



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104609379 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201510050155.0

(22)申请日 2015.01.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104609379 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(73)专利权人 西交利物浦大学
地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅湖高等教育教区仁爱路111号

(72)发明人 吴京锦 赵策洲

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 范晴

(51)Int.Cl.

C01B 19/04(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 103864027 A,2014.06.18,全文.

CN 101299443 A,2008.11.05,全文.

K. Sridhar 等.Synthesis by mechanical alloying and thermoelectric properties of Cu₂Te.《Journal of Alloys and Compounds》.1998,第264卷第293-298页.

审查员 顾明杰

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

碲铜化合物纳米材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碲铜化合物纳米材料的制备方法,与薄膜太阳能电池背接触重掺杂层相关。本发明碲铜化合物纳米材料的制备方法为,首先将铜粉放入管式炉中加热烘烤,然后把铜粉放在有机酸—无机酸混合液中腐蚀,经过去离子水反复冲洗之后,放在等离子清洗机中处理一段时间,最后把处理后铜粉和碲粉按一定的化学配比进行混合,把混合物置于行星式球磨机的球磨罐中密封,对材料进行多次研磨加热,每个循环的加热温度逐步升高,最后可得到化学配比可调的碲铜化合物纳米粉末。所得的Cu_xTe纳米粉末可以大幅度提高纯度,化学配比固定,该材料能够应用于碲化镉薄膜太阳能电池的背接触电极中。并且在整个制备过程都是封闭的,不会对环境和操作人造成污染。

1. 碲铜化合物纳米材料的制备方法,其特点在于,包括如下步骤:

(1) 将铜粉放入管式炉中加热,烘烤温度为850-1000℃,待升到最高温度后,急冷,整个升温降温的过程都通入保护气;

(2) 配制有机酸---无机酸溶液腐蚀剂和有机酸---无机酸溶液补充液;

(3) 将步骤(1)经过高温急冷处理的铜粉放入配好的有机酸---无机酸溶液腐蚀剂中,腐蚀数秒后用去离子水冲洗;再放入配好的有机酸---无机酸溶液补充液中,腐蚀数秒后用去离子水冲洗;

(4) 将步骤(3)得到的铜单质和经过研磨的碲单质,混合均匀放入有玛瑙球的玛瑙罐中,再将玛瑙罐置于球磨罐中,然后往球磨罐中通保护气后,密封,将球磨罐加热进行研磨,然后再升温加热、再研磨,反复进行若干次,最后静置到室温后取出。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)对铜粉的高温急冷处理,是达到设定温度以后以20℃/min的速度冷却。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于;步骤(2)中,配制有机酸---无机酸溶液腐蚀剂,其成分配比为:H₃PO₄:CH₃COOH:HNO₃=50:28:22;配制有机酸---无机酸补充液,其成分配比为:NH₃OH:H₂O₂:无水CH₃CH₂OH:去离子H₂O=5-15:5-15:50:50。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将步骤(3)腐蚀处理后的铜粉放入等离子体清洗机中进行活化处理后,再进行后续的混合研磨步骤。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤(4)中,腐蚀的铜单质和经过研磨的碲单质按照1:2~1:1摩尔比混合均匀放入球磨罐中。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的制备方法,其特征在于,在步骤(4)中,球磨罐的外部缠绕着加热丝,将球磨罐加热到180-350℃,进行研磨,然后再升温加热研磨,反复进行若干次,每次循环加热温度升高30-50℃,最终升高到430℃,最后静置到室温后取出。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)研磨的碲单质平均颗粒尺寸在1-5um之间。

碲铜化合物纳米材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学技术领域,具体涉及一种碲铜化合物纳米材料的制备方法。

背景技术

[0002] CdTe太阳电池是一种重要的薄膜太阳电池。如图1所示,典型的CdTe太阳电池是在淀积有透明导电氧化物(TCO)薄膜的玻璃衬底上,淀积一层n型掺杂的硫化镉(CdS)作为窗口层,以p型掺杂的CdTe层作为吸收层,经过退火之后p型半导体和n型半导体结合在一起形成p-n结,最后淀积一层金属薄膜。整个太阳电池以TCO薄膜作为前电极,以金属薄膜作为背电极。然而,碲化镉具有很高的功函数($\sim 5.5\text{eV}$),因此CdTe薄膜与大多数的金属都很难形成欧姆接触。CdTe和金属之间形成的肖特基势垒会增加空穴的迁移到背电极的难度,从而降低了太阳电池的效率。

[0003] 解决这个问题一般采用两种办法。第一种办法是采用功函数较高的金属作为背电极。但是功函数较高的金属一般都是金、铂等昂贵并且储量少的金属。因此一般来说,大家采用另外一种方法,也就是在碲化镉薄膜和金属背电极之间加入一层重掺杂的背接触层(Back Contact Layer),使得空穴通过隧穿效应(Tunneling Effect)穿过肖特基势垒到达背电极,从而达到消除肖特基势垒的目的。用于背接触层的常见材料是碲(Te),碲化锌(ZnTe),碲化汞(HgTe),碲化铋(Sb_2Te_3),碲化砷(As_2Te_3)和碲化铜(Cu_xTe)等等。其中,碲化铜(Cu_xTe)得到很广泛的应用。

