



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107546289 A

(43)申请公布日 2018.01.05

(21)申请号 201710649458.3

(22)申请日 2017.08.01

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72)发明人 唐江 鲁帅成 牛广达 陈超
赵洋 李康华

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 李智 曹葆青

(51)Int.Cl.

H01L 31/0445(2014.01)

H01L 31/0216(2014.01)

H01L 31/032(2006.01)

H01L 31/18(2006.01)

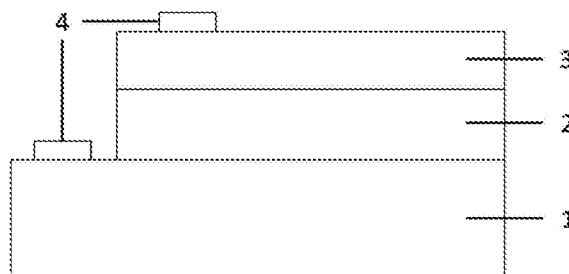
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种硒化铟薄膜太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种硒化铟薄膜太阳能电池及其制备方法,其中电池包括:导电基底、n型层、p型层和电极,所述n型层为氧化锡薄膜,所述p型层为硒化铟薄膜。相比于传统的n型层硫化镉,本发明使用的氧化锡绿色无毒,可用以构筑绿色无毒的新型硒化铟薄膜太阳能电池。而且氧化锡禁带宽度大,化学性质稳定,可提高电池在短波段的吸光,增大电池的光电流,以及获得更高的器件稳定性。本方法有望获得高效率的绿色无毒的硒化铟薄膜太阳能电池。



1. 一种硒化铟薄膜太阳能电池,其特征在于,包括:导电基底(1)、n型层(2)、p型层(3)和电极(4),所述n型层(2)为氧化锡薄膜,所述p型层(3)为硒化铟薄膜。

2. 如权利要求1所述的一种硒化铟薄膜太阳能电池,其特征在于,所述导电基底(1)为透明导电玻璃FTO或者ITO导电玻璃。

3. 如权利要求2所述的一种硒化铟薄膜太阳能电池,其特征在于,所述导电基底(1)为透明导电玻璃FTO。

4. 如权利要求1所述的一种硒化铟薄膜太阳能电池,其特征在于,所述电极(4)为碳电极或者金电极。

5. 如权利要求4所述的一种硒化铟薄膜太阳能电池,其特征在于,所述电极(4)为金电极。

6. 权利要求1-5任意一项所述的一种硒化铟薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 配制氯化亚锡水溶液,配好后滴入5到10滴质量分数为36%~38%的盐酸,得到前驱体溶液;

(2) 基于前驱体溶液制备氧化锡薄膜,在氧化锡薄膜上沉积一层硒化铟薄膜,在硒化铟薄膜和导电基底的表面蒸镀电极。

7. 如权利要求6所述的一种硒化铟薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)包括:

(2-1) 基于前驱体溶液,使用溶胶凝胶法、溅射法或者喷涂热解法制备氧化锡薄膜;

(2-2) 使用热蒸发法、气相转移沉积法或者快速热蒸发法在氧化锡薄膜上沉积一层硒化铟薄膜,使用热蒸发法在硒化铟薄膜和导电基底的表面蒸镀金电极。

8. 如权利要求7所述的一种硒化铟薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述步骤(2-1)优选为:

使用喷涂热解法制备氧化锡薄膜,热台加热温度为380℃~530℃,加热时间为5~15min,将前驱体溶液装入喷枪进行喷涂后,进行退火处理,退火温度为380℃~530℃,退火时间为20~40min。

一种硒化铋薄膜太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光电材料及薄膜太阳能电池制备领域,更具体地,涉及一种硒化铋薄膜太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于当前的能源短缺与环境污染问题日益严重,人们越来越关注地球上其它可再生能源的开发与利用。而在众多可再生能源中,又以太阳能最具发展前景,据统计,地球的大气、海洋和陆地吸收的太阳能每年大约是 3.85×10^{24} J,一小时的太阳能就比2002年全世界使用的能量总和还要多。基于光生伏特效应制备出的太阳能电池可将太阳能转化为电能,而且这种产生电能的方式在转化过程中不会造成环境污染,非常绿色环保。目前,硅基太阳能电池以其较高的光电转化效率优势占据光伏产业的大部分市场份额,但硅基太阳能电池在生产过程中能耗较大,原料利用率不高,且不能实现柔性化,不利于长期发展。

