

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03824102.1

[51] Int. Cl.

H01L 31/0256 (2006.01)

H01L 31/0272 (2006.01)

H01L 31/0296 (2006.01)

H01L 31/0352 (2006.01)

H01L 31/036 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006年5月24日

[11] 公开号 CN 1777998A

[22] 申请日 2003.9.4 [21] 申请号 03824102.1

[30] 优先权

[32] 2002.9.5 [33] US [31] 60/408,722

[32] 2002.10.25 [33] US [31] 60/421,353

[32] 2003.3.4 [33] US [31] 60/452,038

[86] 国际申请 PCT/US2003/027846 2003.9.4

[87] 国际公布 WO2004/023527 英 2004.3.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.11

[71] 申请人 奈米系统股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 艾立克·雪尔 米海 A·布勒堤
凯文·邱 史帝芬·艾姆皮朵克里斯
安德烈·麦瑟 J·瓦勒斯·帕司

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 15 页 说明书 49 页 附图 13 页

[54] 发明名称

纳米结构、纳米复合物基的组合物及光生伏打装置

[57] 摘要

本发明提供一种纳米复合物光生伏打装置，其总地包括作为至少一部分光活性层的半导体纳米晶体。本发明的特征也在于包含芯-壳纳米结构和/或两种纳米结构族群的光生伏打装置和其他层状装置，其中的纳米结构不必是纳米复合物的部分。本发明也提供此类装置的各种不同结构体，包括挠性和硬性的结构体、平面及非平面的结构体及类似结构，和结合有此类装置的系统；本发明还提供制造该装置的方法及用于制造该装置的系统。本发明的特征还在于：包含材料不同的两种纳米结构族群的组合物。

1. 一种光生伏打装置，包含：

第一电极层；

5 第二电极层；以及

第一光活性层，其是设置在该第一电极层及该第二电极层之间，其中该光活性层系设置在具有沿着第一平面的第一电极的至少部分电接触点中，以及在具有沿着第二平面的第二电极的至少部分电接触点中，以及其中该光活性层包含呈现第 II 型带偏移能量分布的材料，以及包括第一纳米结构的族群
10 （例如纳米晶体），其各自具有至少一延长部分，该延长部分的定向以与至少第一平面垂直为主。

2. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含分支的纳米晶体，其具有一个以上的延长节段。

3. 如权利要求第 2 项所述的光生伏打装置，其中所述分支的纳米晶体
15 包含四个延长节段，其连接于一共同顶点且排列成实质四角几何形状。

4. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中纳米结构包含至少这样的一个部分，该部分包含半导体，该半导体选自：第 II-VI 族、第 III-V 族或第 IV 族半导体或其合金。

5. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构的族群包
20 含由下述一或多种物质组成的纳米晶体：CdSe、CdTe、InP、InAs、CdS、ZnS、ZnSe、ZnTe、，HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS 或 PbTe。

6. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含纳米晶体。

7. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含纳米
25 线。

8. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含：单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构或非晶形纳米结构。

9. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构的族群包
30 含纳米晶体，该纳米晶体包含第一半导体材料的芯及第二半导体材料的外壳，

其中该第二半导体材料不同于第一半导体材料。

10. 如权利要求第 9 项所述的光生伏打装置，其中该第一及第二半导体材料包含第 II 型带偏移分布。

5 11. 如权利要求第 10 项所述的光生伏打装置，其中该芯包含 CdSe 及该外壳包含 CdTe。

12. 如权利要求第 10 项所述的光生伏打装置，其中该芯包含 InP 及该外壳包含 GaAs。

13. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层包含设置在一导电聚合物基质中的纳米晶体，以及其中该纳米晶体耦合至该聚合物基质。

10 14. 如权利要求第 13 项所述的光生伏打装置，其中纳米晶体系经由共价化学键耦合至该聚合物基质。

15 15. 如权利要求第 14 项所述的光生伏打装置，其中该化学键结包含一配位基，该配位基在第一位置处耦合至该纳米晶体的外表面，以及在第二位置处耦合至该聚合物基质。

16. 如权利要求第 13 项所述的光生伏打装置，其中该纳米晶体系电耦合至该聚合物基质。

17. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构的族群，与第二电极相较，占优势地位于更接近第一电极处。

20 18. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，还包含一空穴或电子阻断层，其设置在该光活性层及该第一或第二电极之间。

19. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，还包含一空穴阻断层，其系设置在该光活性层及该第一电极之间，以及一电子阻断层，其系设置在该光活性层及该第二电极之间。

25 20. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该第一及第二电极中至少一者具挠性。

21. 如权利要求第 20 项所述的光生伏打装置，其中该第一及第二电极及该光活性层具挠性。

22. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该第一及第二电极中至少一者包含透明导电层。

30 23. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置，其中该装置包含一透明支撑层，其至少部分覆盖该第一或第二电极，或至少部分覆盖该光活性层，或

至少部分覆盖该第一或第二电极及光活性层的组合。

24. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该电极中至少一者包含铝。

5 25. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层是经完全密封。

26. 如权利要求第 25 项所述的光生伏打装置, 该装置除了该第一及第二电极之外, 包含至少一密封层。

10 27. 如权利要求第 26 项所述的光生伏打装置, 其中该装置包含至少第一及第二密封层, 该光活性层及第一及第二电极系夹置在第一及第二密封层之间。

28. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该装置整体包含一非平面结构。

29. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该装置包含一凸形结构。

15 30. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该第一电极层、该光活性层及该第二电极层系以盘绕结构定向。

31. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该该第一电极层、该光活性层及该第二电极层系以往复堆叠结构定向。

20 32. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层中的该纳米结构的族群包含至少二不同的纳米晶体次族群, 每一纳米晶体次族群具有一不同的吸收光谱。

33. 如权利要求第 32 项所述的光生伏打装置, 其中该不同的纳米晶体次族群包含不同的组合物。

25 34. 如权利要求第 32 项所述的光生伏打装置, 其中该不同的纳米晶体次族群包含具有不同尺寸分布的纳米晶体。

35. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层中的纳米结构集体地包含至少二无机材料。

30 36. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层中的纳米结构集体地包含至少二无机材料, 其中该纳米结构包含第一无机材料的芯以及第二无机材料的外壳。

37. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层包含至少

二纳米晶体形式。

38. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层包含熔融、部分熔融和/或烧结的纳米晶体。

39. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中所述光活性层中至少二相邻的纳米结构的芯至少部分电接触, 以及至少二相邻纳米结构的外壳, 或至少两种另外的纳米结构至少部分直接电接触。

40. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层包含至少二活性次层。

41. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层包括至少二活性次层, 该活性次层的每一层包含许多至少一种纳米晶体形式的纳米晶体。

42. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层包括至少二活性次层, 该至少二次层中的至少一种包含 n 型次层, 以及该二次层中至少一种包含 p 型次层。

43. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层包括至少二活性次层, 该至少二次层中的至少一种包含 n 型次层, 以及该二次层中至少一种包含 p 型次层, 其中该光活性层包括介于该 p 型次层及该 n 型的层中的接合。

44. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该光活性层包括至少一次层, 其包括 p 及 n 纳米晶体的共混物。

45. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 其中该装置包含至少一第二光活性层。

46. 如权利要求第 1 项所述的光生伏打装置, 还包含:

第三电极层;

25 第四电极层, 以及

设置在第三及第四电极层之间的第二光活性层, 该第二光活性层系任选地设置在具有沿着第三平面的第三电极的至少部分电接触点中, 以及沿着第四平面的第四电极的至少部分电接触点中, 以及其中该第二光活性层呈现第 II 型带偏移能量分布, 以及包含第二纳米结构的族群, 其各自具有至少一延长部分, 该延长部分的定向以与至少第三平面垂直为主, 以及具有与第一纳米结构的族群不同的吸收光谱。第三电极层、第四电极层及第二光活性层系

30

任选地连接至第一电极层、第二电极层及第一光活性层，但与其电绝缘。

47. 一种光生伏打装置，包含

第一电极层；

第二电极层；及

5 第一光活性层，其系放置在第一及第二电极层之间，该光活性层系放置在具有沿着第一平面的第一电极的至少部分电接触点中，以及在具有沿着第二平面的第二电极的至少部分电接触点中，其中光活性层包含第一无机材料及与第一无机材料不同的第二无机材料，以及该第一及第二无机材料呈现第 II 型带偏移能量分布，以及其中该光活性层包括第一纳米结构的族群，该纳
10 米结构包含第一无机材料、第二无机材料，或其组合。

48. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含纳米晶体。

49. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含纳米线。

15 50. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含：单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构或非晶形纳米结构。

51. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一无机材料为半导体以及其中该第二无机材料为半导体。

20 52. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一无机材料包含第一半导体，该第一半导体由下述物质构成的组群中选出：第 II-VI 族、第 III-V 族或第 IV 族半导体或其合金，以及其中该第二无机材料包含不同于第一半导体的第二半导体，该第二半导体由下述物质构成的组群中选出：第 II-VI 族、第 III-V 族或第 IV 族半导体或其合金。

25 53. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一纳米结构的族群包含纳米晶体，该纳米晶体包含第一半导体材料的芯及第二半导体材料的外壳，其中该第二半导体材料不同于第一半导体材料。

54. 如权利要求第 53 项所述的光生伏打装置，其中该芯包含 CdSe 及该外壳包含 CdTe。

30 55. 如权利要求第 53 项所述的光生伏打装置，其中该芯包含 InP 及该外壳包含 GaAs。

56. 如权利要求第 53 项所述的光生伏打装置，其中该纳米晶体系经熔

融、部分熔融，和/或烧结。

57. 如权利要求第 53 项所述的光生伏打装置，其中至少二邻近纳米晶体的芯系在至少部分电接触点中，以及其中至少二邻近纳米结构的外壳，系在至少部分直接电接触点中。

5 58. 如权利要求第 53 项所述的光生伏打装置，其中一或多纳米晶体的芯系与该第一电极或该第二电极至少部分直接电接触。

59. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一纳米结构的族群包含含有第一无机材料的纳米晶体，以及其中该光活性层还包含第二族群的纳米晶体，其包含含有第二无机材料的纳米晶体。

10 60. 如权利要求第 59 项所述的光生伏打装置，其中第一无机材料包含 CdSe 及第二无机材料包含 CdTe，或第一无机材料包含 CdS 及第二无机材料包含 CdTe，或第一无机材料包含 CdS 及第二无机材料包含 ZnSe。

61. 如权利要求第 59 项所述的光生伏打装置，其中该邻近纳米晶体系彼此至少部分直接电接触。

15 62. 如权利要求第 59 项所述的光生伏打装置，其中该第一族群的纳米晶体及该第二族群的纳米晶体系在该光光活性层中相互混合。

63. 如权利要求第 59 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层包至少一第一次层及至少一第二次层，其中该第一次层包含该第一族群的纳米晶体及该第二次层包含该第二族群的纳米晶体。

20 64. 如权利要求第 59 项所述的光生伏打装置，其中该第一和/或第二族群的纳米晶体系经熔融、部分熔融和/或烧结。

65. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层包含至少二活性次层。

25 66. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层包括至少二活性次层，该活性次层各自包含许多具有至少一种纳米晶体形式的纳米晶体。

67. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层包括至少二活性次层，该至少二次层中的至少一种包含 n 型次层，以及该二次层中至少一种包含 p 型次层。

30 68. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层包括至少二活性次层，该至少二次层中的至少一种包含 n 型次层，以及该二次层中

至少一种包含 p 型次层，其中该光活性层包括界于该 p 型次层及该 n 型的层中的接合。

69. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层包括至少一次层，其包括 p 及 n 纳米晶体的共混物。

5 70. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层还包含一导电聚合物。

71. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层实质上不含导电聚合物。

10 72. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层还包含一非导电聚合物。

73. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一纳米结构的族群各自具有至少一延长部分，其定向主要与至少第一平面垂直。

74. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该纳米结构包含分支纳米晶体，其具有一以上的延长节段。

15 75. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该分支纳米晶体，包含连接至一共同顶点且以实质四角几何形状排列的四延长节段。

76. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，还包含设置在光活性层及第一或第二电极之间的一空穴或电子阻断层。

20 77. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，还包含一空穴阻断层，其设置在光活性层及第一电极之间，以及一电子阻断层，其设置在光活性层及第二电极之间。

78. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一及第二电极中至少一者具挠性。

25 79. 如权利要求第 78 项所述的光生伏打装置，其中该第一及第二电极及该光活性层具挠性。

80. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一及第二电极中至少一者包含透明导电层。

81. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该电极中至少一者包含铝。

30 82. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层是经完全密封。

83. 如权利要求第 82 项所述的光生伏打装置，该装置除了该第一及第二电极之外，包含至少一密封层。

84. 如权利要求第 83 项所述的光生伏打装置，其中该装置包含至少第一及第二密封层，该光活性层及第一及第二电极系夹置在第一及第二密封层之间。

85. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该装置整体包含一非平面结构。

86. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该装置包含一凸形结构。

87. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一电极层、该光活性层及该第二电极层定向成盘绕结构。

88. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该第一电极层、该光活性层及该第二电极层定向成往复堆叠结构。

89. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该光活性层中的该纳米结构的族群包含至少二不同的纳米晶体次族群，每一纳米晶体次族群具有一不同的吸收光谱。

90. 如权利要求第 89 项所述的光生伏打装置，其中该不同的纳米晶体次族群包含不同的组合物。

91. 如权利要求第 89 项所述的光生伏打装置，其中该不同的纳米晶体次族群包含具有不同尺寸分布的纳米晶体。

92. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，其中该装置包含至少一第二光活性层。

93. 如权利要求第 47 项所述的光生伏打装置，还包含：

第三电极层；

25 第四电极层，以及

设置在第三及第四电极层之间的第二光活性层，该第二光活性层系任选地设置在具有沿着第三平面的第三电极的至少部分电接触点中，以及沿着第四平面的第四电极的至少部分电接触点中，以及其中该第二光活性层呈现第 II 型带偏移能量分布，以及包含第二纳米结构的族群，其各自具有至少一延长部分，该延长部分的定向以与至少第三平面垂直为主，以及具有与第一纳米结构的族群不同的吸收光谱。第三电极层、第四电极层及第二光活性层系

任选地连接至第一电极层、第二电极层及第一光活性层，但与其电绝缘。

94. 一种组合物，包含第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群，其中该第一族群包含含有第一材料的纳米结构，以及该第二族群包含含有与第一材料不同的第二材料的纳米结构。

5 95. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该纳米结构为纳米晶体。

96. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该纳米结构为纳米线。

97. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该纳米结构包含单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构，或非晶形纳米结构。

10 98. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该纳米结构的第一材料为第一无机材料以及第二材料为第二无机材料。

99. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该第一材料包含第一半导体以及第二材料包含第二半导体。

100. 如权利要求第 99 项所述的组合物，其中该第一材料包含 n 型半导体以及第二材料包含 p 型半导体。

15 101. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该第一及第二材料可呈现第 II 型带偏移能量分布。

102. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该第一及第二材料呈现第 I 型带偏移能量分布。

20 103. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中相邻的纳米结构至少部分直接彼此电接触。

104. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群系互相混合。

105. 一种膜，其由权利要求第 94 项的组合物所形成。

25 106. 如权利要求第 105 项所述的膜，其中该膜包含至少一第一次 及一第二次层，其中该第一次层包括第一纳米结构的族群以及该第二次层包括第二纳米结构的族群。

107. 如权利要求第 105 项所述的膜，其中该膜系设置在二电极层之间。

108. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其中该第一和/或第二纳米结构的族群系任选地熔融、部分熔融，和/或烧结。

30 109. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其还包含一导电聚合物。

110. 如权利要求第 94 项所述的组合物，其还包含一导电聚合物。

111. 如权利要求第 945 项所述的组合物, 其还包含一非导电聚合物。

112. 一种制造光生伏打装置的方法, 它包括下述步骤:

提供第一平面基板, 于该平面基板上设置有第一导电层;

5 利用呈现第 II 型带偏移能量分布的光活性基质涂覆该第一平面基板, 该光活性基质包括至少一第一族群的延长半导体纳米结构, 其包含纵轴, 以提供光活性层;

定向该半导体纳米结构以致于其纵轴的定向以与第一平面基板垂直为主; 以及

叠层该第二导电层至该光活性层上。

10 113. 如权利要求 112 所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该纳米结构为纳米晶体。

114. 如权利要求第 112 项所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该纳米结构为纳米线。

15 115. 如权利要求第 112 项所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该纳米结构包含单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构, 或非晶形纳米结构。

116. 如权利要求第 112 项所述的制造光生伏打装置的方法, 还包括在利用光活性基质涂覆该第一基板之前, 在第一基板上施予一阻断层。

117. 如权利要求第 112 项所述的制造光生伏打装置的方法, 还包括在叠层第二导电层至光活性层之前, 在该光活性层上施予阻断层。

20 118. 如权利要求第 112 项所述的制造光生伏打装置的方法, 还包括除了第一基板及第二导电层之外, 将一或多层密封层施予在光生伏打装置的相对表面上, 由此使一或多层密封层密封该光生伏打装置。

119. 一种制造光生伏打装置的方法, 包含下述步骤:

提供第一平面基板, 该基板上设置有第一导电层;

25 利用一组合物涂覆第一基板, 该组合物包含一纳米结构族群, 以提供光活性层, 该纳米结构包含第一材料的芯以及与第一材料不同的第二材料的外壳;

熔融、部分熔融, 和/或烧结该纳米结构; 以及

叠层第二导电层至该光活性层上。

30 120. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该纳米结构包括纳米晶体。

121. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该纳米结构包括纳米线。

122. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该纳米结构包括单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构, 和/或非晶形纳米结构。

123. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该第一材料为第一无机材料以及第二材料为第二无机材料。

124. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 其中该第一材料包括第一半导体及第二材料包括第二半导体。

125. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 还包括在利用组合物涂覆第一基板之前, 施予一阻断层在该第一基板上。

126. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 还包括在叠层第二导电层至该光活性层上之前, 在光活性层上施予一阻断层。

127. 如权利要求第 119 项所述的制造光生伏打装置的方法, 还包括将一或多层密封层施予至光生伏打装置的相对表面上, 由此使一或多层密封层完全密封此光生伏打装置。

128. 一种制造层状装置的方法, 该装置包含第一纳米结构的族群以及第二纳米结构的族群, 该第一族群包括包含第一材料的纳米结构, 以及第二族群包含含有不同于第一材料的第二材料的纳米结构, 该方法包括下述步骤:
提供第一基板, 以及

利用包含第一纳米结构的族群的组合物涂覆第一基板, 以提供第一层。

129. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法, 其中该第一和/或第二纳米结构的族群包含纳米晶体。

130. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法, 其中该第一和/或第二纳米结构的族群包含纳米线。

131. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法, 其中该第一和/或第二纳米结构的族群包含单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构, 和/或非晶形纳米结构。

132. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法, 其中该第一材料为第一无机材料以及第二材料为第二无机材料。

133. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法, 其中利用一组合

物涂覆第一基板，该组合物包含第一纳米结构的族群，该组合物包含第一及第二纳米结构的族群的混合物的组合物，以提供第一层，其中第一及第二纳米结构的族群系互相混合。

5 134. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法，还包括利用一组合物涂覆第一基板，该组合物包含第二纳米结构的族群，以提供第二层。

135. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法，其中第二纳米结构的族群系设置在第一基板上。

136. 如权利要求第 128 项所述的制造层状装置的方法，其中该第一基板为平面。

10 137. 如权利要求第 136 项所述的制造层状装置的方法，其中第一导电层系设置在第一平面基板上。

138. 如权利要求第 137 项所述的制造层状装置的方法，其中阻断层系在利用包含第一纳米结构的族群的组合物涂覆第一基板之前，施予至第一基板上。

15 139. 如权利要求第 136 项所述的制造层状装置的方法，其中第二导电层系设置在第一平面基板上。

140. 如权利要求第 139 项所述的制造层状装置的方法，其中阻断层可在叠层第二导电层至第一层之前，施予至第一层的上。

20 141. 如权利要求第 139 项所述的制造层状装置的方法，还包括将一或多层密封层施予至此装置的相对表面上，由此使一或多层密封层完全密封此装置。

142. 一种用于制造光生伏打装置的系统，包含：

具有第一导电表面的第一基板层源；

用于输送第一基板层的输送系统；

25 光活性基质源，可流动地耦合至层沉积系统，此层沉积系统系至少部分位在基板传送系统上，以提供一光活性基质层在第一基板层上；以及

将第二导电性材料源耦合至位于该基板传送系统上方的该层沉积系统，以供沉积一第二导电表面材料层在一光活性基质上，该光活性基质系沉积在该第一基板层上。

30 143. 如权利要求第 142 项所述的用于制造光生伏打装置的系统，其中该第一基板材料源包括第一基板材料的轧制板材。

144. 如权利要求第 142 项所述的用于制造光生伏打装置的系统, 其中该第一基板材料源包括第一导电性材料源以及用于沉积第一导电性材料在第一基板材料上的沉积系统, 以提供第一导电表面。

5 145. 如权利要求第 142 项所述的用于制造光生伏打装置的系统, 其中层沉积系统可包括例如刮刀、丝网印刷系统、喷墨印刷系统、浸涂系统、完全涂覆系统、带流延系统、膜流延系统, 或其组合。

146. 一种用于制造层状装置的系统, 该装置包含第一纳米结构的族群以及第二纳米结构的族群, 该第一族群包含含有第一材料的纳米结构, 以及第二族群包含含有与第一材料不同的第二材料的纳米结构, 该此系统包含:

10 第一基板层源;

用于输送第一基板层的输送系统; 以及

流动地耦合至层沉积系统的包含第一及第二纳米结构的族群的组合物源, 该层沉积系统系至少部分设置在基板传送系统上, 以提供第一及第二纳米结构的族群系在第一基板层上互相混合的一层。

15 147. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该纳米结构包括纳米晶体。

148. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该纳米结构包括纳米线。

20 149. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该纳米结构包括单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构, 和/或非晶形纳米结构。

150. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该第一材料为第一无机材料及第二材料为第二无机材料。

151. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该第一基板层具有第一导电表面。

25 152. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该系统包括耦合至层沉积系统的第二导电性材料源, 其位于基板传送系统上方以供沉积第二导电性材料层在互相混合的纳米结构层上, 该互相混合纳米结构已经沉积在第一基板层上。

30 153. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该第一基板材料源包括第一基板材料的轧制板材。

154. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统, 其中该第一基板

材料源进一步地包括第一导电性材料源，以及用于将第一导电性材料沉积在第一基板材料上的沉积系统，以提供第一导电表面。

155. 如权利要求第 146 项的用于制造层状装置的系统，其中层沉积系统可包括例如刮刀、丝网印刷系统、喷墨印刷系统、浸涂系统、完全涂覆系统、带流延系统、膜流延系统，或其组合。

