



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104733547 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201510140153.0

(22)申请日 2015.03.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104733547 A

(43)申请公布日 2015.06.24

(73)专利权人 西交利物浦大学

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路111号

(72)发明人 吴京锦 赵策洲 赵胤超

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 范晴

(51)Int.Cl.

H01L 31/0224(2006.01)

H01L 31/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 102522434 A,2012.06.27,全文.

CN 104332515 A,2015.02.04,全文.

审查员 刘莉

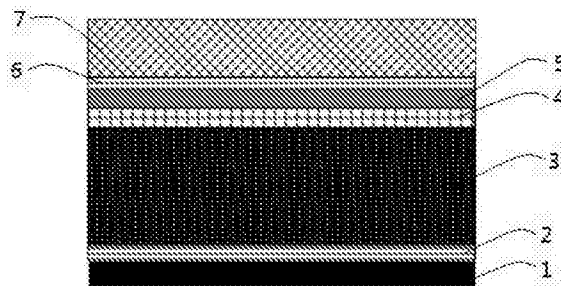
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池及其制备方法,该基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池包括自下而上依次设置的钼箔背电极层、p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层、n型硫化镉薄膜窗口层、本征氧化锌薄膜高阻层、n型石墨烯导电层和透明高分子材料防护层,本发明的优点在于,采用石墨烯代替传统的透明导电氧化物材料和背接触层材料,解决了传统材料的易脆裂性且折射率高的问题,有效提高太阳能电池弯曲角度和弯折重复性,扩大其利用范围,同时由于碳源的储备充分,避免了储量稀少且价格昂贵的铟、碲、镉、锡、金等材料的使用,大大降低了生产成本。



1. 一种基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于:

该基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池,包括自下而上依次设置的铝箔背电极层、p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层、n型硫化镉薄膜窗口层、本征氧化锌薄膜高阻层、n型石墨烯导电层和透明高分子材料防护层;

该基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

1)将铝箔超声波清洗后放于石英舟上并置于管式炉中央,在氢气和氩气保护下加热到800~1100℃后退火30~60mins,然后同时通入碳源和待掺杂元素进行p型掺杂石墨烯薄膜沉积,沉积时间为30~200mins,冷却后得到p型石墨烯背接触层;

2)采用近空间升华法在步骤1)所得到的p型石墨烯背接触层上制备p型碲化镉薄膜吸收层;

3)采用真空蒸发沉积法在步骤2)所得到的p型碲化镉薄膜吸收层上制备n型硫化镉薄膜窗口层;

4)采用磁控溅射法在步骤3)所得到的n型硫化镉薄膜窗口层上制备本征氧化锌薄膜高阻层;

5)将铜箔超声波清洗后放于石英舟上并置于管式炉中央,在氢气和氩气保护下加温达到900~1100℃后退火50~60mins,然后通入碳源进行石墨烯沉积,沉积时间为30~60mins,冷却后得到在铜箔上生长的石墨烯薄膜,再在石墨烯薄膜上涂抹聚甲基丙烯酸甲酯,之后放入三氯化铁中腐蚀铜箔,再放入丙酮去除聚甲基丙烯酸甲酯,得到石墨烯薄膜,最后对该石墨烯薄膜进行n型掺杂后转移到步骤4)所得到的本征氧化锌薄膜高阻层上,得到n型石墨烯导电层;

6)将透明高分子材料旋涂在步骤5)所得到的n型石墨烯导电层上作为透明高分子材料防护层,固化后得到基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池。

2. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述p型石墨烯背接触层为单层或多层p型掺杂石墨烯薄膜,其掺杂元素选自硼、铂、金、铜或银;

所述n型石墨烯导电层为单层或多层n型掺杂石墨烯薄膜,其掺杂元素选自氮、磷、氧或氯。

3. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述透明高分子材料防护层选自PI、PET、PVC、LDPE或PC透明高分子薄膜。

4. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述铝箔背电极层的厚度为100nm~400nm;

所述p型石墨烯背接触层的厚度为0.35nm~5nm;

所述p型碲化镉薄膜吸收层的厚度为5um~15um;

所述n型硫化镉薄膜窗口层的厚度为100nm~300nm;

所述本征氧化锌薄膜高阻层的厚度为50nm~250nm;

所述n型石墨烯导电层的厚度为0.35nm~1nm;

