

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780023318.X

[51] Int. Cl.

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 31/0256 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年7月1日

[11] 公开号 CN 101473463A

[22] 申请日 2007.6.18

[21] 申请号 200780023318.X

[30] 优先权

[32] 2006.6.22 [33] AT [31] A1060/2006

[86] 国际申请 PCT/AT2007/000294 2007.6.18

[87] 国际公布 WO2007/147182 德 2007.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.22

[71] 申请人 依索沃尔塔股份公司

地址 奥地利维也纳新村

[72] 发明人 M·S·皮博 G·特里梅尔

F·施特尔策 T·拉特

A·K·普莱辛 D·迈斯纳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李帆

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

[54] 发明名称

制备含无机半导体颗粒的层的方法以及包含
该层的器件

[57] 摘要

本发明涉及制备含有无机半导体颗粒的层的方法。依据本发明，在半导体有机基质中由金属盐和/或金属化合物与盐形式或有机的反应物原位形成含无机半导体颗粒的层。含有无机半导体颗粒且依据本发明制备的层允许光伏元件如太阳能电池或光电检测器的简单且成本有效的制备方法。

1. 制备含无机半导体颗粒的层的方法，其特征在于由金属盐和/或金属化合物与盐形式或有机的反应物在半导体有机基质中原位形成该含无机半导体颗粒的层。
2. 根据权利要求1的方法，其中形成含无机半导体的光活性层。
3. 根据权利要求1或2的方法，其中在层中形成0.5nm-500nm量级的无机半导体颗粒。
4. 根据权利要求1-3之一的方法，其中通过加热起始组分到大于50℃的温度在层中形成无机半导体颗粒。
5. 根据权利要求1-3之一的方法，其中通过用大于1 eV的能量照射起始组分在层中形成无机半导体颗粒。
6. 根据权利要求1-5之一的方法，其中无机半导体颗粒是硫化物、硒化物、或碲化物。
7. 根据权利要求1-5之一的方法，其中无机半导体颗粒是单质半导体。
8. 根据权利要求1-5之一的方法，其中无机半导体颗粒是碳化物、磷化物、氮化物、锑化物或砷化物。
9. 根据权利要求1-5之一的方法，其中无机半导体颗粒是氧化物。
10. 根据权利要求1-9之一的方法，其中将至少一种所用半导体

聚合物形成为半导体有机基质。

11. 根据权利要求10的方法，其中半导体聚合物选自聚亚苯基亚乙烯基、聚噻吩、聚苯胺、聚芴、聚亚苯基、聚吡咯、及其衍生物。

12. 根据权利要求1-9之一的方法，其中将低分子有机化合物用作半导体有机基质。

13. 根据权利要求12的方法，其中低分子有机化合物选自酞菁以及二萘嵌苯。

14. 器件，包含至少一个根据权利要求1-13之一的方法制备的含无机半导体颗粒的层。

15. 根据权利要求14的器件，其中该器件为太阳能电池，优选为混合太阳能电池。

16. 根据权利要求14的器件，其中活性元件为光电检测器。

制备含无机半导体颗粒的层的方法以及包含该层的器件

技术领域

本发明涉及一种制备含无机半导体颗粒的层的方法以及包含该层的器件。

背景技术

从 WO-A1-00/33396 已知上述类型的器件，其具有胶态溶解形式的无机半导体颗粒。

这些器件包括例如将太阳光转变成电能的太阳能电池。在这种情形中，通过由混合层组成的太阳能电池体系进行能量的产生。这样的混合太阳能电池，也被称为纳米复合物太阳能电池，是由无机半导体如 CdSe^[1-4]、CdS^[5]、CdTe^[6]、ZnO^[7]、TiO₂^[8,9]、CuInS₂^[10-13] 或 CuInSe₂^[14] 或富勒烯^[15-20] 和电活性聚合物组成。

