



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111697104 B

(45) 授权公告日 2022.05.20

(21) 申请号 202010584248.2

(22) 申请日 2020.06.24

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111697104 A

(43) 申请公布日 2020.09.22

(73) 专利权人 哈尔滨理工大学  
地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路52号

(72) 发明人 李丽波 崔文俊 翟墨 杜金田

(51) Int.Cl.

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/0749 (2012.01)

G23C 28/04 (2006.01)

B41M 1/26 (2006.01)

B41M 1/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107123693 A, 2017.09.01

CN 109994629 A, 2019.07.09

CN 102877101 A, 2013.01.16

US 2011146789 A1, 2011.06.23

CN 108411614 A, 2018.08.17

WO 2018192334 A1, 2018.10.25

CN 107731942 A, 2018.02.23

审查员 康佳清

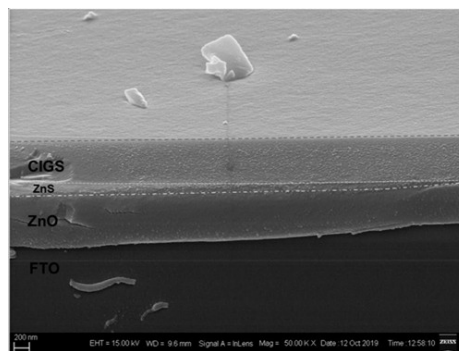
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

## (54) 发明名称

一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法

## (57) 摘要

一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法,它涉及一种制备铜铟镓硒太阳能电池的方法。本发明采用全非真空工艺的多层叠加方法制备一体化铜铟镓硒太阳能电池。本发明的制备过程如下:一、对掺氟二氧化锡导电玻璃(FTO)进行前处理;二、采用溶胶凝胶法制备FTO/ZnO薄膜;三、采用两电极恒电位法制备FTO/ZnO/ZnS薄膜;四、采用油墨法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜;五、采用丝网印刷法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池。本发明制备的铜铟镓硒太阳能电池有较大的吸光性,表现出合适的吸光度,而且制备工艺简单、安全,成本低。本发明适用于薄膜太阳能电池领域。



1. 一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法,其特征在于:首先对掺氟二氧化锡导电玻璃FTO进行前处理,接着采用溶胶凝胶法制备FTO/ZnO薄膜,然后将其作为载体,通过两电极恒电位法将ZnS沉积在ZnO表面,再通过油墨法将铜铟镓硒CIGS涂覆在ZnS表面,最后采用丝网印刷法得到全非真空一体化组装的FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池,具体步骤如下:

一、导电玻璃进行前处理

对导电玻璃进行前处理,待用;

二、溶胶凝胶法制备FTO/ZnO薄膜

加入二水醋酸锌,加入乙醇溶解,60 °C加热搅拌,得到二水醋酸锌-乙醇处理液,待用;接着加入氢氧化钾,加入乙醇溶解,搅拌后,得到氢氧化钾-乙醇处理液,利用滴液漏斗缓慢将其滴加入二水醋酸锌-乙醇处理液中,完成后冷凝回流2 h,得到ZnO预处理液;将ZnO预处理液滴涂于FTO表面,随后在100 °C下干燥,重复滴涂与烘干操作五次,得到FTO/ZnO薄膜预产物,然后将FTO/ZnO薄膜预产物在300 °C空气中退火处理,得到FTO/ZnO薄膜,待用;

三、电沉积法制备FTO/ZnO/ZnS薄膜

称取0.01~0.05 mol · L<sup>-1</sup>硫酸锌、0.1~0.3 mol · L<sup>-1</sup>硫代硫酸钠和0.02~0.06 mol · L<sup>-1</sup>柠檬酸钠,加入100 mL去离子水溶解,在搅拌的状态下用质量分数为80 %的硫酸溶液调节pH,得到ZnS电解液;以步骤二得到的FTO/ZnO薄膜为工作电极,石墨电极为对电极,将两个电极置入ZnS电解液中进行恒压电沉积,得到FTO/ZnO/ZnS预产物,然后将FTO/ZnO/ZnS预产物在氮气气氛中退火处理,得到FTO/ZnO/ZnS薄膜,待用;