156. 一种用于制造层状装置的系统，该装置包含第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群，该第一族群包含含有第一材料的纳米结构，以及该第二族群包含含有不同于第一材料的第二材料的纳米结构，该系统包含：

第一基板层源；

10 用于输送第一基板层的输送系统；

第一组合物源，该第一组合物包含第一纳米结构的族群，其流动地耦合至一层沉积系统，该层沉积系统系至少部分设置在该基板传送系统上，以提供第一层；以及

15 第二组合物源，该第二组合物包含第二纳米结构的族群，其流动地耦合至该层沉积系统，该层沉积系统系至少部分设置在该基板传送系统上，以提供第二层。

157. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统，其中该纳米结构包括纳米晶体。

158. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统，其中该纳米结构包括纳米线。

159. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统，其中该纳米结构包括单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构，和/或非晶形纳米结构。

160. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统，其中该第一材料为第一无机材料及第二材料为第二无机材料。

25 161. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统，其中该第一基板层具有第一导电表面。

162. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统，其中该系统包括耦合至层沉积系统的第二导电性材料源，其系定向在基板传送系统上以供沉积一第二导电性材料层在该第一或第二层上。

30 163. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统，其中该第一基板材料源包括第一基板材料的轧制板材。

164. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统, 其中该第一基板材料源还包括第一导电性材料源, 以及用于将第一导电性材料沉积在第一基板材料上的沉积系统, 以提供第一导电表面。

5 165. 如权利要求第 156 项的用于制造层状装置的系统, 其中层沉积系统可包括例如刮刀、丝网印刷系统、喷墨印刷系统、浸涂系统、完全涂覆系统、带流延系统、膜流延系统, 或其组合。

纳米结构、纳米复合物基的组合物及光生伏打装置

5 相关申请案的对照参考资料

本专利申请案依据下列申请案主张优先权及权益：Mihai Buretea 等人于 2002 年 9 月 5 日申请的美国临时专利申请案第 60/408,722 号，发明名称为“纳米复合物”；Erik Scher 等人于 2002 年 10 月 25 日申请的美国临时专利申请案第 60/421,353 号，发明名称为“以纳米复合物为主的光生伏打装置”；以及 Erik Scher 等人于 2003 年 3 月 4 日申请的美国临时专利申请案第 60/452,038 号，发明名称为“以纳米复合物为主的光生伏打装置”，该等临时申请案的内容系实质上全文并入本案说明书中以供参考。

在联邦政府资助的研究及发展下产生的发明的权利声明

本发明的部分内容已依据国家侦察局 (National Reconnaissance Office) 15 授与编号：NRO-03-C-0042，在美国政府资助下完成。因此，美国政府对于本发明可享有特定权利。

技术领域

本发明系属纳米结构领域。更特别地，本发明提供包含纳米结构的装置，例如 20 如光生伏打装置，该纳米结构可任选地为纳米复合物的一部分。本发明的特征也在于：包含不同材料的二种纳米结构的组合物，和制造光生伏打及其他（例如层状）装置的方法及系统。

背景技术

25 长久以来，太阳能已视为地球人口的不断增加的能量需求的可能解决方法。开采石化燃料的费用增加，对于“温室”排放物的关切增加，以及容纳大量石化燃料的储存库的区域的不稳定性增加，已进一步引起开发替代能源策略的兴趣，例如太阳能来源。

30 迄今，太阳能转换作用一般已仰赖直接收集太阳热能，例如在加热应用中，或在电热转换中，或者仰赖经由使用光生伏打电池，透过光子能量至电能的直

接转换作用。

目前的光生伏打装置或电池应用薄层半导体材料，例如结晶硅、砷化镓或其类似物，将p-n接合并入太阳能转换成直流电的作用中。虽然这些装置可使用于特定应用中，但其效率已受到某程度的限制，例如太阳能转换成电能的屈服转换效率一般最好大于10%。虽然这些装置的效率已透过对于装置结构进行所费不赀的改良来增进，相信这些装置的实质限制使其充其量只能达到约30%的最大效率。对日常能源需求而言，例如公众能源消耗，当与其他产能装置相较，这些装置的相对无效率，加上其相对的高成本，已结合而抑制消费者市场上对于太阳能电力的广泛接受。相反地，此类系统已占优势地使用于例如在偏远的位置、陆地或其他等无法依传统方式产生电力的地方，或者利用传统产生电力的方式所伴随产生的费用与光生伏打系统所产生的费用相当接近的需要电力的地方。

因为结构及效率，目前市面上的光生伏打装置也具有许多实质要求。例如，因为相对上无效率及刚性结构，光生伏打系统一般要求时常或至少在尖峰时间，具有适当的太阳曝晒的适当平面空间，以符合使用该系统处的电力要求。

尽管目前光生伏打装置的技术有上述问题，仍希望及需要扩展太阳能电力的使用。尤其，大致上需求一经改良的光生伏打电池，其具有一或多种下述特性：能量转换效率增加，制造成本降低，挠性和/或合理的耐用性和/或寿命增加。本发明符合这些需求及其他不同的需求。

20 发明内容

本发明包括纳米复合物基的光生伏打装置及其构成元件，结合有此装置及元件的系统，以及制造此类装置及元件的方法及系统。例如，本发明一方面涉及这样的光生伏打装置，它包括在光活性层中排列成行的纳米结构（例如纳米晶体）。在另一个相关方面，涉及这样的装置，它包含一种或多种纳米结构，包括：包含多种所述结构的光生伏打装置，无论是否排列成行。在上述任一情形下，这些装置都能够包括或省略活性层内的非-纳米结构元件。例如，此一活性层的纳米结构可以熔融、部分熔融或烧结以提供例如电极之间的电子和/或空穴运送性能。聚合物，例如导电聚合物，可与光活性层中的纳米结构元件组合，尽管这些聚合物在本说明书中所述的许多具体实施例中并非必要。包含此类装置的系统，及制造此类装置的方法及系统，也构成本发明的一方面。活性层组合物，例如那些可用于光生伏打装置及其他装置的组合物，以及相关方

法及系统，为本发明的另外特征。

因此，在光生伏打装置的第一个总的实施方式中，本发明提供光生伏打装置。此装置包括第一电极层及第二电极层。第一光活性层设置在第一及第二电极层之间。光活性层设置成与沿着第一平面的第一电极至少部分电接触，
5 以及与沿着第二平面的第二电极至少部分电接触。光活性层包含呈现第 II 型带偏移能量分布的材料，以及包括第一纳米结构的族群（例如纳米晶体），所述纳米结构族群各具有至少一个延长部分，该延长部分定向成主要与至少第一平面垂直。

此纳米结构可包括多种结构中的任一种，例如具有一个以上延长节段的分支纳米晶体，例如连接在共同顶点且排列成实质四面体几何形状（例如纳米四角几何形状）的四个延长节段。纳米结构可包括增进光活性层的功能的材料，例如任选地包括至少一个包含半导体的部分，该半导体选自于第 II-VI 族、第 III-V 族或第 IV 族半导体或它们的合金。例如，纳米结构族群能够包括这样的纳米晶体：它包括下述物质的一种或多种物：CdS、CdSe、CdTe、InP、InAs、
15 ZnS、ZnSe、ZnTe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS 或 PbTe。此种纳米结构的精确形式可变化，例如任选包括下述任何结构：纳米晶体、纳米线、单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构和/或无定形纳米结构。纳米结构的族群可包括这样的结构：该结构包含一种以上的次元件，例如包含第一半导体材料芯及第二（不同的）半导体材料外壳的纳
20 米晶体。对光生伏打装置而言，第一及第二半导体材料一般呈现出第 II 型带偏移分布。多种材料中的任一种都可用于达到这些期望的性能，包括这样的纳米晶体，其中芯包含 CdSe，外壳包含 CdTe，或这样的纳米晶体，其中芯包含 InP 及外壳包含 GaAs。这些纳米结构零件一般可应用至如下所述的其他装置、方法、组合物及系统的具体实施方式中。

光活性层任选地包含基质，例如其中悬浮或设置有纳米晶体的基质。例如，所述层可包括设置在导电聚合物基质内的纳米晶体。此纳米晶体系任选地例如经由共价化学键耦合至该聚合物基质。例如，在一具体实施例中，化学键包含一配位基，该配位基在第一位置处耦合至该纳米晶体的外表面，以及在第二位置处耦合至该聚合物基质。纳米晶体系任选地电耦合至该聚合物基质上。纳米
30 晶体或基质中的一者（或二者）可传导空穴或电子。此外，更详细地说，基质任选地从本文所述的装置中省却，纳米结构为电极提供电子及空穴运送两种性

能（例如在两种或多种纳米晶体形式熔融、部分熔融或烧结在一起的情形下，任选地基质中无任何额外的导电性（或其他）聚合物存在的情形下）。

可改变光活性层中纳米结构的排列，以提高光活性层的活性。例如，在一方面，将层中的一种或多种纳米结构或纳米结构类型定向成与第二电极相比，
5 占优势地更接近第一电极处（例如，用以促进电子或空穴传导到相关的电极）。相似地，所述层可包括这样的组分：它们同样地增强层的性能，例如所述层可包括设置在光活性层与第一或第二电极之间的空穴或电子阻断层。同样地，所述层任选地包括设置在光活性层与第一电极之间的空穴阻断层，以及设置在光活性层与第二电极之间的电子阻断层（例如，用以控制电子或空穴流动至相关
10 电极）。

纳米结构可包括许多不同的次类型。例如，光活性层中的纳米结构族群可包括至少二不同的纳米晶体次族群，每一纳米晶体次族群例如具有不同的吸收光谱。因此，不同的纳米晶体次族群任选地包括不同的组成、不同的尺寸分布、不同的形态等。

15 在一个方面，光活性层中的纳米结构整体地包含至少二种无机材料。例如，纳米结构任选地包含第一无机材料的芯以及第二无机材料的外壳，和/或光活性层可包含至少二种纳米晶体。光活性层中的任何纳米结构都能够任选地熔融、部分熔融，和/或烧结。在纳米结构熔融、部分熔融，和/或烧结处，例如光活性层中至少二种相邻纳米结构的芯任选至少部分电接触，以及至少二相邻
20 的纳米结构的外壳，或至少二另外的纳米结构，任选至少部分直接电接触。

光活性层任选地包括一种或多种次层。例如，光活性层可包括至少二活性次层，该活性次层各自包含许多至少一种纳米晶体类型的纳米晶体。在一此类的具体实施方式中，至少二次层中的至少一种包含 n 型次层，以及二次层中至少一种包含 p 型次层，任选地在光活性层中一或多个接合处接合（例如 p-n
25 或 n-p-n 或接合）。在另一相关的实施方式中，光活性层包括至少一个次层，其包括 p 及 n 纳米晶体的混合物。

除了包含次层的光活性层之外，整个装置结构体也可为层状。例如，装置可包括许多光活性层（至少一个第二光活性层，以及任选地两个以上这样的层）。一个或多个电极（和一般二个电极）可放置成与该装置的任何此光活性
30 层电接触。例如，装置可包括第三电极层、第四电极层，以及设置在第三及第四电极层之间的第二光活性层。在此具体实施方式中，第二光活性层任选地设

置成与沿第三平面的第三电极至少部分电接触,以及与沿着第四平面的第四电极至少部分电接触。任选地,第二光活性层呈现第 II 型带偏移能量分布,以及包含第二纳米结构的族群,其各自具有至少一个延长部分,该延长部分的定向成主要与至少第三平面垂直,以及具有与第一纳米结构的族群不同的吸收光谱。第三电极层、第四电极层及第二光活性层系任选地连接至第一电极层、第二电极层及第一光活性层上,但与它们电绝缘。

与光活性层的元件相似,也可选择电极来调整整个装置的性能。例如,电极可由任何适当的导电性材料制成,该导电性材料系基于承载电荷能力、耐环境性能等来选择。例如,在一方面,至少一电极任选地包含铝或另一金属。再者,可以选择电极或光活性层的性能,以提供所要求的整个装置的性能。例如,当希望得到一挠性的光生伏打装置时,可将第一和/或第二电极或光活性层选择成挠性的。同样地,第一和/或第二电极和/或光活性层系任选地包括额外的装置元件,以在工作环境中保护装置,和/或提高装置性能。例如,在一方面,任何电极或光活性层(或其任何组合),可包括一透明层(例如一透明导电层)。

15 例如,在一方面,此装置包括一透明支撑层,其至少部分覆盖第一或第二电极,或至少部分覆盖光活性层,或至少部分覆盖它们的组合。同样地,此装置可包括一或多个密封层,例如光活性层和/或一或多个电极可包含或密封于一密封层内。例如,在一具体实施方式中,光活性层是经完全密封的。在一例示的具体实施方式中,此装置包含至少第一及第二密封层,该第一和第二密封层、所述光活性层及第一及第二电极系夹置在第一及第二密封层之间。

装置的整个结构体可依装置的用途来选择。例如,整个装置可包含一平面或非平面的结构体。例如,此装置系任选地包含一凸形结构,以提高装置在需要凸形结构的设置中的效率。同样地,在一具体实施方式中,第一电极层、光活性层及第二电极层系任选地定向成卷绕结构体,或往复堆叠的结构。

25 在一相关的第二组具体实施方式中,纳米晶体系任选地以上述具体实施方式中所述的方式定向,但可以任选地采取不同的定向。换言之,纳米结构可相对于上述各种不同的平面及电极,呈任何无规的或非无规的定向。在这些具体实施方式中,纳米结构包括至少一种光生伏打装置的无机材料,以及任选地两种或多种这样的材料。上述光生伏打层的基质的聚合物组分为这些具体实施方式的任选特征(聚合物可保留在光活性层中,或从光活性层省却)。

30 因此,在此第二组具体实施方式中,提供一种光生伏打装置。此装置包括

第一电极层及第二电极层。第一光活性层系放置在第一及第二电极层之间。光活性层系放置成沿着第一平面与第一电极至少部分电接触,以及沿着第二平面与第二电极至少部分电接触,其中光活性层包含第一无机材料及与第一无机材料不同的第二无机材料。在 PV 装置中,第一及第二无机材料一般呈现第 II 型带偏移能量分布。此光活性层包括第一纳米结构的族群,该纳米结构包含第一无机材料、第二无机材料、或它们的组合。

上述有关纳米结构的类型、形态及组分、电极组分及构形和装置结构的所有特征,也可应用至这些具体实施方式中。第一组具体实施方式中的任何任选的透明/阻断/密封层的实施方式,也可以是第二组具体实施方式的特征。同样地,在此也可应用上述的装置结构特征。除非另外说明,任何上述的第一类光伏打装置具体实施方式的特征或其他,可应用于此第二类具体实施方式。

如上所述,第一无机材料系任选地(以及一般而言)是半导体,第二无机材料同样。这些材料可为任何上述具体实施方式中的材料。如前述具体实施方式所述,第一纳米结构的族群可包括纳米晶体,该纳米晶体包含第一无机材料的芯以及第二无机材料的外壳,例如任何如上所述者。如同前述具体实施方式中所述,纳米晶体系任选地熔融、部分熔融,和/或 烧结,提供上述纳米结构芯或外壳之间的部分和/或直接电接触。

在一此类具体实施方式中,第一纳米结构的族群包含含有第一无机材料的纳米晶体;以及光活性层还包含第二族群的纳米晶体,该纳米晶体包含含有第二无机材料料的纳米晶体,例如其中相邻的纳米晶体系彼此至少部分直接电接触。

第一族群的纳米晶体及第二族群的纳米晶体系任选地在光活性层中相互混合。或者,光活性层包含至少一个第一次层和第二次层,其中第一次层包含第一族群的纳米晶体及第二次层包含第二族群的纳米晶体。

如同上述具体实施方式所述,光活性层任选地包含至少二活性次层,各任选地包括许多至少一种纳米晶体类型的纳米晶体。如同上述实施方式中所述,且可同样地应用于这些具体实施方式中,至少二次层中的至少之一任选地包含 n 型次层和/或 p 型次层,例如以上述任何的排列方式(例如混合或隔开的 p 和/或 n 纳米结构,混合或隔开的层,任选由一或多个接合处隔开)。

对此组具体实施方式而言,光活性层可以简单地由纳米晶体组成,例如熔融、部分熔融或烧结的纳米晶体。然而,聚合物或基质也可包括于光活性层中。

例如,光活性层可包括导电性或非导电聚合物。此层可包括这样的聚合物基质,其中设置有纳米晶体,例如其中第一和/或第二族群的纳米晶体电耦合至聚合物,以提供空穴或电子的导电性(例如对装置的电极)。然而,这样的聚合物或其他基质组分并非必须,光活性层任选基本不含任何导电性和/或非导电聚合物。

5

虽然在此第二组具体实施方式中并未要求第一组具体实施方式的定向,上述的定向也任选地成为第二组具体实施方式的特征。例如,第一纳米结构的族群可各有至少一延长部分,该延长部分定向成主要与至少第一平面垂直。同样地,该第二纳米结构的族群可呈现相同(或不同)的定向。

10 除了光生伏打装置之外,本发明还提供可用于构成光生伏打及其他装置的组合物。这些组合物可包括或包含在光生伏打装置或其他装置(例如LED、双晶装置等)内。例如,本发明提供包含第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群的组合物。此第一族群包含含有第一材料的纳米结构,以及此第二族群包含含有与第一材料不同的第二材料的纳米结构。

15 如同前述具体实施方式所述,纳米结构系任选地包括纳米晶体和/或纳米线。如上述装置中所述,纳米结构也可包含单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构,或非晶形纳米结构。一般而言,纳米结构的第一材料为第一无机材料以及第二材料为第二无机材料。任选地,第一材料包含第一半导体以及第二材料包含第二半导体。例如,第一材料任选地包含n型半导体以及第二材料
20 任选地包含p型半导体。如同上文中所述的光生伏打装置,第一及第二材料可呈现第II型带偏移能量分布。然而,在某些非光生伏打应用(例如LED)中,第一及第二材料呈现其他能量分布,例如第I型带偏移能量分布。如同在上文中所述的光生伏打装置,邻近的纳米结构系任选地至少部分(或直接)彼此电接触。

25 任选地,第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群系在隔开的层内,或互相混合。这些族群可位于一个或多个分离或混合的区域、地带、层等中。组合物可形成一个膜。

组合物任选地包括至少一第一次层及一第二次层。在这些具体实施方式中,第一次层任选地包括第一纳米结构的族群以及第二次层任选地包括第二纳
30 米结构的族群。在数种应用中,例如光生伏打应用中,膜或其他组合物系设置在二电极层之间(或位于另外的电极层之间)。如同上述的光生伏打应用,第

一和/或第二纳米结构的族群系任选地熔融、部分熔融、和/或烧结（或不熔融、部分熔融或未烧结）。

组合物任选地包括导电聚合物。例如，组合物任选地包括这样的聚合物基质，其中设置有纳米结构。任选地，纳米结构的任何部分（表面、芯、外壳等）
5 电耦合至聚合物。聚合物基质可交替地或额外地非导电性地耦合至纳米结构。或者，组合物可实质上不含导电性和/或非导电聚合物。

除了上述的装置及组合物之外，本发明也提供相关的方法及系统。在第一类方法中，提供制造光生伏打装置的方法。在该方法中，提供第一平面基板，该平面基板上设置有第一导电层。第一基板采用呈现第 II 型带偏移能量分布
10 的光活性基质进行涂覆。光活性基质包括至少一第一延长半导体纳米结构族群，其包含纵轴，以提供光活性层。半导体纳米结构系定向成使它们的纵轴的定向以与第一平面基板垂直为主。第二导电层叠层到该光活性层上。

大致上，任何前述的装置及组合物的特征皆可包括于这些方法中。例如，纳米结构任选地包括纳米晶体、纳米线、单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶
15 纳米结构，和/或非晶形纳米结构。如同基质的任何其他组分，纳米结构可以是例如任何上述的纳米结构。

此方法任选地包括：在用光活性基质涂覆第一基板之前，在第一基板上施予一阻断层。同样地，此方法可包括：在叠层第二导电层至光活性层上之前，在该光活性层上施予阻断层。除了第一基板及第二导电层之外，一个或多个密
20 封层可以任选地施予在光生伏打装置的相对表面上，由此使一或多层密封层完全密封该光生伏打装置。

本发明也提供制造光生伏打装置的第二类方法。在此方法中，提供第一平面基板，该基板上设置有第一导电层。用这样的组合物涂覆第一基板，该组合物包含一纳米结构族群，以提供光活性层。此纳米结构包含第一材料的芯以及
25 与第一材料不同的第二材料的外壳。纳米结构系经熔融、部分熔融，和/或烧结，而且第二导电层叠层至该光活性层上。

如同前类方法所述，任何前述的装置及组合物的任何特征都可包括在这些方法中。例如，纳米结构任选地包括纳米晶体、纳米线、单晶纳米结构、双晶
30 纳米结构、多晶纳米结构，和/或非晶形纳米结构。如同基质的任何其他元件一般，纳米结构可为例如任何上文中所描述者。一般而言，第一材料为第一无机材料以及第二材料为第二无机材料。例如，第一材料任选地包括第一半导体

及第二材料任选地包括第二半导体。

如同前类方法所述，该方法任选包括：在用组合物涂覆第一基板之前，施予一阻断层在该第一基板上。同样地，此方法任选包括：在叠层第二导电层至该光活性层上之前，在光活性层上施予一阻断层。一个或多层密封层可施予至光生伏打装置的相对表面上，由此使一个或多层密封层完全密封此光生伏打装置。

在第三类具体实施方式中，提供包含第一纳米结构的族群和第二纳米结构的族群的层状装置的制造方法。第一族群包括包含第一材料的纳米结构，以及第二族群包含含有不同于第一材料的第二材料的纳米结构。该方法包括：提供第一基板，以及用包含第一纳米结构族群的组合物涂覆第一基板，以提供第一层。

如同前类方法所述，任何前述的装置及组合物的特征可包括在这些方法中。例如，纳米结构任选地包括纳米晶体、纳米线、单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构，和/或非晶形纳米结构。如同基质的任何其他元件一般，纳米结构可为例如任何上文中所描述者。一般而言，第一材料为第一无机材料以及第二材料为第二无机材料。例如，第一材料任选地包括第一半导体、第二材料任选地包括第二半导体。

用包含第一纳米结构族群的组合物涂覆第一基板，任选包括用包含第一及第二纳米结构族群的混合物的组合物涂覆第一基板。这样提供第一层，其中第一及第二纳米结构的族群系互相混合。

此方法任选地还包括用这样的组合物涂覆第一基板，该组合物包含第二纳米结构的族群，以提供第二层。例如，第二纳米结构的族群可设置在第一基板上。

第一基板可为平面或非平面，例如如前述装置所述的任何几何形状。此方法可用于制造光生伏打装置、发光装置或其他装置。第一导电层可设置在第一平面基板上，以及第二导电层任选地层压至所述第一（或第二）层上。