可以通过使用各种各样的方法制备用于这样的太阳能电池的无机半导体颗粒。最通常的方法是使用封盖体的胶体合成和在高压釜中的溶剂热合成。

然而，因为必须使用封盖体以抑制所用纳米颗粒的不希望的团聚，所以这些方法相对昂贵。

发明内容

本发明旨在克服这一点。

根据本发明，提供了一种上述类型的方法，其特征在于，在半导体有机基质中由金属盐和/或金属化合物与盐形式或无机的反应物原位形成含无机半导体颗粒的层。

从属权利要求公开了根据本发明方法的其它有利实施方案。

本发明还涉及包含根据本发明制备的含无机半导体颗粒的层的器

件。以有利的方式，根据本发明的这些器件是太阳能电池，特别是混合太阳能电池。根据本发明的器件（包含根据本发明制备的含无机半导体颗粒的层）包括另外的光电检测器。

如果要制备作为根据本发明器件的太阳能电池，则将作为起始物的无机颗粒直接在太阳能电池的光活性层内在半导体有机基质中原位转变成半导体，所述半导体有机基质由例如低分子电活性分子、半导体聚合物和/或低聚物组成。与胶体合成相比，这具有的优点是能够省去胶体合成步骤和相关的非常昂贵的加工步骤。因此，可以得到显著更简单且更经济的制备方法。

本发明的另一主要优点在于能够省去封盖体。封盖体主要由有机表面活性剂组成，其在大多数情况下是绝缘体。这些绝缘体阻碍了在p/n界面层上由激子（电子-空穴对）的离解以及电极的电荷传递并因此降低了太阳能电池的效率级别。通过构造无绝缘封盖体的纳米复合物太阳能电池，能够显著改善活性层（特别是n型导体）的导电性并因此改善效率级别。

为了制备用于本发明器件的层，将无机和有机起始化合物分别以膜的形式施加并然后转变为半导体。

另外，对于本发明的器件同样有利的制备方法是：通过施加同时转变成半导体的有机和无机起始化合物来制备半导体层。

优选地，通过在50°C和至多400°C之间的温度下热处理起始化合物来在有机基质中进行起始化合物向半导体的转变。为了制备根据本发明的光活性半导体层，使用显著低于400°C的温度，因为过高的温度可导致不希望的起始化合物反应或分解产物。通过在低温下制备光活性半导体层，使用涂覆有ITO（铟锡氧化物）的塑性衬底从而能够制备柔性太阳能电池。

通过有目的地选择起始化合物，转变温度还可低于100°C。

可在酸的存在下进行起始化合物向半导体的转变。

同样可在碱的存在下有利地进行起始化合物向半导体的转变。

与热处理类似，也可使用能量大于1（一）eV的光子用于半导体

转变。

能够在惰性气氛或空气中进行所述层向半导体的转变。

当施加半导体层用以制备本发明的器件时，起始化合物可作为分散体或悬浮体、作为溶液、作为糊料或作为浆料（糊状悬浮体）存在。

起始化合物也能以络合形式存在。

对于根据本发明的无机半导体颗粒的制备方法，使用与盐形式或有机的反应物起反应的金属化合物。

在用作起始化合物的金属化合物中，其可以是盐类化合物。

以类似的方式，金属化合物可以是有机金属化合物或有机金属络合物。

使用的金属化合物可既有碱性又有酸性，这使得能够在低温下转变为半导体，或以催化方式影响该转变。

根据本发明的制备还包括在氧化剂或还原剂存在下的反应。

因为无机半导体材料是晶粒尺寸为 0.5nm-500nm 的颗粒，所以实现了太阳能电池形式的本发明器件的高现实产率（stromausbeute）。这些颗粒的尺寸极大地取决于起始化合物和聚合物基质的浓度比。

无机半导体颗粒还包含纳米颗粒。特别地，这些纳米颗粒可以具有如下性质：例如用于第三代太阳能电池的碰撞电离效应，参见 M. A. Green, Third Generation Photovoltaics, Springer Verlag (2003)。

