发明人 常远程

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 汪人和

(51) Int. Cl.

H01L 31/0352(2006. 01)

H01L 31/18(2006. 01)

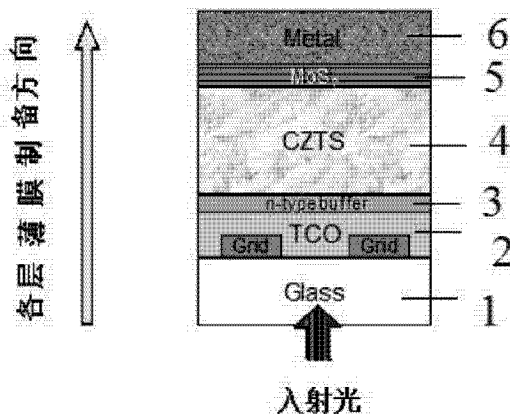
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构及其制备方法

(57) 摘要

一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构及其制备方法,衬底玻璃,淀积在衬底玻璃上的透明导电层,淀积在透明导电层上的 n 型缓冲层,淀积在 n 型缓冲层上的 p 型铜锌锡硫吸收层,淀积在 p 型铜锌锡硫吸收层上的硫化钼界面层,以及淀积在硫化钼界面层上的金属背电极层。



1. 一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,其特征在于:包括衬底玻璃(1),淀积在衬底玻璃(1)上的透明导电层(2),淀积在透明导电层(2)上的n型缓冲层(3),淀积在n型缓冲层上的p型铜锌锡硫吸收层(4),淀积在p型铜锌锡硫吸收层上的硫化钼界面层(5),以及淀积在硫化钼界面层上的金属背电极层(6)。

2. 如权利要求1所述的一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,其特征在于:所述衬底玻璃上蒸镀有金属或合金网格,所述透明导电层淀积在所述金属或合金网格上。

3. 如权利要求1所述的一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,其特征在于:所述n型缓冲层(3)和p型铜锌锡硫吸收层形成p-n结。

4. 如权利要求1所述的一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,其特征在于:所述衬底玻璃的透光率大于80%。

5. 如权利要求2所述的一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,其特征在于:所述金属或合金网格为银/镍合金网格。

6. 如权利要求1所述的一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,其特征在于:所述透明导电层为铟锡氧化物透明导电层,厚度为100-300nm。

7. 如权利要求1所述的一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,其特征在于:所述金属背电极层的金属为钼,所述金属背电极层的厚度为2微米。

8. 一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1)清洗衬底玻璃(1),用氮气吹干;

(2)在衬底玻璃(1)上淀积透明导电层(2),厚度为100-300nm;

(3)在透明导电层(2)上淀积n型缓冲层(3),层厚50-150纳米;

(4)在n型缓冲层(3)上淀积1-3微米厚的p型铜锌锡硫吸收层(4),形成p-n结;

(5)在p型铜锌锡硫吸收层上淀积硫化钼界面层(5),层厚100-300纳米;

(6)在硫化钼界面层(5)上淀积金属背电极层(6),层厚1-3微米。

9. 如权利要求8所述的制备方法,其特征在于:在衬底玻璃上用真空蒸镀法蒸镀银/镍合金网格,所述透明导电层淀积在所述金属或合金网格上。

一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构及其制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及半导体薄膜太阳能电池领域,特别是一种铜锌锡硫 (CZTS) 薄膜太阳能电池叠层结构。

【背景技术】

[0002] 太阳能电池被认为是最有效的解决能源危机的方法之一。薄膜太阳能电池具有材料用量少,成本低,重量轻,可以使用柔性衬底,适用于特殊场合等优点。近几年来已经引起了科学界和工业界的广泛关注,成为研究热点。铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池已经实现高达 20% 的转化效率。在工业规模的生产中也已经超过 10%。然而,这种电池的制造成本较高。特别是金属铟属于稀有金属,全球范围的产量较小,不足以支持铜铟镓硒太阳能电池未来进一步的大规模应用。

[0003] 铜锌锡硫材料与铜铟镓硒具有相似的晶体结构。制作工艺也大部分相同。这种材料成本很低,而且所有元素在地壳中都储量巨大。它的光电吸收系数较高,并且无毒无污染,是一种极具发展前景的光伏材料。

