



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103531663 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201310515757. X

(22) 申请日 2013. 10. 28

(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 李琦 王华林 徐妍

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 侯静

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

H01L 31/032(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0230338 A1, 2003. 12. 18, 全文.

CN 102839375 A, 2012. 12. 26, 全文.

刘红娟. 电沉积法制备 CuInS₂ 和 CuInSe₂ 薄膜的研究. 《CNKI 全国硕士学位论文全文数据库》. 2010, 正文第 26 页第 17 行至第 27 页第 9 页 (第四章 4.2 实验部分), 正文第 39 页第 6-8 行, 第 9 行至第 40 页第 10 行, 表 4.3, 表 4.4 (第四章 4.3.3.4 实验部分).

审查员 张权林

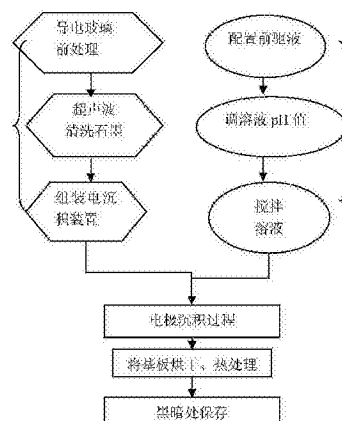
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

CuInS₂ 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法

(57) 摘要

CuInS₂ 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法, 它涉及太阳能电池吸收层的制备方法。本发明要解决目前制备 CuInS₂ 薄膜太阳能电池吸收层成本高, 不能制备大面积的薄膜, 且原材料的利用率不高的问题。本发明的方法如下: 一、对基底进行清洗; 二、取 10mmol · L⁻¹ 的 CuSO₄, 7.5mmol · L⁻¹ 的 In₂(SO₄)₃, 60mmol · L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃ 和 8.5mmol · L⁻¹ 的 C₆H₅O₇Na₃ 配制成电解液, 对基底进行电沉积; 三、对基底进行热处理。本发明采用电化学沉积法制备出产业化的非真空、低成本 CIS₂ 薄膜。本发明应用于太阳能电池领域。



1. CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特征在于它是按照以下步骤进行的:

一、将基底依次采用质量百分含量为 50% 的盐酸,丙酮、无水乙醇进行超声清洗 20 ~ 40min 后,采用蒸馏水清洗基底,备用;

二、电沉积 CuInS_2 薄膜:取 $10\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 , $7.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $60\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $8.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 配制成电解液,并调节电解液 pH 值至 4,然后将步骤一清洗后的基底置于装有电解液的双极电解槽中,进行电沉积处理 30 ~ 60min 后取出基底,用蒸馏水洗净,吹干;

三、将步骤二电沉积后的基底置于充满氮气的管式电阻炉中,在 350°C 条件下热处理 60min 后,即得 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层。

2. 根据权利要求 1 所述的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特征在于步骤一中所述的超声清洗时间为 30min。

3. 根据权利要求 1 所述的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特征在于步骤二中所述的电解液 pH 值是用浓盐酸进行调节的。

4. 根据权利要求 1 所述的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,其特征在于所述的基底为导电玻璃或溅射钼的钠钙玻璃。

CuInS₂薄膜太阳能电池吸收层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池吸收层制备方法。

背景技术

[0002] 由于 21 世纪能源问题已引起世界的极大关注,所以开发利用新型可再生能源势在必行,有望以此来改善世界能源和环境的压力。开发可再生清洁能源可望缓解世界能源和环境的压力,成为 21 世纪人类必须要解决的难题,所以发展可再生能源受到了极大的重视。

[0003] 可再生能源主要包括水能、风能、潮汐、地热和太阳能等。其中太阳能被誉为“人类之父”,主要因其具有取之不尽、用之不竭的优势;并且太阳能不会导致“温室效应”、不会产生噪声、环境污染等问题;同时与其他可再生能源相比,太阳能不受地域的限制、利用成本低,因此是未来最有希望的绿色能源。

[0004] CuInS₂(CIS₂) 材料的禁带宽度为 1.50eV,接近太阳电池所需的最佳禁带宽度值,且对温度的变化不敏感,因此不需要添加其他元素来调整其禁带宽度,从而简化了太阳电池生产过程,提高了生产的稳定性。CuInS₂材料的吸收系数高达 10^5cm^{-1} ,以其作为太阳电池的光吸收层,厚度仅需 1 ~ 2 μm ,大大减少了原材料的损耗。