[0003] 为此,我们开发出了一种新型的以硒化铋作为吸光层的薄膜太阳能电池。硒化铋是一种新型光伏材料,拥有着适宜的禁带宽度1.17eV,吸光系数超过 10^5cm^{-1} ,绿色无毒,价格低廉,国内便有厂家生产。目前,有关硒化铋薄膜太阳能电池的报道主要集中在以硫化镉为n型层的顶衬结构器件上,已报道的最高光电转化效率为5.6%。但硫化镉是一种有毒物质,在实际使用过程中可能会造成环境污染,危害人体健康,而且实际研究过程中发现,镉容易扩散到硒化铋层,导致器件性能不稳定。

[0004] 由此可见,寻找一种绿色无毒且化学性质稳定的材料作为硒化铋薄膜太阳能电池的n型层是一件亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种硒化铋薄膜太阳能电池及其制备方法,由此解决现有的n型层会造成环境污染,危害人体健康且器件性能不稳定的技术问题。

[0006] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种硒化铋薄膜太阳能电池,包括:导电基底、n型层、p型层和电极,所述n型层为氧化锡薄膜,所述p型层为硒化铋薄膜。

[0007] 氧化锡是一种常见的化合物,拥有合适的能带位置,较大的禁带宽度($\sim 3.6 \text{eV}$),较高的载流子迁移率,依据光伏效应原理,有作为硒化铋薄膜太阳能电池的n型层的可能性,但此前未见将其应用到硒化铋薄膜太阳能电池上的相关报道。相比于其它绿色无毒的常见半导体材料,如氧化钛和氧化锌,依据相关报道及我们现有研究,氧化钛在紫外光照条件下性质不稳定,而氧化锌容易与酸反应,而且它们的禁带宽度均小于氧化锡,相比之下,氧化锡禁带宽度更大且化学性质稳定,是作为硒化铋薄膜太阳能电池n型层的一个不错的选择。

[0008] 进一步的,导电基底为透明导电玻璃FTO或者ITO导电玻璃。

[0009] 优选的,导电基底为透明导电玻璃FTO。

[0010] 进一步的,电极为碳电极或者金电极。

[0011] 优选的,电极为金电极。

[0012] 按照本发明的另一方面,提供了一种硒化铟薄膜太阳能电池的制备方法,包括:

[0013] (1) 配制氯化亚锡水溶液,配好后滴入5到10滴质量分数为36%~38%的盐酸,得到前驱体溶液;

[0014] (2) 基于前驱体溶液制备氧化锡薄膜,在氧化锡薄膜上沉积一层硒化铟薄膜,在硒化铟薄膜和导电基底的表面蒸镀电极。

[0015] 由于氯化亚锡在水中易水解产生絮状沉淀,故需加入酸性试剂抑制沉淀产生。为避免引入其它杂质,我们选择了盐酸。

[0016] 进一步的,步骤(2)包括:

[0017] (2-1) 基于前驱体溶液,使用溶胶凝胶法、溅射法或者喷涂热解法制备氧化锡薄膜;

[0018] (2-2) 使用热蒸发法、气相转移沉积法或者快速热蒸发法在氧化锡薄膜上沉积一层硒化铟薄膜,使用热蒸发法在硒化铟薄膜和导电基底的表面蒸镀金电极。

[0019] 步骤(2-1)优选为:

[0020] 使用喷涂热解法制备氧化锡薄膜,热台加热温度为380℃~530℃,加热时间为5~15min,将前驱体溶液装入喷枪进行喷涂后,进行退火处理,退火温度为380℃~530℃,退火时间为20~40min。

[0021] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,能够取得下列有益效果:

