



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103390674 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201310300555. 3

H01L 21/683 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 17

(71) 申请人 深圳先进技术研究院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大学
城学苑大道 1068 号

申请人 香港中文大学

(72) 发明人 程冠铭 杨春雷 鲍浪 冯叶
顾光一 徐苗苗 于冰 郭延璐
肖旭东 罗海林

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

代理人 吴平

(51) Int. Cl.

H01L 31/06 (2012. 01)

H01L 31/02 (2006. 01)

H01L 31/18 (2006. 01)

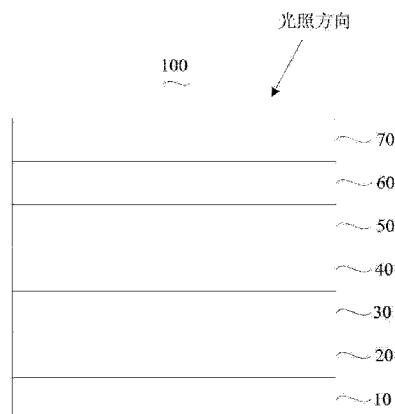
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

CZTS 柔性太阳电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 CZTS 柔性太阳电池及其制备方法。该 CZTS 柔性太阳电池包括依次层叠的背电极层、吸收层、缓冲层、窗口层、透明电极层、粘胶层和柔性衬底，吸收层为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层。这种上衬底结构的 CZTS 柔性太阳电池可以采用较为成熟的下衬底结构的太阳电池的制备工艺制备层叠于刚性衬底上的各个功能层得到效率较高的器件，再通过衬底转移的方法将该器件转移至柔性衬底上，这个方法避免了直接在柔性衬底上生长功能层的固有缺陷，制备得到 CZTS 柔性太阳电池的效率较高。



1. 一种 CZTS 柔性太阳电池，其特征在于，包括依次层叠的背电极层、吸收层、缓冲层、窗口层、透明电极层、粘胶层和柔性衬底，所述吸收层为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层。
2. 根据权利要求 1 所述的 CZTS 柔性太阳电池，其特征在于，所述柔性衬底为聚萘二甲酸乙二醇酯衬底、聚碳酸酯衬底、聚丙烯酸酯衬底、聚醚砜衬底、聚砜衬底或聚酰亚胺衬底。
3. 根据权利要求 1 所述的 CZTS 柔性太阳电池，其特征在于，所述背电极层为钼背电极层或铝背电极层。
4. 根据权利要求 1 所述的 CZTS 柔性太阳电池，其特征在于，所述粘胶层为 3 吨型环氧胶层。
5. 一种 CZTS 柔性太阳电池的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
提供刚性衬底，制备层叠于所述刚性衬底上的临时背电极层；
制备层叠于所述临时背电极层上的吸收层，所述吸收层为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层；
制备依次层叠于所述吸收层上的缓冲层、窗口层和透明电极层；
提供柔性衬底，并将所述柔性衬底的表面通过粘胶贴合于所述透明电极层上；
分离所述刚性衬底和柔性衬底，使所述吸收层与所述临时背电极层分离，然后在所述吸收层的远离所述缓冲层的表面上制备背电极层，得到 CZTS 柔性太阳电池。
6. 根据权利要求 5 所述的 CZTS 柔性太阳电池的制备方法，其特征在于，所述制备依次层叠于所述吸收层上的缓冲层、窗口层和透明电极层的步骤中，制备层叠于所述缓冲层上的窗口层之后，制备透明电极层之前，还包括制备 P2 划槽的步骤，所述 P2 划槽深入所述窗口层、缓冲层和吸收层，以便在制备所述透明电极层时可以触及所述临时背电极层；
所述制备透明电极层的步骤之后，所述提供柔性衬底，并将所述柔性衬底的表面通过粘胶贴合于所述透明电极层上的步骤之前，还包括制备 P3 划槽的步骤，所述 P3 划槽深入所述透明电极层、窗口层、缓冲层和吸收层，以便所述粘胶流动时可以触及所述临时背电极层；以及
所述在所述吸收层的远离所述缓冲层的表面上制备背电极层的步骤之前，还包括在所述吸收层的远离所述缓冲层的表面上涂覆光刻胶形成 P1 划槽的光刻胶掩膜，再采用溅射法制备层叠于所述光刻胶掩膜表面上的背电极层，然后除去光刻胶得到具有 P1 划槽的所述背电极层，所述 P1 划槽把所述背电极层断开成预设的尺寸。
7. 根据权利要求 6 所述的 CZTS 柔性太阳电池的制备方法，其特征在于，所述 P1 划槽、P2 划槽和 P3 划槽的宽度为 200 微米。
8. 根据权利要求 7 所述的 CZTS 柔性太阳电池的制备方法，其特征在于，所述 P1 划槽、P2 划槽和 P3 划槽相互之间的距离为 500 微米。
9. 根据权利要求 5 所述的 CZTS 柔性太阳电池的制备方法，其特征在于，所述制备层叠于所述临时背电极层上的吸收层的步骤包括采用共溅射法或共蒸发法制备层叠于所述临时背电极层上前驱体和将所述前驱体进行高温退火得到所述吸收层，其中所述前驱体为铜锌锡硫薄膜前驱体或铜锌锡硒薄膜前驱体。
10. 根据权利要求 9 所述的 CZTS 柔性太阳电池的制备方法，其特征在于，所述高温退火的温度为 500 ~ 550℃，时间为 10 ~ 15 分钟。

CZTS 柔性太阳电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光伏器件技术领域,特别是涉及一种 CZTS 柔性太阳电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 铜锌锡硫($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)及铜锌锡硒($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$)具有与太阳光谱非常匹配的禁带宽度以及很高的吸收系数,并且其各元素来源丰富、价格低廉、不含有毒材料,很适合做为太阳电池的光吸收层材料。铜锌锡硫薄膜和铜锌锡硒薄膜太阳电池(统称为 CZTS 太阳电池)已经成为当今光伏领域的热点研究领域,很有可能是未来高效、低成本、无毒光伏电池的主流产品。

