



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109830552 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201910137657.5

H01L 31/0328 (2006.01)

(22) 申请日 2019.02.25

H01L 31/0296 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01L 21/02 (2006.01)

申请公布号 CN 109830552 A

B82Y 10/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2019.05.31

(56) 对比文件

(73) 专利权人 景德镇陶瓷大学

陈肖慧.“ZnCuInS 量子点的变温光致发光”.《发光学报》.2012,

地址 333000 江西省景德镇市浮梁县湘湖镇

审查员 郭学军

(72) 发明人 曾涛 江炆 陈云霞 施玮  
苏小丽 冯诗乐

(74) 专利代理机构 北京劲创知识产权代理事务所(普通合伙) 11589

代理人 张铁兰

(51) Int. Cl.

H01L 31/032 (2006.01)

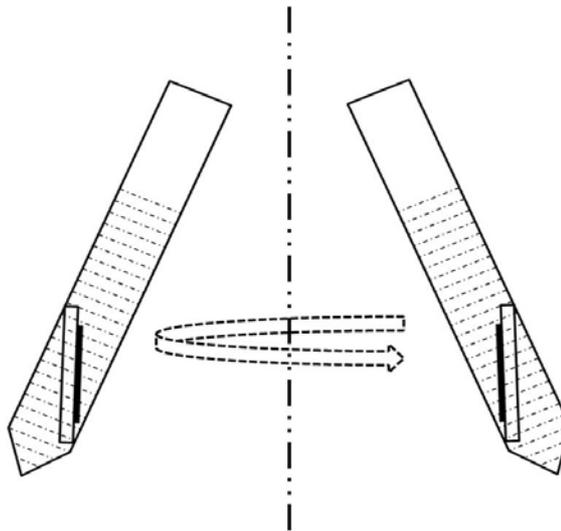
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于太阳能电池吸光层的纳米晶薄膜制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于太阳能电池吸光层的纳米晶薄膜制备方法,首先将有机长链配体修饰分散性良好的半导体纳米晶墨水通过旋涂方式沉积于指定的导电基底,后用卤族原子配体溶液处理制备纳米晶薄膜。将所获得纳米晶薄膜基底以一定角度置于离心管中,并在预处理保温离心管中加入有机混合溶剂以一定的转速处理一段时间。通过对基底角度、有机混合溶剂成分比例、转速及时间等参数的调控,可以获得微观结构致密且电学性能优异的纳米晶薄膜。该方法尤其适用于预先合成纳米晶薄膜后期优化处理,工艺简单且可重复性较好,在微纳光伏器件领域有广泛的应用前景。



1. 一种用于太阳能电池吸光层的纳米晶薄膜制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一:将表面包覆有油酸或油胺的无机半导体纳米晶原料,分散到非极性溶剂中制备出一定浓度稳定的纳米晶溶液,然后以一定转速旋涂于指定的基底上,形成纳米晶薄膜基片;

步骤二:将步骤一所制备出的纳米晶薄膜基片进行固态薄膜配体交换,将其表面的油酸或油胺用卤族原子配体取代,并且清洗油酸或油胺及多余的卤族原子配体;

步骤三:将步骤二经卤族原子配体取代后的纳米晶薄膜基片放置到离心机中,以一定角度设置在装有有机溶剂的离心管壁内,然后在离心机中以一定的转速处理一定时间完成纳米晶薄膜的熔接的过程;

所述步骤一中的纳米晶溶液的浓度为250~350mg/ml;所述旋涂时转速为1500~3000rpm;

所述步骤二中的固态薄膜配体交换工艺为:采用含碘的盐的甲醇溶液对纳米晶薄膜基片进行浸泡处理2分钟后,利用甲醇和乙腈的混合溶液进行清洗3次,每次清洗过程间隙都以1500~300rpm转速进行30秒的干燥;所述含碘的盐的甲醇溶液的浓度为40gm/ml;

所述步骤三中离心管外壁包裹的保温材料为铝箔或保温棉。

2. 根据权利要求 1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤一中的无机半导体纳米晶为CdSe、CdTe、PbS、PbSe、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、AgSbS<sub>2</sub>、AgBiS<sub>2</sub>中的一种;

所述步骤一中的非极性溶剂为甲苯、正辛烷、正己烷、氯仿中的一种。

3. 根据权利要求 1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤一中的旋涂工艺为:将导电基片底面置于匀胶机上,在导电基片正面滴上80μl纳米晶溶液,旋转40秒。

