



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103094373 B

(45) 授权公告日 2016.02.17

(21) 申请号 201110074145.2

(22) 申请日 2011.03.25

(73) 专利权人 南京航空航天大学

地址 210016 江苏省南京市白下区御道街
29号

(72) 发明人 沈鸿烈 江丰 王威 张磊

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 叶连生

(51) Int. Cl.

H01L 31/032(2006.01)

H01L 31/0392(2006.01)

H01L 31/075(2012.01)

H01L 31/074(2012.01)

H01L 31/20(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101452969 A, 2009.06.10, 说明书第2页

第4段至第3页第6段, 附图1.

CN 101866991 A, 2010.10.20, 说明书第
0018段至0031段, 附图1.

RU 2347299 C1, 2009.02.20, 摘要.

CN 101967624 A, 2011.02.09, 全文.

审查员 张志芳

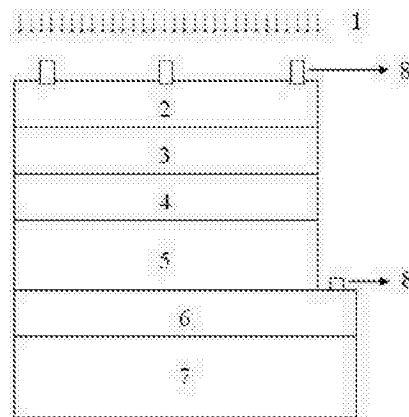
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

$Cu_2ZnSnS_4/a-Si$ 异质结太阳能电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明一种 $Cu_2ZnSnS_4/a-Si$ 异质结太阳能电池及其制备方法, 属于太阳能电池器件设计及新材料技术领域。所述的 $Cu_2ZnSnS_4/a-Si$ 异质结太阳能电池, 其结构包括 p 型层和 n 型层构成的异质 p-n 结, 其中 p 型层为 CZTS, 其特征在于: n 型层为 a-Si, n 型层上还沉积有透明导电电极。制备步骤为: 步骤 1、对衬底进行清洗; 步骤 2、CZTS 薄膜的制备; 步骤 3、a-Si 薄膜的制备; 步骤 4、利用磁控溅射法制备透明导电电极。本发明制备的太阳能电池结构新颖且完全无毒廉价, 具有广阔的应用前景和很大的商业价值。



1. 一种 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法, 所述的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池, 其结构包括 p 型层和 n 型层构成的异质 p-n 结, 其中 p 型层为 CZTS, 其特征在于: n 型层为 a-Si, n 型层上还沉积有透明导电电极; 其特征在于包括如下制备步骤:

步骤 1、对衬底进行清洗, 其中衬底选择 FTO 玻璃或金属薄片或金属镀膜的玻璃衬底;

步骤 2、CZTS 薄膜的制备: 利用磁控溅射金属多层膜预置层后续硫化法制备 p 型 CZTS 薄膜, 该步骤可采用现有技术, 具体步骤如下:

(2-1) 首先采用磁控溅射法在衬底上依次分别溅射 Zn, Sn 和 Cu 膜 (先后顺序可调整), 其中各个金属靶材的纯度都高于 99.999%; 其中各层金属薄膜溅射参数: 本底真空度为 $5 \times 10^2 \text{pa} - 5 \times 10^4 \text{pa}$, Ar 流量为 5sccm-100sccm, 溅射气压保持在 0.1-10pa, 溅射功率为 20-100W, 衬底温度为室温-200°C, 各金属层厚度为 50-150nm 之间;

(2-2) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜, 其中硫化过程中以纯度 99.999% 以上 N_2 或者 Ar 惰性气体为载气, 硫源采用纯度 99.999% 以上的硫粉或者 H_2S 气体, 硫化温度为 450-600°C, 硫化时间为 60-140min;

步骤 3、a-Si 薄膜的制备: 用热丝 CVD 法制备 n 型 a-Si 薄膜或者 i 型 a-Si 薄膜 / n 型 a-Si 薄膜双层膜, 该步骤可采用现有技术, 具体步骤如下:

用热丝 CVD 法制备 i 型 a-Si/n 型 a-Si 双层膜或者 n 型 a-Si 单层薄膜, 其中 i 型层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 1-20sccm, H_2 流量为 1-40sccm, 灯丝电流为 22.5-50A, 气压保持在 0.1-10pa 不变, 衬底温度为 200-400°C, 生长的薄膜厚度为 10-100nm 之间; n 型 a-Si 薄膜的厚度为 10-100nm 之间; n 型层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 1-20sccm, PH_3 流量为 1-40sccm, H_2 流量为 1-40sccm, 灯丝电流为 22.5-50A, 气压保持在 0.1-10pa 不变, 衬底温度为 200-400°C, 生长的薄膜厚度为 10-100nm 之间;

步骤 4、利用磁控溅射法制备透明导电电极, 其中所采用的透明导电电极为 ITO 或 AZO 或 FTO。

2. 根据权利要求 1 所述的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法, 其特征在于: 在 p 型层和 n 型层之间还包括 i 型层, 其中 i 型层为 a-Si, 即步骤 2 和步骤 3 之间还包括用热丝 CVD 法制备 i 型 a-Si 薄膜的步骤。