[0003] CZTS 太阳电池的主要制备工艺路线是在低温条件下利用磁控溅射、共蒸发、电沉积、溶液法等方法制备出层叠于衬底上的前驱体,然后高温退火,即将该前驱体置于高温状态下,使前驱体内的原子发生化学反应、生成结晶,得到多晶态的 CZTS 薄膜。然后直接在生长好的 CZTS 薄膜上进一步沉积硫化镉(CdS),形成 CdS 缓冲层,再通过溅射法生长本征氧化锌(i-ZnO)薄膜和掺铝氧化锌(AZO)薄膜,分别形成本征 ZnO 层和 AZO 层,然后再通过电子束蒸发法制作镍-铝(Ni-Al)电极,即可获得薄膜太阳电池器件。目前,CZTS 薄膜太阳电池还处于开始研究阶段,其衬底主要是采用刚性衬底,如钠钙玻璃衬底等。这种各个功能层依次直接生长于衬底之上,发电时衬底在下阳光从功能层上方入射的太阳电池,称为下衬底结构的太阳电池。

[0004] 刚性衬底的太阳电池由于没有柔软的特性而无法满足许多领域的使用需求,如太阳能背包、太阳能敞篷、太阳能手电筒、太阳能汽车、太阳能帆船甚至太阳能飞机上。另外,柔性太阳电池的一个重要应用领域是 BIPV (Building Integrated Photovoltaic, 光伏建筑一体化),它可以集成在窗户或屋顶、外墙或内墙上。

[0005] 然而,目前柔性衬底结构的太阳电池的制备方法,也是在柔性衬底上生长功能层,与刚性衬底的太阳电池相同。由于柔性衬底的耐温特性和化学成分与刚性衬底存在差异,导致目前的高效率器件生产工艺无法简单移植到柔性衬底上,制备的柔性太阳电池的效率较低。

发明内容

[0006] 基于此,有必要针对现有的 CZTS 柔性太阳电池效率不高的问题,提供一种效率较高的 CZTS 柔性太阳电池。

[0007] 进一步,提供一种 CZTS 柔性太阳电池的制备方法,以制备高效率的 CZTS 柔性太阳电池。

[0008] 一种 CZTS 柔性太阳电池,包括依次层叠的背电极层、吸收层、缓冲层、窗口层、透明电极层、粘胶层和柔性衬底,所述吸收层为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层。

[0009] 在其中一个实施例中,所述柔性衬底为聚萘二甲酸乙二醇酯衬底、聚碳酸酯衬底、

聚丙烯酸酯衬底、聚醚砜衬底、聚砜衬底或聚酰亚胺衬底。

[0010] 在其中一个实施例中，所述背电极层为钼背电极层或铝背电极层。

[0011] 在其中一个实施例中，所述粘胶层为3吨型环氧胶层。

[0012] 一种CZTS柔性太阳电池的制备方法，包括如下步骤：

[0013] 提供刚性衬底，制备层叠于所述刚性衬底上的临时背电极层；

[0014] 制备层叠于所述临时背电极层上的吸收层，所述吸收层为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层；

[0015] 制备依次层叠于所述吸收层上的缓冲层、窗口层和透明电极层；

[0016] 提供柔性衬底，并将所述柔性衬底的表面通过粘胶贴合于所述透明电极层上；

[0017] 分离所述刚性衬底和柔性衬底，使所述吸收层与所述临时背电极层分离，然后在所述吸收层的远离所述缓冲层的表面上制备背电极层，得到CZTS柔性太阳电池。

[0018] 在其中一个实施例中，所述制备依次层叠于所述吸收层上的缓冲层、窗口层和透明电极层的步骤中，制备层叠于所述缓冲层上的窗口层之后，制备透明电极层之前，还包括制备P2划槽的步骤，所述P2划槽深入所述窗口层、缓冲层和吸收层，以便在制备所述透明电极层时可以触及所述临时背电极层；以及

[0019] 所述制备透明电极层的步骤之后，所述提供柔性衬底，并将所述柔性衬底的表面通过粘胶贴合于所述透明电极层上的步骤之前，还包括制备P3划槽的步骤，所述P3划槽深入所述透明电极层、窗口层、缓冲层和吸收层，以便所述粘胶流动时可以触及所述临时背电极层；

[0020] 所述在所述吸收层的远离所述缓冲层的表面上制备背电极层的步骤之前，还包括在所述吸收层的远离所述缓冲层的表面上涂覆光刻胶形成P1划槽的光刻胶掩膜，再采用溅射法制备层叠于所述光刻胶掩膜表面上的背电极层，然后除去光刻胶得到具有P1划槽的所述背电极层，所述P1划槽把所述背电极层断开成预设的尺寸。

[0021] 在其中一个实施例中，所述P1划槽、P2划槽和P3划槽的宽度为200微米。

[0022] 在其中一个实施例中，所述P1划槽、P2划槽和P3划槽相互之间的距离为500微米。

[0023] 在其中一个实施例中，所述制备层叠于所述临时背电极层上的吸收层的步骤包括采用共溅射法或共蒸发法制备层叠于所述临时背电极层上前驱体和将所述前驱体进行高温退火得到所述吸收层，其中所述前驱体为铜锌锡硫薄膜前驱体或铜锌锡硒薄膜前驱体。

[0024] 在其中一个实施例中，所述高温退火的温度为500～550℃，时间为10～15分钟。

[0025] 上述CZTS柔性太阳电池为包括依次层叠的背电极层、吸收层、缓冲层、窗口层、透明电极层、粘胶层和柔性衬底的上衬底结构，该柔性太阳电池可以采用较为成熟的下衬底结构的太阳电池的制备工艺制备层叠于刚性衬底上的各个功能层得到效率较高的器件，再通过衬底转移的方法将该器件转移至柔性衬底上，这个方法避免了直接在柔性衬底上生长功能层的固有缺陷，制备得到CZTS柔性太阳电池的效率较高。

附图说明

[0026] 图1为一实施方式CZTS柔性太阳电池的结构示意图；

[0027] 图2为一实施方式的CZTS柔性太阳电池的制备方法的流程图；

- [0028] 图 3 为图 2 所示的 CZTS 柔性太阳电池的制备方法的示意图；
[0029] 图 4 为图 2 所示的 CZTS 柔性太阳电池的制备方法的步骤 S120 中的铜锌锡硫薄膜前驱体 200 层叠于临时背电极层 90 上的状态示意图；
[0030] 图 5 为采用图 2 所示的方法制备所得的具有内部串联结构 CZTS 柔性太阳电池的结构示意图。

具体实施方式

[0031] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进，因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0032] 请参阅图 1，一实施方式的 CZTS 柔性太阳电池 100，包括依次层叠的背电极层 10、吸收层 20、缓冲层 30、窗口层 40、透明电极层 50、粘胶层 60 和柔性衬底 70。