所述透明高分子材料防护层的厚度为200um~2mm。

5. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤2)中制备p型碲化镉薄膜吸收层后,进行退火处理,其具体步骤如下:在p型碲化镉薄膜吸收层上沉积氯化镉薄膜,在氩气或氮气的保护下退火,温度为350~450℃,时间为20~40mins。

6. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述的钼箔依次采用异丙醇、丙酮、四氯化碳、去离子水进行超声波清洗;

步骤5)中所述的铜箔依次采用异丙醇、丙酮、三氯化铁、盐酸水溶液、去离子水进行超声波清洗。

7. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤2)中所述近空间升华法的具体步骤为:将步骤1)得到的覆有p型石墨烯背接触层的钼箔作为基底,并置于近空间升华设备的上石墨块上,在近空间升华设备的下石墨块上放置与所述基底相近面积的碲化镉源,然后将反应室抽真空至 $1\sim 10\text{Pa}$ 后通入氩气,通过卤钨灯加热上、下石墨块,其中上石墨块温度达到 $400\sim 550^\circ\text{C}$,下石墨块温度达到 $550\sim 650^\circ\text{C}$,并保温 $10\sim 40\text{mins}$ 。

8. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤3)中真空蒸发沉积法的具体步骤为:将步骤2)得到的依次覆有p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层的钼箔作为基底,采用真空蒸发沉积设备,以纯度大于99.995%的硫化镉粉末作为硫化镉源,其中反应室气压为 $(1\sim 10)\times 10^{-4}\text{Pa}$,硫化镉源温度为 $550\sim 670^\circ\text{C}$,基底温度为 $50\sim 100^\circ\text{C}$,反应时间 $10\sim 30\text{mins}$ 。

9. 根据权利要求1所述的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,其特征在于,步骤4)中磁控溅射法的具体步骤为:将步骤3)得到的依次覆有p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层、n型硫化镉薄膜窗口层的钼箔作为基底,通入氩气和氧气,磁控溅射温度为 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 并以纯锌为靶。

基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碲化镉薄膜太阳能电池及其制备方法,尤其是涉及一种基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 在当今追求节能、环保的潮流中,清洁、可再生能源的开发和利用显得尤为重要。其中,取之不尽、用之不竭的太阳能受到了人们极大的关注。将太阳能转化为电能的太阳能电池一般分为硅类太阳能电池、有机太阳能电池、化合物半导体太阳能电池等,其中碲化镉薄膜太阳能电池,作为最有发展前景的太阳能电池之一,具有高效率,制作工艺简单,且可大规模生产等优点。

[0003] 现有技术中碲化镉薄膜太阳能电池一般由玻璃衬底,透明电极层,高阻层,硫化镉窗口层,碲化镉吸收层以及背接触层和背电极层这七层结构组成。根据制作工艺顺序,碲化镉薄膜太阳能电池可分为由上到下配置和由下到上配置,一般由上到下配置的太阳能电池的光转换效率比由下到上配置的光转换效率高。在由上到下配置的太阳能电池中,碲化镉薄膜太阳能电池在覆有透明导电层的玻璃衬底上制备。因为玻璃衬底都是硬质的,不能曲折,而在由下到上配置的碲化镉薄膜太阳能电池中,沉积碲化镉薄膜的基底可以选择金属箔或者其他柔性衬底,从而使柔性电池成为可能。

[0004] 另外,传统的透明导电层有氧化铟锡、掺氟氧化锡和掺铝氧化锌,均具有很高的透光性($T > 90\%$),低的方块电阻($30 \Omega / \text{sq}$ 左右)等透明导电氧化物。但这些透明导电薄膜的缺点是脆性易碎且折射率高。另外,这些透明导电氧化物一般涉及到一些资源有限、价格高昂的金属,比如铟、锡等,进而提高了碲化镉薄膜太阳能电池的制作成本。

[0005] 同时碲化镉薄膜太阳能电池的背接触层也是限制它发展的一大因素。由于碲化镉薄膜的功函数 5.5eV ,为了避免形成肖特基势垒,要求和碲化镉接触的背接触层的功函数大于 5.5eV ,但事实上满足这条件的材料稀少且价格昂贵。

发明内容

[0006] 本发明目的是:提供一种基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池及其制备方法,采用本发明方法制备得到的基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池,不仅制备方法简单,而且能够有效提高柔性碲化镉薄膜太阳能电池的弯曲角度和弯折重复性。