3. 根据权利要求 2 所述的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法, 所述用热丝 CVD 法制备 i 型 a-Si 薄膜的过程, i 型 a-Si 薄膜厚度为 10-100nm。

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池及其制备方法,属于太阳能电池器件新材料与新结构技术领域。

背景技术

[0002] 全球性的能源短缺、环境污染、气候变暖正日益严重地困扰着人类社会。寻求绿色替代能源,实现可持续发展,已成为世界各国共同面临的课题。从长远来看,可再生能源将是未来人类的主要能源来源。在新发展的可再生能源的利用中,太阳能电池最具潜力。

[0003] 但是介于全世界硅材料的短缺和高昂的制备成本,薄膜太阳能电池引起了人们的广泛关注,近几年成为了科技工作者的研究重心。薄膜太阳能电池分为硅基薄膜太阳能电池和化合物薄膜太阳能电池,为了开拓新型高效太阳电池材料和进一步降低电池成本,化合物薄膜电池得到了前所未有的重视并且取得了长足的发展。作为化合物薄膜电池的代表,CIGS(铜铟镓硒)薄膜太阳能电池的效率截止2010年底已经达到了20.3%,非常有机会取代硅基薄膜电池成为下一代太阳能电池。但是In、Se的毒性和Ga的高昂成本却严重制约着CIGS的发展,为了寻找一种无毒廉价且高效的太阳能电池材料,人们经过了不懈的努力和探索。2010年,美国IBM公司运用Zn和Sn取代了CIGS中的In和Ga得到的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 电池效率达到了9.6%,引起了全世界的关注。元素Zn和Sn的地球储量极为丰富且无毒性,所以这种4元的铜锌锡硒(硫)电池有着很好的应用前景和巨大的商业价值,相信经过全世界科研者的不懈努力CZTS电池效率必将取得长足的进步。相信不久的将来,这种无毒廉价的CZTS薄膜电池必将取代CIGS薄膜电池成为化合物电池的典范。

[0004] 目前,国外的一些科研小组在CZTS电池领域取得了一些进展。主要概括为CZTS与CdS的异质结电池,但是Cd具有毒性,所以这种电池有一定的环境污染。国内CZTS太阳能电池的报道目前几乎没有。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于用无毒的a-Si取代CdS与 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 形成真正意义上的环境友好型异质结太阳能电池及其制备方法。

[0006] 一种 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法,所述的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池,其结构包括p型层和n型层构成的异质p-n结,其中p型层为CZTS,其特征在于:n型层为a-Si,n型层上还沉积有透明导电电极;其特征在于包括如下制备步骤:步骤1、对衬底进行清洗,其中衬底选择FTO玻璃或金属薄片或金属镀膜的玻璃衬底;步骤2、CZTS薄膜的制备:利用磁控溅射金属多层膜预置层后续硫化法制备p型CZTS薄膜,该步骤可采用现有技术,具体步骤如下:(2-1)首先采用磁控溅射法在衬底上依次分别溅射Zn,Sn和Cu膜(先后顺序可调整),其中各个金属靶材的纯度都高于99.999%;其中各层金属薄膜溅射参数:本底真空度为 $5 \times 10^{-2} \text{pa}$ - $5 \times 10^{-4} \text{pa}$,Ar流量为5sccm-100sccm,溅射气压保持在0.1-10pa,溅射功率为20-100W,衬底温度为室温-200℃,各金属层厚度为50-150nm之

间；(2-2) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜，其中硫化过程中以纯度 99.999% 以上 N_2 或者 Ar 惰性气体为载气，硫源采用纯度 99.999% 以上的硫粉或者 H_2S 气体，硫化温度为 450–600℃，硫化时间为 60–140min；步骤 3、a-Si 薄膜的制备：用热丝 CVD 法制备 n 型 a-Si 薄膜或者 i 型 a-Si 薄膜/n 型 a-Si 薄膜双层膜，该步骤可采用现有技术，具体步骤如下：用热丝 CVD 法制备 i 型 a-Si/n 型 a-Si 双层膜或者 n 型 a-Si 单层薄膜，其中 i 型层 a-Si 生长参数： SH_4 流量为 1–20sccm， H_2 流量为 1–40sccm，灯丝电流为 22.5–50A，气压保持在 0.1–10pa 不变，衬底温度为 200–400℃，生长的薄膜厚度为 10–100nm 之间；n 型 a-Si 薄膜的厚度为 10–100nm 之间；n 型层 a-Si 生长参数： SH_4 流量为 1–20sccm， PH_3 流量为 1–40sccm， H_2 流量为 1–40sccm，灯丝电流为 22.5–50A，气压保持在 0.1–10pa 不变，衬底温度为 200–400℃，生长的薄膜厚度为 10–100nm 之间；步骤 4、利用磁控溅射法制备透明导电电极，其中所采用的透明导电电极为 ITO 或 AZO 或 FTO。