[0005] 目前,CuInS₂(CIS₂) 薄膜的制备方法主要有蒸发法、溅射法、分子束外延(MBE)、电化学沉积法、喷涂热解法、颗粒涂覆法等。其中,真空共蒸发法和溅射法是最为成功的方法,技术比较成熟,光电转换效率高,已实现产业化操作。但是,这两种方法都需要真空设备,因此制备成本比较高,而且不能沉积大面积的 CIS₂薄膜,并且原材料的利用率较低。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决目前制备 CuInS₂薄膜太阳能电池吸收层成本高,不能制备大面积的薄膜,且原材料的利用率不高的问题,而提供了 CuInS₂薄膜太阳能电池吸收层。

[0007] 本发明的 CuInS₂薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,是按照以下步骤进行的:

[0008] 一、将基底依次采用质量百分含量为 50% 的盐酸,丙酮、无水乙醇进行超声清洗 20 ~ 40min 后,采用蒸馏水清洗基底,备用;

[0009] 二、电沉积 CuInS₂薄膜:取 8 ~ 12mmol · L⁻¹ 的 CuSO₄, 7 ~ 8mmol · L⁻¹ 的 In₂(SO₄)₃, 55 ~ 65mmol · L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃和 8 ~ 9mmol · L⁻¹ 的 C₆H₅O₇Na₃配制成电解液,并调节电解液 pH 值至 4,然后将步骤一清洗后的基底置于装有电解液的双极电解槽中,进行电沉积处理 30 ~ 60min 后取出基底,用蒸馏水洗净,吹干;

[0010] 三、将步骤二电沉积后的基底置于充满氮气的管式电阻炉中,在 300 ~ 400℃ 条件下热处理 30 ~ 60min 后,即得 CuInS₂薄膜太阳能电池吸收层。

[0011] 本发明 CuInS₂薄膜太阳能电池吸收层的制备方法的工艺流程图如图 1 所示。

[0012] 本发明包含以下有益效果:

[0013] 电沉积法是一种非真空、低成本方法。本发明采用电沉积法制备 CIS₂薄膜可以制

备大面积薄膜,实现 CuInS_2 薄膜太阳能电池工业大规模量产。本发明采用低成本、非真空的电沉积法制备出均匀致密的 CuInS_2 薄膜。

[0014] 电化学沉积法是一种室温非真空、低成本的薄膜制备方法,设备简单,投资少。同时,与其他制备方法相比,电沉积法制备 CuInS_2 薄膜还具有沉积过程在室温下进行;原材料利用率高;可以制备大面积薄膜;产率高;镀层与基体间界面结合好;可以在形状复杂的表面制备均匀的薄膜;镀层的厚度、化学组成、结构都能够很好控制;废液可以回收,无污染等优点。电化学沉积法实现产业化的非真空、低成本 CuInS_2 薄膜制备方法。

[0015] CuInS_2 作为太阳能电池薄膜材料的优点:

[0016] ①属于直接带隙半导体,吸收系数高达 10^5cm^{-1} ,吸收层的厚度只需要 $2 \mu\text{m}$ 。

[0017] ②稳定性好,不仅没有光致衰退现象,而且能抗高能离子辐射。

[0018] ③通过控制本征缺陷能形成所需要的导电类型,不需要外来原子掺杂。

[0019] ④本征缺陷浓度对电池性能的影响较小,能容许较大的原子计量比偏差。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明的电沉积工艺流程示意图;

[0021] 图 2 为本发明的电沉积装置的结构示意图;

[0022] 图 3 为试验制得的电沉积 CuInS_2 薄膜宏观形貌图;

[0023] 图 4 为试验制得的电沉积 CuInS_2 薄膜伏安线性扫描图;其中, A 为有光照伏安线性扫描曲线图, B 为无光照伏安线性扫描曲线图;

[0024] 图 5 为试验制得的电沉积 CuInS_2 薄膜热处理前后的 AFM 图;

[0025] 图 6 为试验制得的电沉积 CuInS_2 薄膜的 XRD 图谱;

[0026] 图 7 为试验制得的 CuInS_2 薄膜全扫描谱图;