基于制备的无机纳米颗粒中的量子尺寸效应，半导体的物理性质可能不同于宏观物理性质。

然而，无机半导体材料也可以按颗粒团聚物以及具有或不具有明显晶界的网络的形式存在。通过该网络，电荷载流子能够（例如以渗流机制）流入材料。

术语“无机半导体颗粒”包含硫化物、硒化物、碲化物、锑化物、磷化物、碳化物、氮化物以及单质半导体。将上述无机半导体限定为所有这些已知的半导体。

在太阳能电池中，获得的无机半导体颗粒既能充当电子施主也能充当电子受主。

在半导体有机基质中进行无机半导体颗粒的制备是可取的。

该半导体有机基质可以由低分子有机化合物如二萘嵌苯、酞菁、或其衍生物以及半导体多环化合物组成。

另外，同样优选的半导体基质可以由半导体低聚物组成。在这种情形中，例如这些低聚物为低聚噻吩、低聚亚苯基、低聚亚苯基亚乙烯基、以及其衍生物。

另外，半导体基质可以由电活性聚合物组成。可用于根据本发明的器件（如太阳能电池）的可能的聚合物和共聚物为：例如聚亚苯基、聚亚苯基亚乙烯基、聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯、聚芴、及其衍生物。

可以通过掺杂改善有机半导体基质的导电性。

在太阳能电池中，有机半导体基质既能充当电子施主又能充当电子受主。

以太阳能电池形式的本发明器件的几何结构包括块体异质结太阳能电池。“块体异质结太阳能电池”定义为其光活性层由电子施主和电子受主的三维网络构成的太阳能电池。

同样，太阳能电池中的几何结构可以对应于梯度太阳能电池的结构。术语“梯度太阳能电池”包含具有有机或无机半导体材料的梯度的太阳能电池几何结构。

同样，根据本发明的太阳能电池可包含无机半导体或半导体基质的层，所述层可充当中间层。

可以通过改变所用金属化合物相对于各自的反应物以及相对于初始混合物中的其它金属化合物的比率来改变根据本发明制备的无机半导体材料的化学计量。这种改变使得能够控制光学、结构以及电子性质的设置。这同样使得能够将目标缺陷和掺杂材料引入半导体材料以允许更广泛的应用。

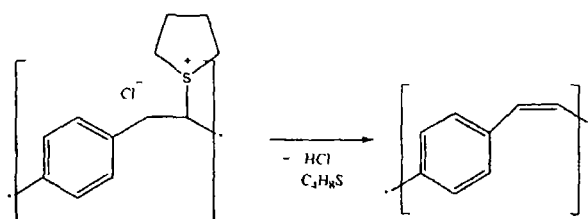
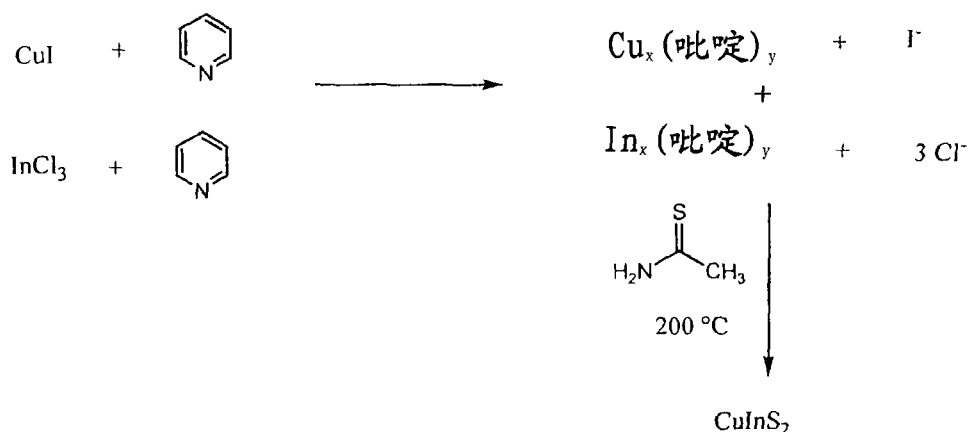
具体实施方式

本发明基于下述的可能实施方案和附图：

1. 铜铟硫化物 - 聚亚苯基亚乙烯基太阳能电池的制备：

在图 1 示出了太阳能电池的结构。在玻璃衬底 1 上构造透明的铟-锡氧化物电极 (ITO 电极) 2 随后是光电活性的复合物层 3。最后, 将金属电极 4 (钙/铝或铝) 气相沉积在复合物层上以及透明电极上。一方面通过铟锡电极且另一方面通过活性层上的金属电极进行电池的连接。