四、油墨法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜

按质量比为4:5称取铜铟镓硒粉末和聚偏氟乙烯粉末,再加入N-甲基吡咯烷酮混合溶解,室温下搅拌4 h,制得CIGS油墨,并将其滴涂于步骤三得到的FTO/ZnO/ZnS薄膜表面,烘干即可得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜;

五、丝网印刷法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池

取步骤四得到的FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜,通过丝网印刷的方法在FTO/ZnO/ZnS/CIGS铜铟镓硒层印刷一层导电银胶,即可得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池,最终完成一种全非真空制备的铜铟镓硒太阳能电池的制备。

2. 根据权利要求1所述的一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法,其特征在于步骤二中所述的ZnO预处理液由二水醋酸锌-乙醇处理液与氢氧化钾-乙醇处理液构成,其中二水醋酸锌-乙醇处理液浓度为0.010~0.015 mol · L<sup>-1</sup>;氢氧化钾-乙醇处理液为0.020~0.025 mol · L<sup>-1</sup>,经处理即可得到ZnO预处理溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法,其特征在于步骤三中电沉积ZnS时电解液pH值为1~5,沉积电压为1~2 V,沉积温度为40~70 °C,沉积时间为5~10 min。

4. 根据权利要求1所述的一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法,其特征在于步骤三中退火温度为250~350 °C。

5. 根据权利要求1所述的一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法,其特征在于步骤四所述的铜铟镓硒粉末与N-甲基吡咯烷酮的固液比为1:5。

6. 根据权利要求1所述的一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法,其特征在于

步骤四所述的CIGS油墨的用量为10~100  $\mu\text{L}$ ,烘干温度为100  $^{\circ}\text{C}$ ,烘干时间为1~5 h。

## 一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备铜铟镓硒太阳能电池的方法。

### 背景技术

[0002] 溶胶凝胶法是一种可以在低温和温和条件下合成无机化合物或无机材料的重要方法,无需苛刻的反应条件,可以极大地减少成本,并使工艺趋于简单化。其所用的原料被分散到溶剂中而形成的粘度低的溶液,由于经过溶液反应步骤,很容易得到分子水平上的均匀混合,在半导体薄膜太阳能电池方面,能够使得制备的薄膜更加平整,元素分布更加均匀。电沉积是一种成本较低的沉积方法,而且产率很高,在半导体薄膜太阳能电池方面,可以通过工艺控制薄膜的带隙和晶体结构参数等材料特性。非真空油墨涂覆法工艺简单,成本低并且制备速度快,非常适用于大面积薄膜的制备。

[0003] 现有CIGS薄膜吸收层的制备方法大多是溅射法,喷雾热解法,电沉积法等制备方法。其中对于窗口层和缓冲层多采用共蒸发法、溅射法等真空制备方法,成本偏高,并且材料利用率不高。采用全非真空法制备铜铟镓硒太阳能电池可以减少成本,降低制备条件的苛刻程度有利于其大面积成膜,并且一体化的组装使层与层之间的界面接触更好,有利于太阳能电池展现更好的光电性能。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于得到一种全非真空法制备的CIGS薄膜太阳能电池,通过相应测试了解其界面接触,表面形貌,厚度,元素分析,元素分布等,最终提供了以一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法。

[0005] 本发明的一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法是按照以下步骤进行的:

[0006] 一、导电玻璃进行前处理

[0007] 对导电玻璃进行前处理,待用;

[0008] 二、溶胶凝胶法制备FTO/ZnO薄膜

[0009] 加入二水醋酸锌,加入乙醇溶解,60℃加热搅拌,得到二水醋酸锌-乙醇处理液,待用;接着加入氢氧化钾,加入乙醇溶解,搅拌后,得到氢氧化钾-乙醇处理液,利用滴液漏斗缓慢滴加入二水醋酸锌-乙醇处理液中,完成后冷凝回流2h,得到ZnO预处理液;将ZnO预处理液滴涂于FTO表面,随后在100℃下干燥,重复滴涂与烘干操作五次,得到FTO/ZnO薄膜预产物,然后将FTO/ZnO薄膜预产物在300℃空气中退火处理,得到FTO/ZnO薄膜,待用;