[0022] (1) 本发明首次引入了氧化锡作为硒化铟薄膜太阳能电池的n型层,获得了绿色无毒且稳定性高的电池器件,由此解决了现有的硫化镉n型层会造成环境污染,危害人体健康且导致器件性能不稳定的技术问题。氧化锡拥有合适的能带位置,可与硒化铟形成type I型pn结;较大的禁带宽度(~3.6eV),相比与硫化镉在短波长段的吸光更少,可由此提高电池的光电流;较高的载流子迁移率($>10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$),有利于载流子的传输;以及比硫化镉更稳定的化学性质,可提高器件的稳定性。本发明提供了一套氧化锡薄膜的制备方法,应用该方法制备出的氧化锡薄膜可作为硒化铟薄膜太阳能电池的n型层。本发明最终获得了效率超过3%的以氧化锡为缓冲层的无毒稳定的硒化铟薄膜太阳能电池。

[0023] (2) 优选的,使用喷涂热解法制备氧化锡薄膜,热台加热温度为380℃~530℃,加热时间为5~15min,将前驱体溶液装入喷枪进行喷涂后,进行退火处理,退火温度为380℃~530℃,退火时间为20~40min,本发明由此制备出来的薄膜质量好,进而制备出来的电池器件性能稳定性好且光电转换效率高。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例1提供的一种硒化铟薄膜太阳能电池的器件结构图;

[0025] 图2为本发明实施例1提供的氧化锡薄膜的X射线衍射图谱;

[0026] 图3为本发明实施例1提供的氧化锡薄膜的表面图样;

[0027] 图4(a)为本发明实施例1提供的结合能在480eV~500eV范围的氧化锡薄膜的X射线光电子能谱;

[0028] 图4(b)为本发明实施例1提供的结合能在528eV-534eV范围的氧化锡薄膜的X射线光电子能谱;

[0029] 图5为本发明实施例1提供的电池器件的横截面图样;

[0030] 图6为本发明实施例1提供的硒化锑薄膜太阳能电池的电流密度-电压即效率曲线;

[0031] 图7为本发明实施例1提供的未封装的电池在黑暗条件下的存储稳定性;

[0032] 图8为本发明实施例1提供的电池与传统电池在持续的AM 1.5G光照条件下的器件稳定性的对比图。

具体实施方式

[0033] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0034] 如图1所示,一种硒化锑薄膜太阳能电池,包括:导电基底、n型层、p型层和电极,所述n型层为氧化锡薄膜,所述p型层为硒化锑薄膜。

[0035] 氧化锡是一种常见的化合物,拥有合适的能带位置,较大的禁带宽度($\sim 3.6\text{eV}$),较高的载流子迁移率,依据光伏效应原理,有作为硒化锑薄膜太阳能电池的n型层的可能性,但此前未见将其应用到硒化锑薄膜太阳能电池上的相关报道。相比于其它绿色无毒的常见半导体材料,如氧化钛和氧化锌,依据相关报道及我们现有研究,氧化钛在紫外光照条件下性质不稳定,而氧化锌容易与酸反应,而且它们的禁带宽度均小于氧化锡,相比之下,氧化锡禁带宽度更大且化学性质稳定,是作为硒化锑薄膜太阳能电池n型层的一个不错的选择。

[0036] 本发明首次引入了氧化锡作为硒化锑薄膜太阳能电池的n型层,获得了绿色无毒且稳定性高的电池器件,由此解决了现有的硫化镉n型层会造成环境污染,危害人体健康且导致器件性能不稳定的技术问题。本发明提供了一套氧化锡薄膜的制备方法,应用该方法制备出的氧化锡薄膜可作为硒化锑薄膜太阳能电池的n型层。

[0037] 导电基底为透明导电玻璃FTO或者ITO导电玻璃。优选的,导电基底为透明导电玻璃FTO。

[0038] 电极为碳电极、铂电极或者金电极。优选的,电极为金电极。

[0039] 实施例1

[0040] 第一步,采用超声清洗法,按照如下步骤超声清洗ITO或者FTO玻璃,每一步30min,加热温度为20-50℃:洗洁精+去离子水,丙酮,异丙醇,乙醇,去离子水。清洗完毕后,用氮气吹干。