[0027] 图 8 为试验制得的 CuInS_2 薄膜中 Cu 的高分辨率窄谱图;

[0028] 图 9 为试验制得的 CuInS_2 薄膜的 In 的高分辨率窄谱图;

[0029] 图 10 为试验制得的 CuInS_2 薄膜的 S 的高分辨率窄谱图。

具体实施方式

[0030] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0031] 具体实施方式一:本实施方式的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法,是按照以下步骤进行的:

[0032] 一、将基底依次采用质量百分含量为 50% 的盐酸,丙酮、无水乙醇进行超声清洗 20 ~ 40min 后,采用蒸馏水清洗基底,备用;

[0033] 二、电沉积 CuInS_2 薄膜:取 $8 \sim 12 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 , $7 \sim 8 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $55 \sim 65 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $8 \sim 9 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 配制成电解液,并调节电解液 pH 值至 4,然后将步骤一清洗后的基底置于装有电解液的双极电解槽中,进行电沉积处理 30 ~ 60min 后取出基底,用蒸馏水洗净,吹干;

[0034] 三、将步骤二电沉积后的基底置于充满氮气的管式电阻炉中,在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 条件下热处理 30 ~ 60min 后,即得 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层。

[0035] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：步骤一中所述的超声清洗时间为 30min。其它与具体实施方式一相同。

[0036] 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：步骤二中所述的取 $10\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 , $7.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $60\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $8.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 配制成电解液。其它与具体实施方式一或二相同。

[0037] 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：步骤三中所所述的 350°C 条件下进行热处理。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0038] 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：步骤二中所所述的电解液 pH 值是用浓盐酸进行调节的。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0039] 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：所述的基地为导电玻璃或溅射钼的钠钙玻璃。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0040] 通过以下试验验证本发明的有益效果：

[0041] 本试验的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的制备方法，是按照以下步骤进行的：

[0042] 一、将导电玻璃依次采用盐酸、丙酮和乙醇进行超声清洗 30min 后，采用蒸馏水清洗导电玻璃，备用；

[0043] 二、电沉积 CuInS_2 薄膜：取 $10\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 , $7.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $60\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $8.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ 配制成电解液，并用浓盐酸调节电解液 pH 值至 4，然后将步骤一清洗后的导电玻璃置于装有电解液的两电极电解槽中，进行电沉积处理 30 ~ 60min 后取出导电玻璃，用蒸馏水洗净，吹干；

[0044] 三、将步骤二电沉积后的导电玻璃置于充满氮气的管式电阻炉中，在 350°C 条件下热处理 30 ~ 60min 后，即得 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层。

[0045] 本试验制得的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的宏观形貌如图 3 所示，从图 3 中可以看出 CuInS_2 薄膜表面均匀，结合力好，呈黑色状态。

[0046] 本试验制得的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的伏安线性扫描图如图 4 所示，

[0047] 由图 4 可知其曲线偏移率达到 169.23%，光电性能好，可以有效的吸收太阳光。

[0048] 本试验制得的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层的 AFM 图如图 5 所示，由图 5 可知，热处理后的 CuInS_2 薄膜变得致密且形成了大量的团簇，这些团簇是由大量柱状晶体团聚形成的，更清晰地看出有大量的晶胞存在，表面平整，均匀性好，粗糙度也相对降低很多， $R_a=86.3\text{nm}$ 。

[0049] 本试验处理后沉积层 XRD 结果如图 6 所示，由图 6 可知在 26.47° 、 37.88° 和 51.58° 附近出现了三个强衍射峰，经过与标准卡片对比得出，薄膜的晶面指数为 (112)、(211) 和 (310)，证实了 CuInS_2 晶体的存在。