[0007] 本发明的技术方案是:一种基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池,包括自下而上依次设置的钼箔背电极层、p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层、n型硫化镉薄膜窗口层、本征氧化锌薄膜高阻层、n型石墨烯导电层和透明高分子材料防护层。

[0008] 作为优选的技术方案,所述p型石墨烯背接触层为单层或多层p型掺杂石墨烯薄膜,其掺杂元素选自硼、铂、金、铜或银;

[0009] 所述n型石墨烯导电层为单层或多层n型掺杂石墨烯薄膜,其掺杂元素选自氮、磷、氧或氯。

[0010] 作为优选的技术方案,所述透明高分子材料防护层选自PI、PET、PVC、LDPE或PC透明高分子薄膜。

[0011] 作为优选的技术方案,所述钼箔背电极层的厚度为100nm~400nm;

[0012] 所述p型石墨烯背接触层的厚度为0.35nm~5nm;

[0013] 所述p型碲化镉薄膜吸收层的厚度为5um~15um;

[0014] 所述n型硫化镉薄膜窗口层的厚度为100nm~300nm;

[0015] 所述本征氧化锌薄膜高阻层的厚度为50nm~250nm;

[0016] 所述n型石墨烯导电层的厚度为0.35nm~1nm;

[0017] 所述透明高分子材料防护层的厚度为200um~2mm。

[0018] 上述基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0019] 1)将钼箔超声波清洗后放于石英舟上并置于管式炉中央,在氢气和氩气保护下加热到800~1100℃后退火30~60mins,然后同时通入碳源和待掺杂元素进行p型掺杂石墨烯薄膜沉积,沉积时间为30~200mins,冷却后得到p型石墨烯背接触层;

[0020] 2)采用近空间升华法在步骤1)所得到的p型石墨烯背接触层上制备p型碲化镉薄膜吸收层;

[0021] 3)采用真空蒸发沉积法在步骤2)所得到的p型碲化镉薄膜吸收层上制备n型硫化镉薄膜窗口层;

[0022] 4)采用磁控溅射法在步骤3)所得到的n型硫化镉薄膜窗口层上制备本征氧化锌薄膜高阻层;

[0023] 5)将铜箔超声波清洗后放于石英舟上并置于管式炉中央,在氢气和氩气保护下加热达到900~1100℃后退火50~60mins,然后通入碳源进行石墨烯沉积,沉积时间为30~60mins,冷却后得到在铜箔上生长的石墨烯薄膜,再在石墨烯薄膜上涂抹聚甲基丙烯酸甲酯,之后放入三氯化铁中腐蚀铜箔,再放入丙酮去除聚甲基丙烯酸甲酯,得到石墨烯薄膜,最后对该石墨烯薄膜进行n型掺杂后转移到步骤4)所得到的本征氧化锌薄膜高阻层上,得到n型石墨烯导电层;

[0024] 6)将透明高分子材料悬涂在步骤5)所得到的n型石墨烯导电层上作为透明高分子材料防护层,固化后得到基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池。

[0025] 作为优选的技术方案,步骤2)中制备p型碲化镉薄膜吸收层后,进行退火处理,其具体步骤如下:在p型碲化镉薄膜吸收层上沉积氯化镉薄膜,在氩气或氮气的保护下退火,温度为350~450℃,时间为20~40mins。

[0026] 作为优选的技术方案,步骤1)中所述的钼箔依次采用异丙醇、丙酮、四氯化碳、去离子水进行超声波清洗;

[0027] 步骤5)中所述的铜箔依次采用异丙醇、丙酮、三氯化铁、盐酸水溶液、去离子水进行超声波清洗。

[0028] 作为优选的技术方案,步骤2)中所述近空间升华法的具体步骤为:将步骤1)得到的覆有p型石墨烯背接触层的钼箔作为基底,并置于近空间升华设备的上石墨块上,在近空间升华设备的下石墨块上放置与所述基底相近面积的碲化镉源,然后将反应室抽真空至1~10Pa后通入氩气,通过卤钨灯加热上、下石墨块,其中上石墨块温度达到400~550℃,下石墨块温度达到550~650℃,并保温10~40mins。

[0029] 作为优选的技术方案,步骤3)中真空蒸发沉积法的具体步骤为:将步骤2)得到的依次覆有p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层的钼箔作为基底,采用真空蒸发沉积设备,以纯度大于99.995%的硫化镉粉末作为硫化镉源,其中反应室气压为 $(1\sim 10)\times 10^{-4}$ Pa,硫化镉源温度为550~670℃,基底温度为50~100℃,反应时间10~30mins。