在此方法中，阻断层系任选地在使用包含第一纳米结构的族群的组合物涂覆第一基板之前，施予至第一基板上。同样地，阻断层可在叠层第二导电层至第一（或第二）层之前，施予至第一层上。如同上述方法，一个或多层密封层可施予至此装置的相对表面上，由此使一或多层密封层任选地完全密封此装置。

本发明也提供用于制造光生伏打装置的系统。例如，此系统可包括具有第

一导电表面的第一基板层源。此系统也可包括用于输送第一基板层的传送系统。光活性基质源可流动地耦合至层沉积系统，此层沉积系统系至少部分位于基板传送系统上方，以在第一基板层上提供一光活性基质层。将一个第二导电材料源耦合至位于所述基板传送系统上方的所述层沉积系统上，以便将第二导电表面材料层沉积在光活性基质上，该光活性基质已经沉积在所述第一基板层上。

在一例示具体实施方式中，第一基板材料源包括第一基板材料的轧制板材。第一基板材料源任选地包括第一导电性材料源和用于沉积第一导电性材料在第一基板材料上的沉积系统，以提供第一导电表面。

10 层沉积系统可包括例如刮刀、丝网印刷系统、喷墨印刷系统、浸涂系统、完全涂覆（sheer coating）系统、带流延（tape casting）系统、膜流延系统，或其组合。

在一相关类型的实施方式中，也提供用于制造层状装置的系统。此系统包括第一纳米结构的族群以及第二纳米结构的族群。第一族群包含含有第一材料的纳米结构，以及第二族群包含含有与第一材料不同的第二材料的纳米结构。此系统也包括第一基板层源；用于输送第一基板层的输送系统；以及流动地耦合至层沉积系统的包含第一和第二纳米结构族群的组合物源，该层沉积系统至少部分设置在基板传送系统上方，以便提供一个层，该层内第一及第二纳米结构的族群在第一基板层上互相混合。

20 如同上述装置、系统及方法，纳米结构可包含纳米晶体或任何本说明书中所述其他纳米结构或其他可应用的纳米结构。例如，纳米结构可包括纳米晶体和/或纳米线。纳米结构可包括例如单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构，和/或非晶形纳米结构。同样地，第一及第二材料可为任何上述者，例如第一材料可为第一无机材料及第二材料可为第二无机材料。任选地，第一基板层具有第一导电表面。

25 所述系统任选包括耦合至层沉积系统的第二导电性材料源，例如位于基板传送系统上方以供沉积一层第二导电性材料层至互相混合的纳米结构层上，该互相混合纳米结构已经沉积在第一基板层上。

30 如同上述的系统所述，第一基板材料源任选地包括第一基板材料的轧制板材。同样地，第一基板材料源还可包括第一导电性材料源，以及用于将第一导电性材料沉积在第一基板材料上以提供第一导电表面的沉积系统。层沉积系统

可如任何上文中所述。

在另一相关类型的系统的具体实施方式中,本发明提供用于制造层状装置的系统,该装置包含第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群,该第一族群包含含有第一材料的纳米结构,以及该第二族群包含含有不同于第一材料的第二材料的纳米结构。此系统包括:第一基板层源;用于传送第一基板层的输送系统;第一组合物源,该第一组合物包含第一纳米结构的族群,其流动地耦合至层沉积系统,该层沉积系统至少部分位于基板传送系统上方,以提供第一层;以及第二组合物源,该第二组合物包含第二纳米结构的族群,其流动地耦合至层沉积系统,该层沉积系统系至少部分设置在所述基板传送系统上方,以提供第二层。

前述具体实施方式中有关纳米结构类型、第一和/或第二材料类型、基板层(一层或多层)上的导电表面、第一或第二导电性材料源、用于沉积材料的沉积系统、轧制板材的使用及叠层系统等系统特征,也可应用于此处。

15 附图的简要说明

第 1 图是概要图示本发明的简化光生伏打装置的剖面图;

第 2 图是概要图示本发明的纳米复合物光生伏打装置的元件的能量图;

第 3A-3D 图概要图示了活性层中不同纳米复合物组合物及构形的比较,以及其中进行的电子传导;

20 第 4A-4B 图概要图示了活性层中定向的纳米晶体的剖面图;

第 5 图为不同直径的 CdSe 纳米棒的吸收光谱图;

第 6 图概要图示了密封的光生伏打装置;

第 7 图概要图示了光生伏打装置的另一构形,此光生伏打装置在其上表面上包括网状、有孔的、或部分透明或半透明的电极;

25 第 8A-8C 图概要图示了本发明的挠性或贴合性光生伏打装置的数种可替代的构形;

第 9 图概要图示了本发明的用于高产量制造光生伏打装置的系统及方法;

第 10 图概要图示了本发明的简化光生伏打装置的剖面图;

第 11 图概要图示了本发明的简化光生伏打装置的剖面图;

30 第12图概要图示了本发明的简化光生伏打装置的剖面图。

本发明附图中各元件的编号如下所述。

100	装置结构	1012	箭头
102	活性层	1014	载荷 / 装置
104	纳米晶体元件	1015	箭头
106	聚合物组分	1016	基板
108	第一电极	1100	装置结构
110	第二电极	1102	活性层
112	箭头	1104	芯
114	负载 / 装置	1106	外壳
115	箭头	1108	第一电极
116	基板	1110	第二电极
302	活性层	1112	箭头
304	纳米晶体	1114	载荷 / 装置
306	电极	1115	箭头
310	纳米棒	1116	基板
320	纳米棒	1200	装置结构
330	纳米四角锥	1202	活性层
410	电子阻断层	1204	芯
420	空穴阻断层	1206	外壳
1000	装置结构	1208	第一电极
1002	活性层	1210	第二电极
1004	芯	1212	箭头
1006	外壳	1214	载荷 / 装置
1008	第一电极	1215	箭头
1010	第二电极	1216	基板

发明的详细说明

5 定义

除非另外说明，在本说明书中使用的所有技术及科学用语的意义，与熟习本发明相关技术的人士所一般了解的意义相同。下述定义补充此技术领域中的

内容且着重于目前的应用，且并非推诿至任何相关或无关的例子，例如任何共同拥有的专利或申请案。虽然类似于或等效于本说明书中所述的任何方法及材料可用于实施本发明的试验，在本发明中描述较佳的材料及方法。因此，在本说明书中所使用的用语仅系为了描述特定具体实施方式，以及并非企图构成限制。

如同在本案说明书及后附申请专利范围中所使用者，除非在本案说明书中清楚地另外指明，单数形式“一”（a, an）及“该”（the）包括复数的指称物。因此，例如，关于“一纳米结构”包括许多纳米结构及其类似物。

“纵横尺寸比”为纳米结构的第一轴的长度除以纳米结构的第二及第三轴的长度平均值的比值，其中第二及第三轴为长度几乎彼此相等的二个轴。例如，对于完美的杆的纵横比应为其长轴的长度除以与长轴垂直的截面直径。

“结晶性”或“实质结晶性”等用语，当使用于纳米结构时，意指纳米结构一般呈现出横越结构的一或多尺寸的长距离级次（long-range ordering）的事实。一熟习该项技术者应可了解到，“长距离级次(long range ordering)”一词将依特定纳米结构的绝对尺寸而定，单晶的级次无法延伸超过晶体的界限。在此例子中，“长距离级次（long range ordering）”将意指横越至少大部分纳米结构的尺寸的实质级次。在一些例子中，纳米结构可带有一氧化物或其他涂层，或可由芯及至少一外壳所组成。在此例子中，将可了解到，氧化物、外壳，或其他涂层不需要呈现其他级次（例如可为非晶形、多晶或其他）。在这些例子中，“结晶性”、“实质结晶性”、“实质单晶性”或“单晶性”意指纳米结构的中央芯（排除涂覆层或外壳）。使用于本案说明书的“结晶性”或“实质结晶性”等用语企图也涵括包含各种不同缺陷、叠层缺陷、原子取代及其类似物的结构，只要该结构呈现实质长距离级次（long range ordering）（例如级次超过至少约 80%的纳米结构或其芯的至少一轴的长度）。再者，应可了解到，在界于芯及纳米结构的外侧之间的界面，或界于芯及邻近外壳之间的界面，或界于外壳及第二邻近外壳之间的界面，可包含非结晶性区域且甚至可为非晶形。此无法避免纳米结构成为如本案说明书所定义的结晶性或实质结晶性。

“单晶性”一词，当使用于纳米结构时，意指纳米结构为实质结晶性以及包含实质上为单晶。当使用于纳米结构的包含芯及一或多外壳的杂结构时，“单晶性”意指芯为实质结晶性且实质上包含一单晶。

“杂结构”一词，当用于纳米结构时，意指纳米结构的特征在于至少二不同和/或可分辨的材料形式。一般而言，纳米结构的一区域包含第一材料形式，而第二区域的纳米结构包含第二材料形式。在某些具体实施方式中，纳米结构包含第一材料的芯以及至少一第二（或第三等）材料的外壳，其中不同的材料形式系环绕例如纳米线的长轴、分支纳米晶体的一臂的长轴，或纳米晶体的中心而径向地分布。例如，外壳不需要完全覆盖邻近的材料方能被视为外壳，或此纳米结构方能被视为杂结构；例如，具有由第二材料的小岛覆盖的一材料的芯的纳米晶体为一杂结构。在其他具体实施方式中，不同的材料形式系分布于纳米结构内的不同位置，例如沿着纳米线的主（长）轴，或沿着分支纳米晶体的臂的长轴。在杂结构内的不同区域可包含完全不同的材料，或不同的区域可包含一基底材料（例如硅），其具有不同的掺杂物或不同浓度的相同掺杂物。

“纳米晶体”为一实质上单晶的纳米结构。纳米晶体因此具有至少一区域或尺寸小于约 500 nm 的特征尺寸，例如小于约 200 nm，小于约 100 nm，小于约 50 nm，或甚至小于约 20 nm。纳米晶体在材料性能上可为实质均相，或在某些具体实施方式中，可为非均相（例如杂结构）。“纳米晶体”一词企图涵括实质单晶性纳米结构，其包含不同缺陷、叠层缺陷、原子取代及其类似物的结构，以及不含此类缺陷或取代的实质单晶性纳米结构。在包含芯及一或多外壳的纳米晶体杂结构的例子中，纳米晶体的芯一般为实质单晶性，但外壳不需如此。纳米晶体可主要由任何习知材料（一或多）来制造。在一方面，在纳米晶体的三维度中，各自具有小于约 500 nm 的尺寸，例如小于约 200 nm，小于约 100 nm，小于约 50 nm，或甚至小于约 20 nm。纳米晶体的例子包括，但不限制于，实质球形的纳米晶体、分支的纳米晶体，以及实质单晶性纳米线、纳米棒、纳米点、量子点、纳米四角锥、三角锥、二角锥，及分支的四角锥（例如无机树状聚合物（dendrimers））。

“纳米结构”为一种具有至少一区域或特征尺寸的结构，其具有小于约 500 nm 的尺寸，例如小于约 200 nm，小于约 100 nm，小于约 50 nm，或甚至小于约 20 nm。一般而言，此区域或特征尺寸将沿着结构的最小轴。此类结构的例子包括纳米线、纳米棒、纳米管、分支的纳米晶体、纳米四角几何形状、三角几何形状、二角几何形状、纳米晶体、纳米点、量子点、纳米颗粒、分支的四角锥（例如无机树状聚合物（dendrimers））及其类似结构。纳米结构在材料特性上可为实质均相，或在某些具体实施方式中，可为非均相（例如杂结

构)。纳米结构可为例如实质结晶性、实质单晶性、多晶性、非晶形或其组合。在一方面，在纳米晶体的三维度中，各自具有小于约 500 nm 的尺寸，例如小于约 200 nm，小于约 100 nm，小于约 50 nm，或甚至小于约 20 nm。

“纳米线”为一结构（一般而言，一纳米结构），其具有一较其他二主轴长的
5 主轴且具有大于约10的纵横尺寸比（例如大于约20，大于约50，或大于约100，或甚至大于约10,000）。纳米线的直径一般小于约500 nm，较佳为小于约200 nm，更佳为小于约150 nm，以及最佳为小于约100 nm，约50 nm，或约25 nm，或甚至小于约10 nm或约5 nm。纳米线的长度一般大于约100 nm，例如大于200 nm，大于500 nm，或甚至大于1000 nm。本发明的纳米线在材料特性上可为实质均相，或在某些
10 具体实施方式中，可为非均相（例如纳米线杂结构）。纳米线可大致上由任何习用的材料（一或多种）制造，且可为例如实质结晶性、实质单晶性、多晶性或非晶形。纳米线可具有可变的直径或具有实质均一的直径，换言之，在最大变化性的区域或线性尺寸至少为5 nm（例如至少10 nm，至少20 nm，或至少50 nm）范围内，直径的变化小于约20%（例如小于约10%，小于约5%，或小于约1%）。一般而言，
15 直径系以距离纳米线的端点来估算（例如超过纳米线的中心20%、40%、50%或80%）。纳米线的长轴的整个长度或一部分可为直线形或可为例如曲线形或弯曲形。在某些具体实施方式中，纳米线或其部分可呈现二-或三-维度的量子局限效应。根据本发明的纳米线可明确地排除碳纳米管，以及在某些具体实施方式中，排除“须晶”或“纳米须晶”，尤其是直径大于100 nm，或大于约200 nm的须晶。

20

具体实施方式

半导体纳米晶体，一般称为纳米点、纳米棒、纳米线等，其光致发光及电致发光特性已成为现今标识及发光显示器技术中大量研究的主题所在。

在操作上，当半导体 纳米晶体曝露至光中时，一定波长的光子的撞击产生一激态，其特征在于将电子自其轨域置换出来。所得的分离电荷，电子及电子受体或空穴，一同被称为“激发子”，一般将接着复合。当电子及空穴复合时，其发出具有释放能量的波长特性的光。由此改变材料的特性，可调整发出的光的波长。
25

因此，直至目前，纳米棒及纳米点的研究及发展主要研发出这些纳米材料
30 内的电荷复合作用，以得到有利的发光结果。然而，已显示出由此分离激发子中的电荷，例如来自空穴的电子，可利用所得电位，因此自光能衍生出电流。

参见例如 Huynh 等人, Science 295(5564): 2426-2427 (2002), Huynh 等人, Adv. Materials 11(11): 923 (1999), Greenham 等人, Phys. Rev. B 54(24): 17628-17637(1996), 以及美国专利第 6,239,355 号, 实际上各自以全文并入本案说明书中以供参考。尤其, 已有报导指出, 光生伏打装置已开发出将光

5 能转换成电能的纳米晶体复合材料活性层。

本发明提供额外的光生伏打装置, 包含纳米复合物活性层, 以及光生伏打及其他装置, 其中活性层包含非复合材料的必要部分的纳米晶体。本发明也提供相关的组合物、方法及系统。

I. 活性层

10 A. 纳米复合物活性层

一总括种类的具体实施方式, 提供一种光生伏打装置, 其中该活性层包含纳米结构(例如纳米晶体、纳米线、单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶性纳米结构, 或非晶形纳米结构)。简言的, 当光冲击在活性层的纳米晶体元件上时, 纳米晶体吸收该光并在纳米晶体内产生激发子。由此使电子传导远离空穴,

15 产生可供利用的电位。在纳米复合物光活性层的例子中, 此可由此将纳米晶体元件设置在导电聚合物基质中来达成, 该导电聚合物基质可给与一电子至纳米晶体(或传导空穴远离纳米晶体)。因为纳米晶体包含半导体性材料, 在进行传导电子远离聚合物基质中的空穴时, 纳米晶体元件中的电荷迁移率(电子的移动)系足够快, 以致能避免复合作用。

20 一旦电荷被分离, 选择性地单向传导电子通过活性层, 例如经由一电极离开活性层并经由另一电极回到活性层, 提供介入电路中可利用的电流。单向传导一般也由此在一方向上的电子移动以及在另一方向上的空穴移动来讨论。这些装置中的一的操作系概要地说明于第 1 图。尤其, 一般装置结构 100 包含活性层 102, 其系由显示或呈现具有第 II 型带偏移的承载电荷性能的材料组成。

25 如图所示, 符合此要求标准的材料包括一纳米晶体元件 104 及一聚合物组分 106。活性层 102 系夹置在第一电极及第二电极 108 及 110 之间。如图所示, 电极 110 系设置在隔开的基板 116 上, 虽然电极及基板可为一整体单位。至少一电极, 例如电极 110, 为一透明电极或电极层。当光(如同箭头 112 所指)冲击在纳米晶体元件 104 上时, 其产生一激发子, 其通过空穴(θ)进入聚合物基质 108, 并沿着纳米晶体 104 传导电子(e^-)(如虚线所示)。电子系传导至电极 108, 而空穴系带入电极 106。所得的电流, 例如在箭头 115 所示方

30

向上，接着被利用于负载 / 装置 114。

第 2 图概要地说明纳米复合物光生伏打装置的功能化的能量图，如本案说明书中所述，其意指光敏化电荷的分离，例如空穴流向一电极及电子流向另一电极。例如，在某些例子中，这些能量图显示电子如何保留在纳米晶体内以及
5 传导向一电极，同时空穴转移出纳米晶体，例如进入聚合物基质并传导向另一电极。所显示为装置的不同元件的工作函数图，以及电荷的转移，例如在这些元件中的电子或空穴。活性层意指地带 II 及 III，而电极系显示于地带 I 及 IV。由图可看出，各种不同元件的工作函数系经选择以获得实质单向的电子及空穴流，造成电荷分离至相反电极。由图可看出，活性层提供具有第 II
10 型带偏移的元件，例如电子及空穴系在地带 II 及 III 之间的相反方向上流动，达到最初的电荷分离。基质的一元件，例如纳米晶体 和/或 芯的电子传导及空穴传导的工作函数，系在相同方向上自例如导电聚合物和/或外壳等其他元件偏移。一旦分离，进一步提供相对电极的工作函数以供电荷分离，例如电子
15 优先流向一电极，而空穴流向另一电极。

虽然习知研究者已证实纳米复合物光生伏打电池的基本功能，先前的文献报导显示出这些装置仍有大幅的改良空间，包括提升效率，例如自约 7%，增进耐用性及可制造性。根据本发明，也提供许多对于基本纳米复合物光生伏打装置的改良，其产生跨越曝光范围的效率上的实质改良，在产品强健性上的改良，以及许多其他商业上有价值的改良。

20 本发明的光生伏打装置的基本结构实质上如第 1 图所述。尤其，这些装置一般包括主动或光活性层 102，其系夹置在二导电性或电极层 108 及 110 之间。为了讨论方便，电极系表示成平面状或具有平面位向。然而，应可了解到，电极及整个装置可采各种不同的形状，包括曲线状、波浪状、线圈状，或其他明确的非平面结构。因此，参考此电极的平面，意指被参考的紧邻区域的平面，
25 以及可包括此区域中与实际电极表面正切的平面。在一总括种类的具体实施方式中，光活性层系由纳米复合物组成，其在活性层曝露至光中时，提供单向的电子移动或电流。如同在本案说明书中所使用者，纳米复合物一般包括半导体纳米结构（例如纳米晶体）元件，其系设置在导电性基质中，且较佳为在导电聚合物基质中，其中聚合物基质系作为空穴导体，而纳米结构（例如纳米晶体）
30 系作为电子导体。参考第 2 图，纳米晶体应作为地带 II 的元件，而导电聚合物应为地带 III 的元件。

1. 半导体纳米晶体

纳米结构，尤其是半导体纳米晶体，如上所述，已在先前技术中被非常详
述地描述。如同在本案说明书中所使用者，半导体纳米晶体包括以纳米颗粒存
在的广范围的不同材料，例如具有至少一截面尺寸小于约 500 nm，以及较佳
5 地，小于约 100 nm。这些纳米晶体可由广范围的半导电性材料组成，包括例
如第 III-V 族、第 II-VI 族及第 IV 族半导体或这些材料的合金。在特佳的方
面，CdSe、CdTe、InP、InAs、CdS、ZnS、ZnO、ZnSe、PbSe、PbS、ZnTe、HgTe、
GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb 或 PbTe 半导体或其合金
系使用于作为至少一部分纳米晶体元件。

10 虽然已自纳米晶体的角度大致说明，根据本发明的最佳方面，活性层的纳
米晶体元件将至少部分（最好是实质部分）由延长纳米晶体或纳米棒组成，其
纵横尺寸比（长度：直径）为 5、10 或更大，或由三维纳米结构组成，其包括
似纳米棒的元件，例如四分支或四角结构，也称为“纳米四角锥”。使用似杆
状结构来代替实质球形结构，例如量子点，提供电荷分离上的实质优点。尤其，
15 且在不受限于操作的特定理论下，因为其纵横尺寸比，纳米棒能使电子与空穴
分离，例如电子系沿着杆的长度传导，同时空穴系自杆的半径的短距离转移至
周围基质。特别好的纳米棒及纳米四角锥及其制备方法系详细地描述于例如下
述的文献中：Peng 等人，Nature 404 (6773) : 59-61 (2000)，Manna 等人，
J. Am. Chem. Soc. 122 (51) : 12700-12706 (2000)，以及 Manna 等人，
20 J. Am. Chem. Soc. 124 (24) : 7136-7145 (2002)，其等实际上各自以全
文并入本说明书中以供参考。

半导体纳米晶体任选地包含额外的元件以增进其在活性层中的功能。例
如，纳米晶体可经染料敏化以增进光吸收和/或电荷射入纳米晶体元件。此类
染料的例子包括描述于美国专利第 6,245,988 号及 PCT 公开申请案第 WO
25 94/04497 及 95/29924 号中者，其等实际上各自以全文并入本案说明书中以供
参考，其中以钉为主的染料系与结晶性元件连接以增进光吸收及电荷射入。

在许多较佳方面，纳米晶体元件将包含一纳米杂结构。尤其，在某些较佳
方面，纳米晶体元件将包含一芯-壳结构，其中晶体的芯部分包含第一材料，
以及覆盖另一材料的涂层或外壳。芯-壳纳米结构已描述于习知技术中（参见
30 美国专利第 6,207,229 及 6,322,901 号，实际上全文并入本说明书中以供参
考）。特别好的是芯-壳纳米晶体，例如纳米棒，其具有界于芯及外壳之间的

第 II 型带偏移，其中芯输送一部分激发子，例如电子，而外壳输送另一者，例如空穴。结果，芯-壳纳米棒有效地维持电荷分离且完成电荷传导，与电子及空穴皆有关。参考第 2 图，在本案说明书中所描述的芯-壳纳米晶体系兼作为活性层的地带 II 及地带 III 元件。由此利用这些材料，即使非完全，也可实质上省却对任何装置的活性层的导电聚合物组分的需求。具有此类第 2 型偏移的芯-壳材料的例子包括例如 CdSe-CdTe 纳米棒及 InP-GaAs 纳米棒。或者，纵向杂结构也可包括在活性层的纳米晶体元件中，例如具有沿着晶体的纵轴的一或多杂接合者，例如描述于 PCT 公开申请案第 W0 02/080280 及 W0 02/17362 号中者，其等实际上全文并入本说明书中以供参考。