[0033] 背电极层 10 为钼(Mo)层或铝(Al)层。背电极层 10 的厚度优选为 1 微米。

[0034] 吸收层 20 为铜锌锡硫光吸收层或铜锌锡硒光吸收层。吸收层 20 的厚度优选为 1.5 微米。

[0035] 缓冲层 30 为硫化镉(CdS)层。缓冲层 30 的厚度优选为 50 纳米。

[0036] 窗口层 40 为氧化锌(i-ZnO)层。窗口层 40 的厚度优选为 50 纳米。

[0037] 透明电极层 50 为掺铝氧化锌(AZO)层。透明电极层 50 的厚度优选为 200 纳米。

[0038] 粘胶层 60 由粘胶形成，用于将柔性衬底 70 粘结于透明电极层 50 上。优选地，粘胶层 60 为 3 吨型环氧胶层。3 吨型环氧胶的耐高温性能较好，能耐受 280℃ 高温，且粘结力大，性能稳定，透明度高。

[0039] 3 吨型环氧胶包括等量的 A 胶和 B 胶。

[0040] 柔性衬底 70 为聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)衬底、聚碳酸酯(PC)衬底、聚丙烯酸酯(PAR)衬底、聚醚砜(PES)衬底、聚砜(PSF)衬底或聚酰亚胺(PI)衬底，这几种柔性衬底的透明度较高。

[0041] 背电极层 10、吸收层 20、缓冲层 30、窗口层 40、透明电极层 50、粘胶层 60 和柔性衬底 70 依次层叠形成上衬底结构的 CZTS 柔性太阳电池 100，这种上衬底结构不同于传统的下衬底结构，在工作时太阳光从柔性衬底 70 的上方入射太阳电池 100，如图 1 所示。

[0042] 这种结构的 CZTS 柔性太阳电池 100 可以采用较为成熟的下衬底结构的太阳电池的制备工艺制备层叠于刚性衬底上的各个功能层得到效率较高的器件，然后用粘胶层 60 将柔性衬底 70 粘结在透明电极层 50 上，最后剥离刚性衬底，用衬底转移的方法将该器件转移到柔性衬底 70 上，这个方法避免了直接在柔性衬底 70 上生长功能层的固有缺陷，制备得到 CZTS 柔性太阳电池 100 的效率较高。

[0043] CZTS 柔性太阳电池 100 同时具备下衬底的刚性太阳电池的高效率特性和柔性电池柔软轻便的特点，可以广泛应用于刚性太阳电池不能应用的领域。

[0044] 请参阅图 2，一实施方式 CZTS 柔性太阳电池的制备方法，包括如下步骤 S110 ~ 步骤 S150。

[0045] 步骤 S110：提供刚性衬底，制备层叠于刚性衬底上的临时背电极层。

[0046] 请同时参阅图 3, 刚性衬底 80 优选为钠钙玻璃。将刚性衬底 80 清洗干净并干燥后, 采用溅射法将钼或铝溅射至洁净、干燥的刚性衬底 80 上, 形成层叠于刚性衬底 80 上的临时背电极层 90。

[0047] 临时背电极层 90 的厚度为 800 纳米。

[0048] 步骤 S120 :制备层叠于临时背电极层上的吸收层, 吸收层为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层。

[0049] 吸收层 20 为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层。制备吸收层 20 的步骤包括制备层叠于临时背电极层 90 上的前驱体和将前驱体进行高温退火的步骤。其中, 前驱体为铜锌锡硫薄膜前驱体或铜锌锡硒薄膜前驱体。

[0050] 以吸收层 20 为铜锌锡硫层为例, 首先采用共溅射法制备铜锌锡硫薄膜前驱体。采用共溅射法同时溅射铜(Cu)、硫化锌(ZnS)和二硫化锡(SnS₂), 将铜、硫化锌和二硫化锡溅射至临时背电极层 90 上。制备过程具体如下 :

[0051] 将层叠有临时背电极层 90 的刚性衬底 80 放入溅射设备的溅射腔室的样品架上。临时背电极层 90 朝向衬底挡板。

[0052] 对溅射腔室进行抽真空, 首先用机械泵抽真空至电阻规读数为 5×10^{-1} Pa, 然后开启分子泵抽真空至电离规读数为 2×10^{-3} Pa。打开气体流量计, 向溅射腔室内以 12sccm 的流量通入 99.999% 的高纯氩气, 调整分子泵插板阀, 控制真空系统使电离规读数维持在 1.1×10^{-1} Pa。打开样品架旋转, 打开各个靶(Cu 靶、ZnS 靶和 SnS₂ 靶)的射频溅射电源, 调整电源输出功率及反射功率, 使靶材起辉。预溅射 10 分钟后, 开启各靶挡板(Cu 靶挡板、ZnS 靶挡板和 SnS₂ 靶挡板)、衬底挡板以及膜厚仪挡板。通过膜厚仪检测溅射速率。溅射 1 小时后, 关闭 Cu 靶挡板、ZnS 靶挡板和 SnS₂ 靶挡板, 形成层叠于临时背电极层 90 上的铜锌锡硫薄膜前驱体 200, 如图 4 所示, 冷却 30 分钟后, 取出。

[0053] 优选地, 铜锌锡硫薄膜前驱体 200 的厚度为 1.3 微米~1.7 微米。

[0054] 优选地, Cu 靶的功率为 60W、ZnS 靶的功率为 75W、SnS₂ 靶的功率为 70W。

[0055] 预溅射是指, 打开各个靶(Cu 靶、ZnS 靶和 SnS₂ 靶)的射频溅射电源, 调整电源输出功率及反射功率, 使靶材起辉, 但此时不打开 Cu 靶挡板、ZnS 靶挡板和 SnS₂ 靶挡板及衬底挡板, 以将各个靶材表面上的杂质除去。优选地, 预溅射的时间为 10 分钟, 以保证将各个靶材上的杂质充分除去后再打开 Cu 靶挡板、ZnS 靶挡板、SnS₂ 靶挡板及衬底挡板进行前驱体的制备, 将铜、硫化锌和二硫化锡溅射至临时背电极层 90 上, 形成无杂质的铜锌锡硫薄膜前驱体 200。

[0056] 将共溅射制得的样品放入退火炉中进行高温退火, 用机械泵抽真空至真空规读数为 0Pa。继续真空抽 5 分钟, 以保证退火炉清洁。

[0057] 关闭机械泵, 先向退火炉中通 99.999% 硫化氢气体至 2×10^3 Pa, 再通 99.999% 高纯氮气至 4×10^4 Pa。开启样片衬底加热电源开关, 以每分钟 6.8°C 的升温速率从室温升温至 500 ~ 550°C, 在 500 ~ 550°C 保持 10 ~ 15 分钟, 然后自然冷却至室温, 得到层叠于临时背电极层 90 的吸收层 20, 吸收层 20 为铜锌锡硫层。加热过程中通过铠装 K 型热偶监测衬底温度。