[0007] 所述的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法，其特征在于：在 p 型层和 n 型层之间还包括 i 型层，其中 i 型层为 a-Si，即步骤 2 和步骤 3 之间还包括用热丝 CVD 法制备 i 型 a-Si 薄膜的步骤。

[0008] 所述的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法，所述用热丝 CVD 法制备 i 型 a-Si 薄膜的过程，i 型 a-Si 薄膜厚度为 10–100nm。

[0009] 本发明概括为多层金属膜后续硫化形成的 p 型导电的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 与 n 型导电的非晶硅薄膜形成的异质结电池。其中 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜为电池主要的吸收层，非晶硅薄膜作为电池的发射极。具体而言，采用磁控溅射法在 FTO 或者镀有金属薄层的玻璃衬底上依次溅射 Zn, Sn 和 Cu 膜，置于管式炉中硫化，然后利用热丝化学气相沉积法（热丝 CVD）生长非晶硅薄膜，最后用磁控溅射法制备透明导电薄膜作为上电极。这套方法相对现有技术的有益效果是利用金属前躯体后续硫化的方法制备 CZTS 薄膜稳定性较好，薄膜成分和化学计量比容易控制且适合大面积生产，生产成本低廉；其次选择无毒廉价的非晶硅取代有毒的 CdS 作为发射极与 CZTS 形成的异质结太阳电池是真正意义上的结构创新和环境友好型廉价太阳电池，具有广阔的应用前景和很大的商业价值。

附图说明

[0010] 图 1 为本发明中新型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质 p-i-n 结薄膜太阳能电池的结构示意图。图中标号名称：1. 入射太阳光；2. TCO 透明导电薄膜；3. n 型掺杂的非晶硅薄膜；4. 本征 i 型的非晶硅薄膜；5. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜；6. TCO 透明导电薄膜或者金属薄膜；7. 普通玻璃衬底；8. 银电极

[0011] 图 2 为本发明中新型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质 p-n 结薄膜太阳能电池的结构示意图。

[0012] 图 3 为实施例 1 制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的 X 射线衍射图谱，图中的所有衍射峰都为锡黄铁矿结构的 CZTS 材料特征衍射峰，其中薄膜具有强烈的 (112) 择优取向。（实施例 2–6 中的 CZTS 薄膜的 X 射线衍射测试结果和图 3 类似）。

[0013] 图 4 为实施例 1 制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的能谱图 (EDS)，测试发现制备的薄膜的元素比例非常接近 CZTS 的化学计量比，充分说明我们制备的薄膜为较为纯净的 CZTS 薄膜。（实施例 2–6 中的 CZTS 薄膜的能谱测试结果和图 4 类似）。

[0014] 图 5 为实施例 1 制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜的光吸收系数图（插图为薄膜的光学带隙

计算图),测试发现薄膜的吸收边在 800nm 左右,在可见光范围内的吸收系数大于 10^4cm^{-1} ,计算发现薄膜的光学带隙大约为 1.5eV(实施例 2-6 中的 CZTS 薄膜光学性能和图 5 类似)。

[0015] 图 6 为实施例 1 制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质 p-i-n 结太阳能电池的 I-V 曲线,电池的开路电压为 585mV,短路电流密度为 $17.46\text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子为 52%。(实施例 2 和 6 中的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质 p-i-n 结太阳能电池 I-V 曲线和图 6 类似)

[0016] 图 7 为实施例 3 制备的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质 p-n 结太阳能电池的 I-V 曲线,电池的开路电压为 530mV,短路电流密度为 $14\text{mA}/\text{cm}^2$,填充因子为 40%。(实施例 4 和 5 中的 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质 p-n 结太阳能电池 I-V 曲线和图 7 类似)

具体实施方式

[0017] 上述的基于 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 的异质结太阳能电池新型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{a-Si}$ 异质结太阳能电池的制备方法,其特征在于包括如下制备步骤:

[0018] 步骤 1、对衬底进行清洗,其中衬底选择 FTO 玻璃或金属薄片或金属镀膜的玻璃衬底;

[0019] 步骤 2、CZTS 薄膜的制备:利用磁控溅射金属多层膜预置层后续硫化法制备 p 型 CZTS 薄膜,该步骤可采用现有技术,具体步骤如下:

[0020] (2-1) 首先采用磁控溅射法在衬底上依次分别溅射 Zn, Sn 和 Cu 膜(先后顺序可调整),其中各个金属靶材的纯度都高于 99.999%;其中各层金属薄膜溅射参数:本底真空度为 $5 \times 10^2\text{pa}$ - $5 \times 10^4\text{pa}$,Ar 流量为 5sccm-100sccm,溅射气压保持在 0.1-10pa,溅射功率为 20-100W,衬底温度为室温-200°C,各金属层厚度为 50-300nm 之间;

[0021] (2-2) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜,其中硫化过程中以纯度 99.999% 以上 N_2 或者 Ar 惰性气体为载气,硫源采用纯度 99.999% 以上的硫粉或者 H_2S 气体,硫化温度为 400-600°C,硫化时间为 60-150min。