4. 根据权利要求 1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤二中卤族原子配体为碘原子,所述碘原子的来源为四丁基碘化铵(TBAI)、四甲基碘化铵(TMAI)、碘化铵(NH<sub>4</sub>I)中的一种。

5. 根据权利要求 1所述的制备方法,其特征在于,所述甲醇和乙腈混合溶液中体积比控制为2:1。

6. 根据权利要求 1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤三中离心机的转速为4500~8000rpm,处理时间为10~40min。

7. 根据权利要求 1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤三中离心管内的有机溶剂为甲醇与DMF或DMSO或BTA按体积比4:1~9:1的混合溶液,所述离心管内液体体积填充度为50~80%;所述纳米晶薄膜基片与离心管壁的夹角为20~40°。

## 一种用于太阳能电池吸光层的纳米晶薄膜制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于光伏材料领域,具体涉及一种用于太阳能电池吸光层的纳米晶薄膜制备方法。

### 背景技术

[0002] 以溶液法制备的半导体纳米晶作为新型太阳能电池吸收材料,因其制备成本及器件效率等优势成为当前光伏研究领域的热点之一。小尺寸半导体纳米晶所带来的“撞击离化”效应极有希望使得太阳能电池工作效率突破原来理论所设定的Schockley-Queisser极限值(J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 1282-1288.)。

[0003] 纳米晶构成的太阳能电池吸收层在异质结型光伏器件中扮演着重要的角色。设计时不但要考虑其对入射光子的吸收性能,还应考虑光生载流子在该层中输运性能。在液相法合成纳米晶过程中,为了保证纳米晶的形貌、组份的可控及后期分散均匀性,往往在合成过程中添加长碳链有机配体(如油酸、油胺等)。该类有机配体为绝缘性,包覆于纳米晶表面在其成膜之后阻碍载流子在薄膜中输运性能。根据报道,载流子(如电子或空穴)在纳米晶薄膜中的传输能力与晶粒之间的距离成反比(Science, 2016, 353 (6302): aac5523)。因此,如何减少纳米晶薄膜中晶粒之间的平均距离,改善载流子在薄膜中输运性能成为提高器件性能的有效途径之一。为了解决该问题,通常利用短链或卤族原子配体等来取代原有的有机长链配体。而具体实施工艺通常分为两种,第一种为固态薄膜配体交换工艺(Adv. Mater., 2016, 28 (2): 299-304),该方法需要多次沉积薄膜后实施交换工艺,主要缺点之一在于每次交换后由于薄膜体积变化导致的薄膜开裂,虽然裂缝在后续沉积过程中可以修补,但仍然无法保证裂缝被完全填充。此外,有机长链配体交换不完全及费时耗料也是该工艺的诟病;第二种为液相交换法,通过预先在液相中将长链配体交换为短链或原子配体并形成稳定的纳米晶,后期旋涂成膜(Nat. Mater., 2016, 16: 258-263)。该方法较前者相比,能够将有机长链配体交换完全并且能够一步旋涂成膜,然而在交换过程中需要使用大量的含有重金属的卤化物作为原子配体提供源,其废弃液将对环境安全带来负面冲击。纵观两种工艺,不难发现纳米晶薄膜中不能出现裂痕缝隙、长链配体被交换完全是缩短薄膜中纳米晶颗粒间距的主要手段。然而很少人注意到由于所制备的纳米晶的几何形貌往往为多面体(Nature Nanotechnology, 2015, 10:1013-1026),通过常用的几种镀膜的工艺手段中(如提拉、旋涂、喷涂等)成膜后,其堆积的形式也往往不是紧密堆积,需要后期施加外力使得薄膜致密化(ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 23947-23952),然而施加外力的形式或最终效果往往不尽如人意。

[0004] 因此,如何利用简单后期处理工艺促使纳米晶薄膜致密化,同时根据不同的纳米晶本征特性,实现薄膜中纳米晶之间熔接的可控性是实现器件级纳米晶薄膜制备的关键。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种工艺简单、可重复性好且具有优良电学性能

