



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109378362 B

(45)授权公告日 2020.04.24

(21)申请号 201811170363.4

H01L 21/02(2006.01)

(22)申请日 2018.10.09

H01L 31/032(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109378362 A

(43)申请公布日 2019.02.22

(73)专利权人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 姚斌 宋燕平 李永峰 刘瑞健 丁战辉

(74)专利代理机构 长春市恒誉专利代理事务所 (普通合伙) 22212

代理人 李荣武

(56)对比文件

CN 101779290 A, 2010.07.14, 全文.

CN 104659123 A, 2015.05.27, 全文.

WO 2010071893 A2, 2010.06.24, 全文.

EP 2136413 A2, 2009.12.23, 全文.

US 2010282320 A1, 2010.11.11, 全文.

US 2016293342 A1, 2016.10.06, 全文.

石琨等. W03界面层对Cu₂ZnSn(S, Se)₄基太阳能电池背电极的修饰及其影响.《第四届新型太阳能电池学术研讨会论文集;会议名称:第四届新型太阳能电池学术研讨会》.2017, 全文.

审查员 卢青

(51)Int. Cl.

H01L 31/18(2006.01)

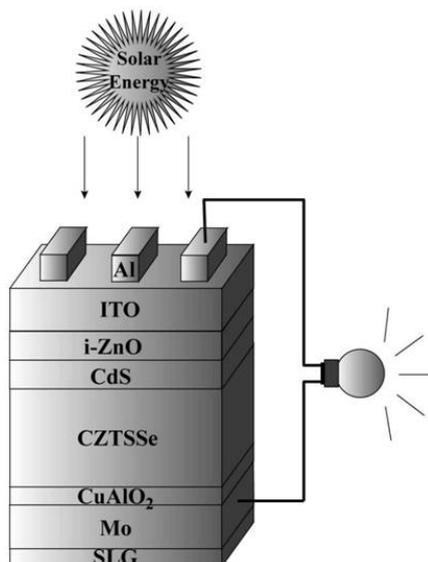
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种用CuAlO₂过渡层提高铜锌锡硫硒太阳能电池效率的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用CuAlO₂过渡层提高铜锌锡硫硒太阳能电池效率的方法,属于光电子半导体和太阳能电池领域。本发明的目的在于通过在传统结构(SLG/Mo/CZTSSe/CdS/i-ZnO/ITO/Al)的CZTSSe太阳能电池背电极Mo和CZTSSe吸收层之间增加一层CuAlO₂(CAO)非晶薄膜,阻碍硒化时Se蒸气和CZTSSe中的Se与Mo的反应,减小Mo(S, Se)₂层的厚度,抑制二次相的生成,提高CZTSSe的晶体质量,从而提高光电转换效率。本发明利用磁控溅射制备CAO薄膜,溶液法制备CZTSSe薄膜。当CAO层厚度为10.6nm时,可使太阳能电池转换效率提高24%。



1. 一种用CuAlO₂过渡层提高铜锌锡硫硒太阳能电池效率的方法,其特征在于在传统结构SLG/Mo/CZTSSe/CdS/i-ZnO/ITO/Al,SLG、CZTSSe、i-ZnO和ITO分别表示钠钙玻璃(soda lime glass)、Cu₂ZnSn(S,Se)₄、本征ZnO和锡掺氧化铟(indium tin oxide)的CZTSSe太阳能电池背电极界面引入一层厚度7-18nm的非晶CuAlO₂过渡层。

2. 根据权利要求1所述的一种用CuAlO₂过渡层提高铜锌锡硫硒太阳能电池效率的方法,其特征在于CuAlO₂层是利用磁控溅射制备的,该过渡层厚度通过调节溅射参数来调控,其中,体积分数为99.999%的高纯Ar作为溅射气体,在工作压强为0.6-1.2Pa,溅射功率为40-80W,衬底温度为室温的条件下溅射沉积的CuAlO₂非晶薄膜。

3. 根据权利要求1所述的一种用CuAlO₂过渡层提高铜锌锡硫硒太阳能电池效率的方法,其特征在于CuAlO₂的增加阻碍硒化时Se蒸气以及CZTSSe中的Se与Mo的反应,减小Mo(S,Se)₂层的厚度,抑制二次相的生成,当CuAlO₂层厚度为10.6nm时,提升CZTSSe的晶体质量。