[0004] 但是到目前为止,根据最新的报道实验室 CZTS 电池只能够达到大约 11% 的转化效率。而 CIGS 太阳能电池可以达到 20% 以上。有研究已经证明,这两种太阳能电池可以产生非常类似的短路电流,约为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 。然而不同之处在于 CZTS 电池较低的开路电压和填充因子。相比之下,最好的 CIGS 电池可以产生将近 700 毫伏的开路电压和超过 80% 的填充因子。而 CZTS 电池只生产 500 毫伏的开路电压和大约 65% 的填充因子。造成这种性能下降的主要原因是背电极金属钼和吸收层 CZTS 间的界面层。在这个界面上,通常会形成硫化钼缓冲界面层。因此,优化和改善硫化钼界面层是提高铜锌锡硫太阳能电池性能的关键因素之一。

【发明内容】

[0005] 本发明提供了一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构及其制备方法,不但可以精确控制硫化钼缓冲界面层的厚度和质量,而且可省去在传统电池结构中,缓冲层和透明导电层 (TCO) 之间的氧化锌电阻层,因而电池的填充因子 (FF) 开路电压 (V_{oc}) 都会有大幅度的提高。

[0006] 本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构,包括衬底玻璃,淀积在衬底玻璃上的透明导电层,淀积在透明导电层上的 n 型缓冲层,淀积在 n 型缓冲层上的 p 型铜锌锡硫吸收层,淀积在 p 型铜锌锡硫吸收层上的硫化钼界面层,以及淀积在硫化钼界面层上的金属背电极层。

[0008] 作为本发明的优选实施例,所述衬底玻璃上蒸镀有金属或合金网格,所述透明导电层淀积在所述金属或合金网格上。

[0009] 作为本发明的优选实施例,所述 n 型缓冲层和 p 型铜锌锡硫吸收层形成 p-n 结。

[0010] 作为本发明的优选实施例,所述衬底玻璃的透光率大于 80%。

[0011] 作为本发明的优选实施例,所述金属或合金网格为银 / 镍合金网格。

[0012] 作为本发明的优选实施例,所述透明导电层为铟锡氧化物透明导电层,厚度为 100-300nm。

[0013] 作为本发明的优选实施例,所述金属背电极层的金属为钼,所述金属背电极层的厚度为 2 微米。

[0014] 一种铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构的制备方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 清洗衬底玻璃,用氮气吹干;

[0016] (2) 在衬底玻璃上淀积透明导电层,厚度为 100-300nm;

[0017] (3) 在透明导电层上淀积 n 型缓冲层,层厚 50-150 纳米;

[0018] (4) 在 n 型缓冲层上淀积 1-3 微米厚的 p 型铜锌锡硫吸收层,形成 p-n 结;

[0019] (5) 在 p 型铜锌锡硫吸收层上淀积硫化钼界面层,层厚 100-300 纳米;

[0020] (6) 在硫化钼界面层上淀积金属背电极层,层厚 1-3 微米

[0021] 与现有技术相比,本发明铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构及其制备方法至少具有以下有益效果:传统电池结构中,在 n 型缓冲层和透明导电层之间,必须制备一层氧化锌电阻层。这是由于缓冲层很薄(50 纳米左右),而且沉淀在铜锌锡硫吸收层上。因为工艺的原因,铜锌锡硫层表面比较粗糙,所以在很薄的缓冲层中很容易形成微管(Pinhole)。如果没有氧化锌层的阻断,微管会造成吸收层和顶电极之间的短路。但引入氧化锌层会增大串联电阻,降低电池的开路电压。而在本发明电池叠层结构中,n 型缓冲层将在透明导电层上制备,透明导电层采用磁控溅射沉积,表面平坦光滑。所以很薄的缓冲层中也不会形成微管,从而不再需要氧化锌电阻层。

【附图说明】

[0022] 图 1 是传统结构与本发明铜锌锡硫薄膜太阳能电池叠层结构的对比图,其中,图(a)为传统结构示意图,图(b)为本发明结构示意图。

[0023] 图 2 是采用传统结构和采用本发明结构的铜锌锡硫太阳能电池的输出特性。

【具体实施方式】

[0024] 下面结合附图对本发明做进一步详细说明:

[0025] 本发明要解决的技术问题是,在原有铜锌锡硫薄膜太阳能电池的基础上,开发一种新型电池叠层结构,从而可以精确控制和优化电池金属背电极和铜锌锡硫吸收层之间的硫化钼缓冲界面层,以及取消 n 型缓冲层和透明导电层之间的氧化锌电阻层,进而大幅度提高铜锌锡硫太阳能电池的输出特性。