的纳米晶薄膜制备方法。

[0006] 为解决以上技术问题,本发明的技术方案是:一种用于太阳能电池吸光层的纳米晶薄膜制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0007] 步骤一:将表面包覆有油酸或油胺的无机半导体纳米晶原料,分散到非极性溶剂中制备出一定浓度稳定的纳米晶溶液,然后以一定转速旋涂于指定的基底上,形成纳米晶薄膜基片;

[0008] 步骤二:将步骤一所制备出的纳米晶薄膜基片进行固态薄膜配体交换,将其表面的油酸或油胺用卤族原子配体取代,并且清洗油酸或油胺及多余的卤族原子配体;

[0009] 步骤三:将步骤二经卤族原子配体取代后的纳米晶薄膜基片放置到离心机中,以一定角度设置在装有有机溶剂的离心管壁外,然后在离心机中以一定的转速处理一定时间完成纳米晶薄膜的致密化重构或熔接的过程。

[0010] 所述步骤一中的无机半导体纳米晶为CdSe、CdTe、PbS、PbSe、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、AgSbS<sub>2</sub>、AgBiS<sub>2</sub>中的一种;所述步骤一中的非极性溶剂为甲苯、正辛烷、正己烷、氯仿中的一种。

[0011] 所述步骤一中的旋涂工艺为:将导电基片底面置于匀胶机上,在导电基片正面滴上80μl纳米晶溶液,然后以1500~3000 rpm转速旋转40秒。

[0012] 所述步骤二中卤族原子配体为碘原子,所述碘原子的来源为四丁基碘化铵(TBAI)、四甲基碘化铵(TMAI)、碘化铵(NH<sub>4</sub>I)中的一种。

[0013] 所述步骤一中的纳米晶溶液的浓度为250~350 mg/ml。

[0014] 所述步骤二中的固态薄膜配体交换工艺为:采用含碘的盐的甲醇溶液对纳米晶薄膜基片进行浸泡处理2分钟后,利用甲醇和乙腈的混合溶液进行清洗3次,每次清洗过程间隙都以1500~300 rpm转速进行30秒的干燥。

[0015] 所述含碘的盐的甲醇溶液的浓度为40 gm/ml,甲醇和乙腈混合溶液中体积比控制为2:1。

[0016] 所述步骤三中离心管外壁包裹的保温材料为铝箔或保温棉。

[0017] 所述步骤三中离心机的转速为4500~8000 rpm,处理时间为10~40 min。

[0018] 所述步骤三中离心管内的有机溶剂为甲醇与DMF或DMSO或BTA按体积比4:1~9:1的混合溶液,所述离心管内液体体积填充度为50~80%;所述纳米晶薄膜基片与离心管壁的夹角为20~40°。

[0019] 本发明的有益效果为:

[0020] A、对于步骤二中传统的固态薄膜配体交换工艺实施,往往要进行多次循环沉积才能达到一定的厚度,保证后期器件能够高效吸收入射光子,本专利所提出的解决方案只需一步即可,后期只需要利用高浓度的含碘的盐浸泡处理即可;

[0021] B、经过步骤二中传统的固态薄膜配体交换工艺处理的纳米晶薄膜会存在开裂的情况,通过步骤三处理过后纳米晶在薄膜内可以发生重构现象,使得薄膜中存在的裂缝消失,促使薄膜致密化;

[0022] C、利用保温材料对于离心管进行保温处理,利用离心过程自产生的热量可以对纳米晶直接的熔接进行可控调节,免去后期纳米晶薄膜需要惰性气氛或真空环境热处理等工序(如CuInS<sub>2</sub>等激子吸收不明显的材料),整个制备工序简单;

[0023] D、对于各种材质的半导体纳米晶薄膜后期处理均具有较好的适用,适谱性强。

### 附图说明

[0024] 附图1为纳米晶薄膜的制备方法工艺中关键步骤——离心致密化或熔接处理过程的示意图。

### 具体实施方式

[0025] 实施例1:PbS 纳米晶薄膜的制备及致密化处理

[0026] 步骤1:利用热注射法制备油酸包覆的单分PbS纳米晶,工艺如下:0.45 g的氧化铅(PbO)与1.5 ml的油酸(OA)及5 ml的十八碳烯(ODE)混合溶液混合,在110℃搅拌条件下真空脱水脱气15 min,在将反应体系加热至120℃并稳定后注入事先配置的硫源(210 μl的六甲基二硅烷与5 ml的ODE混合液)。注入完毕后立刻关闭加热源,自然降至室温,降温过程中维持搅拌状态。通过往体系中加入丙酮进行离心清洗后分散至甲苯中,该过程重复3次;最后将所得的PbS纳米晶分散在正辛烷中,浓度控制在300 mg/ml;