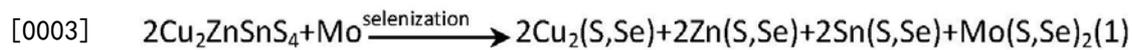
一种用CuAlO₂过渡层提高铜锌锡硫硒太阳能电池效率的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种应用CuAlO₂非晶薄膜修饰背电极界面提高铜锌锡硫硒太阳能电池光电转换效率的方法，属于光电子半导体和太阳能电池领域。

背景技术

[0002] 具有kesterite结构的铜锌硒硫硒 (Copper Zinc Tin Sulfide Selenide, CZTSSe) 是一种直接带隙的半导体材料, 由于其带隙在1.0-1.5eV连续可调, 吸收系数高 ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$), 组成元素地球储藏丰富, 制备成本低和对环境友好等特点, 被认为是替代CuInGaSe₂ (CIGS) 制备薄膜太阳能电池的理想吸收层材料, 近年来受到了人们广泛深入的研究^[1-3]。截至目前, 以CZTSSe为吸收层、结构为SLG/Mo/CZTSSe/CdS/i-ZnO/indium tin oxide (ITO)/Al grid 薄膜太阳能电池的光电转换效率 (Power Conversion Efficiency, PCE) 最高已达12.6%^[4]。但这一PCE远低于其理论预期的31%^[5]和CIGS电池的22%^[6]。许多实验和理论研究表明导致CZTSSe太阳能电池PCE低的主要原因之一是在硒化过程中背电极界面易发生如下反应:



[0004] 导致在CZTSSe/Mo背电极界面形成Mo(S,Se)₂ (MSSe) 层及Cu₂(S,Se), Zn(S,Se) 和Sn(S,Se) 二次相。其中, MSSe具有双重作用,^[7,8]一方面, 它的功函数高, 与CZTSSe可形成准欧姆接触, 当其厚度较薄时, 可增强CZTSSe与背电极间的紧密接触, 这些优点有利于光生载流子的传输和收集, 提高电池PCE; 另一方面, 如果MSSe层的厚度过大, 将使太阳能电池串联电阻(R_s)显著增加, CZTSSe与Mo不能紧密接触, 造成电池PCE下降。二次相的生成从两个方面影响太阳能电池的PCE。一是会在背电极界面形成旁路电流, 降低光生载流子的收集效率, 表现为并联电阻(R_{sh})减小, 二是Sn(S,Se)、Zn(S,Se)易挥发, 极易从背界面逃离, 导致界面孔洞的形成, 界面复合率增加, 表现为反向饱和电流密度(J₀)增加。这两方面的作用将导致太阳能电池短路电流密度(J_{sc}), 开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)减小, 降低PCE。因此, 寻找抑制二次相的形成、减小MSSe层厚度的方法和技术成为提高CZTSSe太阳能电池PCE的关键科学问题之一。

[0005] 为了解决上述问题, 近年来人们开展了广泛的研究。Zhang等人^[9]利用预合金化方法降低硒化过程中硒的扩散速率, 控制MSSe层的厚度, 提高了CZTSSe太阳能电池的PCE。但这种方法工艺比较复杂, 同时也难抑制二次相的生成。为此, 一些科研人员采用在CZTSSe吸收层与背电极Mo之间增加过渡层的方法来控制MSSe的厚度, 抑制二次相的生成。Liu等人^[10]以TiB₂为过渡层开展了其对CZTSSe太阳能电池性能的研究, 发现虽然TiB₂的增加能降低R_s(从22.0降至10.3 Ω·cm²), 但V_{oc}却减小了, 导致太阳能电池性能变差。Scragg等人^[11]利用增加TiN过渡层来抑制二次相形成, 其结果表明它能一定程度钝化Mo/CZTS界面, 同时阻止Mo与S的反应, 但是增加了电池R_s。Cui等人^[12]以Ag作为过渡层应用于CZTS电池中, 发现界面孔隙和MoS₂层厚度得到了有效减少, 然而考虑到Ag的高成本, 不利于大规模推广。诚然, 采用这些过渡层材料可在一定程度上抑制二次相的形成, 减小MSSe层厚度。但是, 它们仍然会导