[0010] 三、电沉积法制备FTO/ZnO/ZnS薄膜

[0011] 称取硫酸锌、硫代硫酸钠和柠檬酸钠,加入100mL去离子水溶解,在搅拌的状态下用质量分数为80%的硫酸溶液调节pH,得到ZnS电解液;以步骤二得到的FTO/ZnO薄膜为工作电极,石墨电极为对电极,将两个电极置入ZnS电解液中进行恒压电沉积,得到FTO/ZnO/ZnS预产物,然后将FTO/ZnO/ZnS预产物在氮气气氛中退火处理,得到FTO/ZnO/ZnS薄膜,待用;

[0012] 四、油墨法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜

[0013] 按一定比例称取铜铟镓硒粉末和聚偏氟乙烯粉末,再加入N-甲基吡咯烷酮混合溶解,室温下搅拌4h,制得CIGS油墨,并将其滴涂于步骤三得到的FTO/ZnO/ZnS薄膜表面,烘干即可得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜;

[0014] 五、丝网印刷法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池

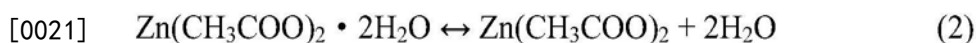
[0015] 取步骤四得到的FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜,通过丝网印刷的方法在FTO/ZnO/ZnS/CIGS铜铟镓硒层印刷一层导电银胶,即得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池,最终完成一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的制备。

[0016] 本发明包含以下有益效果:

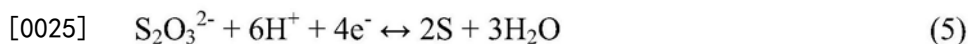
[0017] 本发明采用溶胶凝胶法将ZnO涂覆在基底FTO上;在FTO/ZnO薄膜表面电沉积一层ZnS薄膜;ZnS沉积成膜后,在其表面涂覆一层CIGS油墨;最后利用导电银胶对其进行外引流。通过全非真空工艺制备一体化CIGS薄膜太阳能电池,本发明一种全非真空制备的铜铟镓硒太阳能电池表现出大的吸光度,并且光学带隙值达到1.81eV,为获得光电转换效率高、制备成本低廉的薄膜太阳能电池提供了新途径。

[0018] 本发明采用全非真空工艺制备的CIGS薄膜太阳能电池,每层皆通过全非真空工艺实现,完成度良好,并且各界面接触良好,能够与后面的性能测试相参照。薄膜基本保存最上层CIGS薄膜的特性,而光在透过吸收层的同时还要透过窗口层和缓冲层,使带隙值有所改变,因此具有大的吸光度。其次,本发明所制备的太阳能电池为倒置的太阳能电池,拥有较高的开路电压(0.90V)和短路电流密度( $1.05\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),因其无简单太阳能电池中间液相电解液的干扰,使吸收层与缓冲层之间能够拥有更好的P-N结结构。

[0019] 本发明采用的溶胶凝胶法制备ZnO薄膜,其机理具体如下:KOH首先分解成 $\text{K}^+$ 和 $\text{OH}^-$ ,然后二水醋酸锌脱水得到醋酸锌和2分子水,接着醋酸锌与KOH分解出的 $\text{OH}^-$ 发生反应产生氢氧化锌和醋酸根离子,最后氢氧化锌脱水得到氧化锌。



[0024] 恒电位电沉积法在FTO/ZnO薄膜上沉积ZnS薄膜的机理,具体如下: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在酸性条件下即在 $\text{H}^+$ 的作用下分解出S单质,然后分解出的S单质扩散到阴极上得电子被还原成 $\text{S}^{2-}$ ,最终极板周围的 $\text{Zn}^{2+}$ 和分解下来的 $\text{S}^{2-}$ 发生化合反应得到ZnS沉积在FTO/ZnO薄膜上。