[0041] 第二步,采用喷涂热解法制备氧化锡薄膜。称取0.285g氯化亚锡,溶到20mL去离子水中,再滴入5滴质量分数为36%的盐酸,摇晃使其均匀溶解,将洗净的5cm×5cm的FTO玻璃放到热台上,调节热台温度至400℃并预热10min,将前驱体溶液装入喷枪进行喷涂,喷涂完成后,保持热台温度为480℃不变,进行30min的退火处理,之后关闭热台,令其自然冷却。

[0042] 第三步,使用快速热蒸发法沉积硒化锑薄膜。称取0.38g的硒化锑粉末放置于蒸发

源,设置蒸发程序为30s从室温升至300℃,300℃保温900s,30s内升温至550℃,550℃沉积35s,降温至180℃以下即可取出器件。

[0043] 第四步,采用热蒸发法,在硒化铟表面及FTO上蒸镀金电极。

[0044] 本发明实施例1得到的氧化锡薄膜的X射线衍射图谱如图2所示,表面图样如图3所示,X射线光电子能谱如图4所示。实施例1得到的太阳能电池的横截面如图5所示,其中硒化铟层约为612nm厚,氧化锡层约为60nm厚,对其进行性能测试,测得的电流密度-电压曲线及各项参数如图6所示,未封装的电池在黑暗条件下的存储稳定性结果如图7所示,与传统的以硫化镉为n型层的硒化铟电池在持续的AM 1.5G光照条件下的器件稳定性的对比结果如图8所示,由图可知,相较于传统的以硫化镉为n型层的硒化铟电池,以氧化锡为n型层的硒化铟电池在光照条件下的稳定性更好。

[0045] 实施例2

[0046] 第一步,采用超声清洗法,按照如下步骤超声清洗FTO玻璃,每一步30min,加热温度为20-50℃:洗洁精+去离子水,丙酮,异丙醇,乙醇,去离子水。清洗完毕后,用氮气吹干。

[0047] 第二步,采用喷涂热解法制备氧化锡薄膜。称取0.285g氯化亚锡,溶到20mL去离子水中,再滴入7滴质量分数为37%的盐酸,摇晃使其均匀溶解,将洗净的5cm×5cm的FTO玻璃放到热台上,调节热台温度至430℃并预热9min,将前驱体溶液装入喷枪进行喷涂,喷涂完成后,保持热台温度为430℃不变,进行25min的退火处理,之后关闭热台,令其自然冷却。

[0048] 第三步,使用快速热蒸发法沉积硒化铟薄膜。称取0.38g的硒化铟粉末放置于蒸发源,设置蒸发程序为30s从室温升至300℃,300℃保温900s,30s内升温至550℃,550℃沉积35s,降温至180℃以下即可取出器件。

[0049] 第四步,采用热蒸发法,在硒化铟表面及FTO上蒸镀金电极。

[0050] 实施例3

[0051] 第一步,采用超声清洗法,按照如下步骤超声清洗ITO或者FTO玻璃,每一步30min,加热温度为20-50℃:洗洁精+去离子水,丙酮,异丙醇,乙醇,去离子水。清洗完毕后,用氮气吹干。

[0052] 第二步,采用喷涂热解法制备氧化锡薄膜。称取0.285g氯化亚锡,溶到20mL去离子水中,再滴入10滴质量分数为38%的盐酸,摇晃使其均匀溶解,将洗净的5cm×5cm的FTO玻璃放到热台上,调节热台温度至380℃并预热15min,将前驱体溶液装入喷枪进行喷涂,喷涂完成后,保持热台温度为380℃不变,进行40min的退火处理,之后关闭热台,令其自然冷却。

[0053] 第三步,使用快速热蒸发法沉积硒化铟薄膜。称取0.38g的硒化铟粉末放置于蒸发源,设置蒸发程序为30s从室温升至300℃,300℃保温900s,30s内升温至550℃,550℃沉积35s,降温至180℃以下即可取出器件。