[0030] 作为优选的技术方案,步骤4)中磁控溅射法的具体步骤为:将步骤3)得到的依次覆有p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层、n型硫化镉薄膜窗口层的钼箔作为基底,通入氩气和氧气,磁控溅射温度为350~500℃并以纯锌为靶。

[0031] 本发明的优点是:

[0032] 1.本发明采用石墨烯代替传统的透明导电氧化物材料和背接触层材料,解决了传统材料的易脆裂性且折射率高的问题,有效提高太阳能电池弯曲角度和弯折重复性,扩大其利用范围,同时由于碳源的储备充分,避免了储量稀少且价格昂贵的铟、碲、镉、锡、金等材料的使用,大大降低了生产成本;

[0033] 2.本发明利用石墨烯的高透光率、高导电率、低成本的优点替代传统成本较高的透明导电氧化物薄膜,从而降低了碲化镉太阳能电池的成产成本,并提高了太阳能电池的光透过率,以及外量子效率;

[0034] 3.本发明直接在钼箔上制备得到p型石墨烯背接触层,减少了石墨烯薄膜的转移这个步骤,同时也避免了聚甲基丙烯酸甲酯等残留所引入的杂质。

附图说明

[0035] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

[0036] 图1为本发明基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池结构示意图;

[0037] 其中:1钼箔背电极层,2p型石墨烯背接触层,3p型碲化镉薄膜吸收层,4n型硫化镉薄膜窗口层,5本征氧化锌薄膜高阻层,6n型石墨烯导电层,7透明高分子材料防护层。

具体实施方式

[0038] 实施例1:制备基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池(如图1所示),包括以下步骤:

[0039] 1)将200nm厚的钼箔分别用异丙醇、丙酮、四氯化碳、去离子水超声波清洗10mins,将其放在石英舟上并置于管式炉中央,在氢气100sccm和氩气500sccm混合气氛保护下加热达到1000℃后,通入碳源甲烷和待掺杂元素进行石墨烯沉积,甲烷流量为30sccm,时间为30mins,冷却后得到p型石墨烯背接触层,其厚度为0.35~5nm。

[0040])将步骤1)得到的覆有p型石墨烯背接触层的钼箔作为基底,并置于近空间升华设备的上石墨块上,在近空间升华设备的下石墨块上放置与所述基底相近面积的碲化镉源,然后将反应室抽真空至1Pa,通入氢气,去除所述基底表面的杂质,然后抽出氢气,通入氩气(含5%体积的氧气),通过卤钨灯加热上、下石墨块,其中上石墨块温度达到470℃,下石墨块温度达到600℃,并保温20mins,碲化镉高温升华,在基底上沉积,得到p型碲化镉薄膜吸收层的厚度为5~15um,之后通过提拉法在p型碲化镉薄膜吸收层表面沉积CdCl₂薄膜,然后在氩气或氮气的保护下将其进行退火处理使得CdTe晶粒生长,提高其光电转换效率,退火温度为420℃,时间为30mins。

[0041])将步骤2)得到的依次覆有p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层的钼箔作为基底,采用真空蒸发沉积设备,以纯度大于99.995%的硫化镉粉末作为硫化镉源,其中反应室气压为 6×10^{-4} Pa,硫化镉源温度为550℃,基底温度为50℃,反应时间10mins,得到n型硫化镉薄膜窗口层,其厚度为100~300nm。

[0042])通过磁控溅射的方法制备本征氧化锌薄膜高阻层,将步骤3)得到的依次覆有p型石墨烯背接触层、p型碲化镉薄膜吸收层、n型硫化镉薄膜窗口层的钼箔作为基底,通入氩气(含有20%体积的氧气),温度为400℃,以纯锌为靶,得到本征氧化锌薄膜高阻层,其厚度为50nm~250nm。

[0043])将铜箔用异丙醇、丙酮、去离子水超声波分别清洗20mins,在去离子水之前,用三氯化铁、盐酸水溶液(5g:1ml:100ml)超声波分别清洗40s,再将铜箔放在石英舟上并置于管式炉中央,在氢气100sccm和氩气500sccm混合气氛保护下加温达到1000℃后进行退火,时间为60mins,然后通入碳源甲烷30sccm进行石墨烯沉积,温度不变,时间为30mins,等到自然冷却至室温,得到在铜箔上生长的石墨烯薄膜,再在石墨烯薄膜上涂上聚甲基丙烯酸甲酯,之后放入三氯化铁中腐蚀铜箔,再放入丙酮去除聚甲基丙烯酸甲酯,得到石墨烯薄膜,最后对该石墨烯薄膜进行n型掺杂后转移到步骤4)所得到的本征氧化锌薄膜高阻层上,得到n型石墨烯导电层,其厚度为0.35~1nm。