## 附图说明

[0028] 图1为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜ZnS/CIGS界面的SEM图(872×)。

[0029] 图2为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜ZnS/CIGS界面的SEM图(5000×)。

[0030] 图3为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜ZnS/CIGS界面的EDS能谱与mapping分析图。

[0031] 图4为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中一体化FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜断面的SEM图。

[0032] 图5为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜的吸光度图谱。

[0033] 图6为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜的光学带隙估算图。

[0034] 图7为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜的Mott-Schottky测试图。

[0035] 图8为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中CIGS倒置太阳能电池的光电转化效率图。

### 具体实施方式

[0036] 下面进行最佳的实施例对本发明做进一步说明,但本发明的保护范围并不仅限于以下实施例。

[0037] 具体实施方式一:本实施方式的一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法是按照以下步骤进行的:

[0038] 一、导电玻璃进行前处理

[0039] 对导电玻璃进行前处理,待用;

[0040] 二、溶胶凝胶法制备FTO/ZnO薄膜

[0041] 加入二水醋酸锌,加入乙醇溶解,60℃加热搅拌,得到二水醋酸锌-乙醇处理液,待用;接着加入氢氧化钾,加入乙醇溶解,搅拌后,得到氢氧化钾-乙醇处理液,利用滴液漏斗缓慢滴加入二水醋酸锌-乙醇处理液中,完成后冷凝回流2h,得到ZnO预处理液;将ZnO预处理液滴涂于FTO表面,随后在100℃下干燥,重复滴涂与烘干操作五次,得到FTO/ZnO薄膜预产物,然后将FTO/ZnO薄膜预产物在300℃空气中退火处理,得到FTO/ZnO薄膜,待用;

[0042] 三、电沉积法制备FTO/ZnO/ZnS薄膜

[0043] 称取硫酸锌、硫代硫酸钠和柠檬酸钠,加入100mL去离子水溶解,在搅拌的状态下用质量分数为80%的硫酸溶液调节pH,得到ZnS电解液;以步骤二得到的FTO/ZnO薄膜为工作电极,石墨电极为对电极,将两个电极置入ZnS电解液中进行恒压电沉积,得到FTO/ZnO/ZnS预产物,然后将FTO/ZnO/ZnS预产物在氮气气氛中退火处理,得到FTO/ZnO/ZnS薄膜,待用;

[0044] 四、油墨法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜

[0045] 按一定比例称取铜铟镓硒粉末和聚偏氟乙烯粉末,再加入N-甲基吡咯烷酮混合溶解,室温下搅拌4h,制得CIGS油墨,并将其滴涂于步骤三得到的FTO/ZnO/ZnS薄膜表面,烘干即可得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜;

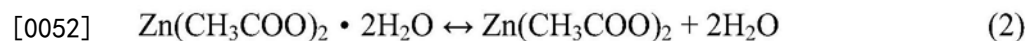
[0046] 五、丝网印刷法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池

[0047] 取步骤四得到的FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜,通过丝网印刷的方法在FTO/ZnO/ZnS/CIGS铜铟镓硒层印刷一层导电银胶,即得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池,最终完成一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的制备。

[0048] 本发明采用溶胶凝胶法将ZnO涂覆在基底FTO上;在FTO/ZnO薄膜表面电沉积一层ZnS薄膜;ZnS沉积成膜后,在其表面涂覆一层CIGS油墨;最后利用导电银胶对其进行外引流。重点在于采用一体化,全非真空工艺制备CIGS薄膜太阳能电池,本发明一种全非真空制备的铜铟镓硒太阳能电池表现出大的吸光度,并且光学带隙值达到1.81eV,为获得光电转换效率高,制备成本低廉的薄膜太阳能电池提供了新途径。