通过将 CuI、InCl₃ 以及硫代乙酰胺溶于吡啶来制备复合物层 (摩尔比 Cu/In/S = 0.8/1/2)。将该溶液与聚(对二甲苯四氢噻吩鎓氯化物) 在水/乙醇中的溶液混合并滴到 ITO 衬底上。通过加热到 200°C 来制备铜铟硫化物-PPV 纳米复合物层。纳米颗粒的制备以及共轭电活性聚合物的制备均为原位进行。



在根据图 2 的 X-射线衍射图中, 显示了以这种方式制备的纳米复合物层的 XRD 性质; 在 29°、44° 和 55° 的宽峰是颗粒尺寸约 10nm 的 CuInS₂ 的特征。

在图 3 中, 显示了光活性层的 TEM 图像 (透射电子显微镜图像)。该 TEM 图像显示了嵌入在聚合物基质中的几乎为球状的颗粒。

在图 4 中描绘了电流/电压特性, 其显示在 70mW/cm² 的照度下, V_{oc} (开路电压) 为 700mV 而 I_{sc} (短路电流) 为 3.022mA/cm²。填充因

子为 32% 且实现了 1% 的效率级别。

与实施例 1 中制备的复合物层类似, 在其它实施方案中使用上述元素的乙酸盐并制造太阳能电池。表 2 显示了所得结果的概况。

表 2

	1	2	3
S 源	硫代乙酰胺	硫代乙酰胺	硫代乙酰胺
Cu 源	CuI	CuAc	CuAc
In 源	InCl ₃	InCl ₃	InAc ₃
Cu/In/S 比率	0.8/1/6	0.8/1/6	0.8/1/6
VOC [V]	0.7	0.86	0.5
ISC [mA/cm ²]	3	4.6	0.7
FF [%]	32	25	25
η [%]	1	0.7	0.1
电极材料	Al	Al	Al

可以制备铜铟二硫化物作为 p 型或 n 型导体。因此, Cu/In/S 比率在太阳能电池中起着重要的作用。相对于铜铟硫化物太阳能电池, 检测了一些浓度比例: 一方面, 如下制备太阳能电池: 采用比率为 0.8/1/6 且 In 显著过量的 Cu/In/S (Cu/In/S = 1/5/16) 作为起始材料, 与聚对亚苯基亚乙烯基结合。表 3 显示了所得的结果。在该比率下尽管因同时增加 V_{oc} 和 I_{sc} 从而具有低的填充因子, 然而效率级别显著提高。

表 3

	1	2
S 源	硫代乙酰胺	硫代乙酰胺
Cu 源	CuI	CuI
In 源	InCl ₃	InCl ₃
Cu/In/S 比率	0.8/1/6	1/5/16
VOC [V]	0.7	0.9
ISC [mA/cm ²]	3	5.7
FF [%]	32	26
η [%]	1	2
电极材料	Al	Al

实施例 2: 锌硫化物铜铟二硫化物 - 聚亚苯基亚乙烯基太阳能电池
在这些太阳能电池的情形中, 通过溶于或络合于由吡啶、水和乙醇组成的溶剂混合物的乙酸锌、CuI、InCl₃ 和硫代乙酰胺以及聚(对二甲苯四氢噻吩氯化物) 前体以及由该溶液制备的层来制备活性层。通过加热, 在 PPV 聚合物基质中产生锌硫化物铜铟硫化物混合晶体。

在该锌硫化物/铜铟硫化物纳米复合物层的 TEM 图像中(参见图 5) 可以看出产生了直径约 50 - 60nm 的均匀大颗粒。在样品中未能发现更大的颗粒。图 6 中的 X-射线衍射图(可看作整个样品的平均值), 同样证明了仅形成了纳米尺寸的颗粒, 因为所有峰都非常宽。在图 7 中再现了该太阳能电池的电流/电压特性, 并且显示了 900mV 的高光电电压和 8mA/cm² 的光电电流。