10 芯-壳纳米晶体的使用提供自活性层省却导电聚合物的额外优点。尤其，在进行电荷分离操作时，包含导电聚合物据信可造成电荷自晶体转移至聚合物的效率的部分丧失。此可由本案说明书的其他内容说明，例如经由包含介于晶体及聚合物之间的连接化学。与导电聚合物的使用更有关的是易受氧化、光氧化或其他环境条件的影响的能力，若未完全密封的话，其可严苛地限制其在许多商业应用上的耐用性。因为无机纳米晶体不具有这些敏感性，其使用提供包装及制造方法上的彻底简化。

2. 聚合物基质

各种不同的导电性基质可用于活性层的支撑性及导电性基质。导电聚合物一般系描述于 T. A. Skatherin (ed.), Handbook of Conducting polymers I, , 其系实际上全文并入本说明书中以供参考。较佳的导电聚合物基质的例子包括例如聚(3-己基噻吩)(P3HT)、聚[2-甲氧基, 5-(2'-乙基-己氧基)-对-亚苯基-乙烯撑](MEH-PPV)、聚(亚苯基-乙烯撑)(PPV)，以及聚苯胺。因为在本案说明书中所述的装置的应用，将可了解到较佳的聚合物基质为具光稳定性，且依装置的包装而定，也需具有氧稳定性。

25 有关活性层的一方面，相信在活性层中的半导体纳米晶体及导电聚合物基质之间的电荷分离效率可增加。尤其，相信至少部分纳米复合物光生伏打活性层的无效率系衍生自纳米晶体内激发子的复合作用。因此，在未受限于任何特定的操作理论之外，希望由此使来自纳米晶体的空穴更有效率地传导至聚合物基质，或芯-壳纳米晶体的层中，可因而获得整个装置效率上的改良。

30 根据本发明的某些方面，电荷分荷效率系至少部分由此耦合纳米晶体外表面或外壳至聚合物基质来处理。此耦合包含提供自纳米晶体至聚合物基质的更

直接的传导路径的导电性耦合。一般而言，此类耦合可包含聚合物及纳米晶体之间，任何各种不同的共价化学交互作用、离子交互作用、疏水性 / 亲水性交互作用，无论直接或经由一或多个连接分子。有用的聚合物 / 纳米晶体连接的例子包括例如改质聚合物侧链，例如类似于 P3HT、PPV 或其衍生物的聚合物，

5 以直接结合纳米晶体侧链，也即增加膦酸基、氧化膦、膦、胺、硫醇或其他化学性，其将耦合至出现在纳米晶体表面上的钝化、部分钝化，和/或未钝化原子（例如耦合至阳离子或阴离子基）。如上所述，以及应可容易地明白，当电子载体及空穴载体具有相同结构时，例如作为芯-壳纳米晶体，可进一步预期到电荷分离效率的增加，其可用于连同化学键结至聚合物基质，或在某些较佳

10 方面，用于取代化学键结至聚合物基质。用于键结至聚合物的表面化学性或用于增进自纳米晶体的电荷射入和/或抽出的表面化学性的可利用方法的例子，系实质上详述于美国临时专利申请案第 60/452, 232 号（代理人档案编号：40-002700US），2003 年 3 月 4 日提出申请，以及美国专利申请案第 _____

15 号（代理人档案编号：40-002710US），与本案同日提出申请，其系实际上全文并入本说明书中以供参考。

或者，配位基可经由习知化学性耦合至纳米晶体的外表面，例如本案说明书中其他部分所描述者，以及在例如美国临时专利申请案第 60/392, 205 号，2002 年 6 月 7 日提出申请，其等系实际上全文并入本说明书中以供参考。配位基接着在第二位置耦合至聚合物基质，例如经由习用的键结化学。

20 除了上述之外，也可提供替代性或额外的聚合物基质的改质，包括以带电基团掺杂导电聚合物和/或导电聚合物的经控制的氧化，容许通过聚合物的较佳电荷传导。

3. 活性层构形

如上所述，通过半导体纳米晶体（或其他半导体 纳米结构）的电子传导，

25 比通过周围聚合物基质的电子传导快很多。在电子自一晶体传导至或跳跃至另一晶体时，具有因跳跃造成的能量损失。由此使因电子跳跃的能量损失降至最低，可改良整个装置的效率。因此，为了使跳跃降至最低，理想的是尽可能提供通过活性层的直接导电性路径，例如必要的晶体至晶体的跳跃较少的路径。在球形或接近球形的纳米晶体例子中，最好的方法是由此设置在一电极上的实

30 质单层的方式，提供纳米晶体元件。虽然此作法提供电荷传导上的优点，其具有实质降低纳米晶体单薄层的光吸收的缺点。

然而，使用纳米棒或纳米四角锥，在此方面提供显著的优点。尤其，因为这些纳米棒及纳米四角锥具有延长部分以及在一维度上保持量子局限效应，其同时提供增加光吸收，例如其沿着杆的整个长度吸收良好，以及较长的导电路径，且因此具有用于更有效率的电荷传导的电位。由此定向较长的导电路径来桥接电极之间的空间，例如与电极的平面垂直，可进一步提供更直接且更长的电子的导电路径。

因此，在较佳方面，在本案说明书中描述的活性层应用纳米结构，该纳米结构提供延长的导电路径，该路径的定向以与装置的二相对电极的平面垂直为主。如上所述，此可由此提供延长纳米棒来完成，定向该纳米棒以使其纵轴主要与电极的二相对电极的平面垂直。“主要与平面垂直地定向”的用语一般意指，与完全无规地定向的纳米棒集合体相较，在活性层内的纳米棒集合体的平均纵向维度的定向与二电极的平面较垂直。

在较佳的方面，活性层的纳米棒元件甚至更严苛地定向，以致于将纳米棒的集合体中至少 50% 的纳米棒定向成包括延长部分，该延长部分具有定向成与电极的平面的法线呈 45° 以内的纵轴。在一较佳方面，活性层中至少 80% 的纳米棒系定向成包括延长部分，该延长部分具有定向成与电极的平面的法线呈 45° 以内的纵轴，以及更进一步地，至少 90% 或甚至 95% 的纳米棒被如此定向。在一些具体实施方式中，定向可以较高的百分比，例如前文中所述的各种不同百分比，更朝向垂直来定向，以致于其纵轴与电极的平面的法线的角度在至少 30° 以内，以及在一些例子中，系定向成与电极平面的法线呈 20° 以内，或甚至 15° 或更小。

在一方面，本发明提供组合物，例如具有对准和/或排列的纳米结构元件的光活性层，以及用于制备对准和/或排列的纳米结构的方法。任何许多的纳米结构（或纳米结构的组合）可用于此组合物，以及本发明的方法包含，但不限制于纳米点、纳米球、纳米棒、纳米线、纳米带、纳米四角锥，各种不同的分支结构（例如树状聚合物（dendrimer）分支结构）、量子点、纳米点及其类似结构。

在一方面，本发明提供在一基质中，例如在一 PV 装置中，具有许多非无规定向的纳米结构，例如作为部分或全部光活性层。非无规定向的纳米结构可包括纳米结构的规则排序阵列，以及纳米结构的不规则排序的排列。

在另一方面，本发明提供在基质中，例如在光活性层中，具有纳米结构阵

列的组合物，其中许多纳米结构元件系非无规地排列。任选地，除了非无规地排列之外，纳米结构系非无规地定向。

在另一具体实施方式中，本发明的组合物具有二或多基质层，各成员层包含许多非无规定向的纳米结构和/或非无规排列的纳米结构。基质层中的成员
5 纳米结构可对准或未对准邻近基质层中的成员纳米结构(例如其中光活性层或整个装置包含一以上的活性层)。

在任何例子中，在一聚合物基质中定向纳米棒的方法包括纳米棒的电场辅助定向，例如施予一电场以使磁性杆在聚合物基质中定向在一所欲的方向上，该聚合物基质系任选地硬化以维持定向。或者，杆可设置在聚合物基质中，该
10 聚合物基质可接着拉伸以使杆对准拉伸的方向。尤其，聚合物材料的拉伸使聚合物束对准拉伸的方向，其倾向迫使任何设置在聚合物材料中的纳米棒进行类似的对准。

或者，对准杆可实质地原位生长成一定向结构领域，其可接着整合入聚合物基质及活性层中。制造这些对准纳米结构领域的方法系描述于例如美国公开
15 申请案第 2002/0172820 及 2002/0130311 号中，其实际上全文并入本案说明书的内容中以供参考。

在另一较佳方面，杆的排列可经由开发纳米晶体的液晶相来达成。例如，已观察到 CdSe 纳米棒在特定条件下，呈现出液晶相。一旦在这些液晶相中，可如同在例如显示器应用中，一般用在有机液晶的方式，由此施与小电场而容
20 易地排列这些晶体。

或者，也可应用自组合方法，其仰赖纳米棒的一端或二端与侧表面相较于的差异处理。在较佳的方面，棒将经由合并至液晶的基质中而对准。例如，可使纳米棒的一端具有亲水性部分，同持提供疏水性侧，以迫使棒沿着液态有机界面定向，使该端延伸入液相，同时使侧表面维持在有机相。有机相的固化，例
25 如聚合物，将接着确保杆在定向。相关地，可提供多层基质材料，其对于选择性地沉积在杆或线的不同部分的其他化学部分，具有不同的亲合力。例如，可使杆在一端具有第一化学部分，例如该部分具有乌采(Wurtzite)结构，同时一不同的化学部分系耦合至杆或线的其余部分的另一端。由此沉积杆或线于基质中，该基质包括一界面，于其界面的一侧对于第一化学部分具有较高的亲合力，
30 以及该界面的另一侧对于第二化学部分具有较高的亲合力，其造成杆横越此界面自定向作用。

在另一替代方法中，纳米棒可由此耦合一连结分子来对准及定向，例如一有机界面活性剂，其可强固地仅结合至纳米棒的一端。界面活性剂的另一端系接着官能化以选择性地结合至一电极。例如，在 CdSe 的例子中，与其他表面相较，烷基膦酸系较强固地结合至纳米棒的 00-1 表面。选择性结合接着有利于耦合此结合端至一电极，例如光生伏打装置的阴极。

在一总括种类的具体实施方式中，光活性层包括组合物，其具有许多选择性定向的纳米结构，其中成员纳米结构系结合一或多种对准配位基（其可为基质的元件，其中包埋有纳米结构，或可简单地直接连接至纳米结构）。在一实施方式中，在第一成员纳米结构上第一对准配位基系与结合有邻近成员纳米结构的第二对准配位基交互作用，由此选择性地定向许多纳米结构。这些配位基可包括任何一般彼此交互作用者，例如亲合素 (avidin)-抗生物素 (biotin)、抗体-抗体配位基、配体核酸 (aptamer)-配体核酸 (aptamer) 结合部分、互补的核酸、可交互作用的化学部分，和/或其类似物。

在任何例子中，在本发明的一具体实施方式中，许多选择性定向的纳米结构系设置于光活性层中。此纳米结构系由此提供许多纳米结构来选择性地对准，该纳米结构包含结合第一对准配位基的第一组纳米结构以及结合第二对准配位基的第二组纳米结构，以及使第一纳米结构上的第一对准配位基与第二邻近纳米结构上的第二对准配位基交互作用，以选择性地定向许多纳米结构。

在另一相关的具体实施方式中，在光活性层的基质中的许多非无规定向或非无规分布的纳米结构，系由此提供许多纳米结构及基质组合物来制备，其中该基质组合物包括一或多基质组分，其交互作用以形成许多可调节纳米结构的接收结构。在许多纳米结构存在下加热及冷却组合物，由此制备基质中许多非无规地定向或非无规地分布的纳米结构。

在任何例子中，对准和/或组织化纳米结构可使用于任何许多装置及应用中，包括但不限于各种不同的光生伏打装置、光电子装置 (LED, 纳米电射)、光收集器及其类似装置。

在某些较佳方面，分支的纳米棒，以及特别具有四角几何形状的纳米棒，例如纳米四角锥，系用于作为活性层的电子传导元件。在纳米四角锥的例子中，实际上任何的位向将提供一有效的导电路径，其系实质地或主要地如上述般与电极的平面垂直，且因此不需要定向方法或步骤。尤其，因为纳米四角锥具有以四角结构排列的四分支，实际上此结构的任何旋转设置将提供通过活性层的

面中，所述为具有二阻断层，可仅提供一阻断层，例如仅有一位在电极上的电子阻断层，或仅为一位在另一电极上的空穴阻断层。各种不同形式的阻断层为习知技术领域已众所周知者，且包括例如空穴阻断层，例如 TiO_2 电子阻断层，例如交联聚(3-己基噻吩)(P3HT)，羧基化 P3HT，交联 TPA 及其类似物。

5 虽然所述为用于空穴或电子的阻断层，应可了解到，其一般意指相对导电率，例如一材料作为空穴导体优于作为电子导体，根据本发明将称为电子阻断层，且反的也然。因为本发明装置的应用，特佳为对曝露至光、氧及水等具有高度稳定性的阻断层。

或者或额外地，可由此提供设置在相对另一电极为邻近一电极，以增进本
10 发明的装置中的单向电流。此形式结构的一例子系例示说明于第 4B 图中。尤其，如图所示，活性层 102 包括纳米棒元件 104（如图所示）以及分别设置在第一电极 108 及第二电极 110 之间的聚合物基质组分 106（镶嵌的）。然而，如第 4B 图所示，纳米棒 104 定位在：与第二电极 110 相比，更接近于较低
15 的或第一电极 108 处。由此提供电子传导纳米晶体元件 104，其占优势地比另一电极 110 更接近于电极 108，提高电子至第二电极 110 上方的第一电极 108 的传导性，该第二电极 110 系部分由此聚合物基质 106 来绝缘。同样地，由此紧邻第二电极 110 的较高浓度的聚合物，可降低自活性层，例如自纳米棒 104，至第二电极的电子流的电位。对于额外的测量，除了提供定立的纳米结构之外，
20 例如电子阻断层 410 及空穴阻断层 420，也可提供一或多阻断层。在此纳米晶体元件的例子中，比另一电极“占优势地较紧邻一电极”一词意指活性层中至少 60% 的纳米晶体系设置在相对于另一电极，较接近一电极处（指纳米晶体的任何部分至电极的任何部分的距离）。较佳地，至少 80%，或甚至 90% 或更高的纳米晶体系设置在相对于另一电极，较接近一电极处。

较佳地设置纳米晶体（或其他纳米结构）在相对于另一电极，较接近一
25 电极处的方法，为依序地沉积活性层元件至一电极上。尤其，例如，可将包括纳米晶体的一部分活性层基质沉积在第一电极上，例如电极 108。仅有基质材料的第二层，例如导电聚合物，系接着沉积在含有纳米晶体的部分。此造成纳米晶体的增加部分在相对于另一电极(110)，较接近一电极(108)。或者，可以相反方式进行此类型操作的改良形式。尤其，可首先沉积一导电聚合物层在电极
30 (110)上。接着将第二层的导电聚合物 / 纳米晶体基质沉积在纯聚合物层上，并将另一电极(108)沉积在活性层上。为了使纳米晶体直接连接至另一电极

(108)，可接着任选地或额外地，较佳地自基质溶解出聚合物层，例如溶解基质层中的1%、10%、20%、50%或更多的聚合物，以曝露基质的纳米晶体元件。接着将第二电极(108)沉积在曝露的纳米晶体上，以提供与第二电极直接接触，但由此首先沉积在第一电极上的纯聚合物层与第一电极充分远离的此类晶体。

5 在额外或可替代的排列中，可如同前述般，透过芯-壳纳米棒的使用，增进电荷分离，其中芯及外壳具有第 II 型带偏移，例如将一电荷载体传导通过芯，以及将另一电荷载体传导通过外壳，由此以与纳米晶体-导电聚合物复合材料活性层相同的方式来功能化。在此例子中，芯-壳纳米晶体系作为如第 2
10 图所示的地带 II 及地带 III 中的活性层元件。由此使用芯-壳纳米晶体作为活性层，可省却归因于装置操作的对导电聚合物的要求，例如外壳（或芯，依组合物而定）以相同于聚合物的方式，例如作为空穴载体。在这些例子中，可自活性层省却导电聚合物。在上述用于设置纳米晶体以与一电极电接触的选择性蚀刻方法的进一步改良中，在使用芯 / 外壳纳米晶体的情况下，任选地或额外
15 蚀刻去除一部分外壳材料。电极(108)层的接续沉积将接着提供纳米晶体的芯，例如电子传导部分，以与电极 108 直接电接触，进一步增进电子传导的效率。同样地，当芯材料为空穴导体时，将进行反向操作，例如将电极 110 沉积在曝露的芯上。因为芯及外壳一般为相对实质不同的材料，可采用一蚀刻剂组合物和/或制程，例如蚀刻剂的加入时机、浓度等，选择性地蚀刻外壳但未过度蚀
20 刻芯。

在一相关方面，活性层可由此提供芯-壳纳米晶体作为活性层的元件来制造，例如上述的方法。然而，在视选择的其他方面，活性层的芯-壳纳米晶体元件以物理方式和/或电方式烧结或聚集或连结在一起。接着所得的活性层包含非晶形基质，该包括外壳材料的区域，该外壳材料的区域实质均匀地分散在
25 具有芯材料的区域的基质中。这些区域保留其在活性层中作为空穴或电子导体中的一者的功能性。再者，因为其源自纳米晶体，非晶形基质在微米层级下显示出为实质均相，但在纳米层级下显示出实际上为非均相。虽然由一些方面来看，例如电荷分离及传导，烧结的活性层的挠性可能比聚合物复合材料活性层差，且因此较适于某些应用但不适于其他应用。烧结一般系利用众所皆知的热
30 烧结方法来完成，由此将纳米晶体层加热至一温度，在该温度下发生聚集，但该温度大致上仍低于纳米晶体材料的熔点。对此烧结的活性层而言，理想的是

提供纳米晶体作为活性层中的实质相邻单层,其对于聚合物复合材料活性层而言,并非必须。

B. 无机活性层

一类的具体实施方式提供光生伏打装置,其中活性层包含一或多纳米结构的族群,其集体地包含二无机材料(例如一作为空穴导体的材料以及一作为电子导体的材料)。这些光生伏打装置类似于上述装置,虽然纳米结构不需要无规地定向和/或不需要为纳米复合物的一部分。因此,在一类具体实施方式中,光生伏打装置包含第一电极层、第二电极层,以及第一光活性层,其系设置在该第一及第二电极层之间。光活性层系以沿着第一平面与第一电极至少部分电接触以及沿着第二平面与第二电极至少部分电接触的方式设置。光活性层包含第一无机材料及不同于第一无机材料的第二无机材料;第一及第二无机材料呈现出第 II 型带偏移能量分布。此外,光活性层包含第一纳米结构的族群,该纳米结构包含第一无机材料、第二无机材料,或其组合。

在一类较佳的具体实施方式中,第一及第二无机材料为半导体。实际上可使用任何具有第 II 型带偏移的成对半导体材料。例如,第一无机材料可包含第一半导体,其选自于下述物质组成的组群:第 II-VI 族半导体、第 III-V 族半导体、第 IV 族半导体,及其合金。同样地,第二无机材料可包含不同于第一半导体的第二半导体,其选自于下述物质组成的组群:第 II-VI 族半导体、第 III-V 族半导体、第 IV 族半导体及其合金。半导体的例子包括,但不限制于 CdSe、CdTe、InP、InAs、CdS、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS 及 PbTe。

纳米结构可为任何各种不同的纳米结构。例如,纳米结构可包含单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构或非晶形纳米结构。纳米结构可包含例如纳米晶体、纳米棒、纳米线、纳米管、分支纳米晶体、纳米四角锥、三角锥、二角锥、纳米点、量子点、纳米颗粒、分支四角锥或其类似结构,或其组合(例如纳米棒及纳米四角锥,或纳米棒及球体或非延长的纳米晶体,及许多其他可能的组合)。

如上所述,活性层可由此提供芯-壳纳米晶体来制造。因此,在一类具体实施方式中,第一纳米结构的族群包含纳米晶体,该纳米晶体包含第一无机材料的芯以及第二无机材料的外壳。例如,如上所述,第一及第二无机材料实际上可为具有适当第 II 型带偏移的任何二半导体;例如,芯可包含 CdSe 及外壳

可包含 CdTe，或芯可包含 InP 及外壳包含 GaAs。

如上所述，纳米晶体系任选地熔融、部分熔融，和/或 烧结。在一类具体实施方式中，至少二邻近纳米晶体的芯是至少部分直接接触，以及至少二邻近纳米晶体的外壳系至少部分直接接触。一或多纳米晶体的芯系任选地与第一电极或第二电极至少部分直接接触；同样地，一或多纳米晶体的外壳系任选地与相对电极至少部分直接接触。

第 10 图概要地例示说明一例示具体实施方式的操作，其中邻近的芯-壳纳米晶体系经熔融、部分熔融或烧结，以致于邻近的纳米晶体的芯和/或外壳系至少部分地直接接触。在此实施方式中，一般装置结构 1000 包含活性层 1002。如图所示，活性层包括具有芯 1004 及外壳 1006 的纳米晶体元件，其材料呈现出第 II 型带偏移。活性层 1002 系设置在第一电极 1008 及第二电极 1010（虽然电极及基板可为单一的整体单元，在此第一电极及第二电极系以设置在隔开的基板 1016 来例示说明）。在此实施方式中，当光（箭头 1012）通过透明电极及基板时，其冲击在纳米晶体上，产生一激发子。空穴(⊙)系由此外壳材料 1006 传导至电极 1010，同时电子(e⁻)系经由芯 材料 1004 传导至电极 1008。接着将箭头 1015 方向上的所得电流，应用至载荷 / 装置 1014。在此实施方式中，一些纳米晶体的芯系与电极 1008 至少部分直接接触，同时其他纳米晶体的外壳系与电极 1010 至少部分直接接触。在另一实施方式中，纳米晶体可包含传导空穴的芯及传导电子的外壳，其中例示的芯将与电极 1010 接触以及外壳将与电极 1008 接触。

在一相关种类的具体实施方式中，光活性层包含二纳米结构的族群。第一纳米结构的族群包含含有第一无机材料的纳米晶体，以及第二族群的纳米晶体包含含有第二无机材料的纳米晶体。例如，如同在前述的具体实施方式中，第一及第二材料可为任何具有第 II 型带偏移的二半导体。例如，第一无机材料可包含 CdSe 及第二材料可包含 CdTe，或第一无机材料可包含 CdS 及第二材料可包含 CdTe，或第一无机材料可包含 CdS 及第二材料可包含 ZnSe。在光活性层中的邻近纳米晶体一般系互相至少部分直接接触。第一和/或第二族群的纳米晶体系任选地熔融、部分熔融，和/或烧结（或未熔融、未部分熔融，和/或未烧结）。