[0050] 本试验热处理后沉积层的 XPS 结果如图 7 所示。图 7 为 CuInS_2 薄膜全扫描谱图，从图中可以看出 CuInS_2 薄膜中含有 Cu、In 和 S 三种元素。采用 $\text{C1s}(284.6\text{eV})$ 进行荷电效应校正，图 8 为 CuInS_2 薄膜中 Cu 的高分辨率窄谱图，可以看出 $\text{Cu2p}_{3/2}$ 的结合能在 933eV ， $\text{Cu2p}_{1/2}$ 的结合能为 953eV ，对比标准卡片，可得出获得了 Cu^+ ；图 9 为 CuInS_2 薄膜的 In 的高分辨率窄谱图，可以看出 $\text{In3d}_{5/2}$ 的结合能在 444eV ， $\text{In3d}_{3/2}$ 的结合能为 452eV ，对比标准卡，应为 In^{3+} 的结合能；图 10 为 CuInS_2 薄膜的 S 的高分辨率窄谱图， $\text{S2p}_{3/2}$ 的结合能在 164eV ， $\text{S2p}_{1/2}$ 的结合能为 165eV ，和 S^2 的结合能相符，所以热处理后的获得了 CuInS_2 化合

物,且其元素化合价为 Cu^+ 、 In^{3+} 和 S^{2-} 。

[0051] 将本试验制得的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层制成太阳能电池 $\text{FTO}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{FTO}$ 进行如下测试:

[0052] 对面积为 1.5cm^2 太阳能电池 $\text{FTO}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{FTO}$ 进行初步测试,获得的相应测试结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,测得 11 组平行数据,其中 V_{oc} 的平均值为 1.243V , I_{sc} 为 0.2mA 。

[0053] 表 1 太阳能电池测试结果

[0054]

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值
V_{oc}/V	1.51	1.14	1.12	1.06	1.41	1.11	1.50	1.01	1.51	1.15	1.16	1.24
I_{sc}/mA	0.10	0.10	0.10	0.20	0.30	0.30	0.30	0.10	0.20	0.20	0.3	0.20