[0027] 步骤2:将导电基底FTO置于匀胶机上,滴上约80 μl纳米晶溶液,后以2500 rpm转速进行旋转40秒后,将四丁基碘化铵(TBAI)的40 gm/ml甲醇溶液滴在纳米晶薄膜上进行浸泡处理2分钟后离心甩干。然后,利用甲醇和乙腈(体积比2:1)的混合溶液进行清洗3次,每次清洗过程间隙都利用2500 rpm转速30秒进行干燥;

[0028] 步骤3:纳米晶薄膜基片靠离心管壁20°放置(离心管外壁包有铝箔纸),膜面朝上,离心管中装有一定有机混合溶剂(甲醇:DMF =体积比4:1,离心管液体体积填充度:75%),后以5000 rpm处理25 min,完成后取出晾干即可。

[0029] 实施例2:PbSe 纳米晶薄膜的制备及致密化处理

[0030] 步骤1:利用热注射法制备油酸包覆的单分PbSe纳米晶,工艺如下:0.45 g的三水合醋酸铅( $\text{Pb(OAc)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )与1.5 ml的油酸(OA)及10 ml的十八碳烯(ODE)混合溶液混合,在110℃搅拌条件下真空脱水脱气15 min,在将反应体系加热至130℃并稳定后注入事先配置的硒源(0.054 g的硒粉溶于1 ml三丁基膦与4 ml的ODE混合液)。注入完毕后立刻关闭加热源,自然降至室温,降温过程中维持搅拌状态。通过往体系中加入乙醇进行离心清洗后分散至甲苯中,该过程重复3次;最后将所得的PbSe纳米晶分散在正辛烷中,浓度控制在350 mg/ml;

[0031] 步骤2:将导电基底FTO置于匀胶机上,滴上约80 μl纳米晶溶液,后以2500 rpm转速进行旋转40秒后,将四丁基碘化铵(TBAI)的40 gm/ml甲醇溶液滴在纳米晶薄膜上进行浸泡处理2分钟后离心甩干。然后,利用甲醇和乙腈(体积比2:1)的混合溶液进行清洗3次,每次清洗过程间隙都利用2500 rpm转速30秒进行干燥;

[0032] 步骤3:纳米晶薄膜基片靠离心管壁30°放置(离心管外壁包有铝箔纸),膜面朝上,离心管中装有一定有机混合溶剂(甲醇:BTA =体积比5:1,离心管液体体积填充度:80%),后以6500 rpm处理30 min,完成后取出晾干即可。

[0033] 实施例子3:CuInS<sub>2</sub>纳米晶薄膜的制备及致密化处理

[0034] 步骤1:利用热注射法制备油酸为包覆配体CuInS<sub>2</sub>纳米晶,将0.1 g的氯化亚铜(CuCl)和0.3 g的四水合氯化铟( $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )加入到12 ml油胺(OLAm)中于120℃条件下脱

水脱氧10 min后,溶液由蓝色过渡到透明浅黄色溶液,后通入 $N_2$ 作为保护气体,并维持反应体系温度稳定及搅拌条件。将事先准备好0.096 g的高纯硫粉溶于5 ml油胺的前驱体溶液注入其中后反应15 min;待反应时间达到后停止加热,向反应体系中加入1 ml的油酸搅拌15 min,再向体系中加入大量的丙酮进行离心清洗后分散至甲苯中,该过程重复3次;最后将所得到的 $CuInS_2$ 纳米晶分散在正辛烷中制备浓度为250 mg/ml的溶液;

[0035] 步骤2:将导电基底FTO置于匀胶机上,滴上约80  $\mu$ l纳米晶溶液,后以2900 rpm转速进行旋转40 s后,将碘化铵( $NH_4I$ )的40 gm/ml甲醇溶液滴在纳米晶薄膜上进行浸泡处理2分钟后离心甩干。然后,利用甲醇和乙腈(体积比2:1)的混合溶液进行清洗3次,每次清洗过程间隙都利用3000 rpm转速30秒进行干燥;