[0022] 步骤 3、a-Si 薄膜的制备:用热丝 CVD 法制备 n 型 a-Si 薄膜或者 i 型 a-Si 薄膜/n 型 a-Si 薄膜双层膜,该步骤可采用现有技术,具体步骤如下:

[0023] 用 CVD 法制备 i 型 a-Si/n 型 a-Si 双层膜或者 n 型 a-Si 单层薄膜,其中 i 型层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 1-20sccm, H_2 流量为 1-40sccm,灯丝电流为 22.5-50A,气压保持在 0.1-10pa 不变,衬底温度为 200-400°C,生长的薄膜厚度为 10-100nm 之间;n 型 a-Si 薄膜的厚度为 10-100nm 之间;n 型层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 1-20sccm, PH_3 流量为 1-40sccm, H_2 流量为 1-40sccm,灯丝电流为 22.5-50A,气压保持在 0.1-10pa 不变,衬底温度为 200-400°C,生长的薄膜厚度为 10-100nm 之间。

[0024] 步骤 4、利用磁控溅射法制备透明导电电极。

[0025] 此种方法相对现有技术的有益效果是利用金属前躯体后续硫化的方法制备 CZTS 薄膜稳定性较好,薄膜成分和化学计量比容易控制且适合大面积生产,生产成本低廉;其次选择无毒廉价的非晶硅取代有毒的 CdS 作为发射极与 CZTS 形成的异质结太阳能电池是真正意义上的结构创新和环境友好型廉价太阳能电池。

[0026] 具体实例一

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步描述,但不应以此限制本发明的保护范围。

[0028] 一种新型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太阳能电池及其制备方法,包括如下步骤:

[0029] (1) 对普通 FTO 玻璃衬底进行清洗,具体工艺如下:

[0030] 有机溶剂超声清洗→丙酮超声清洗→酒精超声清洗→超纯水超声清洗

[0031] (2) 在上述清洗完的 FTO 衬底上依次分别溅射 Zn, Sn 和 Cu 膜。对应的各层金属薄膜溅射参数如下:

[0032] Zn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 20W, 溅射厚度为 60nm。

[0033] Sn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射厚度为 70nm。

[0034] Cu 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 50W, 溅射厚度为 50nm。

[0035] (3) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜。硫化工艺如下:硫化之前排除管内空气,硫化过程中以高纯 N_2 为载气进行硫化,硫源采用高纯硫粉,硫化温度为 500°C ,硫化时间为 70min。

[0036] (4) 用热丝 CVD 法依次制备本征的 i 层 a-Si 薄膜,具体工艺参数如下:

[0037] i 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, H_2 流量为 9sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 200°C , 生长的薄膜厚度为 80nm。

[0038] (5) 用热丝 CVD 法依次制备 n 型掺杂的 a-Si 薄膜,具体工艺参数如下:

[0039] n 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, PH_3 流量为 8sccm, H_2 流量为 8sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 200°C , 生长的薄膜厚度为 10nm。

[0040] (6) 利用磁控溅射法制备 ITO(氧化铟锡)透明导电电极,制备工艺如下:

[0041] 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 40sccm, O_2 流量为 0.2sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射时间为 3600s, 膜厚为 150nm, 衬底温度为 160°C 。

[0042] 注:按照上述步骤制备的 CZTS 薄膜具有强烈的 (112) 择优取向,薄膜化学计量比接近标准值,在可见光范围内的吸收系数大于 10^4cm^{-1} ;同时制备的电池有良好的光电转换效率。

[0043] 具体实例二

[0044] 下面结合实施例对本发明作进一步描述,但不应以此限制本发明的保护范围。

[0045] 一种新型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太阳能电池及其制备方法,包括如下步骤:

[0046] (1) 对普通 FTO 玻璃衬底进行清洗,具体工艺如下:

[0047] 有机溶剂超声清洗→丙酮超声清洗→酒精超声清洗→超纯水超声清洗

[0048] (2) 在上述清洗完的 FTO 衬底上依次分别溅射 Sn, Zn 和 Cu 膜。对应的各层金属薄膜溅射参数如下:

[0049] Sn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射膜厚为 140nm, 衬底温度为室温。

[0050] Zn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 20W, 溅射膜厚为 120nm, 衬底温度为室温。

[0051] Cu 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 50W, 溅射膜厚为 100nm, 衬底温度为室温。

[0052] (3) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜。硫化工艺如

下:硫化之前排除管内空气,硫化过程中以高纯 N_2 为载气进行硫化,硫源采用高纯硫粉,硫化温度为 $500^{\circ}C$,硫化时间为140min。

[0053] (4) 用 PECVD 法依次制备本征的 i 层 a-Si 薄膜,具体工艺参数如下:

[0054] i 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, H_2 流量为 9sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 $200^{\circ}C$, 生长的薄膜厚度为 20nm。

[0055] (5) 用 PECVD 法依次制备 n 型掺杂的 a-Si 薄膜,具体工艺参数如下:

[0056] n 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, PH_3 流量为 8sccm, H_2 流量为 8sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 $200^{\circ}C$, 生长的薄膜厚度为 20nm。