[0055] 由上述验证试验可以证明,采用本试验制备的 CuInS_2 薄膜太阳能电池吸收层具有光电转换性能,成本低,适合大规模生产。

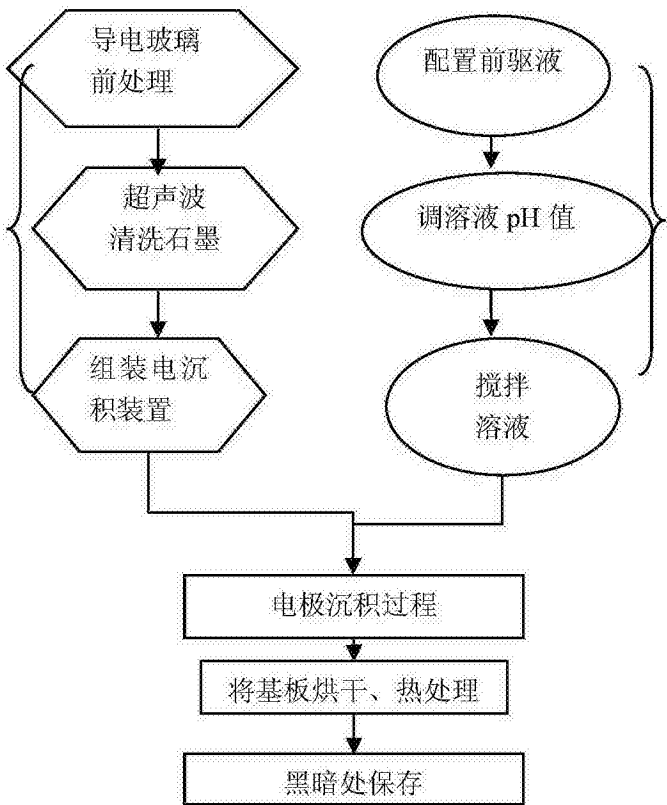


图 1