在一类具体实施方式中，第一族群的纳米晶体及第二族群的纳米晶体系在光活性层中相互混合。此二族群的纳米晶体可均一地混合，或增高比例的一族

群可较接近一电极，而增高比例的另一族群可接近另一电极。

第 11 图概要地例示说明一例示具体实施方式的操作，其中光活性层包含二相互混合的纳米晶体族群。在此实施方式中，一般装置结构 1100 包含活性层 1102。如图所示，活性层包括一纳米结构的族群 1106，其包含传导空穴的无机材料，以及另一纳米结构的族群 1104，其包含传导电子的无机材料，其中二材料呈现第 II 型带偏移。邻近纳米晶体系彼此至少部分直接电接触。活性层 1102 系设置在第一电极 1108 及第二电极 1110 之间（虽然电极及基板可为单一的整体单元，在此第一电极及第二电极系以设置在隔开的基板 1116 来例示说明）。在此实施方式中，当光（箭头 1112）通过透明电极及基板时，其冲击在纳米晶体上，产生一激发子。空穴(\oplus)系由此纳米晶体 1106 传导至电极 1110，同时电子(e^-)系经由纳米晶体 1104 传导至电极 1108。接着将箭头 1115 方向上的所得电流，应用至载荷 / 装置 1114。

在另一类具体实施方式中，二族群的纳米晶体系分离成层，而非相互混合。在这些具体实施方式中，光活性层包含至少一第一次层及一第二次层，其中第一次层包含第一族群的纳米晶体及第二次层包含第二族群的纳米晶体。

第 12 图概要地例示说明一例示具体实施方式的操作，其中光活性层包含二次层。在此实施方式中，一般装置结构 1200 包含活性层 1202。如图所示，活性层包括含有一纳米结构的族群 1206 的一次层，以及含有另一纳米结构的族群 1204 的另一一次层。纳米结构 1206 包含传导空穴的无机材料，而纳米结构 1208 包含传导电子的无机材料，其中二材料呈现第 II 型带偏移。活性层 1202 系设置在第一电极 1208 及第二电极 1210 之间（虽然电极及基板可为单一的整体单元，在此第一电极及第二电极系以设置在隔开的基板 1216 来例示说明）。在此实施方式中，当光（箭头 1212）通过透明电极及基板时，其冲击在纳米晶体上，产生一激发子。空穴(\oplus)系由此纳米晶体 1206 传导至电极 1210，同时电子(e^-)系经由纳米晶体 1204 传导至电极 1208。接着将箭头 1215 方向上的所得电流，应用至载荷 / 装置 1214。

如上述，光活性层可包含至少活性次层，例如其中各活性次层包含至少一纳米晶体型式的许多纳米晶体。在一类的具体实施方式中，至少二次层中的至少一者包含 n 型次层以及该二次层中至少一者包含 p 型次层；任选地，光活性层包含介于该 p 型次层及该 n 型次层之间的接合。一般来说，此次层中至少一者为纳米晶体线。在另一类具体实施方式中，光活性层包含 p 及 n 纳米晶体的

共混物。例如，光活性层可包含至少一次层，其包含 p 及 n 纳米晶体的共混物。

如上所述，使用无机纳米结构，在活性层中提供传导空穴及电子的材料，可省却活性层对于导电聚合物组分的需求。因此，即使在一些具体实施方式中，光活性层还包含导电聚合物（例如一导电聚合物基质，其中设置有纳米结构），
5 在另外的具体实施方式中，光活性层系实质上不含导电聚合物。在某些具体实施方式中，光活性层也包括一非导电聚合物或其他黏结剂（例如非导电聚合物基质，其中均一地或不均一地设置有纳米结构）。应可了解到，较佳的聚合物应具有光稳定性，且依装置的包装而定，应具有氧稳定性。适当的导电聚合物包括例如在上述具体实施方式中所提及者，适当的非导电聚合物包括例如聚醯
10 胺以及 PMMA。光活性层任选地包括元件，其系用于改质纳米结构的特性，例如如上述的表面化学性及配位基。

纳米结构可以，但非必要地，无规地定向在光活性层中。因此，在一类的具体实施方式中，第一纳米结构的族群（和/或第二族群，若存在的话），各自具有至少一延长部分，其定向主要与至少第一平面垂直。此定向可由此如
15 上述用于纳米棒的方式来达成。例如，纳米结构可包含分支纳米晶体，其具有一以上的延长节段，例如分支纳米晶体，包含连接至一共同顶点且以实质四角几何形状排列的四延长节段。

如上所述，阻断层可应用于维持电荷分离。因此，在一类的具体实施方式中，光生伏打装置也包括设置在光活性层及第一或第二电极之间的一空穴或
20 电子阻断层。例如，光生伏打装置可包括一空穴阻断层，其设置在光活性层及第一电极之间，以及一电子阻断层，其设置在光活性层及第二电极之间。

在下文中将更详细地讨论，对于某些应用而言，希望光生伏打装置具有挠性或顺从性。因此，第一及第二电极中至少一者系任选地为可挠的，如同光活性层。装置系任选地完全密封且可假定任何各种不同的结构。

25 可选择纳米晶体的组合物和/或尺寸，以供例如最适化活性层的吸收光谱，如同下文中所详细讨论者。因此，第一纳米结构的族群任选地包含至少二不同的纳米晶体次族群，每一纳米晶体次族群具有不同的吸收光谱。例如，不同的纳米晶体次族群可包含不同的组合物，和/或不同的纳米晶体次族群可包含具有不同尺寸分布的纳米晶体。

30 光生伏打装置任选地包含至少一第二光活性层，例如被最适化以吸收不同于第一光活性层的波长范围。因此，在一类具体实施方式中，光生伏打装置还

包含第三电极层、第四电极层，及设置在第三及第四电极层的第二光活性层。第二光活性层系设置以沿着第三平面与第三电极至少部分电接触，以及沿着第四平面与第四电极至少部分电接触。第二光活性层包含第二纳米结构的族群，其具有与第一纳米结构的族群不同的吸收光谱（一般而言，第二族群的无机纳米晶体，类似于第一光活性层中所描述者）。第三电极层、第四电极层及第二光活性层系连接至第一电极层、第二电极层及第一光活性层，但与其电绝缘。

C. 纳米结构吸收的调频

除了活性层的纳米结构（例如纳米晶体）的物理定向及定向之外，可由此调整纳米结构（例如纳米晶体）元件（一或多）来调整或调频活性层（一或多）的吸收光谱，以符合特殊应用的需求。尤其，如前述，半导体纳米晶体的吸收光谱可依照组合物和/或纳米晶体的尺寸来调整。例如，InAs 纳米棒在近 IR 范围具有较高的吸收，例如与其他纳米棒相较，吸收呈红移（red shifted），InP 纳米棒在可见光范围具有较高的吸收，CdSe 杆在可见光至蓝光范围具有较高的吸收，而 CdS 纳米棒具有一吸收光谱，其比 CdSe 纳米棒具有更高的蓝移（blue shifted）程度。第 5 图显示 CdSe 纳米棒组合物的吸收光谱图，该组合物具有三种不同的尺寸分布，例如直径。尤其，当直径增加时，CdSe 纳米棒的吸收光谱的红移（red-shifted）程度更大。如此图所示及说明书内容所述，由此选择纳米棒组合物及尺寸，可选择活性层的吸收光谱。再者，由此组合具有不同的尺寸和/或组合物的纳米棒，可使活性层的吸收光谱拖曳更广，以供在广范围条件下，最适化装置的功能化。

例如，当希望产生可用于吸收太阳能的装置时，可选择活性层的纳米晶体或纳米晶体的组合，该活性层的吸收光谱与日光的吸收光谱重叠达更直接地相配，以致能更有效率地转换大部分日光（或其他光源）的光谱。纳米晶体的这些非均相选择可在单一活性层组合成一混合物，或其可在多层状装置中提供于活性层的许多分离层中。在一些较佳方面，此类纳米晶体尺寸及组合物的不同聚集体系提供于分离层中，以致能使自相关光谱部分转化而来的能量最大化，例如每一层包括一定吸收波长范围的足够浓度的纳米晶体，以在该范围内产生适当的光转换。

II. 电极

如上所述，活性层系夹置在二导电层之间，该导电层系作为光生伏打装置的电极。在最简单的形式中，例如如第 1 图所示，电极仅包含第一导电层，于

此导电层上涂覆或沉积活性层，以致于第一导电层系电连接至活性层。第二导电层系接着置于在顶部且与该活性层电相通。然而，在操作上，在选择用于制造各种不同导电层的适当材料时，必须考虑许多因素。如本案说明书其他部分所述，活性层至电极的耦合一般系使电子或空穴自活性层通过至特定电极，例如经由电极材料选择的结果，经由结合阻断层，使电极具有较活性层高或低的工作函数。如同在本案说明书中所使用者，“接触”、“电相通”、“电耦合”、“电连接”等用语，涵括双向电流、或单向电流，或例如不均匀双向电流的任何杂交形式的连接。

在本案说明书所描述的光生伏打装置中，结合至活性层的电极一般系提供以进一步增进流经整个装置的单向电流。尤其，对应的电极一般系提供以具有不同的工作函数，以致容许电子自活性层流入一电极，同时容许空穴自活性层流至另一电极（或电子自另一电极流入活性层）。一般而言，其系由此利用不同材料制造各个电极来完成。例如，由此提供一ITO电极及一铝电极，可使空穴流入ITO电极以及使电子流入铝电极。各种不同的材料可应用于电极，只要该等材料符合要求的标准。再者，电极材料选择将部分视装置的结构而定，例如如本案说明书中所描述者。例如，在一些例子中，透明导电性材料，例如在透明基板上的层状ITO，对至少一电极而言是理想的，以供光进入活性层。在其他具体实施方式中，可容易地应用不透明电极材料。

在许多应用中，至少一电极覆盖装置的曝露表面，例如装置曝露至日光或其他光能量的部分。在此例子中，在此表面上以透明或半透明的方式提供电极是必须的。传统的光生伏打装置一般系应用以玻璃为主的电极，在该电极上提供导电性涂层，例如铟-锡氧化物（ITO）层。玻璃及ITO层是透明的，容许光通过电极且冲击在活性层上。此电极构形系容易地应用在纳米复合物中以及其他本案说明书所述的光生伏打及层状装置中。

然而，对于许多应用而言，希望最后的装置具有挠性或顺从性，使玻璃的使用可能不实际或甚至不可能。在此例子中，一般希望所使用的电极也具有挠性。在应用典型的夹置式装置结构时，应用金属或其他导电性涂层的透明聚合物材料可用于作为电极层。此类聚合物材料的例子包括例如聚酯膜或片材，例如可购自杜邦的Mylar膜，聚碳酸酯膜、聚乙酸酯膜、聚苯乙烯膜或其类似物。聚合物材料一般可广泛地由不同的来源取得。在特定较佳方面，薄玻璃层系用于取代或添加至聚合物，以防止许多聚合物膜的氧气通透性。此类薄玻璃片

材, 例如厚度约 50 μm 或更小, 可保留绝大部分的聚合物片材的挠性。在此例子中, 可应用额外的聚合物涂层以防止玻璃片材因刮伤而破裂。此类聚合物层可由导电性, 例如前文中所描述者, 由此提供导电性涂层, 也即 ITO、铝化物、金、PEDOT 或其他例如经蒸发的导电性金属膜。

- 5 在一些例子中, 理想的是保护活性层免于过量或任何曝露至氧中。尤其, 许多上述中所描述的导电聚合物对氧相当不稳定, 且当曝露至氧中时丧失其导电性。因此, 通常希望适当地密封装置以防止此类曝露。在一些例子中, 密封操作可经由电极材料的适当选择来完成。例如, 由此在活性层的两侧, 提供不透氧电极层, 可防止活性层曝露至氧中。许多不同的聚合物膜可用于提供氧
- 10 阻障层, 以及仍可提供挠性及透明性。同样地, 此类膜可容易地涂覆或处理以使膜具有导电性, 以致于可作为装置的电极的一。在至少一较佳实施方式中, 以铝化聚合物膜作为电极层。由此应用氧吸气剂, 例如铝、镁等, 在挠性透明层上作为导电性涂层, 可进一步减低曝露至氧中的可能性。

- 或者, 由此添加一与电极层分离的额外层可提供密封功能。此可为例如非
- 15 挠性的习知平面结构的例子, 或者是在下文中更详细讨论的替代结构。不管作为电极的一部分或作为分离层的密封层的本质为何, 应可了解到密封功能必须涵括整个活性层。因此, 电极层可包括一非导电性部分, 其延伸超过导电性部分的边缘及活性层, 且提供密封以与相对电极层的对应区域隔绝的区域, 例如使用热熔或以黏着剂为主的密封方法。此种形式的总成的例子系显示于第 6
- 20 图中。如图所示, 装置包括活性层 602, 其夹置于二密封片材, 例如膜 604 及 606 之间。如上述, 这些片材可与电极整合, 或可为与二电极中的一者或二者隔开的层。当这些片材与电极元件整合时, 例如片状电极, 将可了解到电极或密封片材的导电性部分, 例如 608, 不会延伸至重叠区域 610, 其中密封片材系结合在一起以包裹及密封装置并因此保护活性层。利用替代方法的密封功能
- 25 系描述于第 6 图中。如左上方图式所示, 片材系直接密封在一起, 例如在重叠区域热结合。或者, 如下方图式所示, 中间层 612, 例如黏着剂, 或其他结合层系置于密封片材之间, 但不会减损其密封功能。也显示完成的装置 600, 其概要地说明整个装置的结构, 包括电连接点 614 及 616。

- 对于其他结构而言, 在下文中将更详细地描述, 不需要使电极为透明层,
- 30 例如在光不需要通过这些电极处。在此类例子中, 可使用任何前述的挠性或顺从性电极构形。或者, 可使用薄、挠性、金属箔电极层。再者, 在此类例子中,

任何密封层不需在电极层上呈层状，但可存在于完全分离的平面中。

再者，在替代结构的例子中，保护聚合物基质免于接触氧的功能，可由此包装装置本身来提供。例如，一挠性、透明封包物可用于密封装置并防止活性层曝露至氧中。或者，当经包装的装置的挠性并不重要时，这些替代性结构装置可收容在较习用的包装中，例如完全密封在玻璃或其他不透氧的阻隔层的后。例如，如同下文中更详细讨论者，侧曝露的光生伏打装置可收容在透明或部分透明的包装中，其中密封层的一系设置在装置的电极 / 活性层 / 电极部分的侧边缘上。

虽然所描述的是平面或片状形式的电极，将可了解到，线电极也可应用于本案说明书所描述的装置中。此类线电极可附加至一或多片状或平面电极，或其可取代此类平面电极，例如整合入活性层中。例如，线电极可提供于活性层内或活性层的一和/或其他表面上。这些线可涂覆阻断层，其系依欲提供的功能而定，例如其可涂覆电子阻断层或空穴阻断层。在特定的例子中，线可整合入活性层中，例如设置在活性层的内部，例如交替阻断层涂层的线的重叠阵列或以互补线点缀。装置可包括二电极作为线或线阵列，或可包括一线阵列电极及一片状电极。

III. 装置结构体

再者，如上所述，最简化形式的装置包含基本的平面夹置结构，如第 1 图所示。然而，因为在本案说明书中所描述的各种不同改良，可应用许多其他结构，以供在许多不同应用中提供优点。这些不同的结构一般可由此用于制造在本文中描述的装置的材料挠性或顺从性本质来制造，其为用于习用硬质光生伏打装置的材料所缺乏的特性。

如上所述，根据本发明的光生伏打装置的基本结构包含设置于二电极之间的活性层。在本案说明书中所使用的活性层一词，一般意指装置的部分或层，其中发生光引发电荷分离。光引发电荷分离，系意指产生自由电子或电子 / 空穴对，其为光子冲击活性层的结果。此类光引发作用可为直接的，例如光冲击材料造成电子释出，或可为间接的，例如光冲击活性层造成化学、物理或电气改变，其接着例如经由化学或物理途径造成电子释出。

透过使用如本案说明书中所描述的纳米复合物活性层，或特定的其他以纳米结构为主的活性层，以及特定的电极构形，可产生有效率的、可挠的及轻量光生伏打装置。利用这些特性，可使光生伏打装置及系统具有广泛不同的

替代结构，其可解决习知光生伏打技术的许多缺点。

在第一且可能较佳的方面，根据本发明的基本光生伏打装置包含一标准的平面夹置格式，如第 1 图所示。尤其，整个装置 100 系构形成平面格式，具有夹置在第一电极层 104 及第二电极层 106 之间的活性层 102。其中活性层的最大表面积系由电极覆盖。因为一般系希望使较大的活性层面积曝光，例如收集最大量的太阳能，一般系希望此平面装置包括至少一电极层，其对适当波长的光为透明的或为半透明的。曝光的活性层表面，无论通过电极层与否，称为曝露表面。一般而言，光生伏打装置透过涂覆有透明导电层的玻璃层来达到此特性，该透明导电层例如铟锡氧化物（ITO）层，与玻璃层一起作为电极。在此例子中，一般在第二电极上具有反射表面以使活性层收集到最大量的日光。一般而言，这些反射电极层可包含任何高度导电性金属，其也相对上为高反射性，例如铂、铬或其类似物。

在其他方面，较不理想的是提供透明层形式的电极层，因为以导电性、挠性或透射比的观点，此类层有不足的处。在此类例子中，可应用容许应用不同电极材料的替代结构。例如，在第一方面，电极中的一可为挠性金属层，例如金属化聚合物片材，例如铝化 Mylar，但包括透明地带的阵列，例如筛网。在此例子中，可丧失部分活性层的曝露表面积以交换提供更有效率的第一电极层的能力。应用此结构的装置的例子系例示说明于第 7 图中。如图所示，活性层 702 系叠层在下部电极 704 上，以及上部电极 706 系设置在活性层上，以产生与上述相同的夹置结构。然而，上部电极 706 并非透明，设有容许光通过的开口或透明区域 708。这些透明区域或开口的使用容许上部电极 706 系由任何各种不同的习用导电性材料组成，例如金属层等。再者，由此使用这些导电层的薄层，可维持整个装置的挠性。一般而言，另一透明材料的密封层，例如层 710，可设置在上部电极的顶部，且任选地，虽然未显示，设置在下部电极 704 的外表面。虽然所显示的开口 708 为圆形开口，但可包含金属层中的穿孔，或线的格状阵列之间的空间，例如筛目。

在另一替代性结构中，活性层系设置在二电极层之间，但曝露的表面为侧面，而非由电极覆盖的表面。简化的例子系显示于第 8A 图中。如图所示，活性层 802 系再次设置在二电极层 804 及 806 之间。活性层 802 的侧或边缘表面 808 系作为曝露表面，例如透过该表面收集光。一般而言，透明或半透明保护层（例如第 8B 图中的层 812）系设置在该侧面 808 上，以致能防止活性

层 802 的退化或其他损害。为了使活性层 802 的曝露表面 808 最优化，接着使冲击至活性层的光最大化，可以许多不同的方式来构形此侧曝露装置。例如，整个装置可制成延长叠层膜或带，例如实质上如第 8A 图所示。一旦制成挠性膜或膜，整个装置 800 可接着缠绕或卷绕（如图所示），以提供曝露表面的阵列。或者，整个装置可折叠，或堆叠成往复或蜿蜒的结构，例如本身连续地前后折叠，以提供较大的曝露表面积 808，如第 8B 图所示，或提供经选择的足迹以供特殊应用。

挠性活性层元件或整个装置的使用容许装置结构的其他有用调整。例如，光生伏打装置输出的限制的一为表面积量，其可受到来自相关光源的光子的影响，例如太阳。在习知技术中，平面光生伏打，冲击到活性层的光子的数目，系直接与装置曝露至光源的表面积有关。在许多应用中，装置的容许表面积意指一空间，其中装置必须符合例如屋顶、飞机翼，例如卫星、太空站的外星月台等。由此提供包括凸起的曝露表面及活性层的装置结构，例如由此本案说明书所描述的挠性装置，可有效地增进装置的有效表面，但未增加足迹，特别是当相关光源系位在装置呈小于垂直角度的位置时。

第 8C 图例示说明达到此目的的凸状结构的优点。如图所示，装置 850 的曝露表面 852 及活性层 854 为凸状。当光源以小于垂直的角度导向装置时，如光源 856 或 858 所示，冲击到装置的曝露表面 852 的光子数目等于一较有较大足迹的平面装置的数目，该足迹例如足迹 860 或 862，如虚线所示。然而，因为其凸状结构，装置 850 具有更小的足迹，例如足迹 864。如图所示，由于可用空间是受限的，此类装置有意义地增进利用光能的能力。

除了在未增加足迹的下增加输出的议题之外，与习用平面光伏有关的效率议题为其必须持续旋转，或再定向，以提供最适当的曝露机会，例如指向太阳或其他光源。对于静止式装置而言，结果是实质期间及曝露表面将远离最适当地定向或定向者。

再者，此议题可由此挠性活性层材料来解决，其容许使用画上轮廓的曝露表面。这些画上轮廓的曝露表面将容许最优化地曝露于广泛不同的日光来源位置。例如，装置可具有一凸或凹状结构，例如第 8C 图所示。由于装置可以具有凸/凹结构，以及特别是活性层及曝露表面，可增加冲击至装置的活性层的光子数目，与太阳的位置无关。如第 8C 图所示，当光源以一角度指向装置时，例如太阳为倾或呈非最适当的角度时，使用凸状的光生伏打装置可使撞击至装

置的光子数目增加。尤其，如图所示，当光源 854 照射在凸状装置 850 的有效表面表面 852 时，特定数目的光子冲击在装置内的活性层 856 上。当太阳以一角度指向整个装置时，例如如光源 854a 及 854b 所示，由凸状装置捕捉的光子数目与具有较大足迹 860 的习用平面装置相同。尤其，如虚线所示，被装置阻

5 断且因而被捕捉的光子系相当于在相同状况下，由较大的平坦装置所捕捉者。在许多例子中，光生伏打装置或系统容许的空间是有限的，且因此，凸状结构是高度理想的。将可了解到，由于凸状装置的整个有效表面的非均一曝露，较佳地，此装置将大致地将整个装置区分成分离的电子单位或装置，以避免在高曝光区域中产生的电流通过低曝光或黑暗区域时发生短路。此区分可采制造彼此密封的分离袋状物，其中每一袋状物为个别功能化的光生伏打装置，例如如

10 第 6 图所示，但其中许多袋系结构上耦合在一起，例如以一片许多袋的形式（未显示）。

虽然以日光曝露来说明，应可了解到，在本说明书中所述的装置，以及各种不同的结构，可对等地使用于其他应用中，其中可能希望光冲击在装置上的

15 角度，例如当使用替代光源以产生能量时，例如电射，或用于作为光感测器等。

IV. 基于纳米结构的组合物

本发明的另一方面为提供以纳米结构为主的组合物，例如上述使用于活性层的组合物。因此，一总括种类的具体实施方式提供一组合物，包含第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群的组合物，此第一族群包含含有第一材料的