[0057] (6) 利用磁控溅射法制备 ITO(氧化铟锡)透明导电电极,制备工艺如下:

[0058] 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 40sccm, O_2 流量为 0.2sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射时间为 3600s, 膜厚为 150nm, 衬底温度为 $160^{\circ}C$ 。

[0059] 注:按照上述步骤制备的 CZTS 薄膜具有强烈的 (112) 择优取向,薄膜化学计量比接近标准值,在可见光范围内的吸收系数大于 $10^4 cm^{-1}$;同时制备的电池有良好的光电转换效率。

[0060] 具体实例三

[0061] 下面结合实施例对本发明作进一步描述,但不应以此限制本发明的保护范围。

[0062] 一种新型 Cu_2ZnSnS_4 薄膜太阳能电池及其制备方法,包括如下步骤:

[0063] (1) 对普通 FTO 玻璃衬底进行清洗,具体工艺如下:

[0064] 有机溶剂超声清洗→丙酮超声清洗→酒精超声清洗→超纯水超声清洗

[0065] (2) 在上述清洗完的 FTO 衬底上依次分别溅射 Sn, Cu 和 Zn 膜。对应的各层金属薄膜溅射参数如下:

[0066] Sn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射膜厚为 80nm, 衬底温度为室温。

[0067] Cu 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 50W, 溅射膜厚为 90nm, 衬底温度为室温。

[0068] Zn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 20W, 溅射膜厚为 90nm, 衬底温度为室温。

[0069] (3) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 Cu_2ZnSnS_4 薄膜。硫化工艺如下:硫化之前排除管内空气,硫化过程中以高纯 N_2 为载气进行硫化,硫源采用高纯硫粉,硫化温度为 $450^{\circ}C$,硫化时间为120min。

[0070] (4) 用热丝 CVD 法依次制备 n 型掺杂的 a-Si 薄膜,具体工艺参数如下:

[0071] n 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, PH_3 流量为 8sccm, H_2 流量为 8sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 $200^{\circ}C$, 生长的薄膜厚度为 60nm。

[0072] (5) 利用磁控溅射法制备 ITO(氧化铟锡)透明导电电极,制备工艺如下:

[0073] 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 40sccm, O_2 流量为 0.2sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射时间为 3600s, 膜厚为 150nm, 衬底温度为 $160^{\circ}C$ 。

[0074] 注:按照上述步骤制备的 CZTS 薄膜具有强烈的 (112) 择优取向,薄膜化学计量比接近标准值,在可见光范围内的吸收系数大于 $10^4 cm^{-1}$;同时制备的电池有良好的光电转换效率。

[0075] 具体实例四

[0076] 下面结合实施例对本发明作进一步描述,但不应以此限制本发明的保护范围。

[0077] 一种新型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太阳能电池及其制备方法,包括如下步骤:

[0078] (1) 对普通 FTO 玻璃衬底进行清洗,具体工艺如下:

[0079] 有机溶剂超声清洗→丙酮超声清洗→酒精超声清洗→超纯水超声清洗

[0080] (2) 在上述清洗完的 FTO 衬底上依次分别溅射 Sn, Cu 和 Zn 膜。对应的各层金属薄膜溅射参数如下:

[0081] Cu 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 50W, 溅射膜厚为 100nm, 衬底温度为室温。

[0082] Sn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射膜厚为 140nm, 衬底温度为室温。

[0083] Zn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 20W, 溅射膜厚为 120nm, 衬底温度为室温。

[0084] (3) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜。硫化工艺如下:硫化之前排除管内空气,硫化过程中以高纯 N_2 为载气进行硫化,硫源采用高纯硫粉,硫化温度为 500°C , 硫化时间为 100min。

[0085] (4) 用热丝 CVD 法依次制备 n 型掺杂的 a-Si 薄膜,具体工艺参数如下:

[0086] n 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, PH_3 流量为 8sccm, H_2 流量为 8sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 200°C , 生长的薄膜厚度为 100nm。

[0087] (5) 利用磁控溅射法制备 ITO(氧化铟锡)透明导电电极,制备工艺如下:

[0088] 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 40sccm, O_2 流量为 0.2sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射时间为 3600s, 膜厚为 150nm, 衬底温度为 160°C 。

[0089] 注:按照上述步骤制备的 CZTS 薄膜具有强烈的 (112) 择优取向,薄膜化学计量比接近标准值,在可见光范围内的吸收系数大于 10^4cm^{-1} ;同时制备的电池有良好的光电转换效率。

[0090] 具体实例五

[0091] 下面结合实施例对本发明作进一步描述,但不应以此限制本发明的保护范围。

[0092] 一种新型 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜太阳能电池及其制备方法,包括如下步骤:

[0093] (1) 对金属薄片衬底进行清洗,具体工艺如下:

[0094] 有机溶剂超声清洗→丙酮超声清洗→酒精超声清洗→超纯水超声清洗

[0095] (2) 在上述清洗完的 FTO 衬底上依次分别溅射 Sn, Cu 和 Zn 膜。对应的各层金属薄膜溅射参数如下:

[0096] Cu 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 50W, 溅射膜厚为 100nm, 衬底温度为室温。