[0026] 基于铜铟镓硒太阳能电池的研究经验,在开发铜锌锡硫电池模块时可以采用一种新颖的叠层结构(如图 1)。采用这种新颖结构的电池按如下的步骤制备:

[0027] 步骤 1、用有机试剂反复清洗衬底玻璃 1,用氮气吹干。

[0028] 步骤 2、在衬底玻璃 1 上用蒸镀金属网格。

[0029] 步骤 3、接着在衬底玻璃 1 的金属网格一面淀积透明导电层 2,层厚 100-300 纳米。

[0030] 步骤 4、在透明导电层 2 上淀积 n 型缓冲层 3,层厚 50-150 纳米。

- [0031] 步骤 5、在 n 型缓冲层 3 上淀积 1-3 微米厚的 p 型铜锌锡硫吸收层 4, 形成 p-n 结。
- [0032] 步骤 6、在 p 型铜锌锡硫吸收层上淀积硫化钼界面层 5, 层厚 100-300 纳米。
- [0033] 步骤 7、在硫化钼界面层 5 上淀积金属背电极层 6, 层厚 1-3 微米。
- [0034] 实施例：
- [0035] 步骤 1、按丙酮、甲醇、异丙醇的顺序, 用分析纯纯度的以上三种试剂清洗边长 2 厘米的正方形高透光率 (透光率 >80%) 衬底玻璃, 用氮气吹干。
- [0036] 步骤 2、在玻璃衬底上用真空蒸镀法蒸镀银 / 镍合金网格。
- [0037] 步骤 3、接着在玻璃衬底的银 / 镍合金网格一面用磁控溅射发溅射铟锡氧化物 (ITO) 透明导电层, 层厚 150 纳米。
- [0038] 步骤 4、用化学浴法在铟锡氧化物层上淀积 n 型硫化镉缓冲层, 层厚 50 纳米。
- [0039] 步骤 5、继续在 n 型缓冲层上采用热注入喷涂法制备均匀致密的 p 型铜锌锡硫吸收层, 层厚约 2 微米, 从而形成 p-n 结。
- [0040] 步骤 6、在 p 型铜锌锡硫吸收层上淀积硫化钼缓冲界面层, 不断调整硫化钼层的厚度, 反复实验, 直到最终确定最佳厚度为 200 纳米。
- [0041] 步骤 7、在硫化钼界面层上淀积金属背电极层, 层厚 2 微米。尝试不同的金属作为背电极, 确定了金属钼是最优的背电极材料, 最大程度的减少铜锌锡硫吸收层和金属背电极之间的能量壁垒和串联电阻, 而且可以形成最优的硫化钼缓冲界面层。
- [0042] 有益效果：
- [0043] 基于铜铟稼硒太阳能电池的研究经验, 在开发铜锌锡硫电池时可以采用一种新颖的叠层结构。这种新颖叠层结构为电池的制备带来如下好处：
- [0044] 1) 可以精确控制硫化钼缓冲界面层的厚度和质量。这种叠层结构将允许在铜锌锡硫吸收层上精确温控喷涂硫化钼层, 从而较为容易的控制硫化钼层的厚度和结晶度, 并且可以研究这些因素对电池整体输出特性的影响。然后, 金属背电极会被制备在顶部的硫化钼层之上。在这里, 可以尝试不同的金属作为背电极。从而减少能量壁垒和串联电阻, 形成最优的缓冲界面层。
- [0045] 2) 可省去氧化锌电阻层。传统电池结构中, 在 n 型缓冲层和透明导电层之间, 必须制备一层氧化锌电阻层。这是由于缓冲层很薄 (50 纳米左右), 而且沉淀在铜锌锡硫吸收层上。因为工艺的原因, 铜锌锡硫层表面比较粗糙, 所以在很薄的缓冲层中很容易形成微管 (Pinhole)。如果没有氧化锌层的阻断, 微管会造成吸收层和顶电极之间的短路。但引入氧化锌层会增大串联电阻, 降低电池的开路电压。而在本发明电池叠层结构中, n 型缓冲层将在透明导电层上制备, 透明导电层采用磁控溅射沉积, 表面平坦光滑。所以很薄的缓冲层中也不会形成微管, 从而不再需要氧化锌电阻层。
- [0046] 图 2 所示的是采用传统结构和采用新叠层结构的铜锌锡硫太阳能电池的输出特性。我们可以看到, 由于新叠层结构电池的金属背电极和铜锌锡硫吸收层之间的硫化钼缓冲界面层得到了厚度和质量的优化, 以及 n 型缓冲层和透明导电层之间的氧化锌电阻层的取消, 串联电阻 R_s 的阻值得以大幅度的下降, 由原来的 2.42 欧降低到 0.76 欧, 开路电压则由 0.516 伏上升到 0.73 伏。相应地, 太阳能电池的填充因子也由 65% 上升到了 71%。