[0004] 现有技术中 Cu_xTe 的制备方法大概分为两种。一种是通过含铜化合物和含碲化合物的在强酸性溶液中反应合成 Cu_xTe 。因为是在强酸环境中进行的,对于自上而下结构(superstrate structure)的制备方法的太阳电池来说,强酸溶液会腐蚀P型的CdTe层;而对于自下而上结构(substrate structure)的制备方法来说,强酸溶液对衬底的要求很高,一般来说,符合要求的都是贵金属和稀有金属。此外在制备过程中涉及到溶液,而潮湿的环境会使碲化镉太阳电池的效率大大降低。另外一种方法是在高真空环境下,通过共蒸发的方式或者依次蒸发的方式蒸镀上碲和铜,然后再在惰性氛围中退火得到 Cu_xTe 。但是由于蒸镀的碲和铜的量不能精确控制,这种方法得到的化合物的摩尔比不好控制。因为碲单质易于升华,熔点也低,在退火过程中,由于升华、蒸发缺失的碲会导致化合物摩尔比的偏离。因此,研究一种能够精确控制摩尔比的 Cu_xTe 制备方法对于制备碲化镉薄膜太阳能的背接触层有着关键的意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术中 Cu_xTe 制备方法的缺陷,提供了一种能够精确控制合成物纯度、摩尔比的制备方法。

[0006] 为了解决上述的技术问题,本发明提供一种碲铜化合物纳米材料的制备方法,其特点在于,包括如下步骤:

[0007] (1) 将铜粉放入管式炉中加热,烘烤温度为 $850\text{--}1000^\circ\text{C}$,待升到最高温度后,急冷,

整个升温降温的过程都通入保护气；

[0008] (2) 配制有机酸---无机酸溶液腐蚀剂和有机酸---无机酸溶液补充液；

[0009] (3) 将步骤(1)经过高温急冷处理的铜粉放入配好的有机酸---无机酸溶液腐蚀剂中，腐蚀数秒后用去离子水冲洗；再放入配好的有机酸---无机酸溶液补充液中，腐蚀数秒后用去离子水冲洗；

[0010] (4) 将步骤(3)得到的铜单质和经过研磨的碲单质，混合均匀放入有玛瑙球的玛瑙罐中，再将玛瑙罐置于球磨罐中，然后往球磨罐中通保护气后，密封，将球磨罐加热进行研磨，然后再升温加热、再研磨，反复进行若干次，最后静置到室温后取出。

[0011] 本发明的一优选技术方案，步骤(1)对铜粉的高温急冷处理，是达到设定温度以后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却。

[0012] 本发明的一优选技术方案，步骤(2)中，配制有机酸---无机酸溶液腐蚀剂，其成分配比为： $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3=50:28:22$ ；配制有机酸---无机酸补充液，其成分配比为： $\text{NH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{无水}):\text{H}_2\text{O}(\text{D1})=5-15:5-15:50:50$ ；

[0013] 本发明的一优选技术方案，将步骤(3)腐蚀处理后的铜粉放入等离子体清洗机中进行活化处理后，再进行后续的混合研磨步骤。

[0014] 本发明的一优选技术方案，在步骤(4)中，腐蚀的铜单质和经过研磨的碲单质按照 $1:2\sim 1:1$ 摩尔比混合均匀放入球磨罐中。

[0015] 本发明的一优选技术方案，在步骤(4)中，球磨罐的外部缠绕着加热丝，将球磨罐加热到 $180-350^{\circ}\text{C}$ ，进行研磨，然后再升温加热研磨，反复进行若干次，每次循环加热温度升高 $30-50^{\circ}\text{C}$ ，最终升高到 430°C ，最后静置到室温后取出。

[0016] 本发明的一优选技术方案，步骤(4)研磨的碲单质平均颗粒尺寸在 $1-5\mu\text{m}$ 之间，优选为 $1-3\mu\text{m}$ 之间。

[0017] 将铜粉平铺在石英舟上，放入管式炉中加热。目标温度为 $850-1000^{\circ}\text{C}$ 。本发明建议选取温度为 950°C 。待升到最高温度后，急冷。急冷后的铜颗粒存在高浓度的位错，还有与堆垛层错有关的位错，扩展位错与孪晶。这些晶体缺陷都是在急冷结晶过程中产生的。