[0058] 待衬底温度冷却至室温后, 打开机械泵, 将退火炉抽至真空规读数为 0Pa, 关闭机械泵, 通 99.999% 高纯氮气至 5×10^4 Pa, 再开机械泵抽真空至 0Pa, 清洗退火炉内气体, 防止

硫化氢气体残留在退火炉中。关闭机械泵，通 99.999% 高纯氮气至 1×10^5 Pa，打开退火炉腔室，取出样品。

[0059] 优选地，退火的温度为 500℃，退火时间为 15 分钟。500℃达到铜锌锡硫前驱体薄膜 200 的结晶温度，在 500℃下退火 15 分钟，能够形成致密的铜锌锡硫薄膜，得到高质量的 CZTS 太阳电池的光吸收层 20。

[0060] 当吸收层 20 为铜锌锡硒层时，采用共溅射制备铜锌锡硒薄膜前驱体的方法与上述制备铜锌锡硫薄膜前驱体的方法大致相同，不同的是靶材替换为 Cu 靶、ZnSe 靶、SnSe₂ 靶。预溅射 10 分钟后，开启各靶挡板（Cu 靶挡板、ZnSe 靶挡板和 SnSe₂ 靶挡板）、衬底挡板以及膜厚仪挡板。通过膜厚仪检测溅射速率。溅射 1 小时后，关闭 Cu 靶挡板、ZnSe 靶挡板和 SnSe₂ 靶挡板，形成层叠于临时背电极层 90 上的铜锌锡硒薄膜前驱体。优选地，Cu 靶的功率为 60W、ZnSe 靶的功率为 75W、SnSe₂ 靶的功率为 70W。

[0061] 优选地，铜锌锡硒薄膜前驱体的厚度为 1.3 微米～1.7 微米。

[0062] 将铜锌锡硒薄膜前驱体放入退火炉中进行高温退火。退火炉中放入蒸发舟，蒸发舟中放置硒颗粒，加热蒸发舟至 200℃，通入 99.999% 高纯氮气至 4×10^4 Pa。开启加热电源开关，以每分钟 7.6℃ 的升温速率从室温升至 500～550℃，在 500～550℃ 下保持 10～15 分钟，然后自然冷却至室温，得到层叠于临时背电极层 90 的吸收层 20，吸收层 20 为铜锌锡硒层。加热过程中通过铠装 K 型热偶监测衬底温度。

[0063] 优选地，高温退火的温度为 550℃，退火时间为 10 分钟。550℃达到铜锌锡硒前驱体薄膜的结晶温度，在 550℃下退火 10 分钟，能够形成致密的铜锌锡硒薄膜，得到高质量的 CZTS 太阳电池的吸收层 20。

[0064] 当氮气分压为 4×10^4 Pa，蒸发舟的温度为 200℃ 时，硒蒸汽的分压为 2×10^3 Pa。当需要调整硒蒸汽分压时，可以通过调整蒸发舟的温度改变硒蒸汽的分压。

[0065] 在另外的实施方式中，无论吸收层 20 为铜锌锡硫层或铜锌锡硒层，也都可以采用共蒸发制备铜锌锡硫薄膜前驱体或铜锌锡硒薄膜前驱体。

[0066] 将铜、硫化锌、锡和硫共同蒸发沉积至临时背电极层 90 上，形成层叠于临时背电极层 90 上的铜锌锡硫薄膜前驱体；或者将铜、硒化锌、锡和硒共同蒸发沉积至临时背电极层 90 上，形成层叠于临时背电极层 90 上的铜锌锡硒薄膜前驱体。

[0067] 采用共蒸发法制备铜锌锡硫薄膜前驱体或铜锌锡硒薄膜前驱体的方法，是在分子束外延系统（MBE 系统）中进行。将层叠有临时背电极层 90 的刚性衬底 80 放入 MBE 腔体的样品台上，将 Cu 源炉、ZnS 源炉、Sn 源炉、S 源炉及样品台分别加热至预设温度后，同时打开 Cu 源炉挡板、ZnS 源炉挡板、Sn 源炉挡板、S 源炉挡板及样品台挡板，进行蒸镀得到铜锌锡硫薄膜前驱体；或同时打开 Cu 源炉挡板、ZnSe 源炉挡板、Sn 源炉挡板、Se 源炉挡板及样品台挡板，进行蒸镀得到铜锌锡硒薄膜前驱体。

[0068] 共蒸发法制备铜锌锡硫薄膜前驱体时，优选地，Cu 源炉、ZnS 源炉、Sn 源炉、S 源炉及样品台的预设温度分别为 1210℃、765℃、1140℃、200℃ 及 200℃。

[0069] 共蒸发法制备铜锌锡硒薄膜前驱体时，优选地，Cu 源炉、ZnSe 源炉、Sn 源炉、Se 源炉及样品台的预设温度分别为 1210℃、765℃、1140℃、210℃ 及 200℃。

[0070] 采用共蒸发制备金属薄膜前驱体时，高温退火的步骤也在 MBE 腔体内直接进行，而无需将样品取出再放入退火炉中，操作方便。

[0071] 步骤 S130 :制备依次层叠于吸收层上的缓冲层、窗口层和透明电极层。

[0072] 其中,缓冲层 30 采用水浴沉积法制备。在烧杯里调好反应溶液,反应溶液包括如下组分:氯化镉($CdCl_2$)=0. 002mol/L、氨水($NH_3 \cdot H_2O$)=0. 4mol/L、硫脲($(NH_2)_2CS$)=0. 15mol/L 和氯化铵(NH_4Cl)=0. 02mol/L。

[0073] 将反应溶液倒进反应器中,然后把步骤 S120 制备得到样品放入反应器中,使反应溶液的液面没过吸收层 20。打开水浴锅的加热器及温控装置和搅拌装置,设置温度为 80℃。待水浴温度到达设定温度后,关闭搅拌器,慢慢将反应器放入水浴锅中,调整反应器位置,使其处于水浴锅的中心位置,打开搅拌后开始计时达到 9 分钟后迅速取出反应器,拿出样品,用大量去离子水冲洗后用氮气吹干净。缓冲层 30 厚度为 50nm。