致一些副作用。因此,寻找合适的过渡层材料是进一步提高CZTSSe太阳能电池PCE的有效途径。

[0006] 实际上,在背电极界面生长过渡层抑制二次相形成、控制MSSe生长的方法中,过渡层材料的选取及其厚度的控制至关重要。首先,这种材料要有较好的化学稳定性,保证高温硒化过程中不与CZTSSe和Mo发生化学反应;其次,与CZTSSe和Mo有很好的粘接性能;最后,具有与CZTSSe和Mo匹配的能带结构和电学性能。

[0007] CuAlO_2 (CAO) 晶体具有三方结构,晶格常数为 $a=b=2.86 \text{ \AA}$, $c=16.96 \text{ \AA}$ ^[13],是间接带隙p型半导体,其间接带隙 $E_{gi}=1.8\text{eV}$,直接带隙 $E_{gd}=3.5\text{eV}$ ^[13,14]。但CAO晶体是高温相,通常需要在 1000°C 的条件下形成。常温下生长的CAO通常是非晶体。CAO非晶具有与其晶体相似的能带结构,很好的化学稳定性和热稳定性,及平整的表面,这些都有利于成为过渡层材料。但是,由于非晶CAO电阻率很高(基本绝缘),所以,用它作过渡层材料时,厚度的控制是十分重要的。本发明将采用CAO为过渡层材料,抑制二次相的生成,控制MSSe层生长,改善背电极界面结构和质量,提高CZTSSe太阳能电池的PCE。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于通过在CZTSSe和Mo之间生长适当厚度的非晶CAO过渡层,抑制硒化过程中二次相的形成,调控MSSe的厚度,从而提高CZTSSe太阳能电池PCE。其特征在于利用磁控溅射在镀Mo的钠钙玻璃衬底上生长一层非晶CAO薄膜;以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,醋酸铜为铜源,氯化锌为锌源,氯化亚锡为锡源,硫脲为硫源制备CZTS前驱体溶液;结合旋涂加烘烤的方法在覆有CAO薄膜的镀Mo钠钙玻璃(SLG/Mo/CAO)上制备CZTS前驱体薄膜,然后硒化制得CZTSSe薄膜;最后,利用传统制备工艺制备CZTSSe基太阳能电池,器件结构示意图如图1所示。

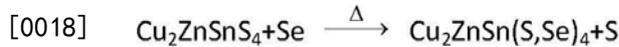
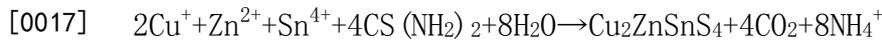
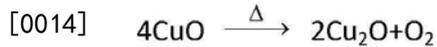
[0009] 本发明实施过程如下:

[0010] 以CuO(99.99%,200目)粉末和 Al_2O_3 (99.999%, $5\mu\text{m}$)粉末为原料,按Cu:Al:O=1:1:2的原子配比制备CuO和 Al_2O_3 混合粉末,经充分研磨后在52MPa的压力下压制成高3mm直径70mm的靶材胚体,然后放入高温箱式炉中在 1200°C 下煅烧10h,最后先以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到 600°C ,再自然降至室温,制成CAO靶材。

[0011] 利用磁控溅射技术,高纯Ar(99.999%)作为溅射气体,在工作压强为0.6-1.2Pa,溅射功率为40-80W,衬底温度为室温的条件下,在SLG/Mo衬底上生长CAO非晶薄膜,通过控制溅射时间,工作压强和溅射功率,调控CAO薄膜厚度。

[0012] 以DMSO为溶剂,以醋酸铜为铜源,氯化锌为锌源,氯化亚锡为锡源,硫脲为硫源,摩尔比例为铜:(锌+锡)=0.74,锌:锡=1.17;以氯化亚锡 \rightarrow DMSO \rightarrow 醋酸铜 \rightarrow 硫脲 \rightarrow 氯化锌的溶解顺序,在 55°C 加热条件下磁力搅拌2h制备CZTS前驱体溶液;结合旋涂加烘烤的方法在SLG/Mo/CAO衬底上制备CZTS前驱体薄膜,在 $500-550^\circ\text{C}$ 条件下硒化10-15min制得CZTSSe薄膜;利用化学水浴法在CZTSSe薄膜上生长CdS,之后利用磁控溅射在CdS上面生长i-ZnO和ITO,最后利用热蒸发法蒸镀一层Al作为顶电极,制备出结构为SLG/Mo/CAO/CZTSSe/CdS/i-ZnO/ITO/Al结构的太阳能电池,结构如图1所示。