实施例 3: 作为所述 PPV 前体的替代物, 可以使用其它聚合物, 如 P3HT (聚-3-己基噻吩)、MEH-PPV(聚[2-甲氧基-5-(2' 乙基-己基)-1, 4-亚苯基亚乙烯基]), MDMO-PPV(聚[2-甲氧基-5-(3, 7-二甲基辛氧基)-1, 4-亚苯基亚乙烯基]) 或其它共聚物。实施例 3 显示了 CuInS₂/MEH-PPV 太阳能电池。由 CuI/InCl₃/硫代乙酰胺(1/5/16) 和 MEH/PPV(4/1 CIS/MEH-PPV) 的溶液制备这些太阳能电池的活性层。具有 MEH-PPV 作为电活性聚合物的太阳能电池实现了 4mA/cm² 的短路电流、0.93V 的开路电压和 25% 的 FF。这些太阳能电池的效率级别为 1.3%。

除了这些精确描述的实验之外, 还进行了许多其它研究, 其中表明:

- 1) 除元素 Cu、In 和 Zn 之外, 还可以使用元素 Ag、Cd、Ga、Al、Pb、Hg、S、Se 和 Te;
- 2) 除硫代乙酰胺之外, 也可以使用下列 S 化合物: 单质硫、单质硫与硫化促进剂、硫脲、秋蓝姆、氢硫化物、金属硫化物、硫化氢、CS₂、P₂S₅;
- 3) 除诸如聚亚苯基或 MEH-PPV 的聚合物之外, 还证明聚噻吩、

加聚物、聚苯胺以及低分子有机化合物如二萘嵌苯和酞菁是适合的；

4) 除金属盐之外，还可以使用有机金属化合物如乙酸盐以及金属硫脲化合物。

总之，可以认为根据本发明，在有机电活性聚合物存在下通过热分解在太阳能电池的活性层上直接产生半导体纳米颗粒。与胶体合成相比，这带来以下优点：能够省去胶体合成步骤以及相关的非常昂贵的加工步骤。因此，能够得到显著更简单且更经济的用于光电元件如太阳能电池和光电检测器的制备方法。

- [1] B. Q. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Nano Letters* 2003, 3, 961.
- [2] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* 2002, 295, 2425.
- [3] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, P. A. Alivisatos, D. Milliron, Huynh, Wendy U. (DE); Dittmer, Janke J. (DE); Alivisatos, Paul A. (US); Milliron, Delia (US), 2003.
- [4] W. U. Huynh, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Advanced Materials* 1999, 11, 923.
- [5] N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Physical Review B* 1996, 54, 17628.
- [6] S. Kumar, T. Nann, *Journal of Materials Research* 2004, 19, 1990.
- [7] D. C. Olson, J. Piris, R. T. Collins, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, *Thin Solid Films* 2006, 496, 26.
- [8] C. Y. Kwong, W. C. H. Choy, A. B. Djurisic, P. C. Chui, K. W. Cheng, W. K. Chan, *Nanotechnology* 2004, 15, 1156.
- [9] A. Petrella, M. Tamborra, P. D. Cozzoli, M. L. Curri, M. Striccoli, P. Cosma, G. M. Farinola, F. Babudri, F. Naso, A. Agostiano, *Thin Solid Films* 2004, 451-452, 64.
- [10] E. Arici, H. Hoppe, Schäffler, D. Meissner, M. A. Malik, N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films* 2004, 451-452, 612.
- [11] E. Arici, D. Meissner, F. Schaffler, N. S. Sariciftci, *International Journal of Photoenergy* 2003, 5, 1999.
- [12] E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 2004.
- [13] S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, E. Mellikov, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2005, 87, 197.

[14] E. Arici, H. Hoppe, F. Schaffler, D. Meissner, M. A. Malik, N. S. Sariciftci, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 2004, 79, 59.

[15] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 2001, 11, 15.

[16] C. J. Brabac, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Applied Physics Letters* 2002, 80, 1288.

[17] D. Meissner, J. Rostalski, Meissner Dieter (DE), Rostalski Joern (DE), Jülich Nuclear Research Facility (DE), 2000.