20 纳米结构，以及此第二族群包含含有与第一材料不同的第二材料的纳米结构。邻近纳米结构系任选地至少部分彼此直接电接触。

纳米结构可为任何各种不同的纳米结构。例如，纳米结构可包含单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构或非晶形纳米结构。纳米结构可包含例如

25 纳米晶体、纳米棒、纳米线、纳米管、分支纳米晶体、纳米四角锥、三角锥、二角锥、纳米点、量子点、纳米颗粒、分支四角锥或其类似结构，或其组合（例如纳米棒及纳米四角锥，或纳米棒及球体或非延长的纳米晶体，及许多其他可能的组合）。

在一较佳种类的具体实施方式中，第一材料为第一无机材料以及第二材料为第二无机材料。在另一种类的具体实施方式中，第一材料包含第一半导体以

30 及第二材料包含第二半导体。例如，第一材料可包含 n 型半导体以及第二材料可包含 p 型半导体。

在一种类的具体实施方式中，第一及第二材料呈现第 II 型带偏移能量分布。例如，此类组合物可使用于光生伏打装置作为活性层，或使用在其他电子及光电子装置中。在另一种类的具体实施方式中，第一及第二材料呈现第 I 型带偏移能量分布。例如，此组合物可应用于 LED，或使用在其他电子及光电子装置中（例如所欲为电荷复合及光子发射，而非电荷分离；如习知技术中已知者，纳米结构发射光谱可由此控制组合物和/或纳米结构的尺寸来调整）。

实际上可使用任何具有第 II 型带偏移的成对半导体材料。例如，第一材料可包含第一半导体，其选自于下述物质组成的组群：第 II-VI 族半导体、第 III-V 族半导体、第 IV 族半导体，及其合金。同样地，第二材料可包含不同于第一半导体的第二半导体，其选自于下述物质组成的组群：第 II-VI 族半导体、第 III-V 族半导体、第 IV 族半导体及其合金。半导体的例子包括，但不限制于 CdSe、CdTe、InP、InAs、CdS、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS 及 PbTe。

在一种类的具体实施方式中，第一纳米结构的族群及第二纳米结构的族群系在组合物中相互混合。此二纳米结构的族群可为均一混合，或其可部分或完全分隔成二或多个分离的区域、地带、层或其他类似物。

若有需要的话，组合物可形成一膜，其系任选地夹置在二电极层之间，例如使用于光生伏打装置、LED 或其他装置中。在一些具体实施方式中，二纳米结构的族群系相互混合于膜中。然而，在其他具体实施方式中，膜包含至少第一次层及第二次层；第一次层包含第一纳米结构的族群以及第二次层包含第二纳米结构的族群。例如，第一次层可包含 p 型半导体纳米结构以及第二次层可包含 n 型半导体纳米结构，任选地，在次层之间具有 p-n 接合。

如同前述，第一和/或第二纳米结构的族群可以但非必须地经熔融、部分熔融，和/或烧结。

在一些具体实施方式中，组合物也包括导电聚合物（例如一导电聚合物基质，其中设置有纳米结构）。在另一具体实施方式中（例如其中第一及第二纳米结构的族群系共同地包含传导空穴及电子的材料），此组合物系实质上不含导电聚合物。在特定具体实施方式中，此组合物也包括非导电聚合物或其他黏着剂（例如非导电聚合物基质，其中均一地或非均一地设置有纳米结构）。组合物任选地包括元件，其系被包括以改质纳米结构的性能，例如前述的表面化学及配位基。

第一和/或第二纳米结构的族群可无规或非无规地定向。例如，每一第一和/或第二纳米结构的族群可具有至少一延长部分，其定向主要与至少第一平面（例如包含组合物的膜的表面，或电极的表面）垂直；于另一实施方式中，每一第一和/或第二纳米结构的族群可具有至少一延长部分，其定向主要与至少第一平面平行。

V. 装置制造

本发明的装置及组合物在制造能力上也可提供显著的优点。尤其，目前的光生伏打装置在转换晶圆级的半导体材料成可操作的光生伏打装置时，仰赖相当小的体积、高成本的制程。习知以半导体为主的光生伏打一般以利用许多装置的批式模式制造，由所使用的晶圆数目来决定。此种制程，因为起始材料及制程，可能非常昂贵，且不容易规模化至大规模制造上。

另一方面，本发明的装置系包含可容易且便宜取得的材料，或可在相当低的成本下制造出相当量。再者，因为装置的不同元件的本质，例如活性层元件及密封和/或电极层，制造这些装置的方法很容易导致本身的超高生产量制造。例如，因为本发明的装置一般为挠性叠层结构的形式，例如挠性电极与夹置于其间的活性层叠层在一起，其可利用高体积膜加工技术来制造，例如辊对辊的方法，其系传统上用于膜制造及工业用叠层物工业上，例如用于制造反射膜及底片等。

根据本发明用于制造装置的辊对辊方法及系统 900 系显示于第 9 图中。如图 900 所示，第一基板材料源，例如基板材料辊 902，例如铝化的聚合物片材或 ITO 涂覆的聚合物片材，系经辊压且经由许多沉积步骤沉积上装置的许多不同层。提供基板片材的其他方法，可使用例如手风琴折叠片材。一般而言，基板层可通过一输送系统，例如输送带 920。虽然以输送带形式来描述，任何可移动基板片材或连续片材的输送系统皆可使用，例如机械人手臂，移动月台等。如同本案说明书的用言，旋涂系统也可使用于小尺寸的基板，且此系统可包含于输送系统中。各种不同的材料层系沉积在基板上，以提供本文中所描述的许多层状装置。例如，纳米复合物光活性基质源可以漏斗或液体槽的形式提供，其可流动地耦合至沉积系统以供提供这些层。这些沉积系统可包括喷雾喷嘴，印刷头，丝网印刷装置，涂布刀片，也即刮刀，完全涂覆（薄涂覆）系统，或其他可用于均匀沉积材料薄膜的系统，包括例如在旋涂器、带流延系统、膜流延系统及浸涂系统上的分配系统。

在一特殊的较佳实施方式中，使用习知的喷墨或丝网印刷技术，例如丝网印刷机 904 所述，可连续地放置形成光生伏打装置的许多材料层，例如层 906、908、910、912 及 914。例如，如图所示，在第一印刷步骤中，第一阻断材料层 906 系印刷在移动基板 902 上。此阻断材料可为空穴阻断层或电子阻断层，依所得的装置的位向而定。接着，将光活性材料或复合材料 908，例如纳米晶体 / 聚合物基质（或芯外壳纳米晶体材料）沉积在阻断层上。在此例子中，理想的是对纳米晶体（或其他纳米结构）进行机械或电子定向步骤，其一般系在此层沉积后，但在施与下一层之前进行。加热、干燥和/或固化步骤可插入不同积层步骤之间，以确保层间的干净界面，例如使层间的混合最小化。接着，将第二阻断层 910 施与至活性层的上部表面。此阻断层将与第一阻断层 906 互补，若第一层 906 为空穴阻断层，此层为电子阻断层。第二基板材料片材 914，例如透明导电性电极片材，例如上述的 ITO 涂覆的聚合物片材，系叠层至第二阻断层的顶部。或者，如图所示，ITO 或其他导电层可以涂层 912 的形式涂覆在第二阻断层 910 上，接着再施与至基板层 914，其可形成密封层。再者，额外的层，例如密封层或其他电极，阻断及活性层，可以额外步骤施与，例如在纵排或许多活性层装置的例子中。

后续加工步骤系对具有理想尺寸维度的片材进行电气连接。

因此，一种类的具体实施方式提供制造光生伏打装置的方法。在此方法中，提供第一平面基板，该基板上设置有第一导电层。第一基板系利用呈现第 II 型带偏移能量分布的光活性基质涂覆，且包含至少一第一族群的延长半导体纳米结构，此纳米结构包含一纵轴，以提供一光活性层。此半导体纳米结构系定向成使其纵轴的定向主要与第一平面基板垂直。将第二导电层叠层至该光活性层。

此方法也在利用光活性基质涂覆第一基板之前，提供一阻断层于第一基板上，和/或在第二导电层叠层至该光活性层之前，提供一阻断层于该光活性层上。此方法除了第一基板及第二导电层之外，任选地提供一或多层覆盖在光生伏打装置的相对表面上的密封层，由此一或多密封层完全密封光生伏打装置。如上所述，若有需要的话，加热、干燥和/或固化步骤可插入不同积层步骤之间。再者，若适当的话，上述不同的组合物及装置元件可用于这些方法中。例如，纳米结构可包含纳米晶体、纳米线、单晶纳米结构、双晶纳米结构、多晶纳米结构，和/或非晶形纳米结构。

于一相关种类的具体实施方式中，提供一种制造光生伏打装置的系统。此系统包含第一基板层源，该基板层具有第一导电表面，用于输送第一基板层的输送系统，以及流动地耦合至层沉积系统的光活性基质源。此层沉积系统系部分地设置在基板传送系统上，以在第一基板层上提供一光活性基质层。此系统

5 也包括第二导电性材料源，其耦合至位在基板传送系统上的层沉积系统，以供沉积第二导电性材料层在沉积在第一基板层上的光活性基质上。在一种类的具体实施方式中，第一基板材料源包含第一基板材料的轧制板材。第一基板材料源任选地也包括第一导电性材料源以及一沉积系统，其系用于沉积第一导电性材料在第一基板材料上，以提供第一导电表面。适当的层沉积系统包括，但不

10 限制于刮刀、丝网印刷系统、喷墨印刷系统、浸涂系统、完全涂覆（薄涂覆）系统、带流延系统及膜流延系统。任何上述具体实施方式也可依其相关程度，应用于此具体实施方式。

另一总括种类的具体实施方式提供制造光生伏打装置的方法。在这些方法中，提供第一平面基板，该基板上设置有第一导电层。为了提供光活性层，利用一组合物涂覆该第一基板，该组合物包含一纳米结构的族群。此纳米结构包含第一材料的芯及不同于第一材料的第二材料的外壳。此纳米结构系经熔融、部分熔融，和/或烧结，以及第二导电层系层化至光活性层上。

15

在上述具体例中所述的所有不同的构形及特征，依其相关程度，皆可应用于此，例如对于纳米结构的形式，材料的形式，阻断和/或密封层的提供等。

20 另一类具体实施方式提供制造层状装置的方法，该层状装置包含二（或更多）纳米结构的族群（该装置例如光生伏打装置、LED 或其类似物）。层状装置包含含有第一材料的第一纳米结构的族群，以及包含含有不同于第一材料的第二材料的第二纳米结构的族群。在此方法中，提供第一基板且以一组合物涂覆该基板，该组合物包含第一纳米结构的族群，以提供第一层。

25 在一种类的具体实施方式中，第一及第二纳米结构的族群系相互混合于第一层中。在此种类的具体实施方式中，第一基板系涂覆有包含第一及第二纳米结构的族群的混合物的组合物，以提供第一层。

30 在另一类的具体实施方式中，层状装置包含至少一第一层，其包含第一纳米结构的族群，以及第二层，其包含第二纳米结构的族群。此种类的具体实施方式中，方法包括以一组合物涂覆第一基板，该组合物包含第二纳米结构的族群，以提供第二层。在相关种类的具体实施方式中，第二纳米结构的族群系设

置在该第一基板上。例如，无法溶液-加工的纳米结构（例如一些纳米线）可生长在第一基板上（例如在电极上）；溶液加工可用于如上述般增加一溶剂可分散的纳米结构层，或其他可叠层在第一基板-第二纳米结构族群层上的层。

5 此方法任选地包括将第二导电层层化在第一层上（或第二层上，依层的数目及位向而定）。同样地，此方法任选地包括在利用包含第一纳米结构的族群的组合物涂覆第一基板之前，提供一阻断层在第一基板上，和/或在叠层第二导电层在第一（或第二）层之前，提供一阻断层在第一（或第二）层上。

10 在上述具体例中所述的所有不同的构形及特征，依其相关程度，皆可应用于此，例如纳米结构的形式、材料的形式、纳米结构的熔融、部分熔融，和/或烧结及其类似物。

一相关种类的具体实施方式提供一用于制造层状装置的系统，其中该装置包含一层，其中相互混合有第一及第二纳米结构的族群。第一纳米结构的族群包含第一材料，以及第二纳米结构的族群包含不同于第一材料的第二材料。系统包含第一基板层源，用于输送第一基板层的输送系统，以及组合物源，其包含第一及第二纳米结构的族群，其系流动地耦合至层沉积系统。层沉积系统系部分设置在基板传送系统上，以在第一基板层上提供一层，其中第一及第二纳米结构的族群系相互混合。

20 在上述具体例中所述的所有不同的构形及特征，依其相关程度，皆可应用于此，例如纳米结构的形式、材料的形式、阻断和/或密封层的提供、纳米结构的熔融、部分熔融，和/或烧结、第二导电性材料层的提供、层沉积系统的形式及其类似物。第一基板层任选地具有第一导电表面（或是为导电性的）。

25 另一相关种类的具体实施方式提供一种用于制造层状装置的系统，该装置包含含有第一纳米结构的族群的第一层，以及包含含有第二纳米结构的族群的第二层。第一纳米结构的族群包含第一材料，以及第二纳米结构的族群包含不同于第一材料的第二材料。此系统包含第一基板层源，一用于输送第一基板层的输送系统，第一组合物源，该组合物包含第一纳米结构的族群，其系流动地耦合至一层沉积系统（此层沉积系统系至少部分地设置在基板传送系统上，以提供第一层），以及第二组合物源，其包含第二纳米结构的族群，其流动地耦合至该层沉积系统（此层沉积系统系至少部分地设置在该基板传送系统上，以提供该第二层）。

30 在上述具体例中所述的所有不同的构形及特征，依其相关程度，皆可应用

于此，例如纳米结构的形式、材料的形式、阻断和/或密封层的提供、纳米结构的熔融、部分熔融，和/或烧结、第二导电性材料层的提供、层沉积系统的形式及其类似物。

VI. 纳米结构的合成

5 由此任何许多适用于不同材料的习用方法，可制造纳米结构及控制其尺寸。例如，不同组合物的纳米晶体的合成系描述于例如 Peng 等人，(2000) “CdSe 纳米晶体的形状控制” 发表于《自然》杂志 (404, 59-61)；Puntes 等人 (2001) “胶态纳米晶体形状及尺寸控制：钴的例子” 发表于《科学》杂志 (291, 2115-2117)；颁给 Alivisatos 等人的 USPN 6,306,736 (2001 年
10 10月23日)，发明名称为“形成成型的第 III-V 族半导体纳米晶体的方法，及利用此方法形成的产品”；颁给 Alivisatos 等人的 USPN 6,225,198 (2001 年 5月1日)，发明名称为“形成成型的第 II-VI 族半导体纳米晶体的方法，及利用此方法形成的产品”；颁给 Alivisatos 等人的 USPN 5,505,928 (1996 年 4月9日)，发明名称为“III-V 半导体 纳米晶体的制备；颁给 Alivisatos
15 等人的 USPN 5,751,018 (1998 年 5月12日)，发明名称为”利用自组合单层将半导体纳米晶体共价键结至固态无机表面”；颁给 Gallagher 等人的 USPN 6,048,616 (2000 年 4月11日)，发明名称为“包埋量子尺寸的掺杂半导体颗粒及其制造方法”；以及颁给 Weiss 等人的 USPN 5,990,479 (1999 年 11月23日)，发明名称为“供生物应用的有机荧光半导体纳米晶体探针及制造
20 与利用此探针的方法”。

具有不同纵横尺寸比的纳米线的生长，包括具有经控制的直径的纳米线，系描述于例如 Gudiksen 等人 (2000) “半导体纳米线的直径选择性合成” J. Am. Chem. Soc. 122, 8801-8802；Cui 等人 (2001) “单晶硅纳米线的直径控制性合成” Appl. Phys. Lett. 78, 2214-2216；Gudiksen 等人 (2001) “单晶半导体纳米线的直径及长度的合成控制” J. Phys. Chem. B 105, 4062-4064；Morales 等人 (1998) “结晶性半导体纳米线的雷射脱离法” Science 279, 208-211；Duan 等人 (2000) “化合物半导体 纳米线的一般合成” Adv. Mater. 12, 298-302；Cui 等人 (2000) “在硅纳米线中的掺杂及电子输送” J. Phys. Chem. B 104, 5213-5216；Peng 等人 (2000) “CdSe 纳米晶体的形状控制” Nature 404,
25 59-61；Puntes 等人 (2001) “胶态纳米晶体形状及尺寸的控制：钴的例子” Science 291, 2115-2117；USPN 6,306,736 (2001 年 10月23日)，发明名
30

称为“形成成型的第 III-V 族半导体纳米晶体的方法，及利用此方法形成的产品”；颁给 Alivisatos 等人的 USPN 6, 225, 198 (2001 年 5 月 1 日)，发明名称为“形成成型的第 II-VI 族半导体纳米晶体的方法，及利用此方法形成的产品”；颁给 Lieber 等人的 USPN 6, 036, 774 (2000 年 3 月 14 日)，发明名称为“制造金属氧化物纳米棒的方法”；颁给 Lieber 等人的 USPN 5, 897, 945 (1999 年 4 月 27 日)，发明名称为“金属氧化物纳米棒”；；颁给 Lieber 等人的 USPN 5, 997, 832 (1999 年 12 月 7 日)，发明名称为“碳化物纳米棒的制备”；Urbau 等人 (2002) 的“钛酸钡及钛酸锶组成的单-结晶性钙钛矿纳米线的合成” J. Am. Chem. Soc., 124, 1186；以及 Yun 等人 (2002) “由此扫描式探针显微镜法研究个别钛酸钡纳米线的铁电性能” Nanoletters 2, 447。

分支纳米线 (例如纳米四角锥、三角锥、二角锥及分支四角锥) 的方法系描述于 Jun 等人 (2001): “利用单界面活性剂系统的多臂 CdS 纳米棒结构的控制合成” J. Am. Chem. Soc. 123, 5150-5151；以及 Manna 等人 (2000) “可溶及可加工的杆-、箭-、泪滴-及四角锥-状 CdSe 纳米晶体的合成” J. Am. Chem. Soc. 122, 12700-12706。

纳米颗粒的合成系描述于颁给 Clark Jr. 等人的 USPN 5, 690, 807 (1997 年 11 月 25 日)，发明名称为“制造半导体颗粒的方法”；颁给 El-Shall 等人的 USPN 6, 136, 156 (2000 年 10 月 24 日)，发明名称为“硅氧化物合金的纳米颗粒”；颁给 Ying 等人的 USPN 6, 413, 489 (2002 年 7 月 2 日)，发明名称为“由此逆相微胞调节技术合成纳米尺寸颗粒”；以及 Liu 等人 (2001) “自立铁电性锆酸钛酸铅纳米颗粒的溶胶-凝胶合成” J. Am. Chem. Soc. 123, 4344。纳米颗粒的合成也描述于上述有关纳米晶体、纳米线，及分支纳米线的生长的文献中，其中所得的纳米结构的纵横尺寸比小于约 1.5。

芯-壳纳米结构杂结构的合成，也即纳米晶体及纳米线 (例如纳米棒) 芯-壳杂结构的合成，系描述于例如 Peng 等人 (1997) “具有光稳定性及电子可及性的高度萤光 CdSe / CdS 芯 / 外壳 纳米晶体的外延生长” J. Am. Chem. Soc. 119, 7019-7029；Dabbousi 等人 (1997) “(CdSe)ZnS 芯-壳 量子点：高度萤光纳米结晶性的尺寸系列的合成及特征化” J. Phys. Chem. B 101, 9463-9475；Manna 等人 (2002) “在胶态纳米棒上的分级 CdS/ZnS 外壳的外延生长及光化学退火” J. Am. Chem. Soc. 124, 7136-7145；以及 Cao 等人 (2000) “具有 InAs 芯的半导体芯 / 外壳纳米晶体的生长及特性” J. Am. Chem. Soc. 122,

9692-9702。类似的方法可应用于其他芯-壳纳米结构的生长。

5 纳米线杂结构的生长,其中不同材料系沿着纳米线的长轴分布在不同的位置,系描述在例如 Gudiksen 等人(2002)“纳米层级光子学及电子学的纳米线超晶格结构的生长”Nature 415, 617-620; Bjork 等人(2002)“电子实行的一度空间障碍赛跑(One-dimensional steeplechase)”Nano Letters 2, 86-90; Wu 等人(2002)“单结晶性 Si / SiGe 超晶格纳米线的逐嵌段生长”Nano Letters 2, 83-86; 以及 Empedocles 的美国专利申请案第 60/370,095 号(2002 年 4 月 2 日),发明名称为“编码讯息的纳米线杂结构”。类似的方法可应用于其他杂结构的生长。

10 在特定具体实施方式中,纳米结构的集合体或族群在尺寸和/或形状上为单分散性。参见 Bawendi 等人的美国专利公开案第 20020071952 号,发明名称为“纳米晶体的制备”。

套装

15 在本案说明书中的装置及组合物可包装成套装。例如,本发明的任何装置或组合物可包装在一或多个容器内。同样地,套装可包括结构性材料,其可用于实施本案说明书中所揭露的方法,操作本案说明书中所揭露的装置,使用本案说明书中所揭露的组合物,和/或操作本案说明书中所揭露的系统。套装可包括其他习知元件,例如保护性包装材料、用于组装装置或系统的元件的结构性材料,耦合装置或系统至电力输入或输出的电耦合件,或其类似物。

20 虽然为了能了解起见,本发明已在一定详细程度下描述,但本案所请求的发明的范围并不受限制此揭露内容,且仅受后附申请专利范围或任何相关的专利或申请案,包括未受到任何继续申请案(整体或部分)、分割案、再发证及再审查等。

25 实施例

下述一系列的实验组证实基于纳米复合物及纳米结构的光生伏打装置的结构。应了解的是,在本案说明书中所描述的实施例及具体实施例仅供例示说明的用,且对熟习该项技术者而言,可基于本案说明书的内容的建议,进行各种不同的改良或变化,且这些改良及变化系包括在本申请案的精神及范围以及后附的申请专利范围内。因此,下述实施例仅供例示说明用,但未限制本案所请发明。

30

实施例 1：纳米复合物光生伏打装置

本实施例描述 CdSe 纳米晶体-P3HT 聚合物纳米复合物光生伏打装置的制造。已使用 CdSe 纳米棒；CdSe 纳米四角锥也可使用，且也可使用其他的纳米结构类型和/或组合物。

5 基板清洁

例如利用下述步骤，清洁基板（例如涂覆有 ITO 的玻璃，购自 Thin Film Devices, Inc.，www.tfdinc.com）。利用异丙醇擦拭基板，于异丙醇中超声波振荡，在 2% Hellmanex™ 去离子水中超声波振荡，在流动的去离子水下非常彻底地清洗，在去离子水中超声波振荡，在半导体级丙酮中超声波振荡，在半导体级异丙醇中超声波振荡。每一次超声波振荡系进行 15 分钟。接着用氧等离子体清洁基板，在约 400 毫托的压力下，将氧引入 80 毫托的真空中，在 200 W（1% 反射功率）进行 10 分钟。