[0036] 步骤3:纳米晶薄膜基片靠离心管壁 $20^\circ$ 放置(离心管外壁包有铝箔纸),膜面朝上,离心管中装有一定有机混合溶剂(甲醇:DMSO =体积比8:1,离心管液体体积填充度:55%),后以6000 rpm处理25 min,完成后取出晾干即可。

[0037] 实施例子4:AgBiS<sub>2</sub>纳米晶薄膜的制备及致密化处理

[0038] 步骤1:利用热注射法制备油酸为包覆配体AgBiS<sub>2</sub>纳米晶,将0.386 g的醋酸铋( $Bi(OAc)_3$ )和0.134 g的醋酸银( $Ag(OAc)$ )加入到10 ml油酸中于 $120^\circ C$ 条件下脱水脱氧10 min后,后通入 $N_2$ 作为保护气体,待反应体系温度降至 $100^\circ C$ 稳定后维持搅拌条件。将事先准备好210  $\mu$ l的六甲基二硅烷(TMS)与5 ml十八碳烯(OED)的混合溶液注入其中后立刻移开加热套停止加热;待反应自然降至室温后,向体系中加入大量的丙酮进行离心清洗后分散至甲苯中,该过程重复3次;最后将所得到的AgBiS<sub>2</sub>纳米晶分散在正辛烷中制备浓度为300 mg/ml的溶液;

[0039] 步骤2:将导电基底FTO置于匀胶机上,滴上约80  $\mu$ l纳米晶溶液,后以2500 rpm转速进行旋转40秒后,将四甲基碘化铵(TMAI)的40 gm/ml甲醇溶液滴在纳米晶薄膜上进行浸泡处理2分钟后离心甩干。然后,利用甲醇和乙腈(体积比2:1)的混合溶液进行清洗3次,每次清洗过程间隙都利用1500 rpm转速40秒进行干燥;

[0040] 步骤3:纳米晶薄膜基片靠离心管壁 $40^\circ$ 放置(离心管外壁包有保温棉),膜面朝上,离心管中装有一定有机混合溶剂(甲醇:BTA =体积比4:1,离心管液体体积填充度:75%)后以7000 rpm处理35 min,完成后取出晾干即可。

[0041] 本发明不局限于上述实施例所记载的4种纳米晶薄膜制备方法,相关领域的技术人员应当理解:只要涉及到本专利中提及的离心条件下处理任何材质纳米晶薄膜,使其对应的器件性能提升(不仅仅局限于太阳能电池,涉及的其它器件诸如纳米晶基的FET等),都应在该专利的保护范围内。

[0042] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

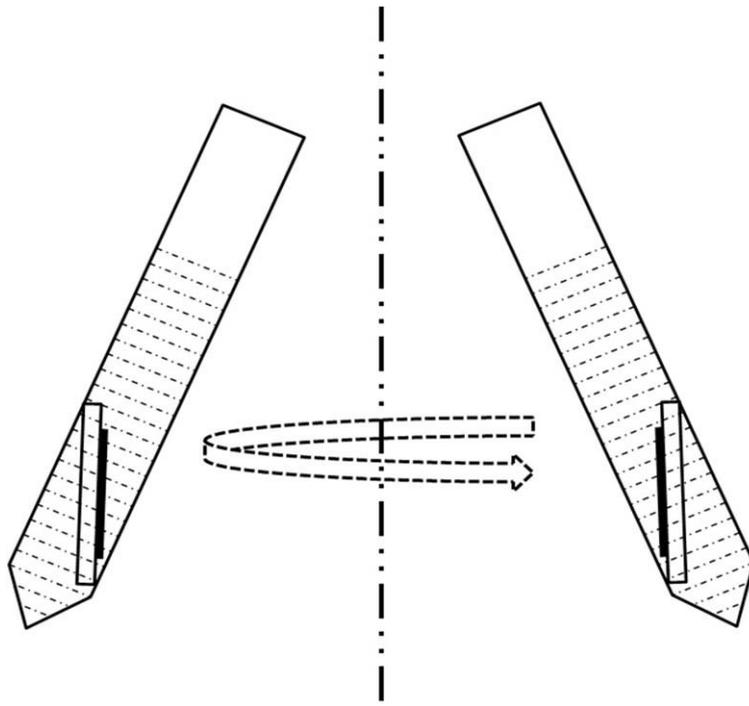


图1