[18] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Applied Physics Letters* 2001, 78, 841.

[19] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2004, 83, 125.

[20] C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 1077.

[21] A. P. Alivisatos, *Endeavour* 1997, 21, 56.

[22] A. P. Alivisatos, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2004, 227, U1240.

[23] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, W. C. Libby, G. L. Whiting, A. P. Alivisatos, *Advanced Functional Materials* 2003, 13, 73.

[24] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, N. Teclemariam, D. J. Milliron, A. P. Alivisatos, K. W. J. Barnham, *Physical Review B* 2003, 67.

[25] W. U. Huynh, X. G. Peng, A. P. Alivisatos, *Advanced Materials* 1999, 11, 923.

[26] A. P. Alivisatos, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 2004, 227, U1420.

[27] J. Locklin, D. Patton, S. Deng, A. Baba, M. Millan, R. C. Advincula, *Chemistry of Materials* 2004, *new*, new.

[28] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Journal of Cluster Science* 2002, *13*, 521.

[29] S. Bereznev, I. Konovalov, J. Kois, E. Mellikov, A. Opik, *Macromolecular Symposia* 2004, *212*, 287.

[30] S. Bereznev, I. Konovalov, A. Opik, J. Kois, *Synthetic Metals* 2005, *152*, 81.

[31] E. Arici, A. Reuning, N. S. Sariciftci, D. Meissner, in *17th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Munich, 2001.

[32] E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2002, *385*, 249.

[33] E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Advanced Functional Materials* 2003, *13*, 165.

[34] C. Czekelius, M. Hilgendorff, L. Spanhel, I. Bedja, M. Lerch, G. Müller, U. Bloeck, D.-S. Su, M. Giersig, *Advanced Materials* 1999, *11*, 643.

[35] Y. Zhou, L. Hao, Y. Hu, Y. Zhu, Z. Chen, *Chemistry Letters* 2001, *30*, 136.