[0049] 本发明采用全非真空工艺制备CIGS薄膜太阳能电池,每层皆通过全非真空工艺组装,完成良好,并且接触面界面贴切,能够与后面的性能测试相参照。薄膜基本保存最上层CIGS薄膜的特性,而光在透过吸收层的同时还要透过窗口层和缓冲层,使带隙值有所改变,因此具有大的吸光度。其次,所制备的太阳能电池为倒置的太阳能电池,拥有较高(0.90V)的开路电压和短路电流密度( $1.05\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),因其无简单太阳能电池中间液相电解液的干扰,吸收层与缓冲层之间能够拥有更好的P-N结构。

[0050] 本发明采用的溶胶凝胶法制备ZnO薄膜,其机理具体如下:KOH首先分解成 $\text{K}^+$ 和 $\text{OH}^-$ ,然后二水醋酸锌脱水得到醋酸锌和2分子水,接着醋酸锌与KOH分解出的 $\text{OH}^-$ 发生反应产生氢氧化锌和醋酸根离子,最后氢氧化锌脱水得到氧化锌。



[0055] 恒电位电沉积法在FTO/ZnO薄膜上沉积ZnS薄膜的机理,具体如下: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在酸性条件下即在 $\text{H}^+$ 的作用下分解出S单质,然后分解出的S单质扩散到阴极上得电子被还原成 $\text{S}^{2-}$ ,最终极板周围的 $\text{Zn}^{2+}$ 和分解下来的 $\text{S}^{2-}$ 发生化合反应得到ZnS沉积在FTO/ZnO薄膜上。



[0059] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤二中所述的ZnO预处理液由二水醋酸锌-乙醇处理液与氢氧化钾-乙醇处理液构成,其中二水醋酸锌-乙醇处理液浓度为 $0.010 \sim 0.015\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;氢氧化钾-乙醇处理液为 $0.020 \sim 0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,经处理即可得到ZnO预处理溶液。

[0060] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:步骤三中所述的ZnS电解液由 $0.01 \sim 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸锌, $0.1 \sim 0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠和 $0.02 \sim 0.06\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠组成;其中电沉积ZnS时电解液pH值为1~5,沉积电压为1~2V,沉积温度为 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ ,沉积时间为5~10min。其他与具体实施方式一或二之一相同。

[0061] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:步骤三中所述的退火温度为 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 。其他与具体实施方式一至三之一相同。

[0062] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤四中所述的铜铟镓硒粉末与聚偏氟乙烯粉末的质量比为4:5,铜铟镓硒粉末与N-甲基吡咯烷酮的固液比为1:5。其他与具体实施方式一至四之一相同。

[0063] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:步骤四中所述的CIGS油墨的用量为10~100 $\mu$ L,烘干温度为100 $^{\circ}$ C,烘干时间为1~5h。其他与具体实施方式一至五之一相同。

[0064] 通过以下试验验证本发明的有益效果:

[0065] 本试验以一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法是按照以下步骤进行的:

[0066] 一、导电玻璃进行前处理

[0067] 取FTO导电玻璃为制备ZnO薄膜的基底材料,对FTO导电玻璃进行前处理,步骤为:依次是用洗衣粉清洗导电玻璃1次,蒸馏水清洗导电玻璃7次,用丙酮清洗导电玻璃1次,蒸馏水清洗导电玻璃7次,用无水乙醇清洗导电玻璃1次以及蒸馏水清洗导电玻璃7次,然后吹干;

[0068] 二、溶胶凝胶法制备FTO/ZnO薄膜

[0069] 加入二水醋酸锌,加入乙醇溶解,60 $^{\circ}$ C加热搅拌,得到0.0125mol $\cdot$ L $^{-1}$ 二水醋酸锌-乙醇处理液;接着加入氢氧化钾,加入乙醇溶解,搅拌后,得到0.0225mol $\cdot$ L $^{-1}$ 氢氧化钾-乙醇处理液,利用滴液漏斗缓慢将其滴加入二水醋酸锌-乙醇处理液中,完成后冷凝回流2h,得到ZnO预处理液;将ZnO预处理液滴涂于FTO表面,随后在100 $^{\circ}$ C下干燥,重复滴涂与烘干操作五次,得到FTO/ZnO薄膜预产物,将FTO/ZnO薄膜预产物在300 $^{\circ}$ C空气中退火处理,得到FTO/ZnO薄膜,待用;