[0054] 第四步,采用热蒸发法,在硒化铟表面及FTO上蒸镀金电极。

[0055] 实施例4

[0056] 第一步,采用超声清洗法,按照如下步骤超声清洗ITO或者FTO玻璃,每一步30min,加热温度为20-50℃:洗洁精+去离子水,丙酮,异丙醇,乙醇,去离子水。清洗完毕后,用氮气吹干。

[0057] 第二步,采用喷涂热解法制备氧化锡薄膜。称取0.285g氯化亚锡,溶到20mL去离子

水中,再滴入5滴质量分数为36%的盐酸,摇晃使其均匀溶解,将洗净的5cm×5cm的FTO玻璃放到热台上,调节热台温度至530℃并预热5min,将前驱体溶液装入喷枪进行喷涂,喷涂完成后,保持热台温度为530℃不变,进行20min的退火处理,之后关闭热台,令其自然冷却。

[0058] 第三步,使用快速热蒸发法沉积硒化铈薄膜。称取0.38g的硒化铈粉末放置于蒸发源,设置蒸发程序为30s从室温升至300℃,300℃保温900s,30s内升温至550℃,550℃沉积35s,降温至180℃以下即可取出器件。

[0059] 第四步,采用热蒸发法,在硒化铈表面及FTO上蒸镀金电极。

[0060] 实施例5

[0061] 第一步,采用超声清洗法,按照如下步骤超声清洗ITO或者FTO玻璃,每一步30min,加热温度为20-50℃:洗洁精+去离子水,丙酮,异丙醇,乙醇,去离子水。清洗完毕后,用氮气吹干。

[0062] 第二步,基于前驱体溶液,使用溶胶凝胶法制备氧化锡薄膜;使用热蒸发法在氧化锡薄膜上沉积一层硒化铈薄膜,使用热蒸发法在硒化铈薄膜和导电基底的表面蒸镀金电极。

[0063] 实施例6

[0064] 第一步,采用超声清洗法,按照如下步骤超声清洗ITO或者FTO玻璃,每一步30min,加热温度为20-50℃:洗洁精+去离子水,丙酮,异丙醇,乙醇,去离子水。清洗完毕后,用氮气吹干。

[0065] 第二步,基于前驱体溶液,使用溅射法制备氧化锡薄膜;使用气相转移沉积法在氧化锡薄膜上沉积一层硒化铈薄膜,使用热蒸发法在硒化铈薄膜和导电基底的表面蒸镀金电极。