[0097] Zn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 20W, 溅射膜厚为 120nm, 衬底温度为室温。

[0098] Sn 膜溅射参数:本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射膜厚为 140nm, 衬底温度为室温。

[0099] (3) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 薄膜。硫化工艺如

下:硫化之前排除管内空气,硫化过程中以高纯 N_2 为载气进行硫化,硫源采用高纯硫粉,硫化温度为 $500^{\circ}C$,硫化时间为140min。

[0100] (4) 用热丝 CVD 法依次制备 n 型掺杂的 a-Si 薄膜,具体工艺参数如下:

[0101] n 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, PH_3 流量为 8sccm, H_2 流量为 8sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 $200^{\circ}C$, 生长的薄膜厚度为 40nm。

[0102] (5) 利用磁控溅射法制备 FTO(掺氟氧化锡)透明导电电极, 制备工艺如下:

[0103] 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 40sccm, O_2 流量为 0.2sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射膜厚为 150nm, 衬底温度为 $200^{\circ}C$ 。

[0104] 注:按照上述步骤制备的 CZTS 薄膜具有强烈的 (112) 择优取向, 薄膜化学计量比接近标准值, 在可见光范围内的吸收系数大于 $10^4 cm^{-1}$; 同时制备的电池有良好的光电转换效率。

[0105] 具体实例六

[0106] 下面结合实施例对本发明作进一步描述, 但不应以此限制本发明的保护范围。

[0107] 一种新型 Cu_2ZnSnS_4 薄膜太阳能电池及其制备方法, 包括如下步骤:

[0108] (1) 对金属薄片进行清洗, 具体工艺如下:

[0109] 有机溶剂超声清洗 → 丙酮超声清洗 → 酒精超声清洗 → 超纯水超声清洗

[0110] (2) 在上述清洗完的 FTO 衬底上依次分别溅射 Zn, Sn 和 Cu 膜。对应的各层金属薄膜溅射参数如下:

[0111] Zn 膜溅射参数: 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 20W, 溅射膜厚为 100nm, 衬底温度为室温。

[0112] Cu 膜溅射参数: 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 50W, 溅射膜厚为 100nm, 衬底温度为室温。

[0113] Sn 膜溅射参数: 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 30W, 溅射膜厚为 100nm, 衬底温度为室温。

[0114] (3) 将上述的金属多层膜在真空管式炉中硫化成为 Cu_2ZnSnS_4 薄膜。硫化工艺如下: 硫化之前排除管内空气, 硫化过程中以高纯 N_2 为载气进行硫化, 硫源采用高纯硫粉, 硫化温度为 $600^{\circ}C$, 硫化时间为 90min。

[0115] (4) 用热丝 CVD 法依次制备本征的 i 层 a-Si 薄膜, 具体工艺参数如下:

[0116] i 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, H_2 流量为 9sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 $200^{\circ}C$, 生长的薄膜厚度为 10nm。

[0117] (5) 用热丝 CVD 法依次制备 n 型掺杂的 a-Si 薄膜, 具体工艺参数如下:

[0118] n 层 a-Si 生长参数: SH_4 流量为 4sccm, PH_3 流量为 8sccm, H_2 流量为 8sccm, 灯丝电流为 22.5A, 气压保持在 1pa 不变, 衬底温度为 $200^{\circ}C$, 生长的薄膜厚度为 15nm。

[0119] (6) 利用磁控溅射法制备 AZO(掺铝氧化锌)透明导电电极, 制备工艺如下:

[0120] 本底真空度为 5×10^{-4} pa, Ar 流量为 20sccm, 溅射气压保持在 0.1pa 不变, 溅射功率为 150W, 膜厚为 200nm, 衬底温度为 $300^{\circ}C$ 。

[0121] 注:按照上述步骤制备的 CZTS 薄膜具有强烈的 (112) 择优取向, 薄膜化学计量比接近标准值, 在可见光范围内的吸收系数大于 $10^4 cm^{-1}$; 同时制备的电池有良好的光电转换效率。