[0013] 本发明的主要反应方程式如下:



[0020] 本发明的创新点是：

[0021] (1) 通过在CZTSSe和Mo背电极之间插入CAO非晶薄膜过渡层，抑制二次相形成，控制MSSe的生长；

[0022] (2) 通过优化CAO薄膜的厚度，提高了CZTSSe的晶体质量，改善了背电极界面结构和质量，使CZTSSe太阳电池的 R_s 和 J_0 降低， R_{sh} 升高，从而PCE提高。

[0023] 本发明提供的利用CAO非晶薄膜提高CZTSSe太阳电池PCE的方法具有如下优点：

[0024] (1) CAO非晶薄膜具有优异的热稳定性和化学稳定性，在硒化过程中，可抑制Mo与Se蒸气以及CZTSSe中的Se 反应形成二次相，提高 R_{sh} ；

[0025] (2) CAO非晶薄膜具有平整致密的表面形貌，可提高CZTSSe的晶体质量；

[0026] (3) 通过控制CAO层的厚度，可调控Se与Mo的反应速率，优化MSSe层的厚度，提高CZTSSe的晶体质量，降低 R_s 和 J_0 ；

[0027] (4) CAO非晶薄膜制备工艺简单，可重复性好，成本低；

[0028] (5) 与采用相同工艺制备的未加CAO层的CZTSSe太阳电池相比，加入CAO层后的CZTSSe太阳电池的PCE 提升显著。

附图说明

[0029] 图1是本发明所采用的太阳电池结构示意图；

[0030] 图2是本发明太阳电池制备工艺流程图；

[0031] 图3是本发明实例1中分别在(a) SLG/Mo和(b) SLG/Mo/CAO衬底上利用相同工艺制得的CZTSSe薄膜的SEM表面形貌图；

[0032] 图4是本发明实例1中分别以(a) SLG/Mo和(b) SLG/Mo/CAO为衬底利用传统工艺制得的CZTSSe太阳电池的SEM 截面图；

[0033] 图5是本发明实例1中分别以SLG/Mo(实线)和SLG/Mo/CAO(虚线)为衬底利用相同的传统工艺制得的CZTSSe太阳电池在AM1.5G光照条件下和暗态下的J-V曲线；

具体实施方式

[0034] 实施例1

[0035] 本发明以CuO(99.99%，200目)粉末和 Al_2O_3 (99.999%，5 μm)粉末为原料，按Cu:Al:O=1:1:2原子配比制备CuO和 Al_2O_3 混合粉末，经充分研磨后在52MPa的压力下压制成高和直径分别为3mm和70mm的靶材胚体，然后放入高温箱式炉中在1200℃下煅烧10h，最后先以5℃/min的速率降温到600℃，再自然降至室温，制成CAO靶材。以所制备的CAO靶材，高纯Ar(99.999%)作为溅射气体，在工作压强为1.0Pa，溅射功率为40W，衬底温度为室温的条件

下,在SLG/Mo衬底上生长CAO非晶薄膜,通过控制生长时间,调控CAO 薄膜厚度。

[0036] 分别以SLG/Mo和SLG/Mo/CAO为衬底制备CZTSSe太阳电池,其中SLG尺寸为20*20*1mm,CAO层厚度约为10.6nm,Mo层厚度约为1 μ m。称取0.8462g的SnCl₂·2H₂O置于20ml透明玻璃瓶中,之后加入10ml DMSO,磁力搅拌10min;称取1.1979g Cu(CH₃COO)₂·H₂O加入同一瓶中,55℃加热搅拌2h后,接着称取2.2836g硫脲倒入瓶中并继续搅拌0.5h,之后称取0.5993g的ZnCl₂并搅拌1h,最后在溶液中加入0.1ml乙醇胺并搅拌20 min以增加CZTS前驱体溶液的粘稠度。然后,在手套箱氮气气氛下,将CZTS前驱体溶液在低速旋转5s(800 r/min),高速旋转30s(3000r/min)的条件下分别旋涂在SLG/Mo和SLG/Mo/CAO衬底上,接着在300℃的烤焦台上烘烤3min,旋涂烘烤过程重复10次,在SLG/Mo和SLG/Mo/CAO衬底上分别生长厚度约为1.2 μ m的CZTS 前驱体薄膜;将CZTS前驱体薄膜在550℃硒蒸气气氛下退火15min,制备CZTSSe薄膜。图3是分别在(a) SLG/Mo和(b) SLG/Mo/CAO衬底上制得的CZTSSe薄膜的SEM形貌图,可见加入CAO的CZTSSe具有更大的晶粒尺寸和更加平整的表面。