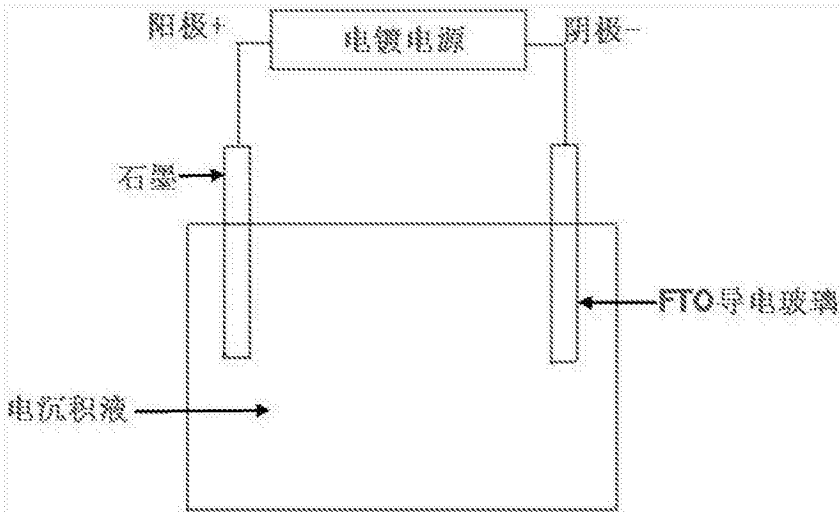


图 2

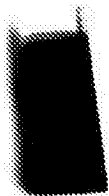


图 3

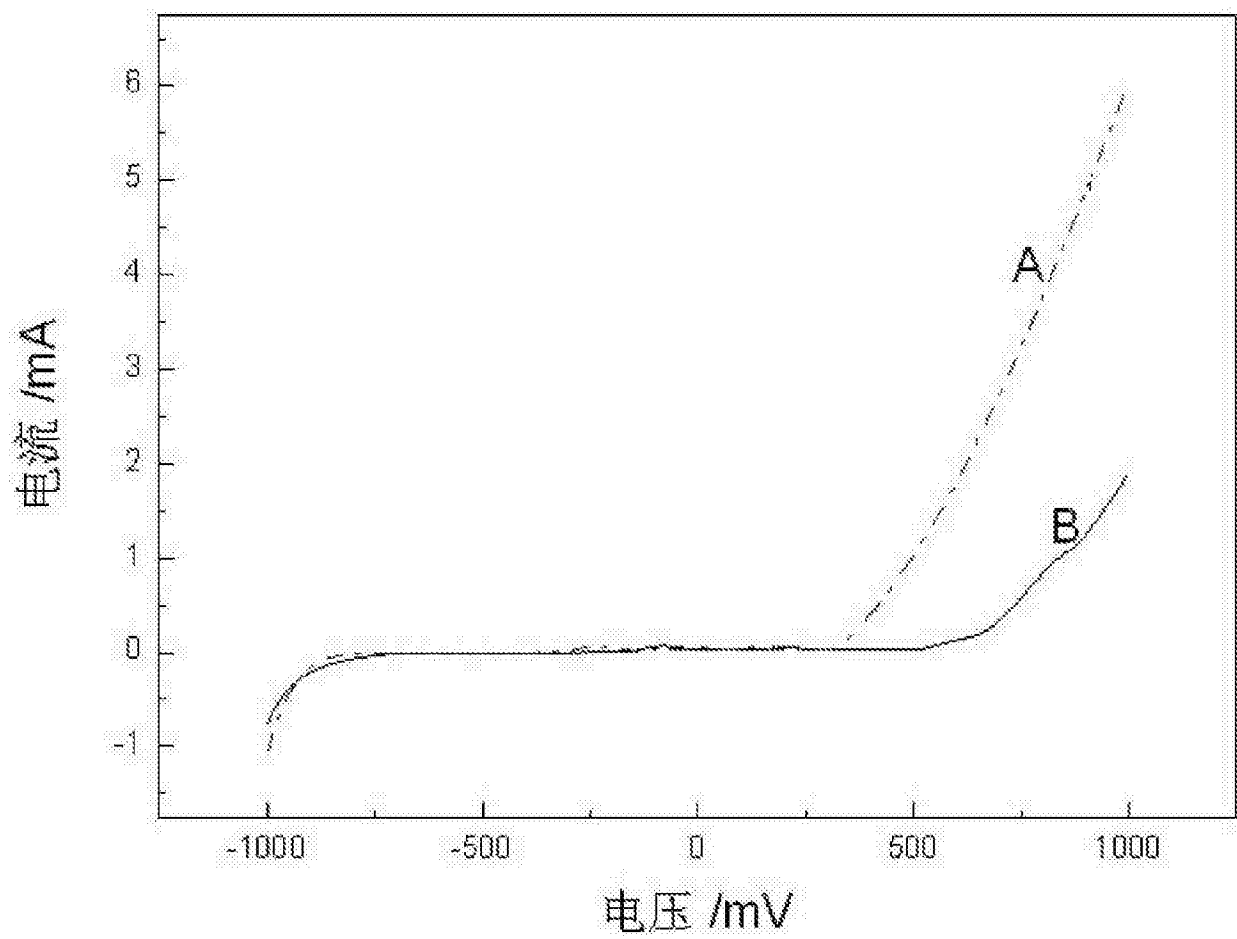


图 4