[0074] 将制备好缓冲层 30 的样品送入放置后 ZnO 靶材和 AZO 靶材的溅射室,调节氧气流量为 2sccm,氩气流量为 20sccm,溅射气压为 0.1Pa,设置 ZnO 靶材溅射功率为 440W,预溅射 10min。预溅射完成后,将溅射功率调节为 220W,溅射时间 5min,关闭 ZnO 靶材溅射电源,关闭气体流量控制器和进气阀,分子泵闸板阀开到最大,抽气 5min,打开进气阀,调节 Ar 流量为 15sccm,溅射气压为 0.05Pa。打开 AZO 靶材控制电源,设置溅射功率为 500W,预溅射 10min。预溅射完成后,将溅射功率调节为 750W,溅射时间 15min,溅射完成后,关闭 AZO 靶材溅射电源,关闭进气阀和气体流量控制器,形成依次层叠于缓冲层 30 上的窗口层 40 和透明电极层 50。

[0075] 制备缓冲层 30 和窗口层 40 之后,在制备透明电极层 50 之前,还包括制备 P2 划槽的步骤。用划线刀从窗口层 40 的表面往下划,制备 P2 划槽,如图 5 所示,P2 划槽深入窗口层 40、缓冲层 30 和吸收层 20。

[0076] 制备 P2 划槽,以便在制备透明电极层 50 时可以触及临时背电极层 90。P2 划槽的宽度优选为 200 微米。

[0077] 制备得到透明电极层 50 后,还包括制备 P3 划槽的步骤。划线刀从透明电极层 50 的表面往下划,制备 P3 划槽,如图 5 所示,P3 划槽深入透明电极层 50、窗口层 40、缓冲层 30 和吸收层 20。

[0078] 制备 P3 划槽以便下述的粘胶层 60 的粘胶流动时可以触及临时背电极层 90。P2 划槽的宽度优选为 200 微米。

[0079] 步骤 S140 :提供柔性衬底,并将柔性衬底的表面通过粘胶贴合于透明电极层上。

[0080] 提供聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)衬底、聚碳酸酯(PC)衬底、聚丙烯酸酯(PAR)衬底、聚醚砜(PES)衬底、聚砜(PSF)衬底或聚酰亚胺(PI)衬底作为柔性衬底 70。

[0081] 在柔性衬底 70 上涂覆粘胶。粘胶优选为 3 吨型环氧胶。将 3 吨型环氧胶的 A 胶和 B 胶等量、均匀地涂覆于柔性衬底 70 上,再将柔性衬底 70 涂覆有粘胶的表面贴合于透明电极层 50 上,并固化至少 2 小时,使 3 吨型环氧胶完全固化形成层叠于透明电极层 50 上的粘胶层 60 并使柔性衬底 70 的表面粘结贴合于透明电极层 50 上,使得柔性衬底 70 牢固地层叠于透明电极层 50 上。

[0082] 步骤 S150 :分离刚性衬底和柔性衬底,使吸收层与临时背电极层分离,在吸收层的远离缓冲层的表面上制备背电极层,得到 CZTS 柔性太阳电池。

[0083] 分离刚性衬底 80 和柔性衬底 70。由于吸收层 20 与缓冲层 30 的粘合力要比吸收层 20 与临时背电极层 90 的粘合力要强一些,当刚性衬底 80 和柔性衬底 70 分离的时候,吸

收层 20 会与临时背电极层 90 分离而露出吸收层 20 远离缓冲层 30 的表面。

[0084] 采用溅射法将钼或铝溅射至吸收层 20 远离缓冲层 30 的表面上,形成层叠于吸收层 20 表面上的背电极层 10。

[0085] 背电极层 10 开设有 P1 划槽。采用溅射法将钼或铝溅射至吸收层 20 远离缓冲层 30 的表面上的步骤之前还包括在吸收层 20 远离缓冲层 30 的表面上涂覆光刻胶形成光刻胶掩膜的步骤,再采用溅射法将钼或铝溅射于吸收层 20 形成光刻胶掩膜的表面上得到背电极层 10,然后除去光刻胶,在背电极层 10 上形成 P1 划槽,如图 5 所示。P1 划槽把背电极层 10 断开成预设的尺寸。

[0086] 优选地,P1 划槽的宽度为 200 微米。

[0087] 制备 P1 划槽、P2 划槽和 P3 划槽使柔性太阳能的电池内部形成串联结构。优选地,P1 划槽、P2 划槽和 P3 划槽相互之间的距离为 500 微米。

[0088] 背电极层 10、吸收层 20、缓冲层 30、窗口层 40、透明电极层 50、粘胶层 60 和柔性衬底 70 依次层叠形成上衬底结构的 CZTS 柔性太阳电池 100。

[0089] 上述 CZTS 柔性太阳电池的制备方法采用下衬底刚性太阳电池的成熟的制备工艺在刚性衬底 80 上依次制备临时背电极层 90、吸收层 20、缓冲层 30、窗口层 40 和透明电极层 50,然后用粘胶层 60 将柔性衬底 70 粘结于透明电极层 50 上,再使吸收层 20 与临时背电极层 90 分离,最后在吸收层 20 上形成背电极层 10,得到 CZTS 柔性太阳电池 100。这种 CZTS 柔性太阳电池的制备方法能够避免了直接在柔性衬底 70 上生长各个功能层,从而避免了柔性衬底 70 本身的耐温度特性和化学成本与刚性衬底 80 有差异而不能获得高效率器件的固有缺陷,使制备得到的 CZTS 柔性太阳电池 100 同时具备刚性太阳电池的高效率的特性和柔性电池柔软轻便的特点。

[0090] 以下通过具体实施例进一步阐述。

[0091] 实施例 1

[0092] CZTS 柔性太阳电池的制备

[0093] 一、共蒸发法制备铜锌锡硒层

[0094] 1、铜锌锡硒薄膜前驱体的制备

[0095] 以钠钙玻璃作为刚性衬底,在刚性衬底上镀有厚度为 800nm 的临时背电极层,将该镀有临时背电极层的刚性衬底放在 MBE 样品台上,使临时背电极层朝向蒸发源炉,打开样品台旋转开关,将 Cu 源炉、ZnSe 源炉、Sn 源炉、Se 源炉和样品台的温度分别设为 1210 °C、765 °C、1140 °C、210 °C 和 200 °C,同时打开 Cu 源炉挡板、ZnSe 源炉挡板、Sn 源炉挡板和 Se 源炉挡板,蒸镀 720 秒,得到铜锌锡硒薄膜前驱体,其组分比为 Cu:Zn:Sn:Se=1.8:1.1:1.3:3.9;