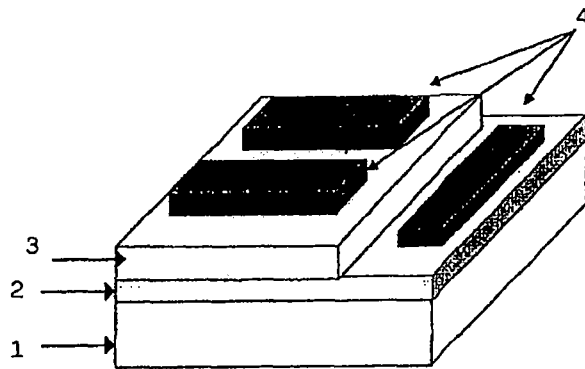


图1

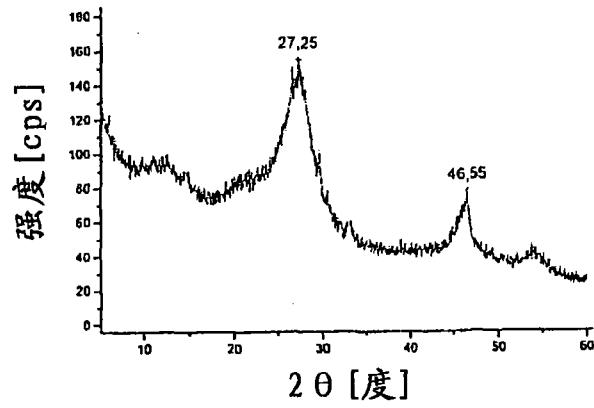


图2

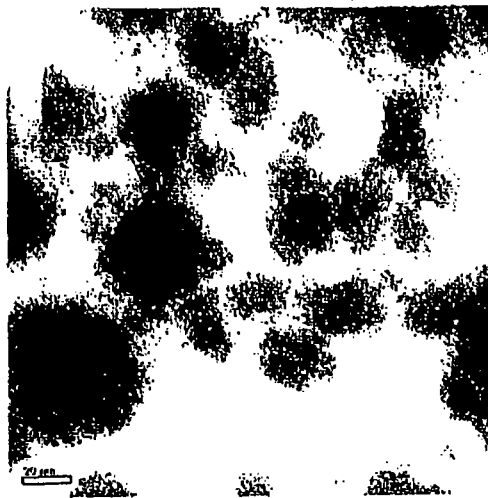


图3

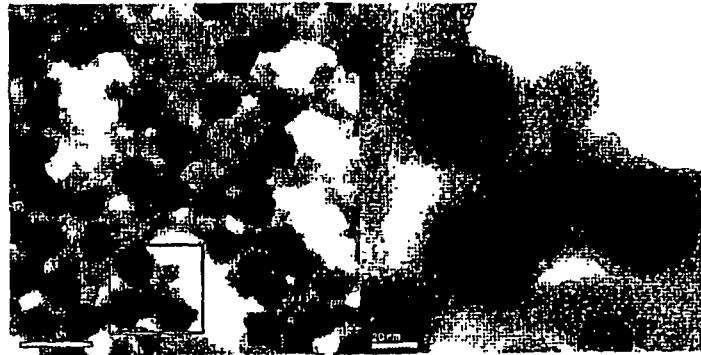
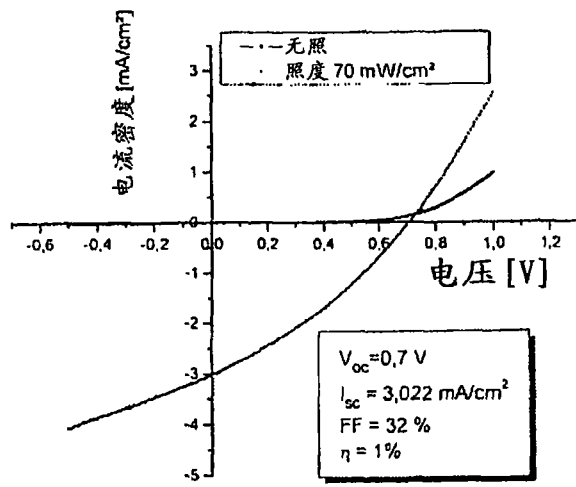
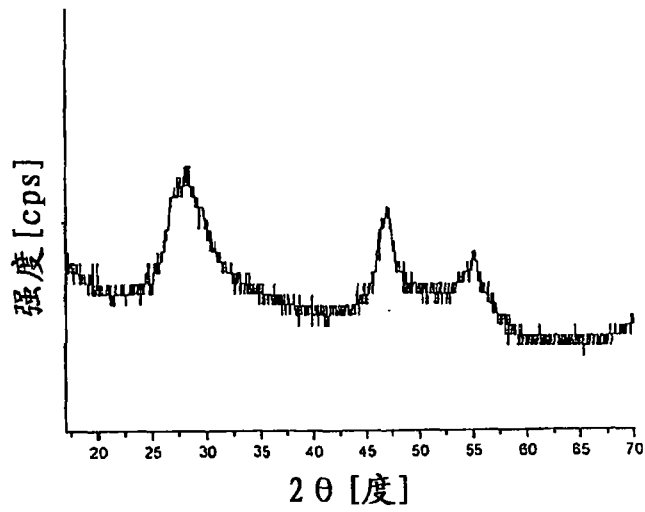


图 5



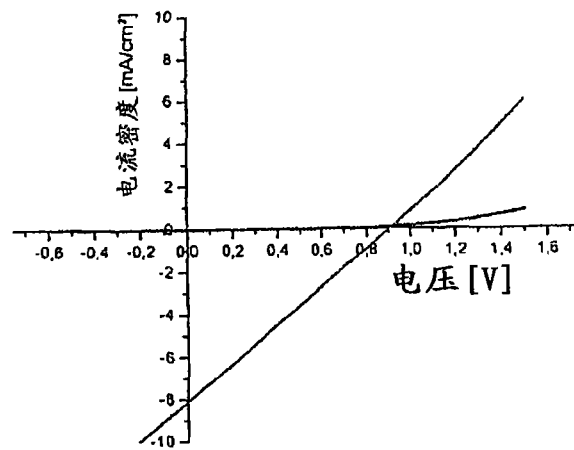


图7