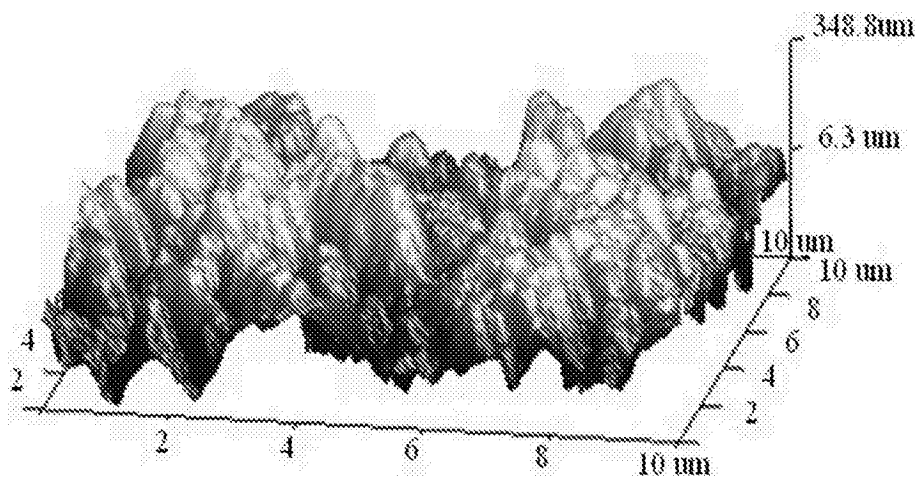


图 5

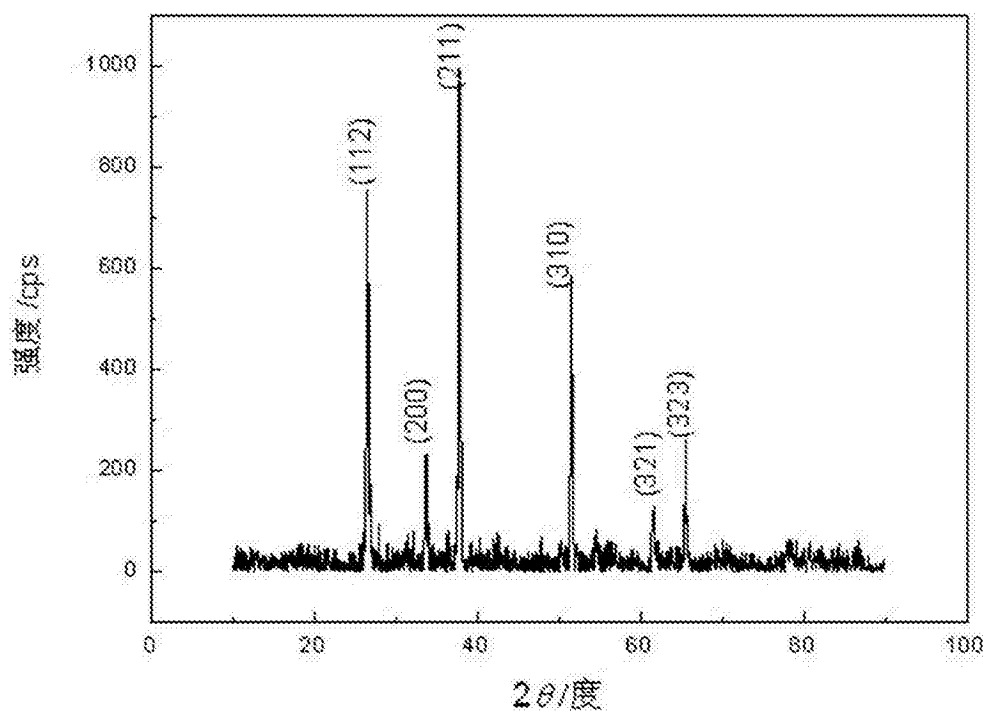


图 6

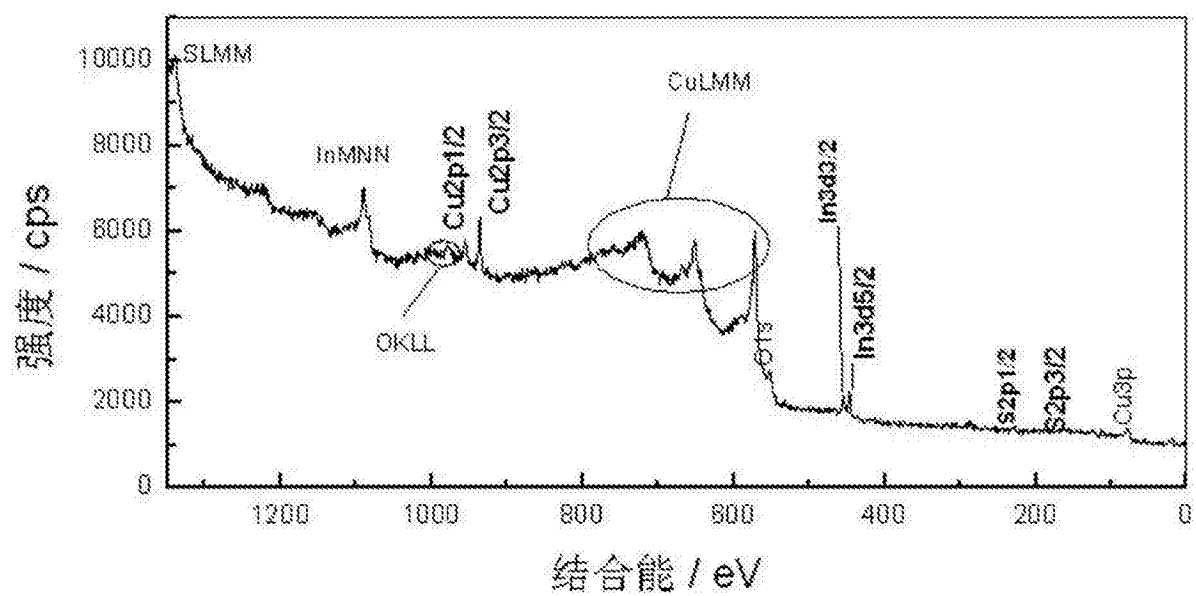


图 7