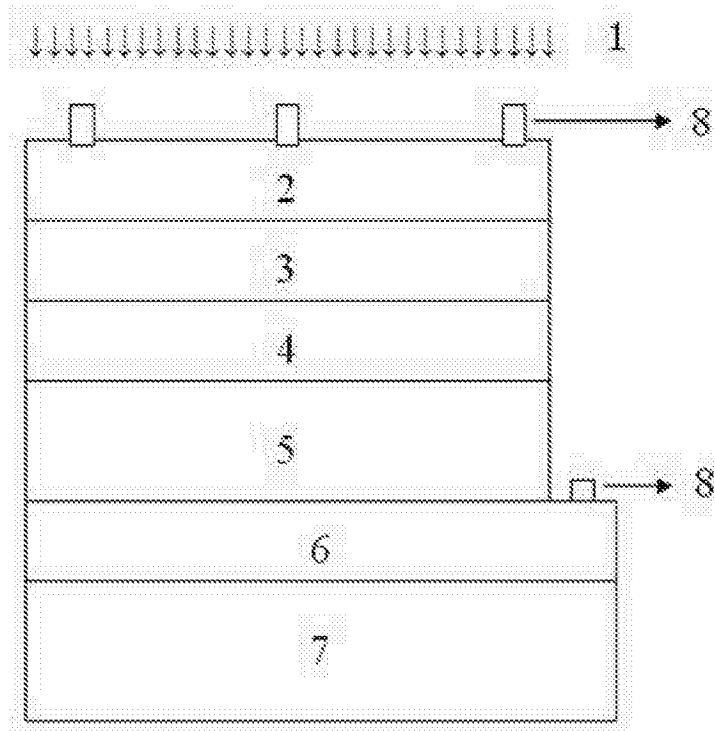


图 1

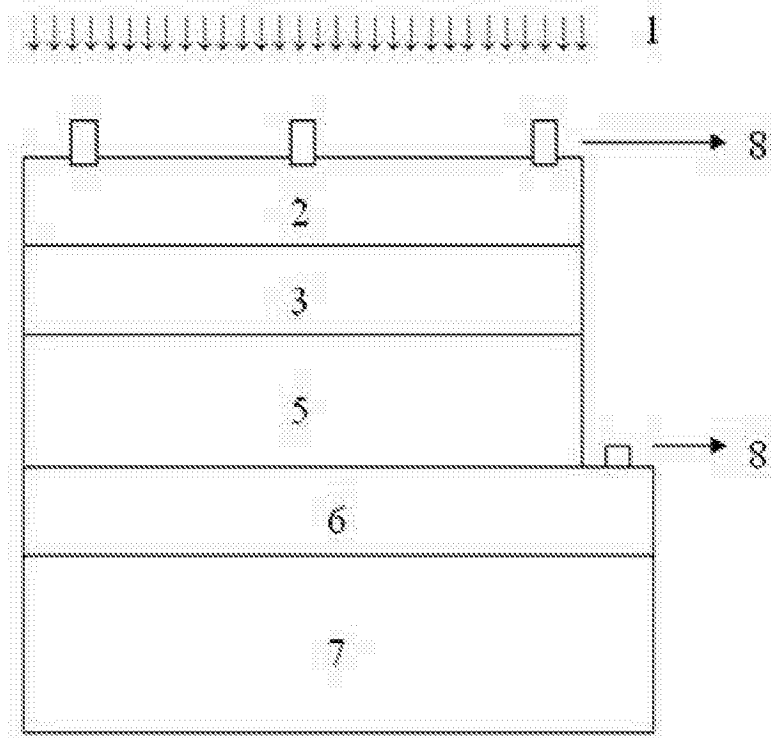


图 2

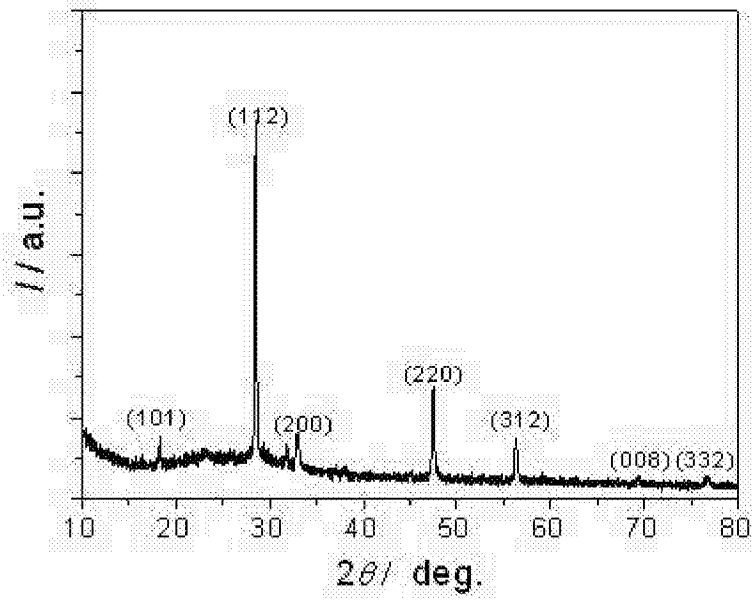


图 3

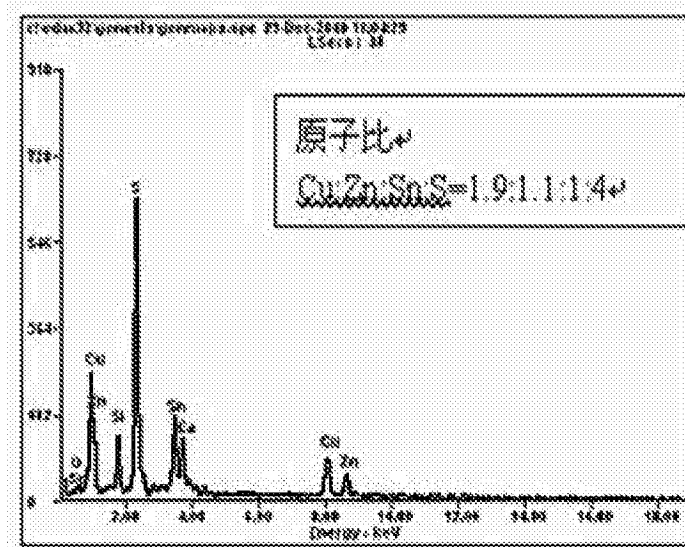