[0096] 2、高温退火

[0097] 退火过程直接在 MBE 腔体内进行。Se 源炉的温度保持 210 °C,打开 Se 源炉挡板,样品温度从 200 °C 匀速升温至 550 °C,用时 15 分钟,到达 550 °C 后保持 10 分钟,关闭样品加热电源,使样品自然冷却,当样品温度低于 250 °C 时关闭 Se 源炉挡板,退火结束,得到铜锌锡硒层,即吸收层。

[0098] 二、制备缓冲层

[0099] 在烧杯里调好反应溶液,将反应溶液倒进反应器中,然后把上述样品放入反应器

中,使反应溶液的液面没过吸收层远离临时背电极层的表面。打开水浴锅的加热器及温控和搅拌,设置温度为80℃。待水浴温度到达设定温度后,关闭搅拌器,慢慢将反应器放入水浴锅中,调整反应器位置,使其处于水浴锅的中心位置,打开搅拌后开始计时达到9分钟后迅速取出反应器,拿出样品,用大量去离子水冲洗后用氮气吹干净。在吸收层远离临时背电极层的表面上沉积硫化镉,形成层叠于吸收层远离临时背电极层的表面上的缓冲层,缓冲层的厚度为50nm。

[0100] 三、制备窗口层。

[0101] 1、将上述步骤二制备得到的样品送入制备ZnO的溅射室,调节氧气流量为2sccm,氩气流量为20sccm,溅射气压为0.1Pa,设置ZnO靶溅射功率为440W,预溅射10min。预溅射完成后,将溅射功率调节为220W,溅射5min得到层叠于缓冲层上的窗口层。关闭ZnO靶溅射电源,关闭气体流量控制器和进气阀。冷却30分钟后取出样品。窗口层的厚度为50nm;

[0102] 2、制备P2划槽

[0103] 把样品放在机械划线机的样品架上,调整好样品和划线刀的位置,划出P2划槽,P2划槽深入窗口层、缓冲层和吸收层,P2划槽的宽度为200微米。

[0104] 四、制备透明电极层

[0105] 1、将样品送入制备AZO的溅射室,调节Ar流量为15sccm,溅射气压为0.05Pa。打开AZO靶控制电源,设置溅射功率为500W,预溅射10min。预溅射完成后,将溅射功率调节为750W,溅射15min得到层叠于本征氧化锌层上的掺铝氧化锌层,关闭溅射电源,关闭进气阀和气体流量控制器。冷却30分钟后取出样品。透明电极层的厚度为200nm;

[0106] 2、制备P3划槽

[0107] 把样品放在机械划线机的样品架上,调整好样品和划线刀的位置,划出P3划槽,P3划槽深入透明电极层50、窗口层40、缓冲层30和吸收层20,P3划槽的宽度为200微米。

[0108] 五、衬底转移

[0109] 以聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)衬底作为柔性衬底,将3吨型环氧胶的A胶和B胶等量、均匀地涂覆到清洗干净的柔性衬底上,再将柔性衬底涂覆有粘胶的表面层叠于透明电极层上,并固化至少2小时,保证3吨型环氧胶完全固化形成层叠于透明电极层上的粘胶层并使柔性衬底粘结于透明电极层上,使得柔性衬底牢固地层叠于透明电极层上,然后将柔性衬底和刚性衬底分离,使吸收层与临时背电极层分离。

[0110] 六、制备背电极层

[0111] 1、制作P1划槽的光刻胶掩膜

[0112] 将制备得到的样品放入旋涂仪中,把负性光刻胶(型号为NR5-8000)滴在吸收层中心,设定转速3000rpm。旋涂结束后放在温度为150℃的加热盘上加热10分钟,加热结束后拿出样品冷却至室温。把样品放进曝光机的样品架上,调节曝光时间为50s。曝光结束后用100℃的热盘加热60s。冷却样品至室温后显影60s,在铜锌锡硒薄膜上形成由光刻胶制成的P1划槽的光刻掩膜;

[0113] 2、溅射制备背电极层

[0114] 将上述步骤1制备得到的样品放在镀钼室的样品架上,打开样品旋转,调节氩气流量为14sccm,电阻规读数为1Pa,将钼靶的溅射功率设为85W,打开挡板,溅射44分钟,得到层叠于吸收层上的背电极层,背电极层的厚度为1μm;

[0115] 3、去光刻胶

[0116] 把步骤2制备得到的样品放入去胶液(丙酮)中浸泡10分钟,然后用无水乙醇浸泡2分钟,最后用去离子水冲洗干净,氮气吹干,得到形成有P1划槽的背电极层,得到CZTS柔性太阳电池,其中,P1划槽的宽度为200微米,P1划槽、P2划槽和P3划槽相互之间的距离为500微米。

[0117] 实施例2

[0118] CZTS柔性太阳电池的制备

[0119] 一、共溅射法制备铜锌锡硫薄膜

[0120] 1、铜锌锡硫薄膜前驱体的制备

[0121] 以钠钙玻璃作为刚性衬底,在刚性衬底上镀有厚度为800nm的临时背电极层,将该镀有临时背电极层的刚性衬底放在磁控溅射样品台上,使临时背电极层朝向衬底挡板,打开样品台旋转开关,将Cu靶、ZnS靶和SnS₂靶的功率分别设为60W、75W和70W,同时打开Cu靶挡板、ZnS靶挡板和SnS₂靶挡板,共溅射1小时,得到铜锌锡硫薄膜前驱体,组分比为Cu:Zn:Sn:S=1.8:1.1:1.3:3.9,铜锌锡硫薄膜前驱体厚度为1μm。

[0122] 2、高温退火

[0123] 把铜锌锡硫薄膜前驱体放入退火炉中,用机械泵抽真空至薄膜真空规读数为0Pa。用计时器计时继续抽5分钟,以保证退火炉清洁。向退火炉中通H₂S(99.999%)气体至2×10³Pa,再通99.999%高纯氮气至4×10⁴Pa。开启加热电源开关,70分钟从室温升至500℃(每分钟升温6.8℃),在500℃保持15分钟,然后自然冷却至室温。加热过程中通过铠装K型热偶监测衬底温度。待衬底温度冷却至室温后,清洗退火炉中残余的H₂S气氛,取出样品,即得到铜锌锡硫层,即光吸收层,光吸收层的厚度为1.5μm。

