



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104465841 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201410658430.2

(22)申请日 2014.11.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104465841 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(73)专利权人 上海理工大学
地址 200093 上海市杨浦区军工路516号

(72)发明人 程世球 蔡斌 彭滢 朱亦鸣

(74)专利代理机构 上海脱颖律师事务所 31259
代理人 张群峰

(51)Int.Cl.
H01L 31/0525(2014.01)
H01L 31/052(2014.01)
H01L 31/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 101826823 A,2010.09.08,
CN 102104346 A,2011.06.22,
US 2013/0072007 A1,2013.03.21,

审查员 许红波

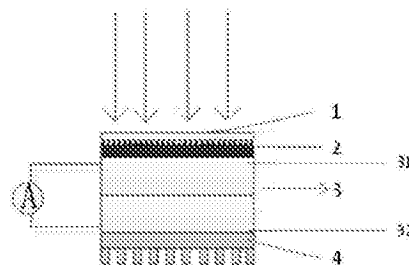
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

光热电转换器件及制备方法

(57)摘要

一种光热电转换器件及制备方法。黑硅材料与热电器件结合,制成光热电转换器件。该光热电转换器件使用具有尖峰状微结构的黑硅材料做光吸收层,具有尖峰状微结构的黑硅材料的可见光及近红外光吸收率高,黑硅材料吸收太阳光,将光能转换为热能,再经热电器件将热能转化为电能,实现光能-热能-电能的转换。金属催化化学腐蚀法和飞秒激光辐照法得到的黑硅材料均适合制作光热电转换器件。金属催化化学腐蚀法制作黑硅材料工艺简单,成本低;用飞秒激光辐照法制得的黑硅材料制作的光热电转换器件性能更好。本发明作为一种绿色环保的能源技术,工艺简单,使用寿命长,应用广泛。



1. 一种光热电转换器件,包括保温层、光吸收层、温差发电片和散热片,所述温差发电片包括吸热面和散热面;所述保温层覆盖在所述光吸收层的上表面,所述光吸收层的下表面与所述温差发电片的吸热面相接,所述散热片与所述温差发电片的散热面相接,其特征在于,所述光吸收层为黑硅材料,所述黑硅材料将光能转化为热能,再经所述温差发电片将热能转化为电能,实现光能-热能-电能的转换;

所述光吸收层的黑硅材料具有尖峰状微结构;所述黑硅材料的尖峰状微结构的峰高为10-17 μm ;所述光吸收层为采用飞秒激光辐照法制得的黑硅材料;

所述保温层为聚苯乙烯树脂,制备过程为:将聚苯乙烯粉末溶于甲苯溶液中,搅拌烘干后将保温材料旋涂在所述黑硅材料表面,制得带有保温层的光吸收层;

所述温差发电片的热电材料为碲化铋。

光热电转换器件及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光热电转换器件及制备方法。

背景技术

[0002] 可再生能源主要有风能、海洋能、太阳能等。太阳能作为应用最广泛的可再生能源,取之不尽,太阳能主要用来发电。太阳能发电分为光伏发电和光热发电,光伏发电是制作太阳能电池发电。

[0003] 自1998年美国Mazur小组首次研究黑硅之后,国内外对黑硅材料进行了十分系统的研究工作,黑硅材料在太阳能电池、光电探测器和发光器件的研究取得了丰硕的成果。以上所提到的对黑硅材料的研究均是基于光电应用的研究,而对黑硅材料的光热电应用研究较少有人涉及。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种以黑硅材料作为光吸收层的光热电转换器件。黑硅材料吸收太阳光将光能转换成热能,再经过温差发电片将热能转换成电能。本发明绿色环保,制作简单,使用寿命长,应用领域广泛。

[0005] 根据本发明的光热电转换器件,包括:包括保温层、光吸收层、温差发电片和散热片,温差发电片包括吸热面和散热面;保温层覆盖在光吸收层的上表面,光吸收层下表面接于温差发电片的吸热面,散热片接于温差发电片的散热面。光吸收层为黑硅材料,黑硅材料将光能转化为热能,再经温差发电片,将热能转化为电能,实现光能-热能-电能的转换。

