



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101452969 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200810208231.6

(22) 申请日 2008.12.29

(73) 专利权人 上海太阳能电池研究与发展中心
地址 201201 上海市浦东龙东大道6101号8
栋1楼

(72) 发明人 褚君浩 江锦春 石富文

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 郭英

(51) Int. Cl.

H01L 31/042(2006.01)

H01L 31/032(2006.01)

H01L 31/18(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2007-269589 A, 2007.10.18, 说明书第

【0002】段到第【0036】段。

CN 101313411 A, 2008.11.26, 说明书第2页
第5行到第21行及附图2。

CN 1851934 A, 2006.10.25, 全文。

CN 101101939 A, 2008.01.09, 全文。

审查员 高伟

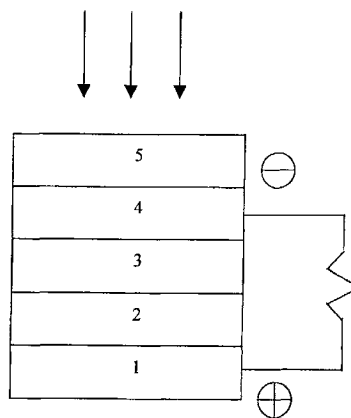
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

铜锌锡硫化合物半导体薄膜太阳能电池及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铜锌锡硫化合物半导体薄膜太阳能电池的制备方法,该电池包括玻璃衬底,在玻璃衬底上依次沉积有金属背电极层、P型Cu₂ZnSnS₄(CZTS)吸收层、n型CdS缓冲层、透明导电氧化物薄膜窗口层。该方法包括P型Cu₂ZnSnS₄吸收层的特殊后处理。本发明的优点是将CZTS替代CIGS作为新型薄膜太阳电池吸收层材料。CZTS中的Zn和Sn元素在地壳中的丰度分别为75ppm和2.2ppm,资源丰富且因不含毒性成分而对环境友好,从而成为最具发展潜力的低成本、无污染的新型薄膜太阳电池。采用本发明的制备方法,能提高对光的吸收,增大Cu₂ZnSnS₄吸收层与CdS的直接接触面积,能提高电导率,减小串联电阻,提高电池的效率。



1. 一种铜锌锡硫化合物半导体薄膜太阳能电池的制备方法,其步骤如下:

A. 在玻璃衬底表面用磁控溅射或热蒸发沉积金属背电极层,金属背电极层为钼、金、铂材料中的一种;

B. 用磁控溅射方法在金属背电极层上沉积 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层,其厚度为 500-3000 纳米;

C. 然后对 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层进行后处理;

D. 继续在处理后的 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层上用磁控溅射方法或化学浴方法沉积 n 型 CdS 缓冲层,厚度为 20-250 纳米;

E. 再采用真空蒸发法或磁控溅射方法在 n 型 CdS 缓冲层上沉积透明导电氧化物薄膜窗口层,透明导电氧化物薄膜窗口层为 ITO、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 材料中的一种;

其特征在于,所说的步骤 C 的后处理步骤如下:

C1. 将沉积好 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层样品放进真空退火炉中抽真空,然后通入 $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}$ 气体,其中 H_2S 气体含有 5 ~ 20%,加热以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率使退火炉中的温度从室温升到 $550-600^\circ\text{C}$,保温 2.5-3.5 小时;然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率使炉温降至 200°C ,接着自然降至室温;

C2. 对热处理好的 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层样品进行蚀刻,将样品放入去离子水或乙醇或氨水中浸泡 10-30 分钟,去掉 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层表面的金属氧化物颗粒。

铜锌锡硫化物半导体薄膜太阳能电池及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种半导体薄膜太阳能电池,具体是指一种四元化合物铜锌锡硫($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) 半导体薄膜太阳能电池。