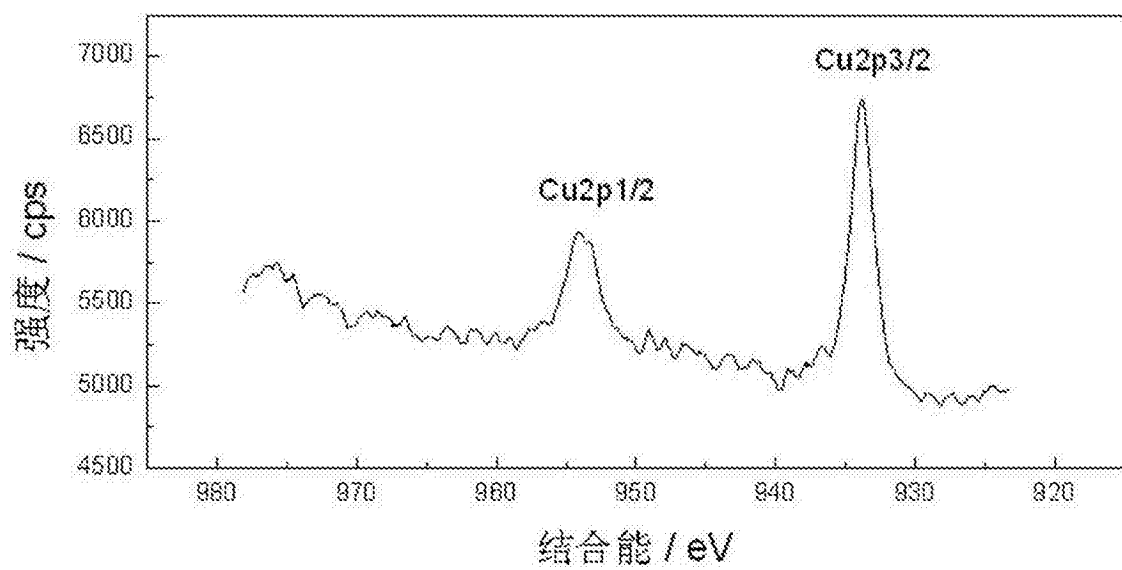


图 8

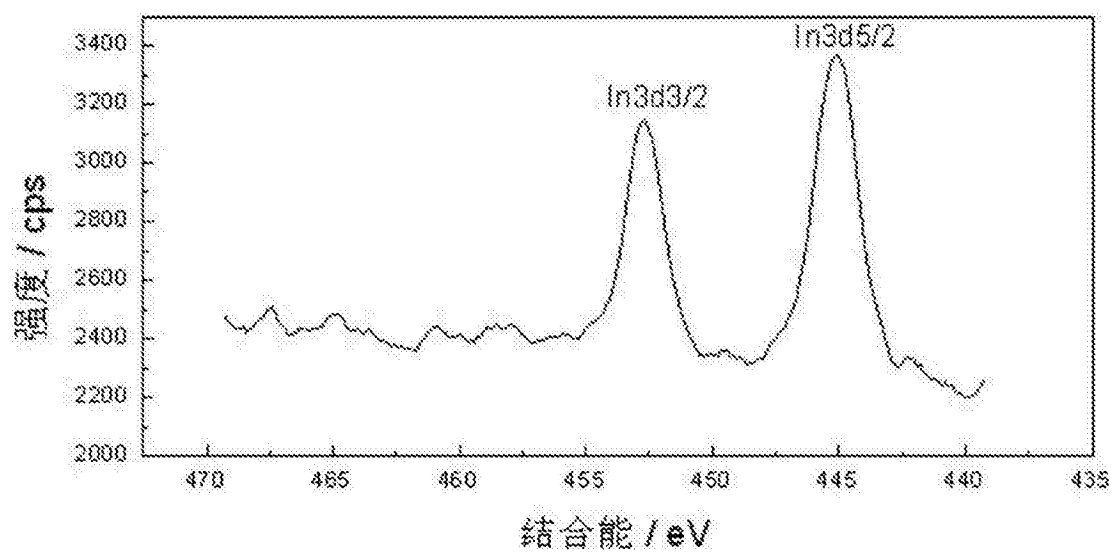


图 9

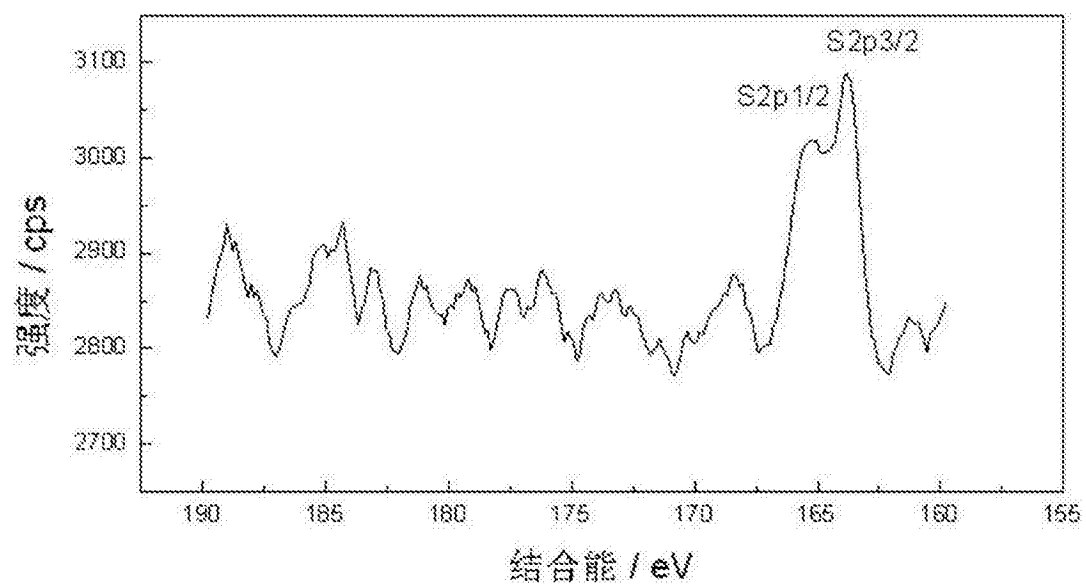


图 10