[0006] 光热电转换器件的光吸收层的黑硅材料具有尖峰状微结构。

[0007] 光热电转换器件的光吸收层的黑硅材料可以采用飞秒激光辐照方法制得,形成具有峰高为1-60 μm 的尖峰状微结构的黑硅材料,

[0008] 优选尖峰状微结构的峰高为10-17 μm ,更优选尖峰状微结构的峰高为45-60 μm 。

[0009] 另外,光热电转换器件的光吸收层的黑硅材料也可以采用金属化学催化刻蚀方法制得,形成具有峰高为0.5-5 μm 的尖峰状微结构的黑硅材料。

[0010] 用飞秒激光辐照方法或金属催化化学腐蚀法制得的黑硅材料表面具有尖峰状结构,光入射黑硅表面经多次反射吸收后对太阳光具有极高的吸收率,对可见光吸收率高达95%,对近红外光吸收率达到90%,光经过黑硅材料吸收后转化为热能存储下来。

[0011] 光热电转换器件的保温层可以为聚苯乙烯树脂等具有保温功能的材料,温差发电片的热电材料可以为碲化铋,散热片下表面可以设置具有增强散热功能的槽道。

[0012] 一种制备光热电转换器件的方法,包括,

[0013] 步骤一:飞秒激光辐照或金属催化化学腐蚀制作具有尖峰状微结构的黑硅材料作为光吸收层;

[0014] 步骤二:用具有保温功能的材料覆盖在光吸收层上作为保温层。

[0015] 步骤三:将带有保温层的光吸收层粘贴在温差发电片的吸热面上,散热片粘贴在

温差发电片的散热面上,即到所述的光热电转换器件。

[0016] 使用黑硅材料最为光吸收层的光热电转换器件制作简单,实现了光能—热能—电能的转换。具有制作工艺简单,成本低、绿色环保、使用寿命长的优点。

附图说明

[0017] 图1.光热电转换器件结构示意图

[0018] 图2.黑硅材料结构间多次反射示意图

[0019] 图3.SF₆气氛中飞秒激光辐照制得的黑硅材料的光吸收效率曲线图

[0020] 图4.真空环境中飞秒激光辐照制得的黑硅材料的光吸收效率曲线图

[0021] 图5.金属催化化学腐蚀法制得的黑硅材料的光吸收效率曲线图

[0022] 图6.温差发电片工作原理示意图

具体实施方式

[0023] 以下结合附图及具体实施例详细介绍本发明的使用黑硅材料为光吸收层的光热电转换器及其制备方法。

[0024] 如图1所示,光热电转换器件包括:包括保温层(1)、光吸收层(2)、温差发电片(3)和散热片(4),温差发电片(3)包括吸热面(31)和散热面(32)。光吸收层(2)的上表面覆盖着保温层(1),下表面与温差发电片(3)的吸热面(31)相接,散热片(4)接于温差发电片的散热面(32)。例如,光吸收层(2)和散热片(4)采用粘贴或者压合等方式接于温差发电片上。在散热片(4)下表面设有多个槽道,增强散热片的散热能力。

[0025] 实施例1

[0026] 在六氟化硫(SF₆)气氛或真空环境下采用飞秒激光对硅片进行辐照,将得到的黑硅材料做光热电转换器件的光吸收层。将单晶硅片进行清洗,清洗后的单晶硅片放置在激光器中,激光器的中心波长为800nm,频率为1kHz,脉宽为40fs。在六氟化硫(SF₆)气氛或真空环境中用激光辐照,调节激光功率制备黑硅材料。得到的黑硅材料具有尖峰状微结构,且在SF₆气氛中制得的黑硅材料的尖峰表面比较粗糙。如表1所示,在SF₆气氛中激光功率为0.2W-1.2W时制备出来的黑硅材料的尖峰的峰高为1-17 μ m。如表2所示,在真空环境中激光功率为0.2W-1.2W时制备出来的黑硅材料的尖峰的峰高为2-57 μ m。