PEDOT 层加工

将 PEDOT / PSS 聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)（例如购自 H. C. Starck 的 Baytron® PVP AI 4083），经过 0.2 微米孔径的纤维素乙酸酯滤纸来过滤。PEDOT 以 3000 rpm 旋涂在基板上，进行 60 秒。接着在 120°C 热板上、在大气条件下，烘烤经旋涂的基板 60 分钟，由此来固化 PEDOT 层。

制备 P3HT 的氯仿溶液(CHCl₃) 溶液

P3HT 溶液系在氩气环境下，在手套箱中制备。将无水氯仿（已事先用 0.2 微米孔径的 PTFE 滤膜过滤）添加至 P3HT，使形成的溶液中 P3HT 的浓度为 20 mg/ml。将溶液漩涡转动 5 分钟，在搅拌台上搅拌约 1 小时，并在搅拌下、在 56°C 下加热 10 分钟。利用 0.2 微米孔径的 PTFE 滤膜过滤 P3HT：氯仿溶液，并避免光照及接触氧气。

纳米晶体溶液的制备

在手套箱中制备纳米晶体溶液。将 CdSe 纳米晶体溶解于无水氯仿（已事先用 0.2 微米孔径的 PTFE 滤膜过滤）中，达 70-80 mg/ml 的浓度。将一小等分已知容积的 CdSe 纳米晶体溶液自手套箱中取出，在氮气流下干燥纳米晶体，并称重纳米晶体，以测定纳米晶体溶液的浓度。（接着，将这些已曝露至氧中的纳米晶体丢弃，不用于制造光生伏打装置）。如果需要，添加额外的氯仿以调整手套箱中的纳米晶体溶液的浓度，使其维持在 70-80 mg/ml。

纳米晶体：P3HT 混合物溶液的制备

CdSe 纳米晶体：聚合物溶液也在手套箱中制备。CdSe: CHCl₃ 溶液及 P3HT: CHCl₃ 溶液系合并置入一微离心管，以使 CdSe: P3HT 的重量比例为 90: 10，P3HT 在最终溶液中的浓度系界于 5 - 7 mg/ml，以及 CdSe 纳米晶体在最终溶液中的浓度系界于 50 - 70 mg/ml。例如，若 CdSe 在 CHCl₃ 中的浓度为 75 mg/ml 以及 P3HT 在 CHCl₃ 中的浓度为 20.0 mg/ml，混合 300 微升的 CdSe 纳米晶体溶液与 125 微升的 P3HT 溶液，使得所形成的 CdSe: P3HT 的比例为 90: 10，所得的 P3HT 浓度为 5.9 mg/ml，以及所得的 CdSe 的浓度为 52.9 mg/ml。将溶液漩涡转动 2 分钟，并在微离心管中在 11,000 rpm 下离心 2 分钟。

旋涂纳米晶体：P3HT 混合溶液

10 将 CdSe 纳米晶体：P3HT 混合物旋涂在 ITO/PEDOT 基板上（在手套箱中）。一般而言，每一基板使用 100 微升溶液，在 1200 rpm 的旋转速率下进行 40 秒。利用氯仿擦拭，去除基板背面上的任何溶液。

铝阴极的蒸发

15 在未曝露至氧气情形下，将纳米复合物-PEDOT-涂覆的基板转移至蒸发器内。在速率 5 A/s，真空度小于 1×10^{-7} 托下，将铝（纯度 99.999%）蒸镀在基板上，至厚度约为 200nm。

银糊

去除任何位于 ITO 电极接触销的顶部上的纳米复合物和/或 PEDOT 膜。接着施加银糊以形成与 ITO 销的电连接。然后按照要求，表征所形成的装置。

20

实施例 2：CdSe-CdTe 纳米晶体光生伏打装置

此实施例描述了包含二种混合的纳米晶体族群的光生伏打装置的制造，该二相互混合的纳米晶体为 CdSe 纳米晶体及 CdTe 纳米晶体。

基板清洁

25 例如采用下述步骤，清洁基板（例如涂覆有 ITO 的玻璃，购自 Thin Film Devices 公司，www.tfdinc.com）。利用异丙醇擦拭基板，于异丙醇中超声波振荡，在 2% Hellmanex™ 去离子水中超声波振荡，在流动的去离子水下非常彻底地清洗，在去离子水中超声波振荡，在半导体级丙酮中超声波振荡，在半导体级异丙醇中超声波振荡，。每一次超声波振荡系进行 15 分钟。接着用氧等离子体清洁基板，在约 400 毫托的压力下，将氧引入 80 毫托的真空中，在 30 200 W（1% 反射功率）进行 10 分钟。

PEDOT 层加工

将 PEDOT / PSS 聚(3,4-乙烯基二氧噻吩) 聚(苯乙烯磺酸盐) (例如购自 H. C. Starck 的 Baytron® PVP AI 4083), 经过 0.2 微米孔径的纤维素乙酸酯滤纸来过滤。将 PEDOT 以 3000 rpm 旋涂在基板上, 进行 60 秒。接着在 120

5 °C 热板上、在大气条件下, 烘烤经旋涂的基板达 60 分钟, 来固化 PEDOT 层。

CdSe: CdTe 双晶混合溶液的制备

CdSe: CdTe 双晶混合物溶液是在氩气环境下, 在手套箱中制备。通过将 CdTe 纳米晶体溶解于甲苯、并用异丙醇沉淀 3 次来清洗该 CdTe 纳米晶体; 通过将 CdSe 纳米晶体溶解于甲苯、并用甲醇沉淀 3 次来清洗该 CdSe 纳米晶体。

10 对表面处理而言, CdSe 及 CdTe 纳米晶体皆在甲苯及苯基膦酸 (PPA) 的溶液中, 在 110°C 下搅拌 20 小时。(表面处理步骤可以是不必要的, 而且可省却, 或一个不同的纳米晶体清洁程序, 例如使用吡啶, 接着用 PPA 处理, 或另一配位基可以在此步骤中被取代)。用异丙醇沉淀后, 将纳米晶体溶解在甲苯中, 例如分别为浓度 95 mg/ml (对于 CdTe) 及浓度 110 mg/ml (对于 CdSe)。CdTe:

15 甲苯溶液以及 CdSe: 甲苯溶液系合并置入 1.5 ml 玻璃小瓶中, 使得 CdTe: CdSe 的重量比例为 50:50, 以及最终溶液中纳米晶体的浓度为 80-100 mg/ml。例如, 若 CdTe 在甲苯中的浓度为 95 mg/ml、和 CdSe 在甲苯中的浓度为 110 mg/ml, 混合 500 微升的 CdTe 纳米晶体溶液和 432 微升的 CdS 纳米晶体溶液, 以使所形成的 CdTe: CdSe 的比例为 50: 50, 以及所得的纳米晶体浓度为 102 mg/ml。

20 将溶液漩涡转动 2 分钟, 在 56°C 下加热 10 分钟, 并超声波振荡 15 分钟。将溶液转移至微离心管中之后, 在 11,000 rpm 下在微离心管中离心 2 分钟。

旋涂 CdTe: CdSe 纳米晶体的混合溶液

将 CdTe: CdSe 溶液旋涂在 ITO/PEDOT: PSS 基板上 (在手套箱中)。一般而言, 每一基板使用 120 微升溶液, 在 950 rpm 的旋转速率下进行 40 秒。利用氯仿擦拭, 去除任何基板背面上的溶液。

25

铝阴极的蒸发

在未曝露至氧气情形下, 将纳米复合物-PEDOT-涂覆的基板转移至蒸发器中。在速率 5 A/s、真空度小于 1×10^{-7} 托条件下, 将铝 (纯度 99.999%) 蒸镀在基板上, 达厚度约 200nm。

30 银糊

去除任何位于 ITO 电极接触销的顶部的纳米晶体和/或 PEDOT 膜。接着施

加银糊，以形成与ITO 销的电连接。按照要求，表征形成的装置。

由上述内容应可了解到，本案说明书包含本发明的变化及用途。例如，任何本发明的组合物可用于形成本发明的装置。本发明的系统可用于制造本发明的组合物和/或装置。本发明的方法可用于制造本案说明书中的组合物、系统或装置。熟习该项技术者应可明白类似的改变。

再者，虽然为了澄清及了解起见，本发明已在一定详细程度下描述，但熟习该项技术者于阅读本案说明书的揭露内容后，应可清楚了解在未偏离本发明的真实范围下，可进行各种不同形式及细节上的改变。例如，所有上述的技术及装置皆可以不同的组合来应用。所有本案说明书引用的公开案、专利、专利申请案、和/或其他文献，皆实际上全文并入本案说明书中以供参考，如同个别地指出每一独立公开案、专利、专利申请案、和/或其他文献系实际上并入本文以供参考一般。

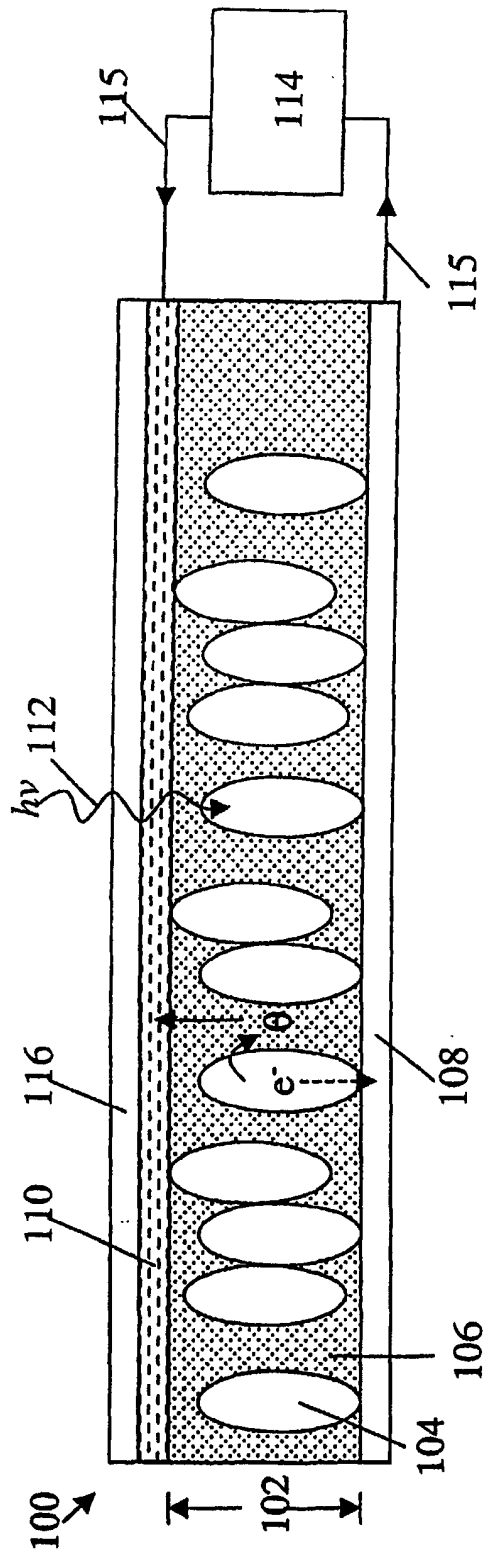


图 1

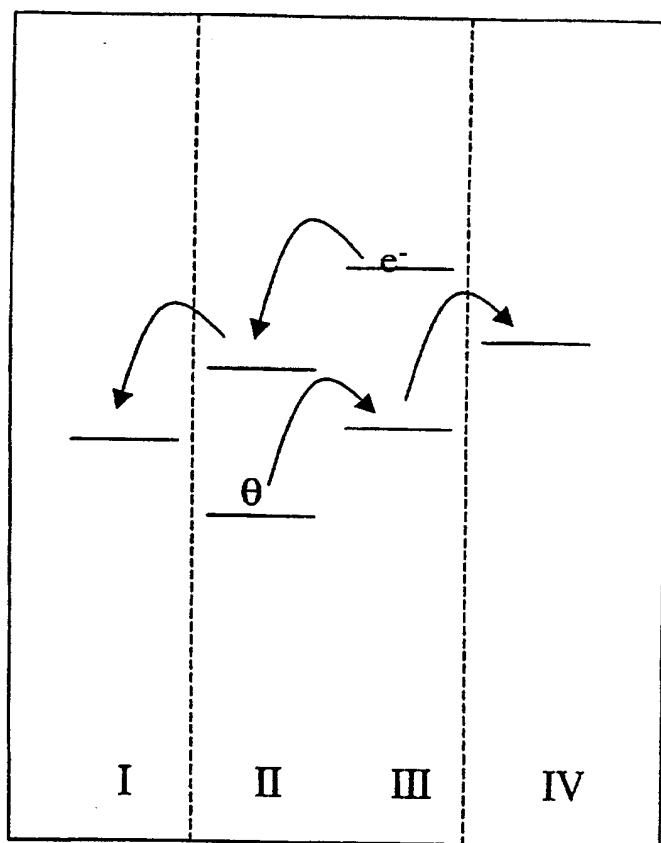


图 2

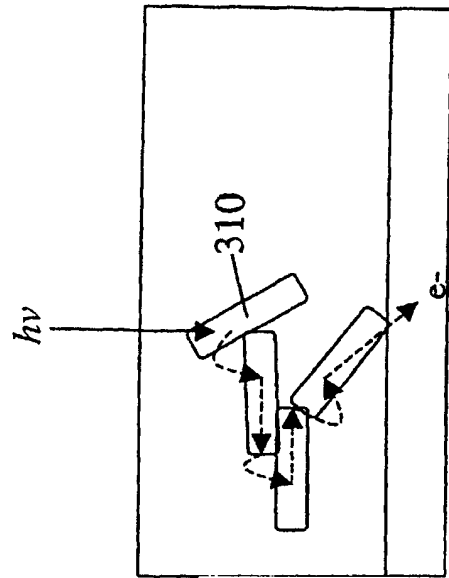


图 3B

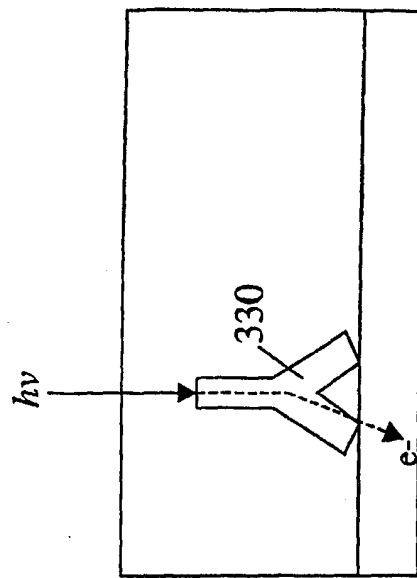


图 3D

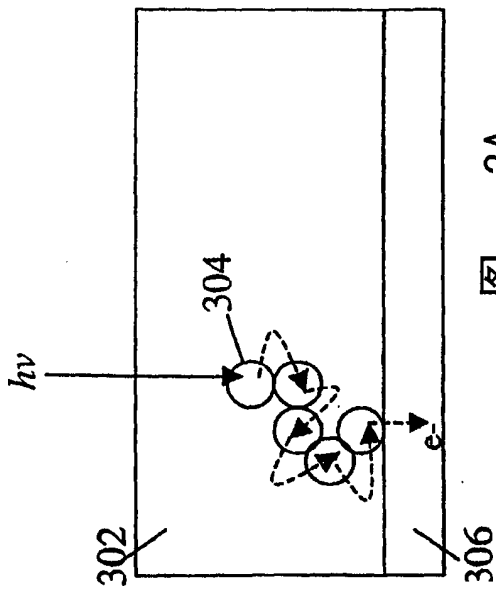


图 3A

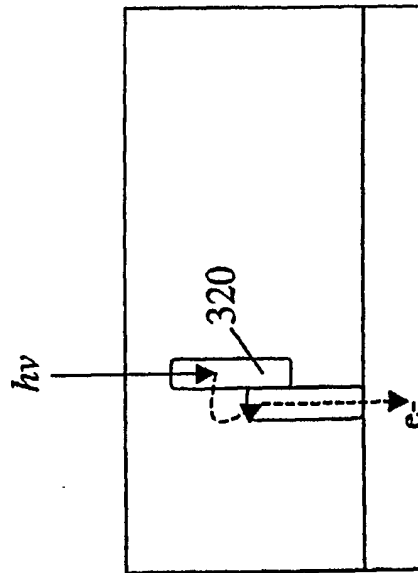


图 3C

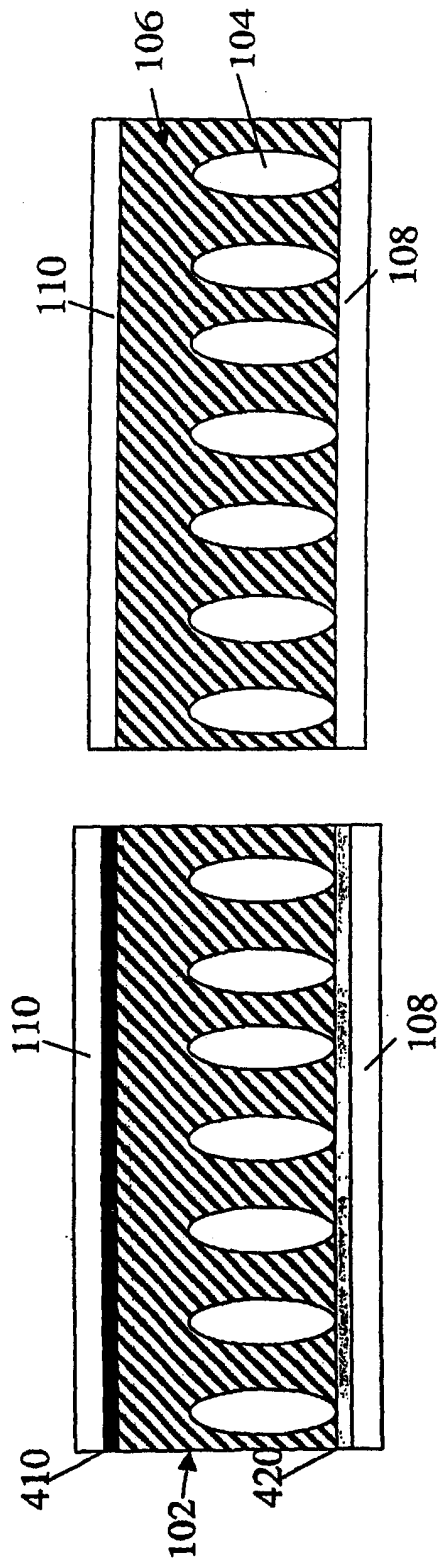


图 4A

图 4B

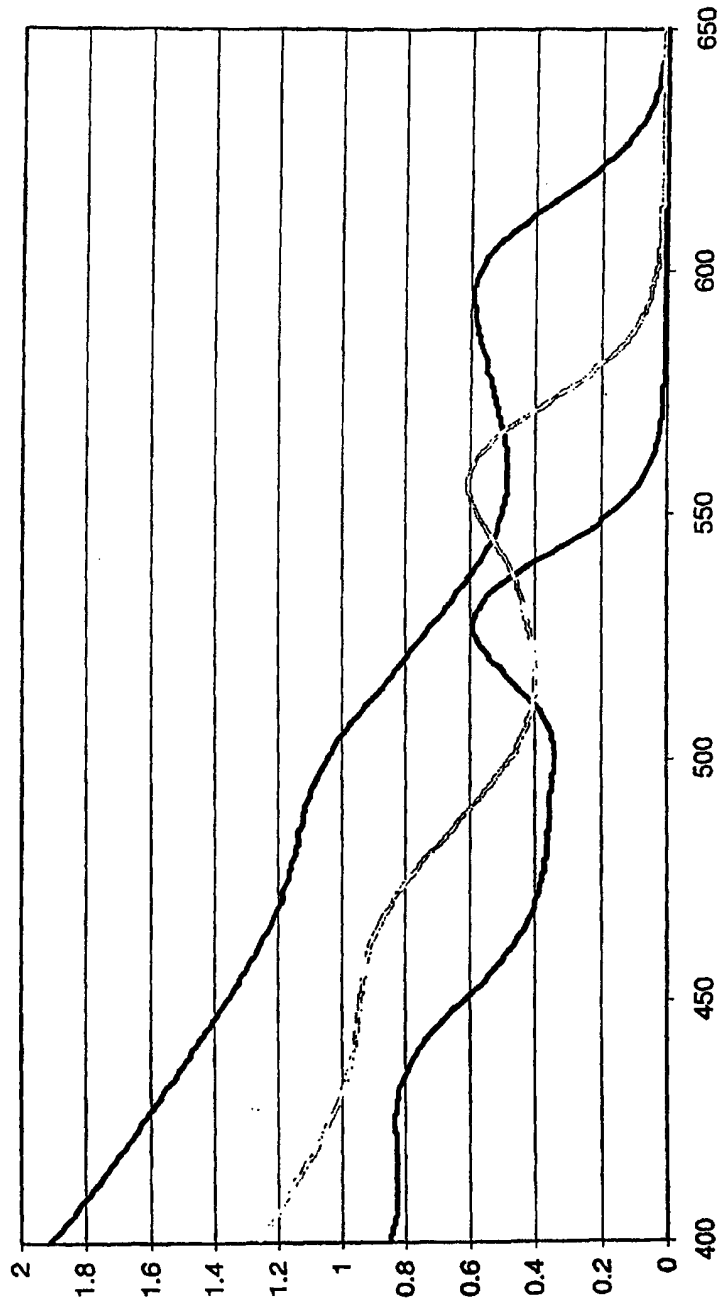
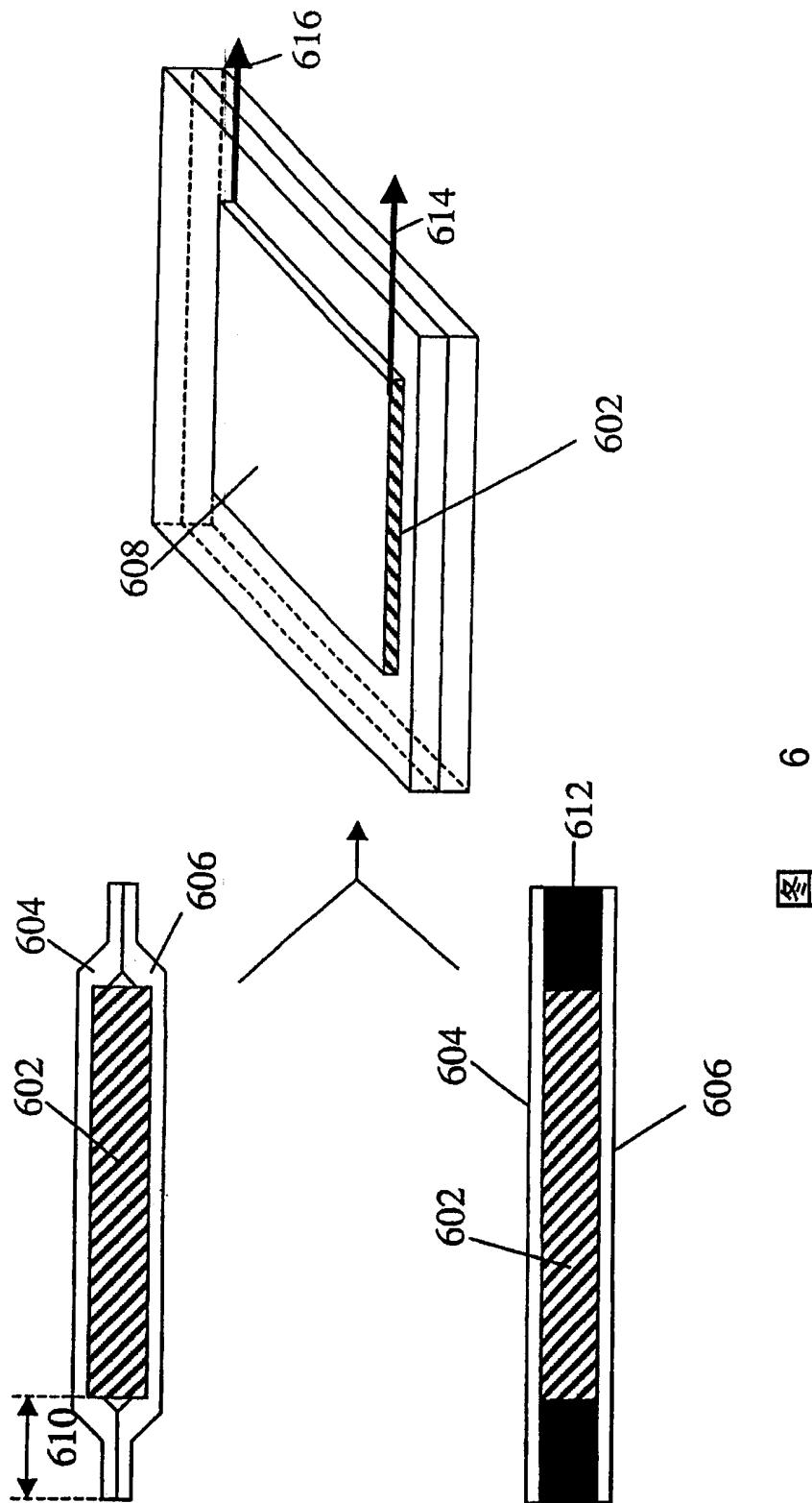