[0124] 二、制备缓冲层

[0125] 在烧杯里调好反应溶液,将反应溶液倒进反应器中,然后把上述样品放入反应器中,使反应溶液的液面没过吸收层远离临时背电极层的表面。打开水浴锅的加热器及温控和搅拌,设置温度为80℃。待水浴温度到达设定温度后,关闭搅拌器,慢慢将反应器放入水浴锅中,调整反应器位置,使其处于水浴锅的中心位置,打开搅拌后开始计时达到9分钟后迅速取出反应器,拿出样品,用大量去离子水冲洗后用氮气吹干净。在吸收层远离临时背电极层的表面上沉积硫化镉,形成层叠于吸收层远离临时背电极层的表面上的缓冲层,缓冲层的厚度为50nm。

[0126] 三、制备窗口层。

[0127] 1、将上述步骤二制备得到的样品送入制备ZnO的溅射室,调节氧气流量为2sccm,氩气流量为20sccm,溅射气压为0.1Pa,设置ZnO靶溅射功率为440W,预溅射10min。预溅射完成后,将溅射功率调节为220W,溅射5min得到层叠于缓冲层上的窗口层。关闭ZnO靶溅射电源,关闭气体流量控制器和进气阀。冷却30分钟后取出样品。窗口层的厚度为50nm;

[0128] 2、制备P2划槽

[0129] 把样品放在机械划线机的样品架上,调整好样品和划线刀的位置,划出P2划槽,P2划槽深入窗口层、缓冲层和吸收层,P2划槽的宽度为200微米。

[0130] 四、制备透明电极层

[0131] 1、将样品送入制备AZO的溅射室,调节Ar流量为15sccm,溅射气压为0.05Pa。打

开 AZO 靶控制电源, 设置溅射功率为 500W, 预溅射 10min。预溅射完成后, 将溅射功率调节为 750W, 溅射 15min 得到层叠于本征氧化锌层上的掺铝氧化锌层, 关闭溅射电源, 关闭进气阀和气体流量控制器。冷却 30 分钟后取出样品。透明电极层的厚度为 200nm ;

[0132] 2、制备 P3 划槽

[0133] 把样品放在机械划线机的样品架上, 调整好样品和划线刀的位置, 划出 P3 划槽, P3 划槽深入透明电极层 50、窗口层 40、缓冲层 30 和吸收层 20, P3 划槽的宽度为 200 微米。

[0134] 五、衬底转移

[0135] 以聚碳酸酯(PC) 衬底作为柔性衬底, 将 3 吨型环氧胶的 A 胶和 B 胶等量、均匀地涂覆到清洗干净的柔性衬底上, 再将柔性衬底涂覆有粘胶的表面层叠于透明电极层上, 并固化至少 2 小时, 保证 3 吨型环氧胶完全固化形成层叠于透明电极层上的粘胶层并使柔性衬底粘结于透明电极层上, 使得柔性衬底牢固地层叠于透明电极层上, 然后将柔性衬底和刚性衬底分离, 使吸收层与临时背电极层分离。

[0136] 六、制备背电极层

[0137] 1、制作 P1 划槽的光刻胶掩膜

[0138] 将制备得到的样品放入旋涂仪中, 把负性光刻胶(型号为 NR5-8000)滴在吸收层中心, 设定转速 3000rpm。旋涂结束后放在温度为 150℃的加热盘上加热 10 分钟, 加热结束后拿出样品冷却至室温。把样品放进曝光机的样品架上, 调节曝光时间为 50s。曝光结束后用 100℃的热盘加热 60s。冷却样品至室温后显影 60s, 在铜锌锡硒薄膜上形成由光刻胶制成的 P1 划槽的光刻掩膜 ;

[0139] 2、溅射制备背电极层

[0140] 将上述步骤 1 制备得到的样品放在镀铝室的样品架上, 打开样品旋转, 调节氩气流量为 14sccm, 电阻规读数为 1Pa, 将铝靶的溅射功率设为 85W, 打开挡板, 溅射 44 分钟, 得到层叠于吸收层上的背电极层, 背电极层的厚度为 1 μ m ;

[0141] 3、去光刻胶

[0142] 把步骤 2 制备得到的样品放入去胶液(丙酮)中浸泡 10 分钟, 然后用无水乙醇浸泡 2 分钟, 最后用去离子水冲洗干净, 氮气吹干, 得到形成有 P1 划槽的背电极层, 得到 CZTS 柔性太阳电池, 其中, P1 划槽的宽度为 200 微米, P1 划槽、P2 划槽和 P3 划槽相互之间的距离为 500 微米。

[0143] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式, 其描述较为具体和详细, 但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是, 对于本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 这些都属于本发明的保护范围。因此, 本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