[0027] 表1 在SF₆气氛中飞秒激光辐照制得黑硅材料的尖峰的峰高

[0028]

激光功率	峰高(μ m)
0.2W	3.2
0.4W	5.4
0.6W	8.2
0.8W	10.3
1.0W	14.4
1.2W	15.5

[0029] 表2 在真空气氛中飞秒激光辐照制得黑硅材料的尖峰的峰高

[0030]

激光功率	峰高(μm)
0.2W	2.5
0.4W	7.2
0.6W	15.3
0.8W	30.8
1.0W	48.5
1.2W	56.4

[0031] 将具有保温功能的材料溶于有机溶液中,如聚苯乙烯粉末溶于甲苯溶液中,搅拌均匀后将保温材料旋涂在上面所述方法制得的黑硅材料表面,制得带有保温层的光吸收层。光吸收层上面覆盖的透明树脂保温薄膜,起到隔热保温效果,减少热量损失。

[0032] 将覆盖保温层的光吸收层接于在温差发电片的吸热面上,散热片接于在温差发电片的散热面上,即得到所述的光热电转换器件。

[0033] 如附图2和图3、图4所示,上述经飞秒激光辐照方法制得的黑硅材料对可见光吸收率高达95%,对近红光吸收率达到90%。经此方法制得的黑硅材料光吸收率明显高于具有平面结构的黑硅材料的吸收率,反射率却低于平面结构的黑硅材料品,因此光能更多的被存储变成热能。因为光经过具有尖峰微结构的黑硅表面后,反射光将在微结构内来回反射,最终反射回空气中光的能量大大减少,即微结构通过光子俘获效应可增强对光的吸收;另一方面,因为光在微结构层的折射率介于光在空气中和光在硅介质中的折射率之间,从而降低了由菲涅耳反射而引起的损失,大部分入射光都在结构内反射被吸收掉,仅有很小部分的光反射到空气中。

[0034] 如图5所示,N型半导体和P型半导体通过热电材料连接起来,热电材料如碲化铋。光透过保温层照射光吸收层上,光吸收层吸收太阳光后变热,使得温差发电片的吸热面温度升高,吸热面与散热面形成温度差 ΔT ,回路中产生温差电动势,使负载电阻上有电流流过。

[0035] 表3 飞秒激光辐照制得黑硅材料为光吸收层的光热电转换器件的电流值

[0036]

光吸收层材料	最大电流值(mA)
SF ₆ 气氛中激光功率0.2W时制得的黑硅材料	0.31
SF ₆ 气氛中激光功率0.4W时制得的黑硅材料	0.38
SF ₆ 气氛中激光功率0.6W时制得的黑硅材料	0.41
SF ₆ 气氛中激光功率0.8W时制得的黑硅材料	0.44
SF ₆ 气氛中激光功率1.0W时制得的黑硅材料	0.48
SF ₆ 气氛中激光功率1.2W时制得的黑硅材料	0.48
对照1-未加黑硅材料	0.14
对照2-采用未经飞秒激光辐照处理的黑硅材料	0.21

[0037] 表4 飞秒激光辐照制得黑硅材料为光吸收层的光热电转换器件的电流值

[0038]

光吸收层材料	最大电流值(mA)
--------	-----------

真空环境中激光功率0.2W时制得的黑硅材料	0.25
真空环境中激光功率0.4W时制得的黑硅材料	0.30
真空环境中激光功率0.6W时制得的黑硅材料	0.35
真空环境中激光功率0.8W时制得的黑硅材料	0.36
真空环境中激光功率1.0W时制得的黑硅材料	0.41
真空环境中激光功率1.2W时制得的黑硅材料	0.41
对照1-未加黑硅材料	0.14
对照2-采用未经飞秒激光辐照处理的黑硅材料	0.21