[0070] 三、电沉积法制备FTO/ZnO/ZnS薄膜

[0071] 加入0.025mol $\cdot$ L $^{-1}$ 硫酸锌、0.20mol $\cdot$ L $^{-1}$ 硫代硫酸钠、0.04mol $\cdot$ L $^{-1}$ 柠檬酸钠,加入100mL去离子水溶解,在搅拌的状态下用质量分数为80%的硫酸溶液调节pH至2,得到ZnS电解液;以步骤二得到的FTO/ZnO薄膜为工作电极,石墨电极为对电极,将两个电极放入ZnS电解液中在50 $^{\circ}$ C水浴搅拌的条件下,进行恒压电沉积,沉积电压为1.4V,电沉积时间为8min,沉积后,取出工作电极用蒸馏水清洗并吹干,得到FTO/ZnO/ZnS预产物,将FTO/ZnO/ZnS预产物在300 $^{\circ}$ C氮气气氛中退火处理,得到FTO/ZnO/ZnS薄膜,待用;

[0072] 四、油墨法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜

[0073] 称取0.1g铜铟镓硒粉末和0.125g聚偏氟乙烯,加入0.5mL N-甲基吡咯烷酮混合溶解,在室温下搅拌4h,制备得到CIGS油墨。取50 $\mu$ L CIGS油墨滴涂于步骤三得到的FTO/ZnO/ZnS薄膜表面,100 $^{\circ}$ C烘干1.5h,即可得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜;

[0074] 五、丝网印刷法制备FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池

[0075] 取步骤四得到的FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜,通过丝网印刷的方法在FTO/ZnO/ZnS/CIGS铜铟镓硒层印刷一层导电银胶,即得到FTO/ZnO/ZnS/CIGS倒置太阳能电池,最终完成一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的制备。

[0076] 本试验一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜ZnS/CIGS界面的SEM图,如图1和图2所示。两图分别表示不同倍率下FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜中ZnS/CIGS界面的SEM图,两图展示了组装后的CIGS、ZnS基本情况,得到的ZnS薄膜较为平整,而在其接触面来看,其界面较为贴切,ZnS薄膜上堆砌沉积了一层晶粒较大的CIGS晶体



薄膜。

[0077] 图3为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜 ZnS/CIGS界面的EDS能谱与mapping分析图,如图3所示。其中CIGS层分布明确,在mapping分析图中,Cu、In、Ga、Se四元素分布在下方,并能判断其分界线位置,而对应的Zn、S元素的mapping图谱则更集中在上方,由此可观测到其分界面情况,表明出其界面组装良好。从EDS能谱可知其元素分布情况,结果如下表1所示:

[0078] 表1组装后CIGS元素分布表

	Cu/In+Ga (%)	Ga/In+Ga (%)	Se/In+Ga (%)	Zn/Zn+S (%)
[0079] 设计比例	50	30	200	50
实际比例	83.14	22.15	99.25	44.57

[0080] 为了研究其组装后的界面情况,进行了断面观察,得到一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中一体化FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜的断面SEM图,如图4所示。由图中可以看出制备得到的FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜截面的情况,从图中可以看出四层薄膜的分布,由最顶层的CIGS薄膜,厚度大致在522nm,表面平整,由细小的晶粒组成;下一层为电沉积得到的ZnS薄膜缓冲层,其更为致密,厚度在150nm;再下一层为ZnO薄膜窗口层,厚度为577nm,最后为FTO基底。由图可知其各界面之间接触良好,无大空隙存在,说明各功能层厚度适中,使得界面效果良好。

[0081] 接下来对得到的FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜进行性能测试,图5和图6分别为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜的吸光度图谱和光学带隙估算图。从图5中看出FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜在320nm左右处有最高峰,由此表明具有较大的吸光性,相对于ZnS及ZnO等,薄膜更多表现为CIGS薄膜的特性。由图6可知,FTO/ZnO/ZnS/CIGS光学带隙值为1.81eV,相比常规CIGS薄膜的1.5eV的带隙值,FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜拥有更大的禁带宽度,产生这现象的原因是光透过薄膜,不仅需要跨越CIGS薄膜,同样需要透过ZnO与ZnS的窗口层与缓冲层,因此会造成一定的影响,使得禁带宽度值发生改变,可以满足CIGS太阳能电池的需求。