背景技术

[0002] 随着化石燃料逐渐枯竭及化石燃料燃烧引起的日趋严重的环境污染,太阳能电池作为一种清洁的、没有任何污染的能源正越来越受到世界各国的关注和极大的重视。太阳能电池是一种利用光生伏特效应将太阳能直接转化为电能的器件。迄今为止,已研制出了很多种类的太阳能电池。包括单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池、非晶硅太阳能电池、化合物半导体太阳能电池等。考虑到电池的成本,人们已经将注意的目光转向薄膜太阳能电池。目前用于薄膜太阳能电池的材料主要有 pc-Si、CuInGaSe(CIGS) 和 CdTe。

[0003] CIGS 是直接带隙的半导体材料,因此电池中所需的 CIGS 薄膜厚度很小(一般在 $2\mu\text{m}$ 左右)。它的吸收系数非常高,太阳光谱响应特性非常大。该电池成本低、性能稳定、抗辐射能力强,其光电转化效率目前是各种薄膜太阳电池之首,光谱响应范围宽,在阴雨天光强下输出功率高于其它任何种类太阳能电池,被国际上称为下一时代最有前途的廉价太阳能电池之一,有可能成为未来光伏太阳能电池的主流产品之一。

[0004] 但是,CIGS最大的缺点就是 In、Ga 和 Se 都是稀有元素,在地球中的含量比较贫乏,且 Se 是有毒元素。这些都将最终限制 CIGS 薄膜太阳能电池的发展。

[0005] 四元化合物半导体 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 具有黝锡矿结构,由于具有与太阳光谱非常匹配的直接带隙(1.4-1.5eV) 和对可见光的高吸收系数(10^4cm^{-1}) 以及 CZTS 中 Zn 和 Sn 元素在地壳中的丰度分别为 75 和 2.2ppm,资源丰富且因不含毒性成分,对环境友好,因此如果能将其替代 CIGS 薄膜太阳能电池的吸收层材料,那将是很有发展潜力的一种薄膜太阳能电池。

发明内容

[0006] 本发明的目的就是要提出一种资源丰富且因不含毒性成分,对环境友好,高效低成本的铜锌锡硫化物半导体薄膜太阳能电池的制备方法。

[0007] 本发明的铜锌锡硫化物半导体薄膜太阳能电池,包括:玻璃衬底,在玻璃衬底上依次沉积有金属背电极层、P 型吸收层、n 型 CdS 缓冲层、透明导电氧化物薄膜窗口层。

[0008] 其制备步骤如下:

[0009] 1. 在玻璃衬底表面用磁控溅射或热蒸发沉积金属背电极层,金属背电极层为钼、金、铂材料中的一种。

[0010] 2. 用磁控溅射方法在金属背电极层上沉积 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层,厚度为 500-3000 纳米。

[0011] 3. 然后对 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层进行后处理。

[0012] 4. 继续在处理后的 P 型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 吸收层上用磁控溅射方法或化学浴方法沉积 n

型 CdS 缓冲层,厚度为 20-250 纳米。

[0013] 5. 再采用真空蒸发法或磁控溅射方法在 n 型 CdS 缓冲层上沉积透明导电氧化物薄膜窗口层,透明导电氧化物薄膜窗口层为 ITO、SnO₂:F、ZnO:Al 中的一种。

[0014] 其特征在于,所说的步骤 3 的后处理步骤如下:

[0015] 3A. 将沉积好 P 型 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层样品放进真空退火炉中抽真空,然后通入 N₂+H₂S 气体,其中 H₂S 气体含有 5~20%,加热以 5°C/min 的速率使退火炉中的温度从室温升到 550-600°C,保温 2.5-3.5 小时;然后以 5°C/min 的速率使炉温降至 200°C,接着自然降至室温。

[0016] 3B. 对热处理好的 P 型 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层样品进行蚀刻,将样品放入去离子水或乙醇或氨水中浸泡 10-30 分钟,去掉 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层表面的金属氧化物颗粒。