[0039] 如表3和表4所示,在没有用黑硅材料作为光吸收层时温差发电片在阳光照射下得到的电流为0.14mA;用没有经过飞秒激光辐照的黑硅材料作为光吸收层时温差发电片产生的电流为0.21mA;而在SF₆气氛中或真空环境中经过飞秒激光辐照得到的具有尖峰状微结构的黑硅材料作为保温层时,温差发电片得到的电流明显增加。如在SF₆气氛中激光功率为0.2W时,得到的电流为0.31mA;激光功率0.8W时得到的0.44mA;激光功率1.0W,得到的电流为0.48mA,激光功率为1.2W时,得到的电流为0.48mA,达到最大电流。如在真空环境中激光功率为0.2W时,得到的电流为0.25mA;激光功率0.8W时得到的0.36mA;激光功率1.0W和1.2W时得到的电流为0.41mA,达到最大电流。

[0040] 飞秒激光辐照制作黑硅材料成本较高,但得到的光热电转换器件的电流大。

[0041] 实施例2

[0042] 采用金属催化化学腐蚀法处理硅片,将得到的黑硅材料做光热电转换器件的光吸收层。将硅片置于4%氟化氢(HF)溶液中去掉氧化层,然后用离子溅射方法在硅片表面溅射一层金膜后将硅片浸入HF、H₂O₂和H₂O的混合溶液中进行湿法腐蚀,其中HF体积比为10%。经过不同腐蚀时间,制得具有尖峰状微结构的黑硅材料。由此方法制得的黑硅材料的尖峰状微结构的峰高为0.5-5 μ m。如表5所示,腐蚀10分钟,黑硅材料的尖峰的峰高为0.5 μ m,40分钟时达到4 μ m。

[0043] 表5 在含10%HF(体积比)腐蚀液中不同腐蚀时间制得黑硅材料的尖峰的峰高

[0044]

时间	峰值(μ m)
10min	0.5
20min	1.9
30min	2.2
40min	4.0

[0045] 将具有保温功能的材料溶于有机溶液中,如聚苯乙烯粉末溶于甲苯溶液中,搅拌烘干后将保温材料旋涂在上面所述方法制得的黑硅材料的表面,制得带有保温层的光吸收层。光吸收层上面覆盖的透明树脂保温薄膜,起到隔热保温效果,减少热量损失。

[0046] 将覆盖保温层的光吸收层接于在温差发电片的吸热面上,散热片接于在温差发电片的散热面上,即得到所述的光热电转换器件。

[0047] 如图5所示,N型半导体和P型半导体通过热电材料连接起来,热电材料如碲化铋。光透过保温层照射光吸收层上,光吸收层吸收太阳光后变热,使得温差发电片的吸热面温度升高,吸热面与散热面形成温度差 ΔT ,回路中产生温差电动势,使负载电阻上有电流流

过。

[0048] 表6 金属催化化学腐蚀制得黑硅材料为光吸收层的光热电转换器的电流

[0049]

光吸收层材料	最大电流值(mA)
在含10%HF(体积比)的腐蚀溶液中10min制得的黑硅材料	0.34
在含10%HF(体积比)的腐蚀溶液中20min制得的黑硅材料	0.35
在含10%HF(体积比)的腐蚀溶液中30min制得的黑硅材料	0.35
在含10%HF(体积比)的腐蚀溶液中40min制得的黑硅材料	0.38
对照1-未加黑硅材料	0.14
对照2-采用未经金属催化化学腐蚀处理的黑硅材料	0.21