[0082] 以FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜为工作电极,甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,0.5M硫酸钠溶液为电解液进行Mott-Schottky测试。图7为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜的Mott-Schottky测试图。由图可知,FTO/ZnO/ZnS/CIGS薄膜呈两种特性,为典型P-N结型。其中一种为图中蓝色直线(右侧部分),斜率为正的N型半导体ZnS;另一种为图中红色曲线(左侧部分),斜率为负,呈P型半导体的CIGS结构。

[0083] 图8为一种全非真空制备铜铟镓硒太阳能电池的方法中CIGS倒置太阳能电池的光电转化效率图。如图所示其开路电压为0.90V,短路电流密度为 $1.05\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,FF值为7.67%,光电转化效率为0.072%。倒置太阳能电池拥有高的开路电压以及短路电流密度,这是因其无简单太阳能电池中间液相电解液的干扰,吸收层与缓冲层之间能够拥有更好的P-N结结构,并且其各个部分结构完整,界面接触良好,因此拥有大的开路电压值和短路电流密度。

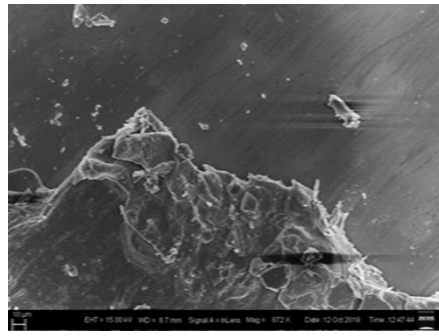


图1

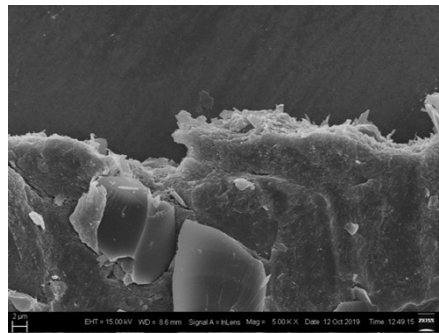
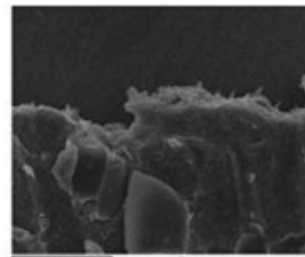
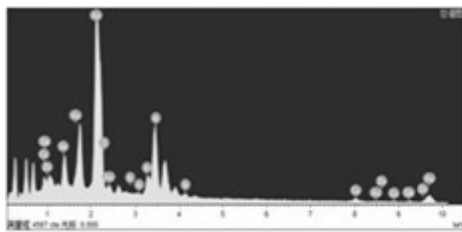


图2



元素	重量	原子
	百分比	百分比
S K	0.88	4.03
Cu L	4.38	10.13
Zn L	1.44	3.24
Ga L	1.27	2.69
Se L	6.47	12.05
In L	7.38	9.45
Au M	78.19	58.41
总量	100.00	