[0066] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

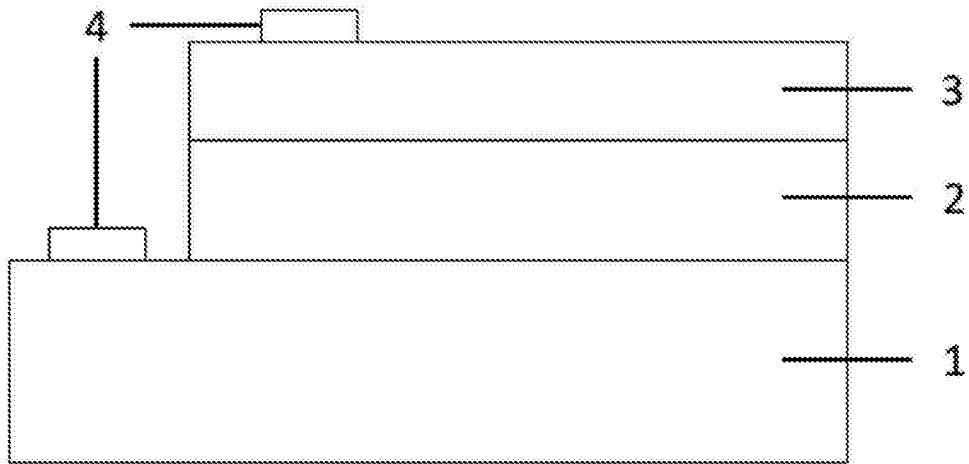


图1

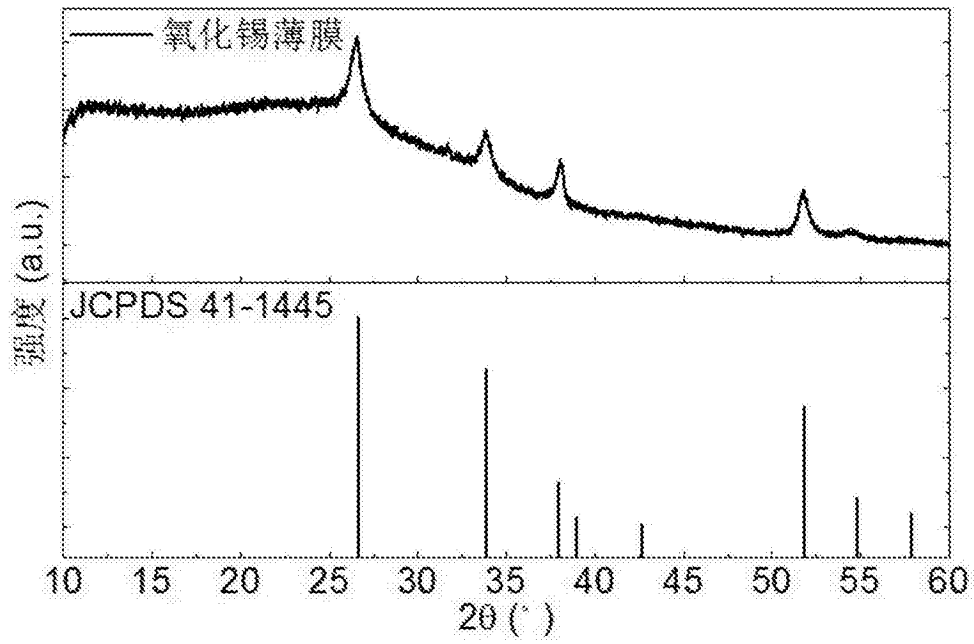