[0017] 本发明的优点在于:将 CZTS 替代 CIGS 作为新型薄膜太阳能电池吸收层材料。CZTS 具有与太阳光谱非常匹配的直接带隙 (1.4-1.5eV) 和对可见光的高吸收系数 (10⁴cm⁻¹) 以及 CZTS 中 Zn 和 Sn 元素在地壳中的丰度分别为 75 和 2.2ppm,资源丰富且因不含毒性成分,对环境友好,而成为最具发展潜力的低成本、无污染的新型薄膜太阳电池。采用本发明的制备方法,能提高对光的吸收,增大 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层与 CdS 的直接接触面积,能提高电导率,减小串联电阻,提高电池的效率。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明的铜锌锡硫化物半导体薄膜太阳能电池的剖面结构示意图。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和实施例对本发明的具体实施方式作详细说明:

[0020] 见图 1,本发明的薄膜太阳能电池,包括:玻璃衬底 1,在玻璃衬底上依次沉积有金属背电极层 2,P 型 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层 3,n 型 CdS 缓冲层 4,透明导电氧化物薄膜窗口层 5。

[0021] 本实施例的制备工艺如下:

[0022] 1. 在玻璃衬底 1 表面用磁控溅射法沉积金属金背电极层 2。接着在背电极层上沉积 P 型 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层 3,厚度为 2000 纳米。

[0023] 2. 然后对 P 型 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层 3 进行后处理,后处理具体步骤如下:

[0024] 2A. Cu₂ZnSnS₄ 吸收层 3 的硫化后处理是在真空退火炉中进行的。首先将沉积好的 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层样品放进真空退火炉中抽真空,然后通入 N₂+H₂S,其中 H₂S 气体含有 15%。再加热以 5°C/min 的速率使退火炉中的温度从室温升 580°C,保温 3 个小时;然后也以 5°C/min 的速率使温度降至 200°C,接着自然降至室温。

[0025] 2B. Cu₂ZnSnS₄ 吸收层的蚀刻,退火硫化后必须经过蚀刻才能进行电池的下一步工艺。将 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层样品放入氨水中浸泡 20 分钟,择优侵蚀后,Cu₂ZnSnS₄ 吸收层表面的金属氧化物颗粒容易溶解在溶液中,这样能提高对光的吸收,增大 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层与 CdS 的直接接触面积,能提高电导率,减小串联电阻,提高电池的效率。

[0026] 3. 继续用化学浴方法在处理后的 P 型 Cu₂ZnSnS₄ 吸收层 3 上沉积 n 型 CdS 缓冲层 4,厚度为 150 纳米。

[0027] 4. 采用真空蒸发法或磁控溅射方法在 n 型 CdS 缓冲层 4 上沉积透明导电氧化物

ZnO:Al 薄膜窗口层 5, 薄膜太阳能电池制备完成。

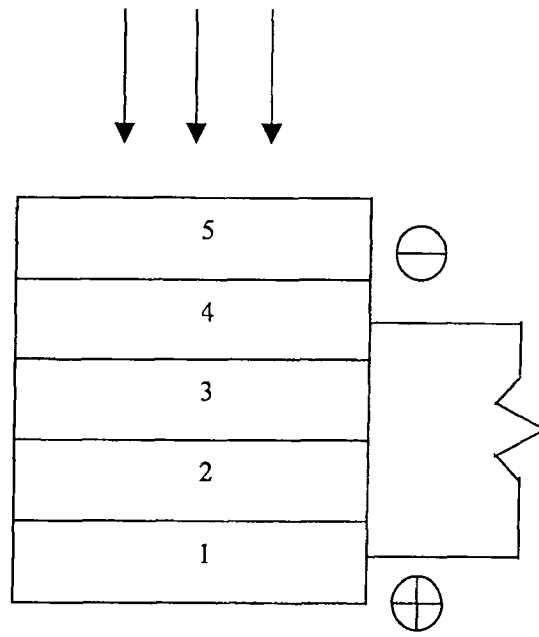


图 1