图 4

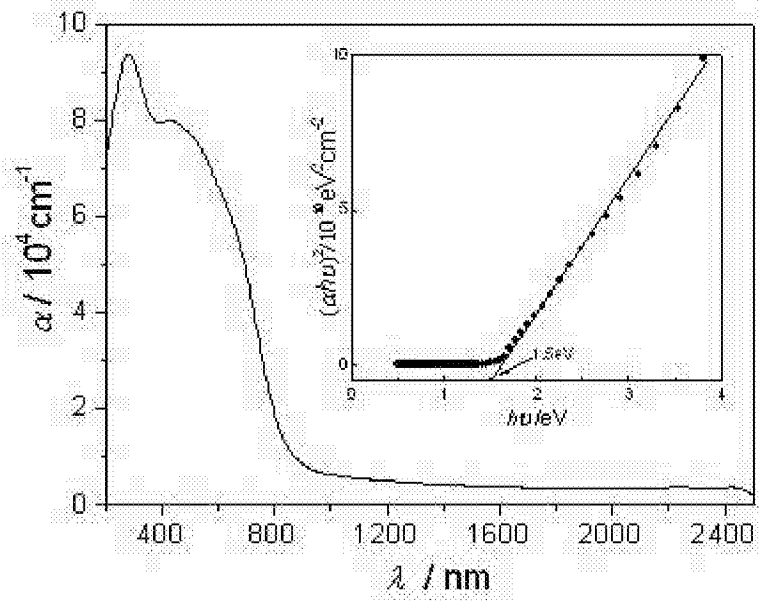


图 5

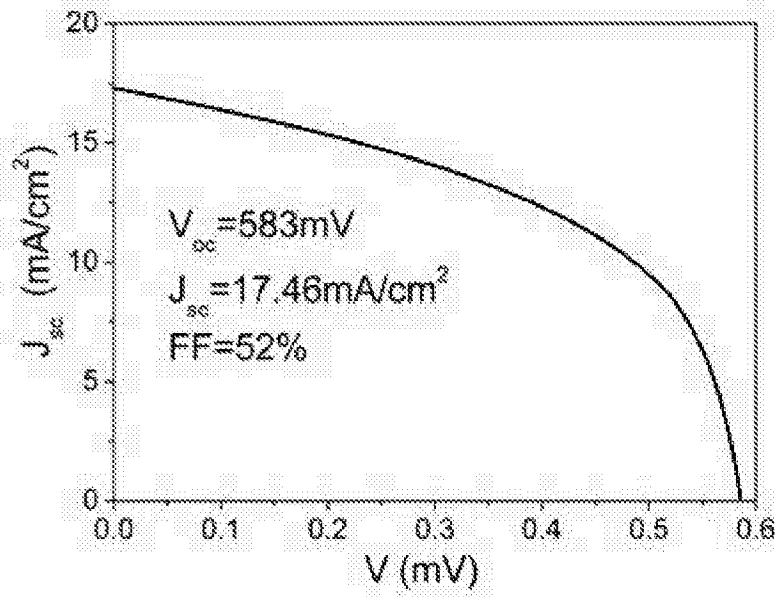


图 6

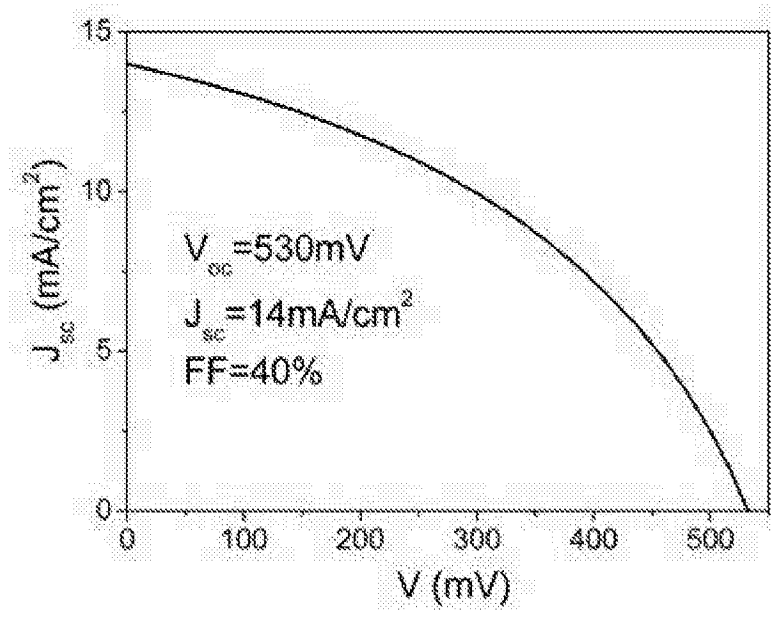


图 7