图2

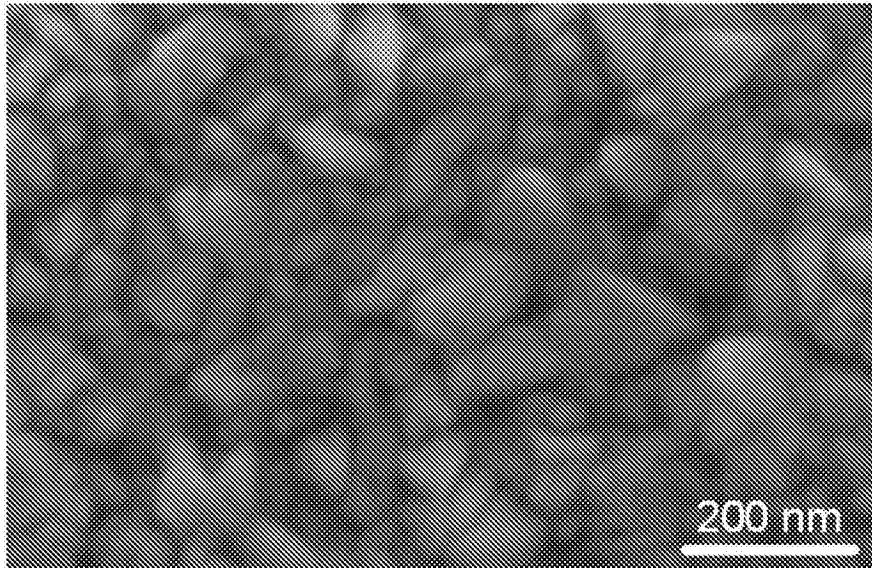


图3

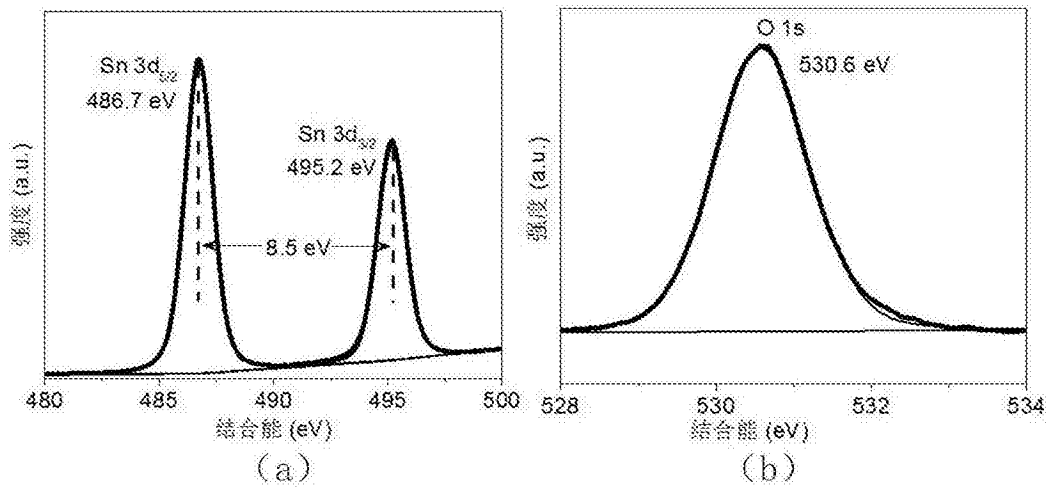


图4

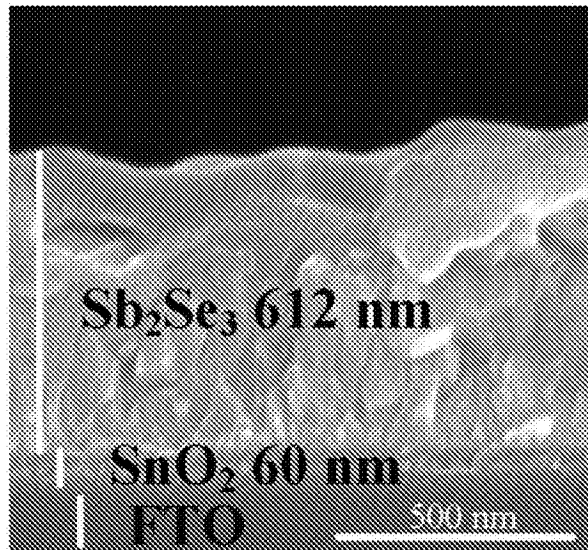