图 5



6

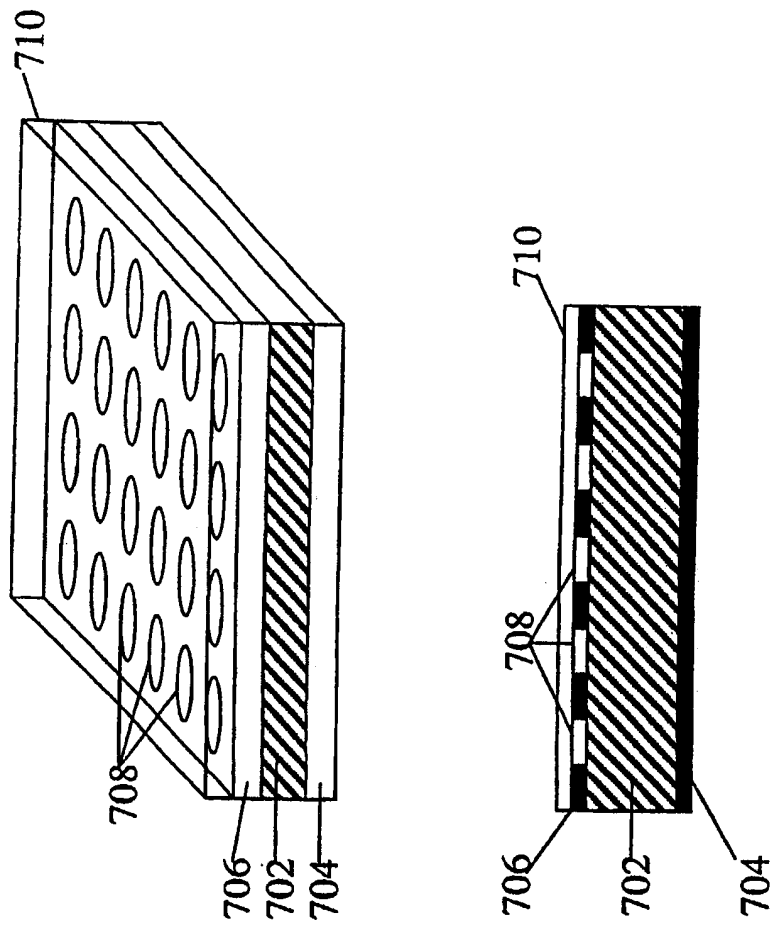
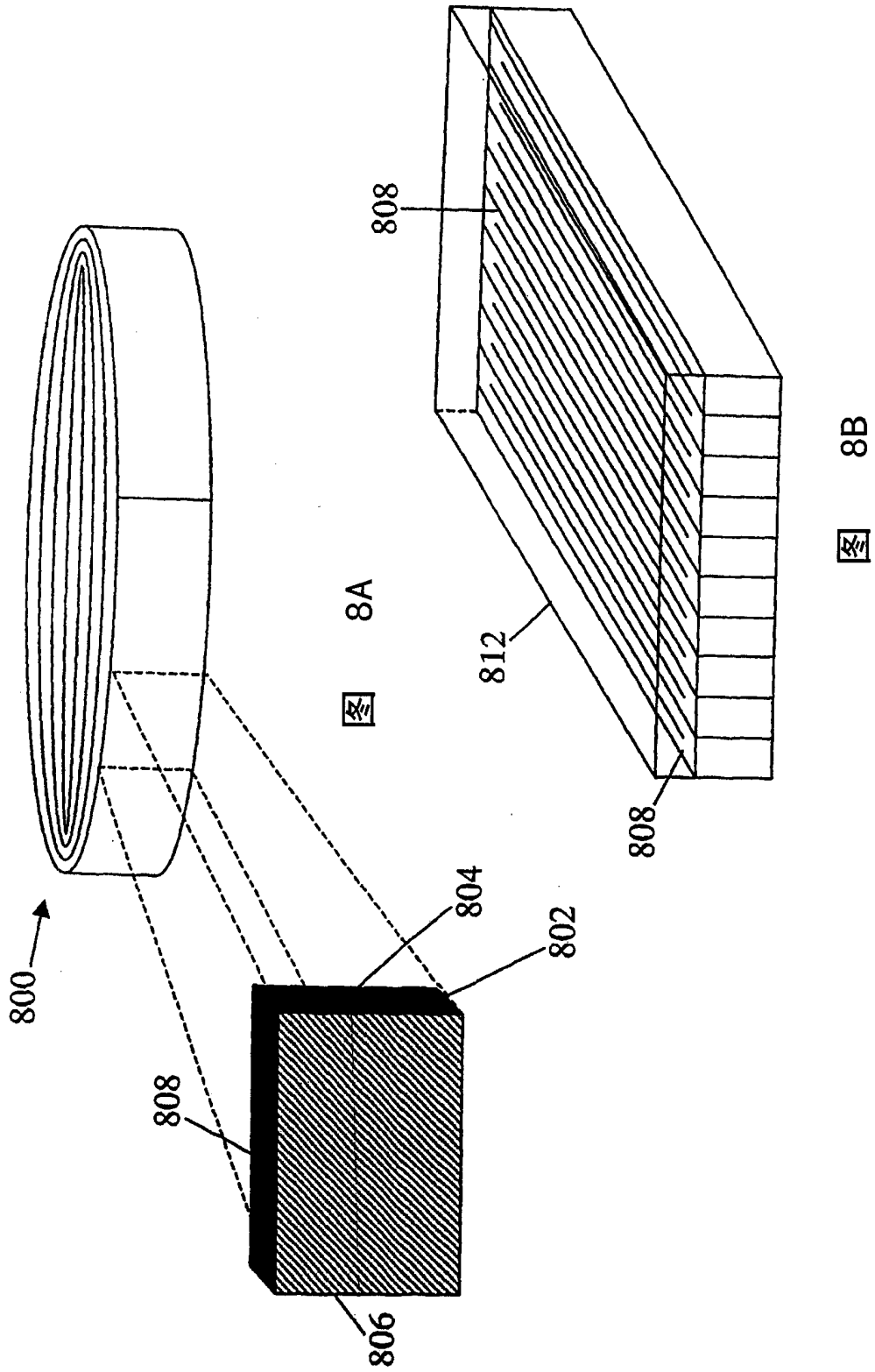


图 7



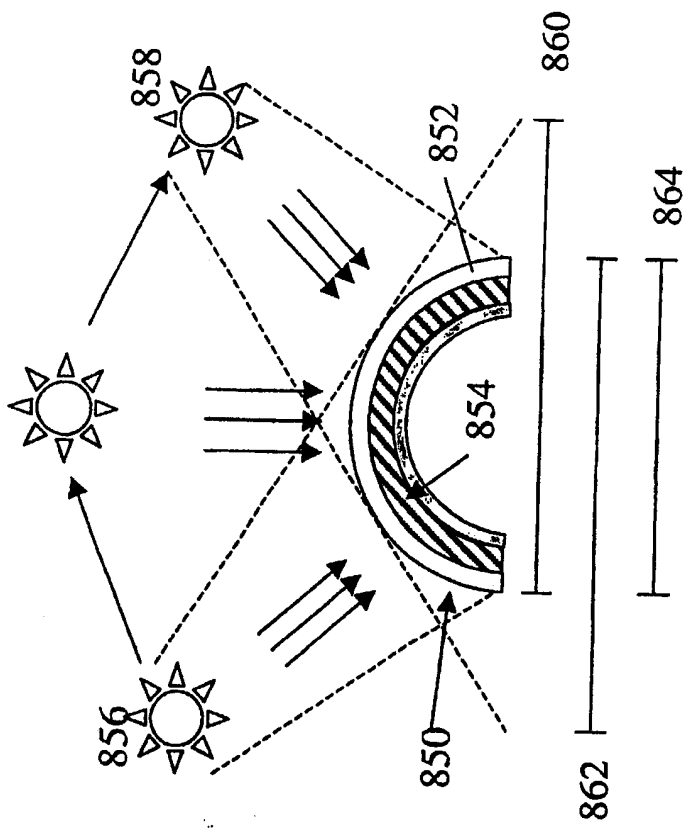


图 8C

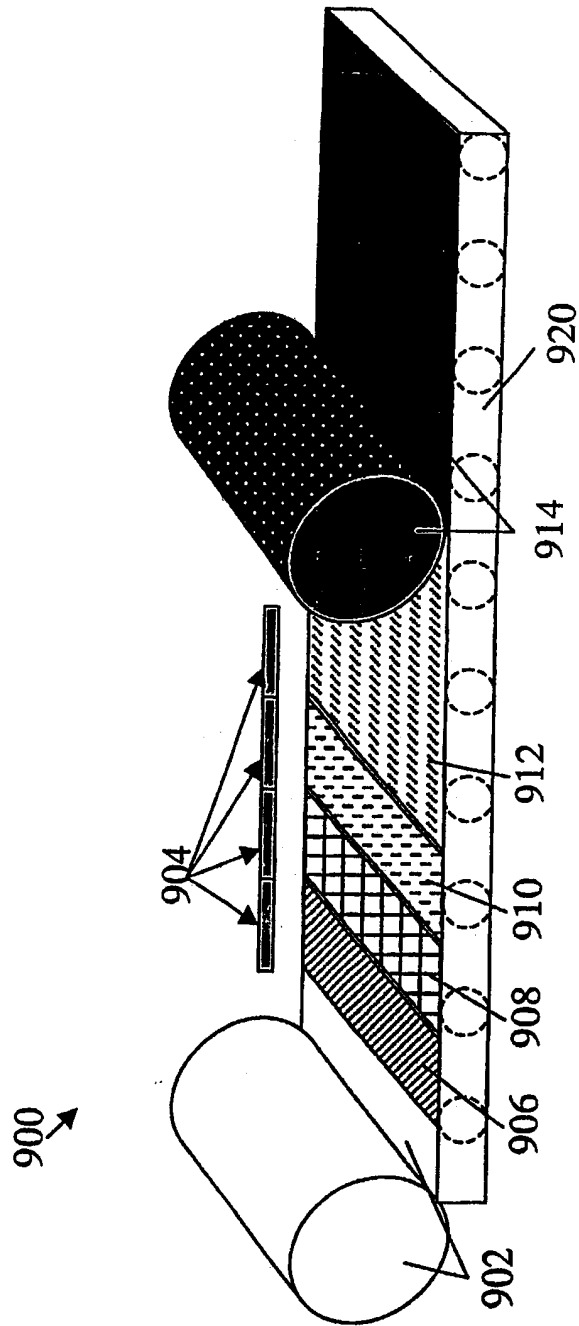


图 9

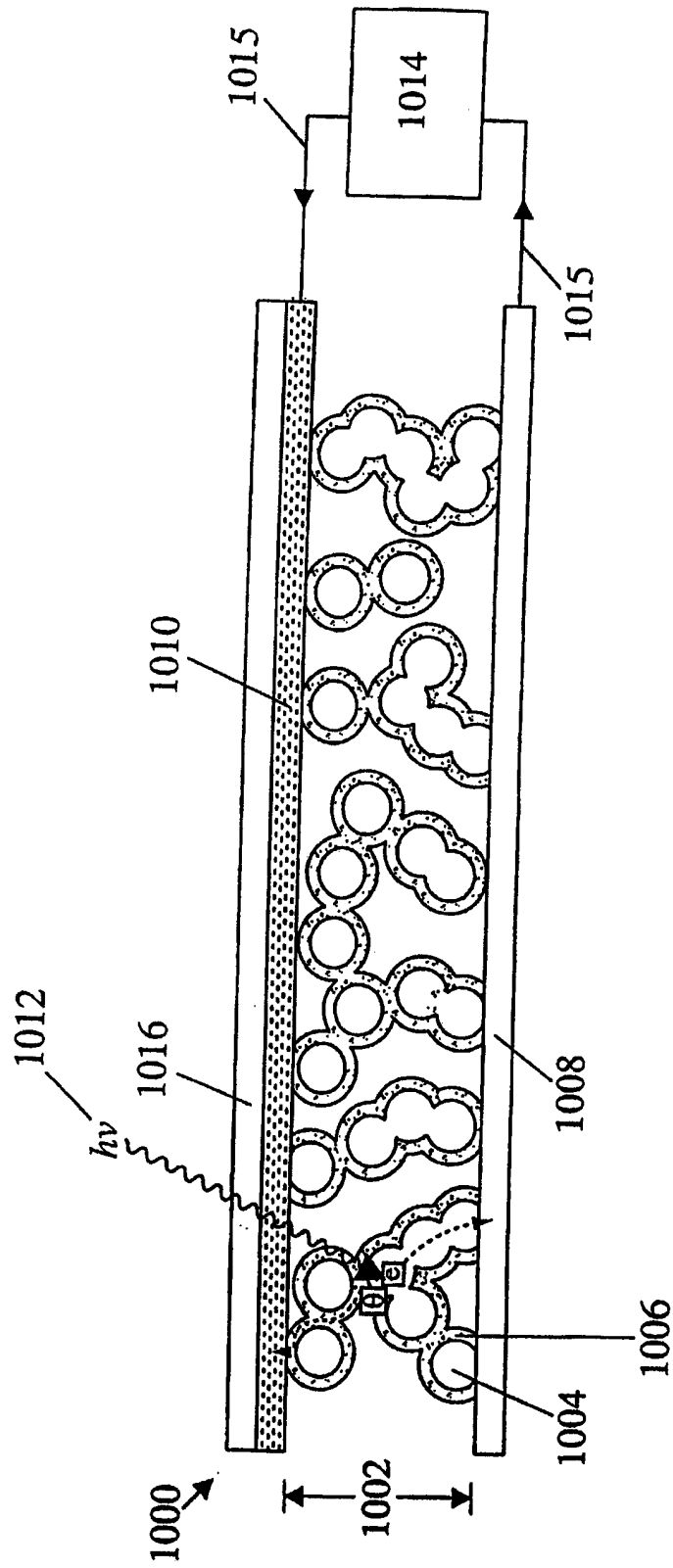


图 10

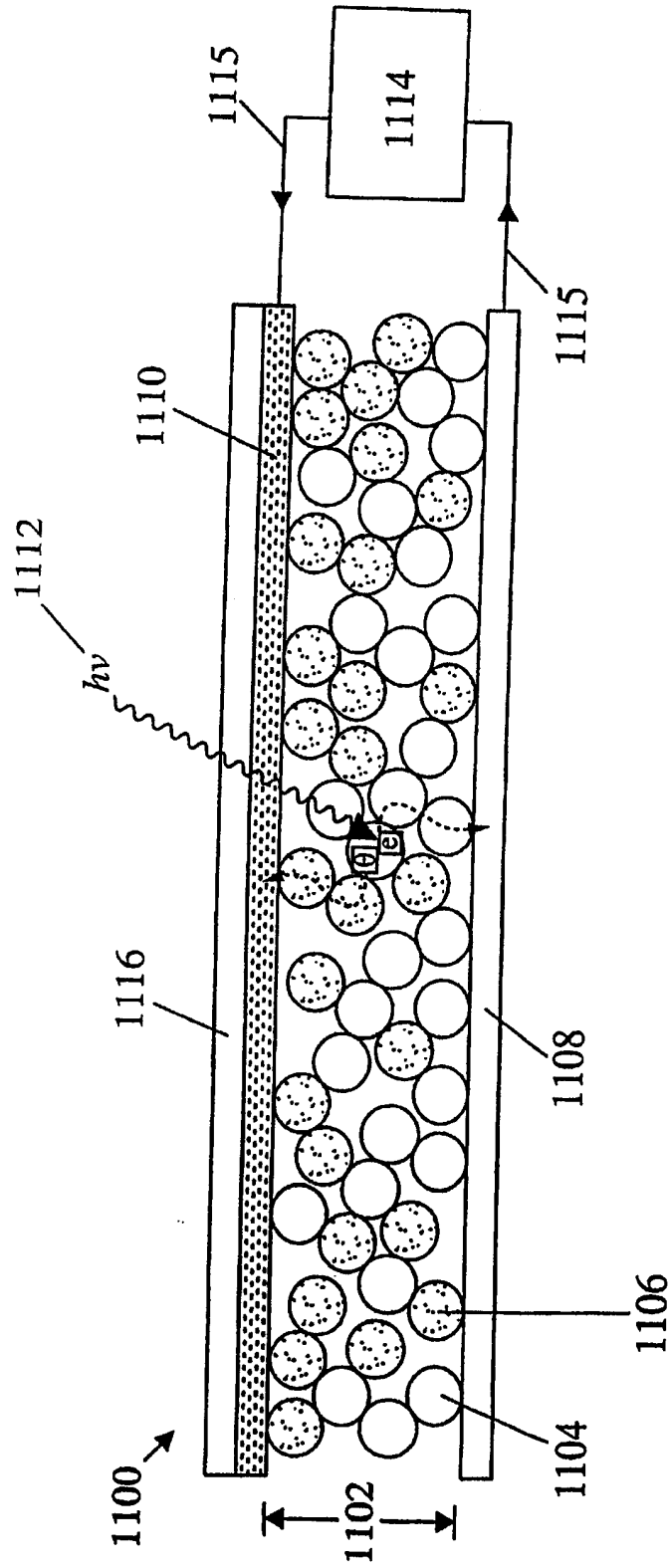


图 11

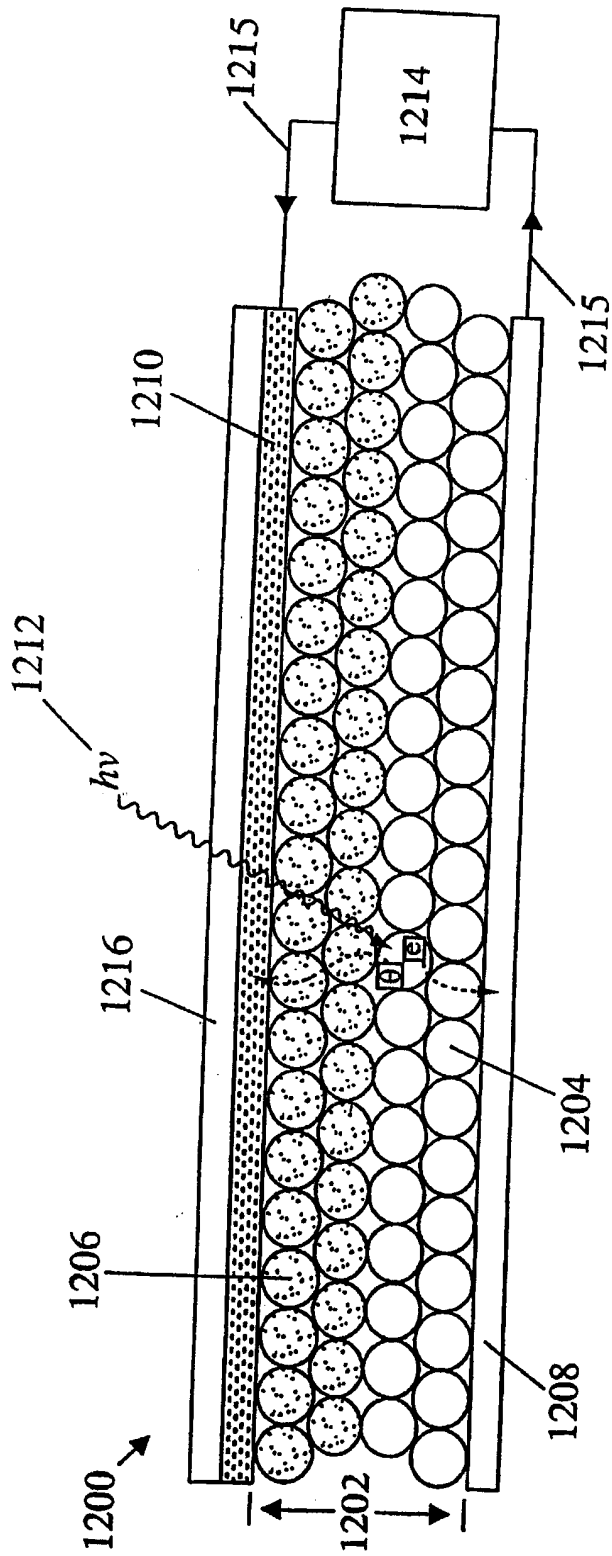


图 12