[0037] 将制得的CZTSSe薄膜放入PH约为11的氨水,CdSO₄,NH₄Cl,CS(NH₂)₂的混合溶液中,在75℃下搅拌反应13min,生长一层CdS于CZTSSe薄膜表面,其厚度约为50nm;之后再利用射频磁控溅射在CdS上依次沉积一层ZnO和ITO,厚度分别约为50,260nm;最后再利用热蒸发法在ITO表面蒸镀一层Al电极,通过机械划刻法制得9个CZTSSe太阳电池。图4是用传统电池制备工艺分别在(a) SLG/Mo和(b) SLG/Mo/CAO衬底上制备的 CZTSSe太阳电池截面的SEM图。可见在SLG/Mo/CAO衬底上生长的CZTSSe晶粒尺寸更大,致密度更好,MSSe 更薄,说明CAO的插入可以提高CZTSSe的晶体质量,控制MSSe的厚度。这有利于提高CZTSSe电池的PCE。

[0038] 表一、SLG/Mo和SLG/Mo/CAO衬底上制备的CZTSSe太阳电池的光伏参数和电学参数。

	CZTSSe	V _{oc}	J _{sc}	FF	PCE	R _s	R _{sh}	A	J ₀
[0039]	Solar Cells	(V)	(mA·cm ⁻²)	(%)	(%)	(Ω ·cm ²)	(Ω ·cm ²)		(mA·cm ⁻²)
	Without CAO	0.328	26.91	46.60	4.12	2.47	289.58	2.27	9.86×10 ⁻²
	With CAO	0.333	30.66	49.93	5.10	1.49	469.48	2.21	7.34×10 ⁻²

[0040] 利用Keithley 2400和太阳模拟器(Abet Sun 2000)在AM1.5G(100mW/cm²)模拟太阳光照射下,对所制备的两种CZTSSe太阳电池进行J-V测试,如图5所示。利用J-V数据计算其光伏参数和电学参数,如表一所示。可见背电极界面加入了CAO层的CZTSSe太阳电池PCE为5.10%,同相同工艺制得的未加CAO层的CZTSSe太阳电池PCE(4.12%)相比,PCE提高了24%。这主要归因于加入CAO层后,CZTSSe晶体质量的提高, MSSe层厚度的减小以及二次相的减少,使R_s和J₀减小,R_{sh}增大,从而提高J_{sc}和FF,导致PCE增大。

[0041] 参考文献

[0042] [1]Mitzi D.B.,et al.The path towards a high performance solution-processed kesterite solar cell[J].Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011,95(6):1421-1436.

[0043] [2]Mitzi D.B.,et al.Prospects and performance limitations for Cu-Zn-Sn-S-Se photovoltaic technology[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A,2013,371(1996):20110432.

[0044] [3]Teinhagen C.S.,et al.Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for use in

low-cost photovoltaics[J].Journal of the American Chemical Society,2009,131(35):12554-12555.

[0045] [4]Wang W.,et al.Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6%efficiency[J].Advanced Energy Materials,2014,4(7):1301465.

[0046] [5]Shockley W.,et al.Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J].Journal of applied physics, 1961,32(3):510-519.

[0047] [6]Jackson P.,et al.Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%[J]. physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters,2016,10(8):583-586.

[0048] [7]Liu F.Y.,et al.Beyond 8%ultrathin kesterite Cu₂ZnSnS₄ solar cells by interface reaction route controlling and self-organized nanopattern at the back contact[J].NPG Asia Materials,2017,9(7):e401.

[0049] [8]Zhu X.L.,et al.Determining factor of MoSe₂ formation in Cu(In,Ga)Se₂ solar Cells[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2012,101:57-61.

[0050] [9]Li J.J.,et al.10%Efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄thin film solar cells fabricated by magnetron sputtering with enlarged depletion region width[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2016,149:242-249.