[0050] 如表6所示在没有黑硅材料作为光吸收层的温差发电片在阳光照射下得到的电流为0.14mA;在没有经过金属催化化学腐蚀的黑硅材料作为光吸收层时温差发电片产生的电流为0.21mA;在HF含量为10%的腐蚀溶液中处理10min得到的具有尖峰状微结构的黑硅材料作为保温层时,温差发电片得到的电流比用没有经过金属催化化学腐蚀的黑硅材料做光吸收层时的电流明显增加,达到0.34mA。腐蚀处理10分钟时,黑硅材料的尖峰的峰高为0.5 μ m,采用此黑硅材料作为光吸收层时温差发电片获得的电流为0.34mA;处理20分钟时,黑硅材料的尖峰的峰高为1.9 μ m,获得的电流为0.35mA;处理40分钟时,黑硅材料的尖峰的峰高为4 μ m,得到的电流为0.38mA。

[0051] 金属催化化学腐蚀法的优势是制作成本低,制作方便简单,材料性能易于控制,性能稳定,易于实现。

[0052] 以上所述内容仅为本发明构思下的基本说明,而依据本发明的技术方案所作的任何等效变换,均应属于本发明的保护范围。

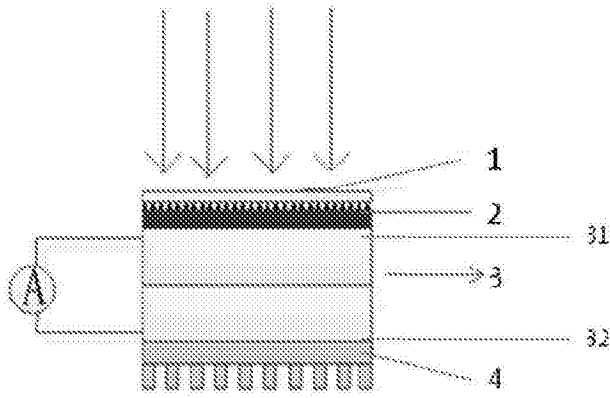


图1

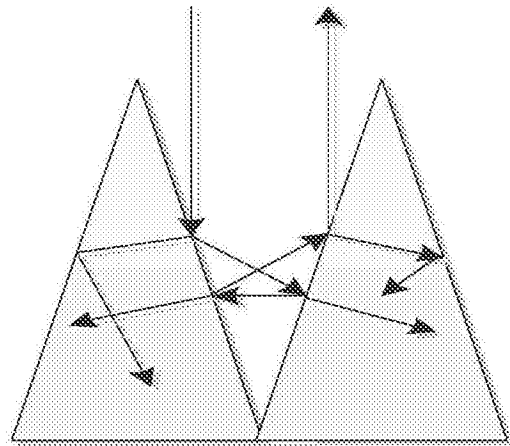


图2

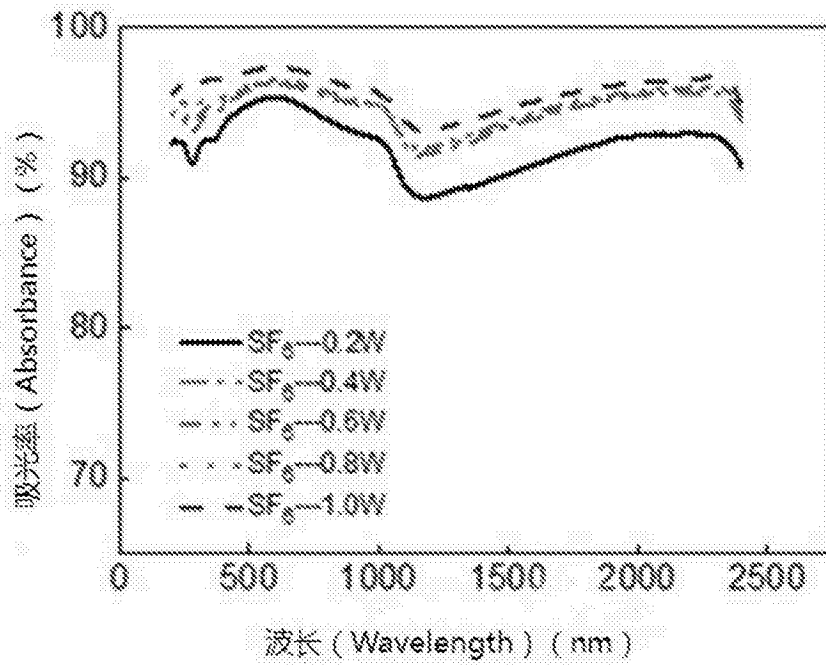


图3

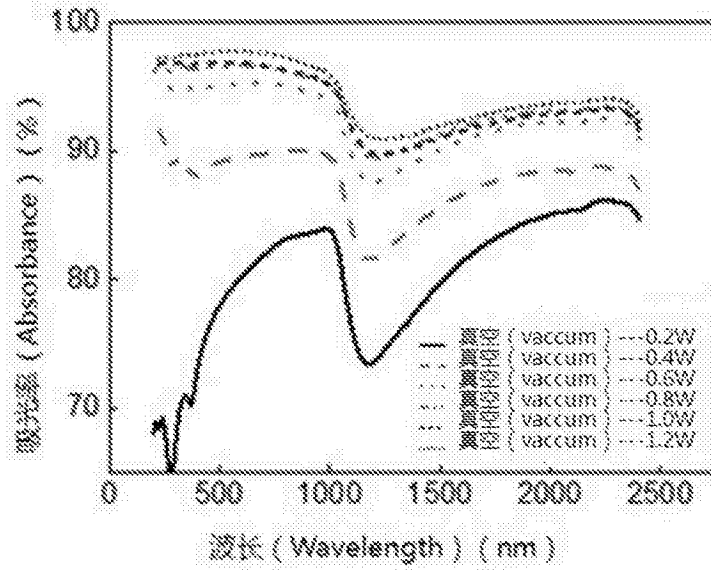


图4

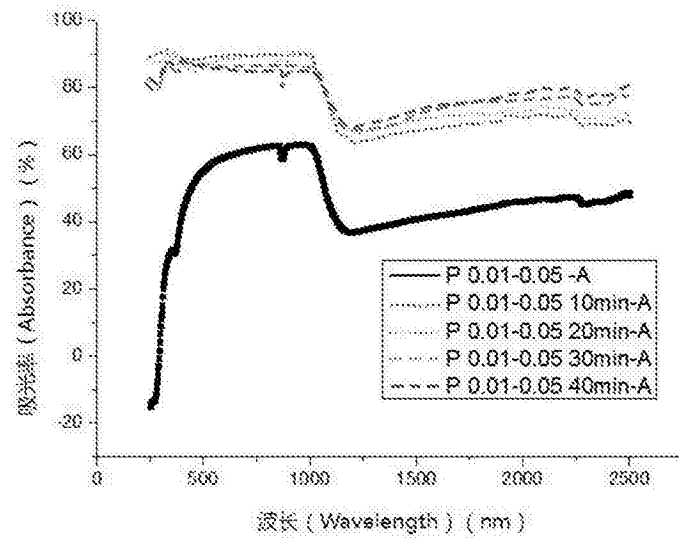


图5

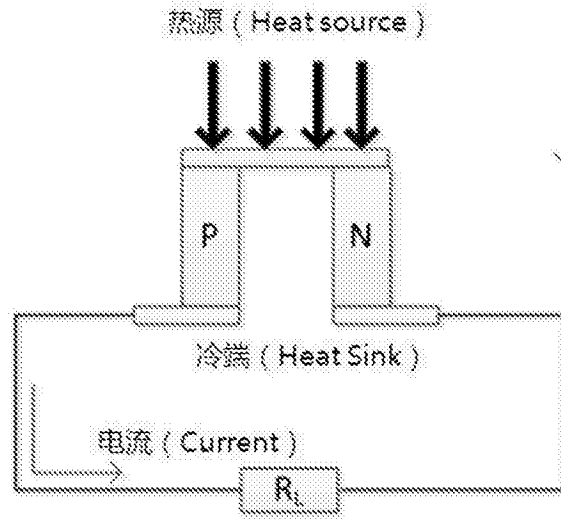


图6