图5

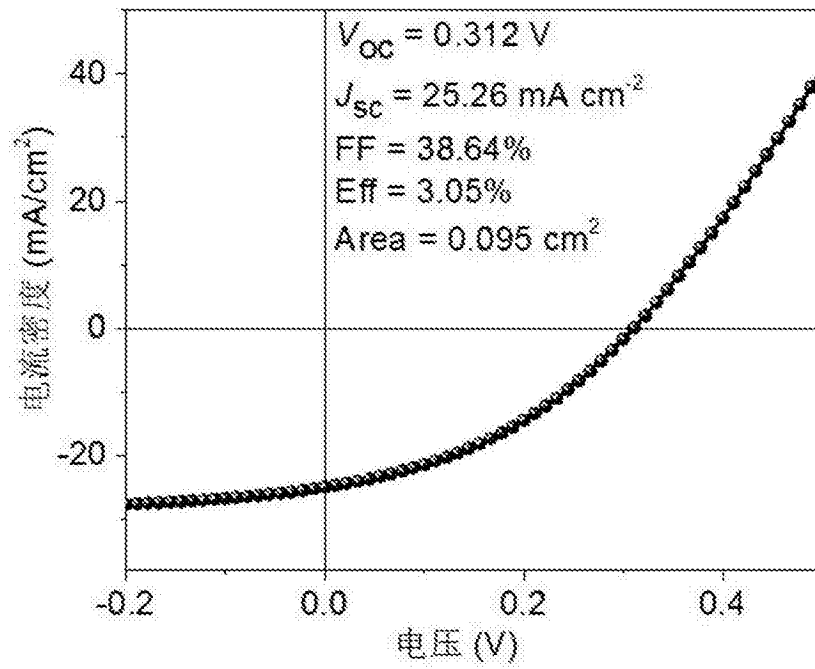


图6

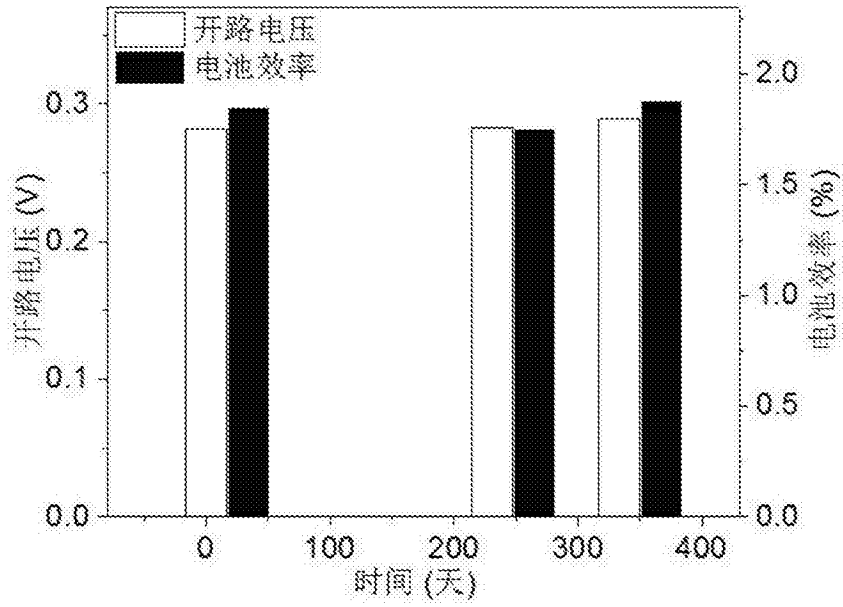


图7

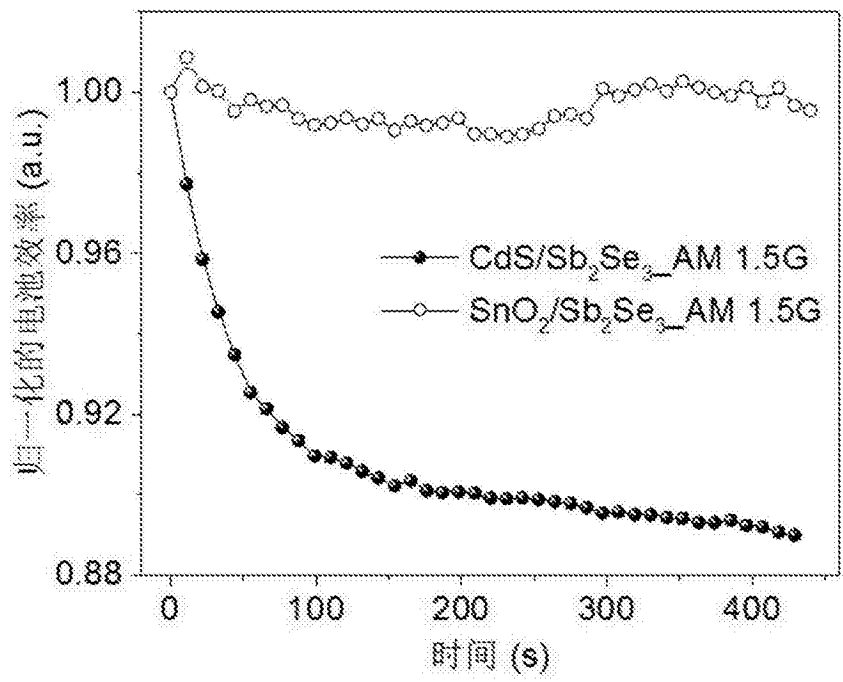


图8