[0051] [10]Liu F.Y.,et al.Enhancing the Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency by back contact modification:Inserting a thin TiB₂ intermediate layer at Cu₂ZnSnS₄/Mo interface[J].Applied Physics Letters,2014,104(5):051105.

[0052] [11]Scragg J.J.,et al.Effects of back contact instability on Cu₂ZnSnS₄ devices and processes[J].Chemistry of Materials,2013,25(15):3162-3171.

[0053] [12]Cui H.T.,et al.Boosting Cu₂ZnSnS₄ solar cells efficiency by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact[J].Applied Physics Letters,2014,104(4):041115.

[0054] [13]Liu R.J.,et al.Experimental and first-principles study of photoluminescent and optical properties of Na-doped CuAlO₂:the role of the Na_{Al}-2Na_i complex[J].Journal of Physics D:Applied Physics,2015,48(33):335102.

[0055] [14]Liu R.J.,et al.Shallow Acceptor State in Mg-Doped CuAlO₂ and Its Effect on Electrical and Optical Properties: An Experimental and First-Principles Study[J].ACS applied materials&interfaces,2017,9(14):12608-12616.

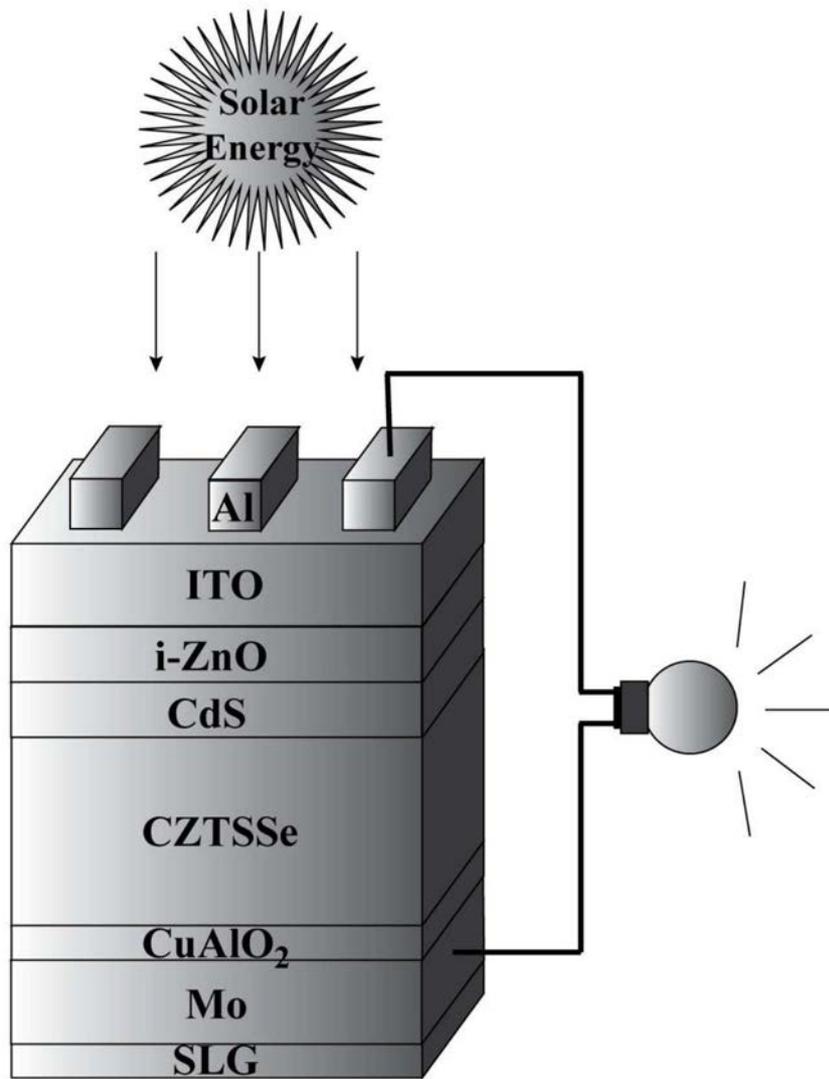


图1

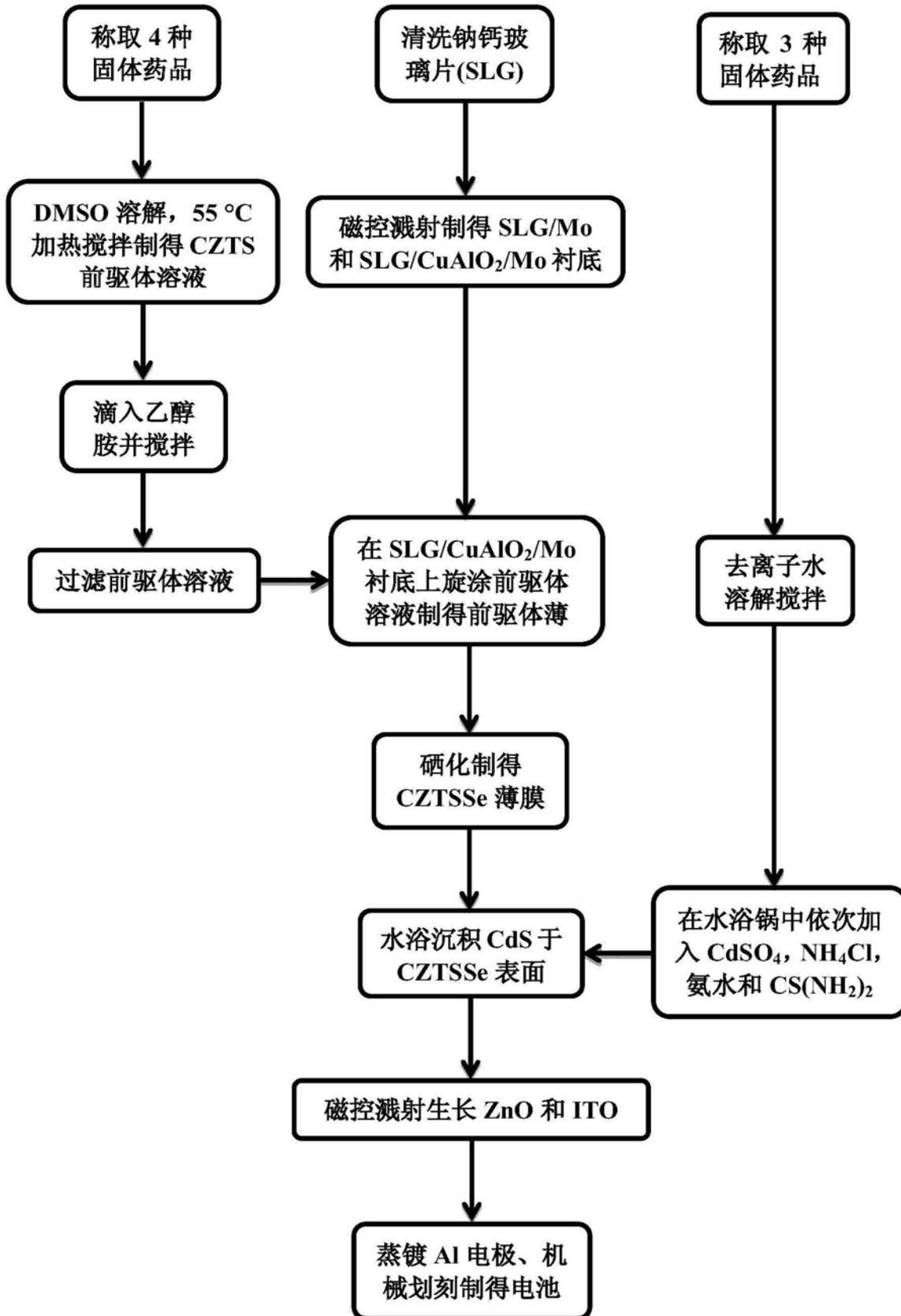


图2

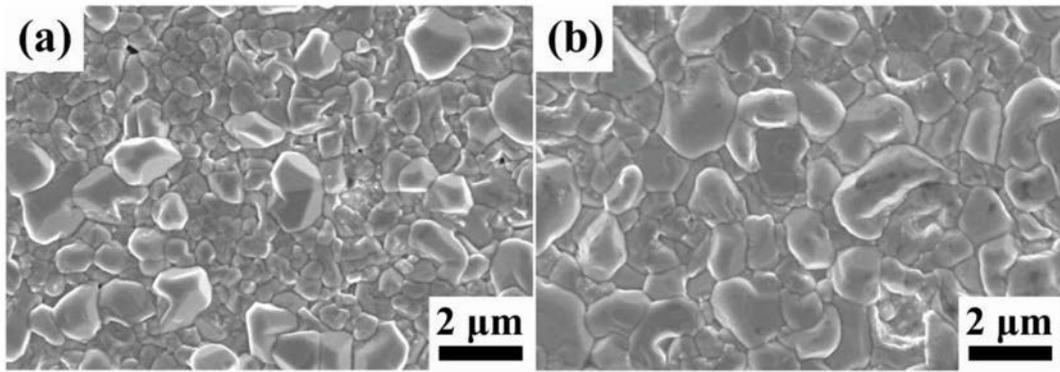


图3

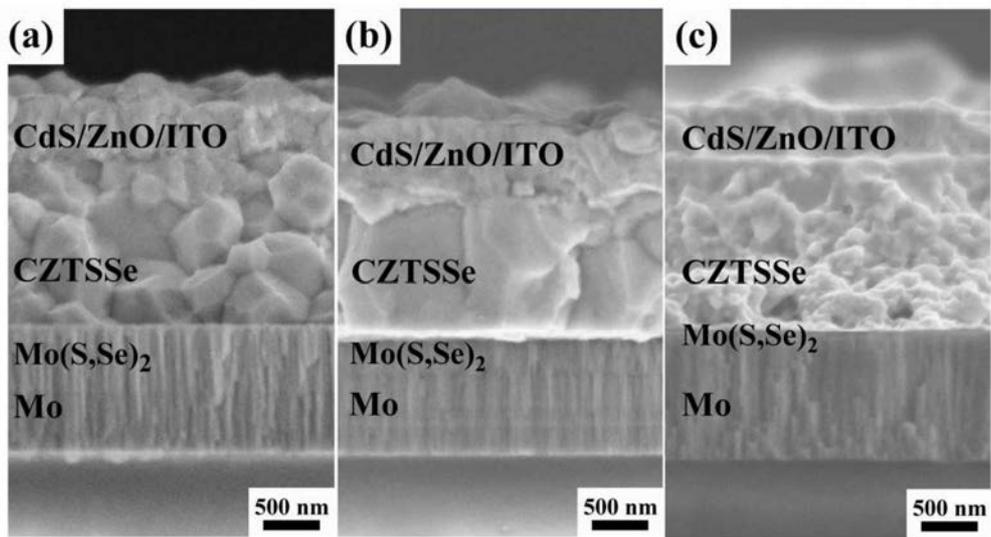


图4

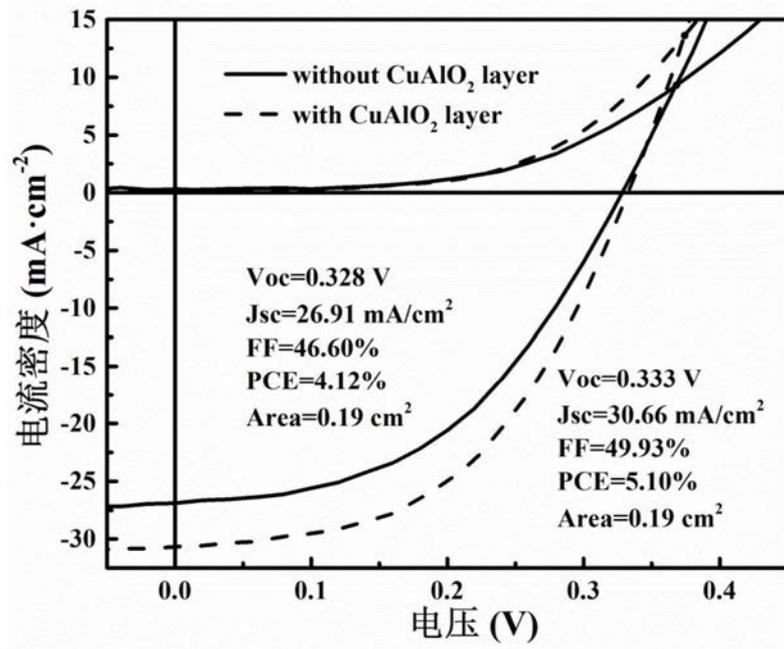


图5