[0044] 将透明高分子材料悬涂在步骤5)所得到的n型石墨烯导电层上作为透明高分子材料防护层,固化后得到基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池。

[0045] 上述实施例1所得到的基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的弯曲角度对比于现有ITO/硫化镉/碲化镉/背电极太阳能电池的弯曲角度 60° ,增大到 110° 。

[0046] 实施例2:除了步骤1)和步骤5)之外,其他步骤方法与实施例1相同。

[0047] 其步骤1)的具体方法为:将400nm厚的钼箔分别用异丙醇、丙酮、四氯化碳、去离子水超声波清洗15mins,将其放在石英舟上并置于管式炉中央,并将单质硼放入反应室中,在氢气30sccm和氩气500sccm混合气氛保护下加温达到1000℃后进行退火,时间为40min,然后通入碳源甲烷100sccm进行石墨烯沉积,时间为30mins,自然冷却得到p型石墨烯背接触层,其厚度约为0.35~1.8nm。

[0048] 其步骤5)的具体方法为:将铜箔用异丙醇、丙酮、去离子水超声波分别清洗10mins,在去离子水之前,用三氯化铁、盐酸水溶液(5g:1ml:100ml)超声波分别清洗50s,再将铜箔放在石英舟上并置于管式炉中央,在氢气30sccm和氩气500sccm混合气氛保护下加温达到1000℃后进行退火,时间为60mins,然后通入碳源甲烷100sccm进行石墨烯沉积,温度不变,时间为30mins,等到自然冷却至室温,得到在铜箔上生长的石墨烯薄膜,再在石墨烯薄膜上涂上聚甲基丙烯酸甲酯,之后放入三氯化铁中腐蚀铜箔,再放入丙酮去除聚甲基丙烯酸甲酯,得到石墨烯薄膜,最后对该石墨烯薄膜进行n型掺杂后转移到步骤4)所得到的本征氧化锌薄膜高阻层上,得到n型石墨烯导电层,其厚度为0.35nm~1nm。

[0049] 上述实施例2所得到的基于石墨烯的柔性碲化镉薄膜太阳能电池的弯曲角度对比于现有ITO/硫化镉/碲化镉/背电极太阳能电池的弯曲角度 60° ,增大到 105° 。

[0050] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完

成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

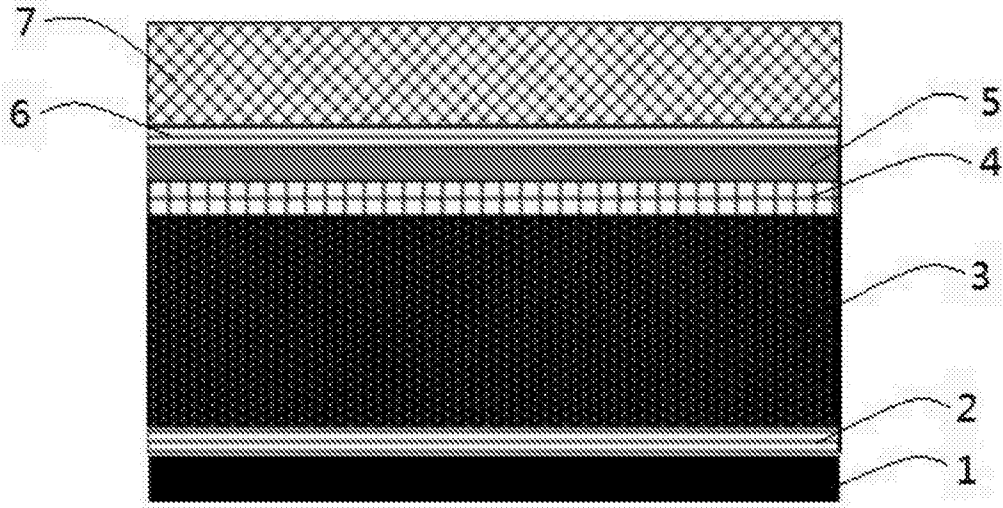


图1