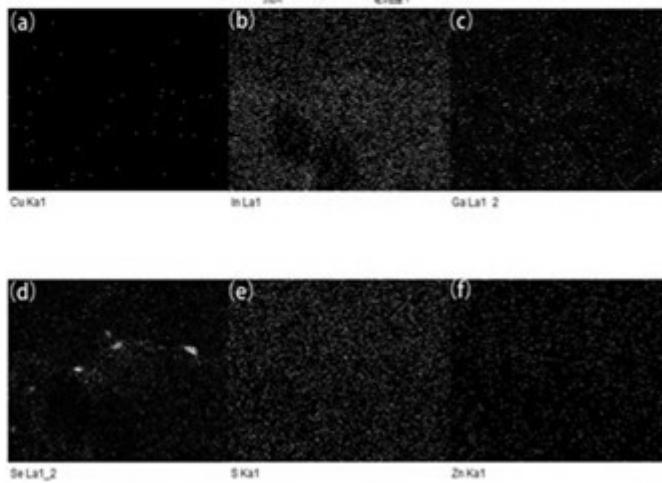


图3

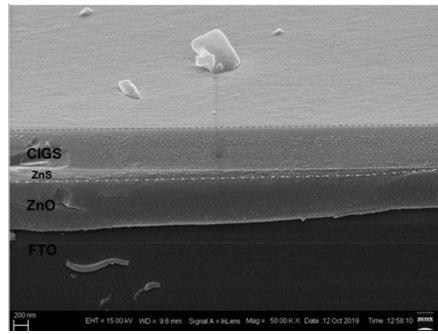


图4

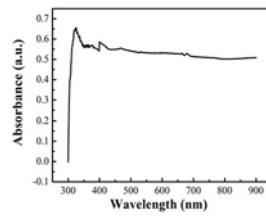


图5

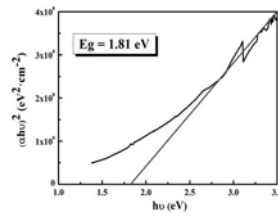


图6

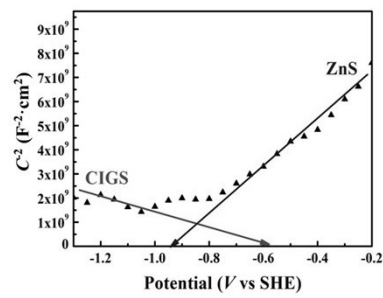


图7

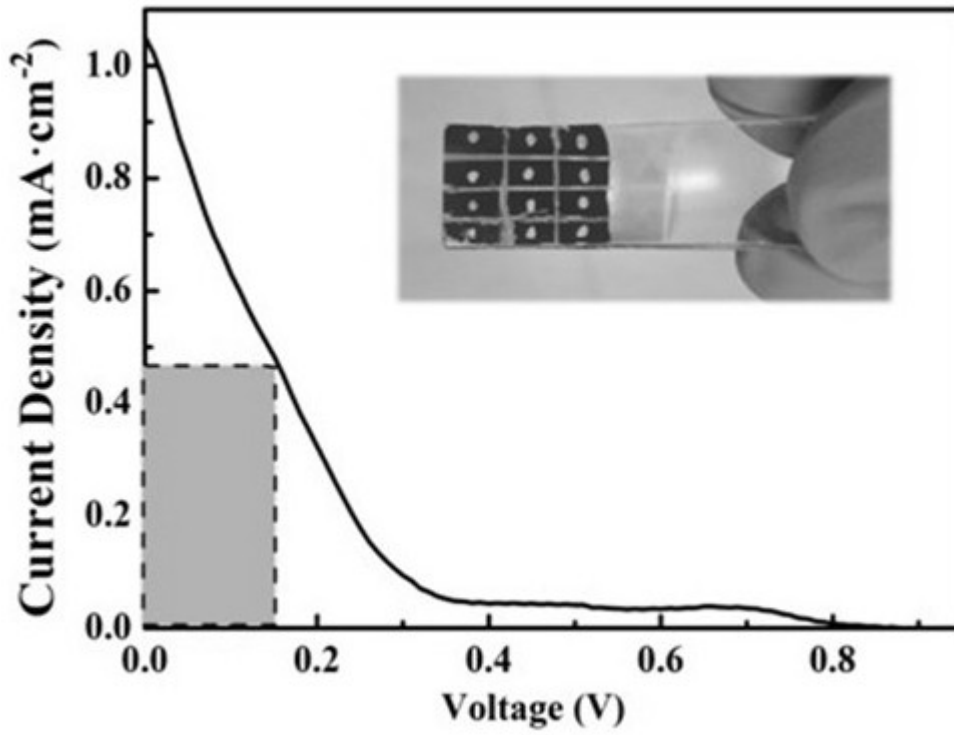


图8