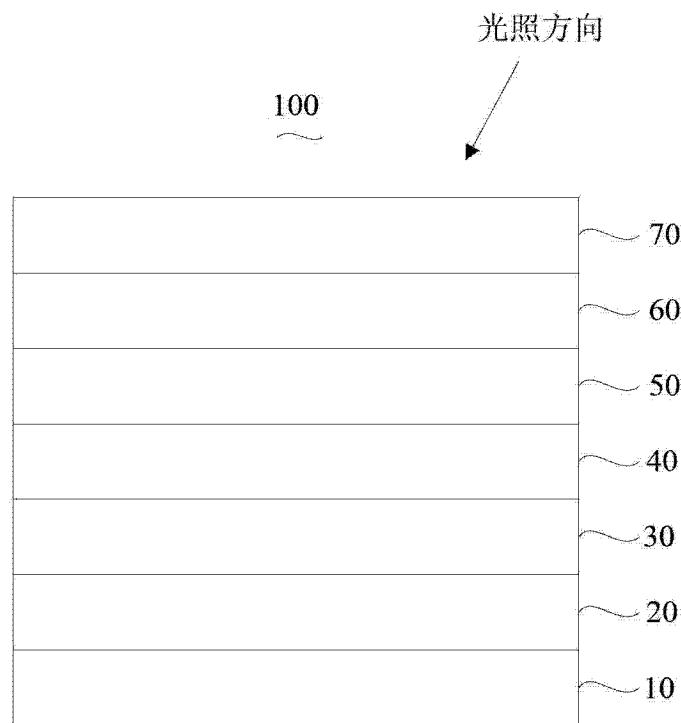


图 1

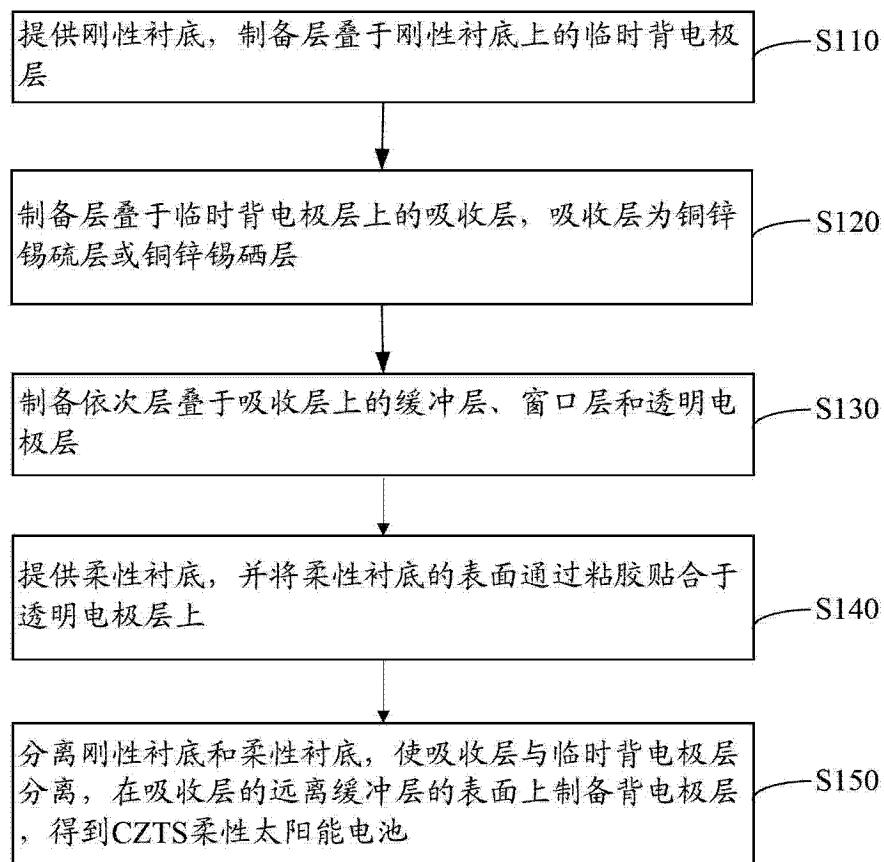


图 2

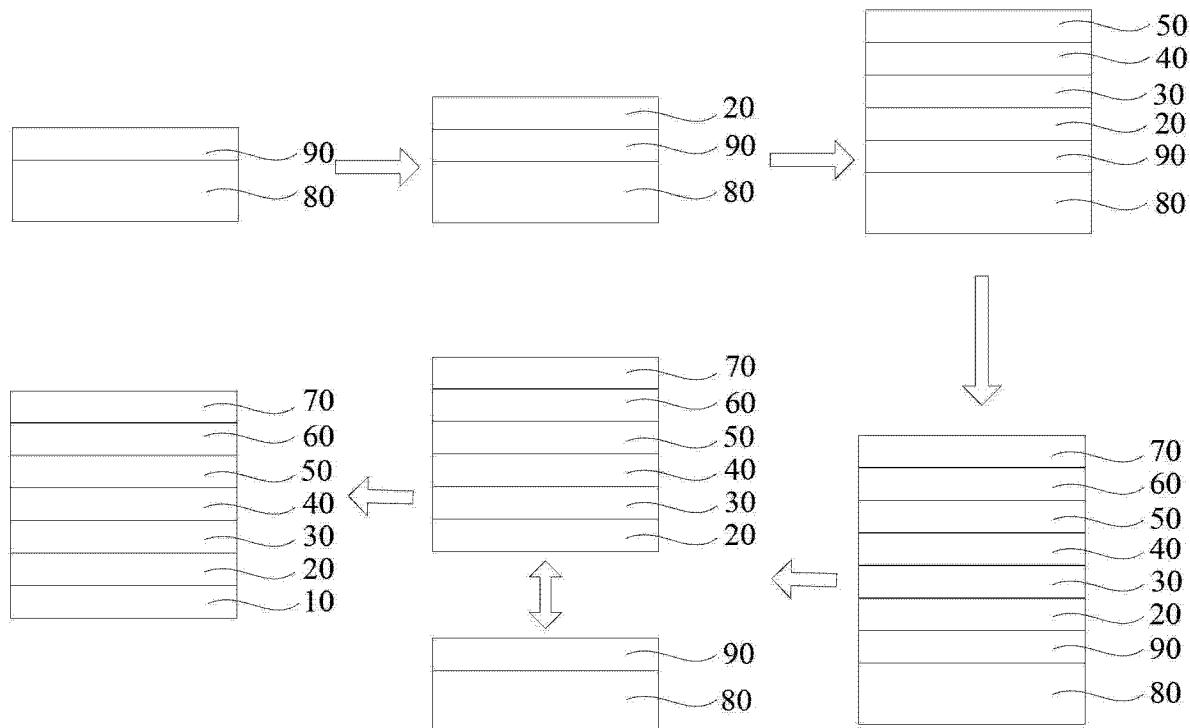


图 3

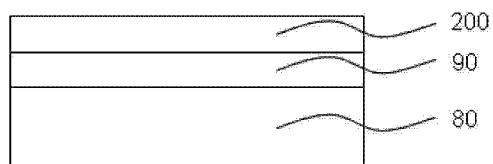


图 4

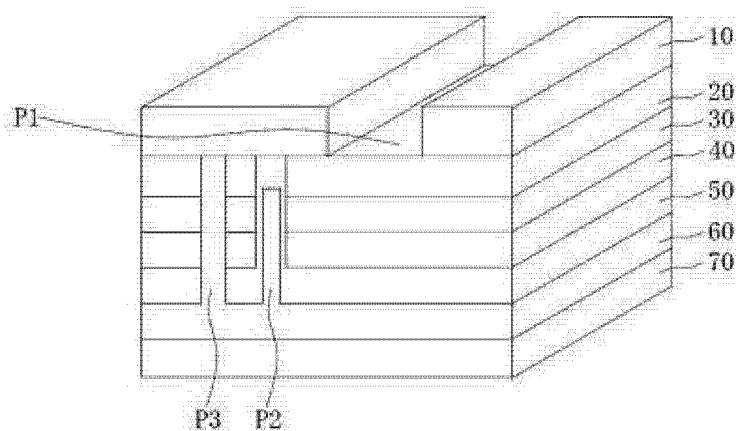


图 5