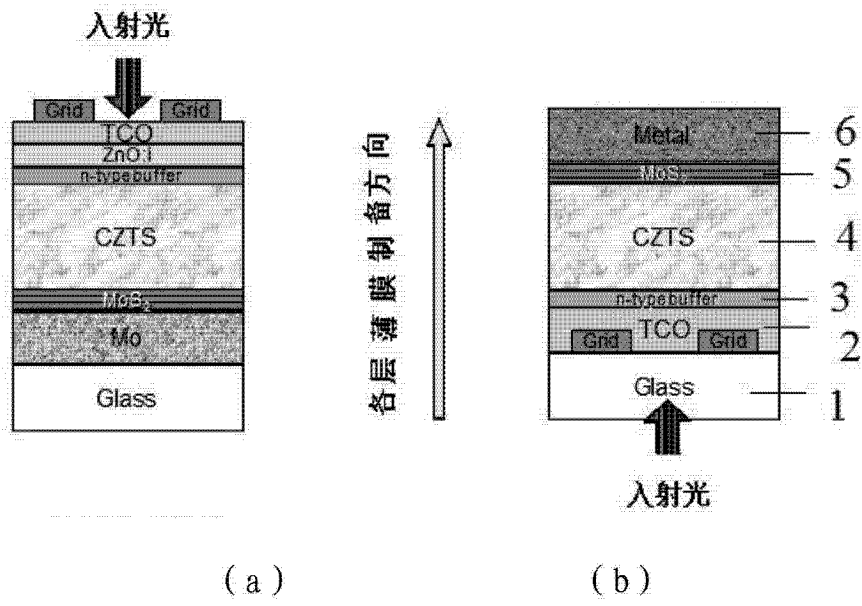


图 1

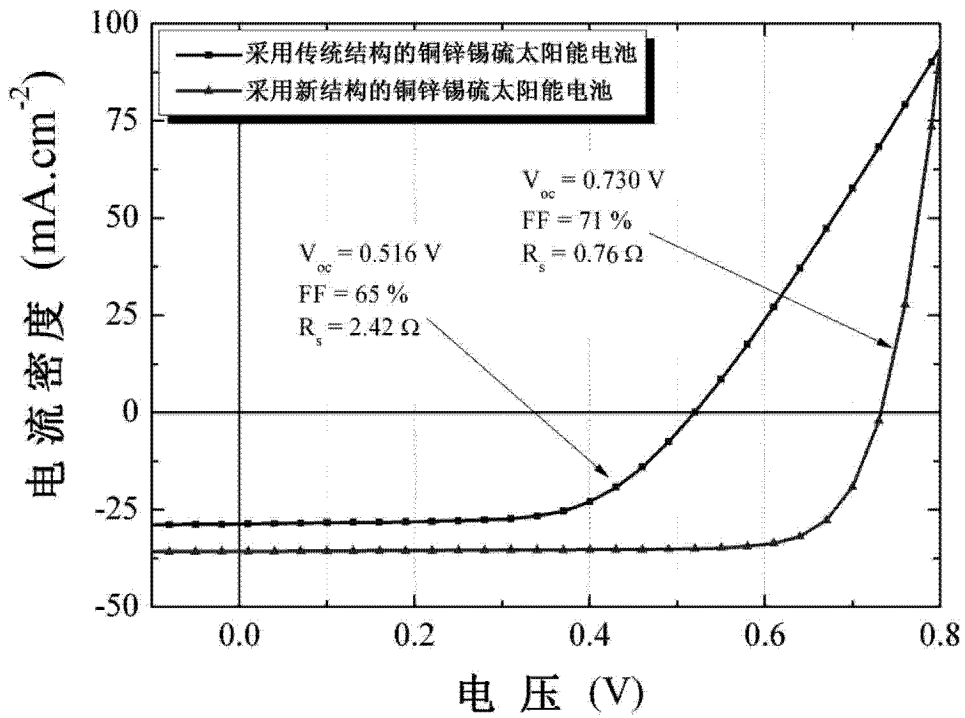


图 2