[0018] 本发明所采用的管式炉是管径(内径)为 8cm 的开启式管式炉。整个升温降温的过程都通入高纯氮气作为保护气氛，保护气体的流速为 500sccm 。

[0019] 首先根据所要合成化合物的摩尔比，确定在 $1:2\sim 1:1$ 的摩尔比范围内铜单质和碲单质的量，放入带有玛瑙球的小玛瑙罐中，如图3所示。再将小玛瑙罐置于带有气阀和法兰的不锈钢球磨罐中，固定好，如图4所示。小玛瑙罐的作用在于避免研磨过程中因球磨罐磨损而引入的金属杂质。不锈钢球磨罐的作用在于提供密封的反应环境。

[0020] 该不锈钢球磨罐的外壁上饶有加热丝，如图4所示。然后往球磨罐中通20分钟的氩气后，密封。待充分混合后，将球磨罐加热到 $300-350^{\circ}\text{C}$ ，研磨2个小时；再进行升温加热、研磨；反复进行三次。

[0021] 本发明中相关术语的说明及解释

[0022] 根据本发明，术语“保护气”是指业界所知悉任何稳定的气体，比如氦气、氖气、氩气、氪气、氙气等等，都可适用于本发明，应该尽量避免氧化性气体的使用。推荐使用氮气，氩气。

[0023] 根据本发明，术语“碲”指的是一种易碎的、银白色的化学物质。其熔点为 449°C 。碲

一般呈六角形的晶体结构。通过化学合成的办法得到的碲也可以呈现非晶态。元素碲的纯度通常高于99%，通常在99.5%–99.9%之间。本发明建议使用的材料的纯度为大于99.99%的碲粉。将碲粉放置于行星式球磨机的球磨罐中研磨。得到平均颗粒尺寸在1到5 μm 之间。建议优化到1到3 μm 之间。在业界被广泛接受的确定平均颗粒直径的方法都可以适用于本发明的平均颗粒尺寸测量。

[0024] 根据本发明，术语“铜”指的是任何业界知悉的铜粉，纯度在本发明的要求范畴内都适用。本发明首先选用纯度大于99.5%的铜粉，优选选取纯度为99.99%的铜粉。这种纯度的铜粉从可能引入的掺杂物和原料成本两个角度来说都比较合适。

[0025] 本发明的优点在于，(1) 所得的 Cu_xTe 纳米粉末大幅度提高纯度，整个制备过程是在密闭的球磨罐中进行的，避免了高温反应过程中碲单质的流失，从而精确地控制了反应生成物的化学配比；

[0026] (2) 此外，整个制备过程不涉及真空环境、溶液环境、强酸环境，因而降低了能量损耗，也对太阳电池的衬底没有要求。密闭的制备环境也避免了对环境和操作人员的污染。

附图说明

[0027] 图1为CdTe薄膜太阳能电池结构示意图，

[0028] 图2为设有重掺杂的背接触层的CdTe薄膜太阳能电池结构示意图，

[0029] 图3为内置有玛瑙球及待碾磨粉末的玛瑙罐示意图，

[0030] 图4为不锈钢球磨罐外观图，

[0031] 其中，1为金属薄膜，2为p-CdTe层，3为n-CdS层，4为TCO层，5为玻璃，6为背接触层；

[0032] 10为玛瑙罐，11为玛瑙球，12为待碾磨粉末，包括碲粉和铜粉；

[0033] 20为不锈钢球磨罐，21为加热丝，22为固定螺丝，23为气阀。

具体实施方式

[0034] 以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明。应理解，这些实施例是用于说明本发明而并不限于限制本发明的范围。实施例中采用的实施条件可以根据具体厂家实验室的条件做进一步调整，未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

[0035] 实施例1

[0036] 选用普通的石英玻璃片作为衬底，将铜粉均匀的洒在石英片上，放入管式炉中。设定的目标温度是950 $^{\circ}\text{C}$ ，烘烤30分钟。通入氩气提供保护气氛，氩气的流速是500sccm。达到设定温度以后以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却。待铜粉冷却至室温以后，取出，放入腐蚀剂中腐蚀5s。用滤纸滤出铜粉后，用18M $\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水反复冲洗三次。其中腐蚀剂的成分配比为： $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3=50:28:22$ 。然后放入补充液中腐蚀3s。用滤纸滤出铜粉后，用18M $\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水反复冲洗三次。补充液的成分配比为： $\text{NH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{无水}):\text{H}_2\text{O}(\text{D}_1)=5:15:50:50$ 。将得到的铜粉置于等离子体清洗机中，用氩气作为工作气体。同时，将碲粉放入行星式球磨机中研磨。将得到的研磨粉，选出一部分，以去离子水为分散介质，以焦磷酸钠为分散剂，用光子相关纳米粒度仪检测。优化研磨条件，当粉末径粒在1–5 μm 时，符合要求。然后将处理后的铜粉和碲粉按目标摩尔比配置，置于小玛瑙罐中。将小玛瑙罐放在不锈钢罐中固定好。往球磨罐通入20分钟氩气，然后关闭气阀。将球磨罐加热到280 $^{\circ}\text{C}$ ，研磨

两个小时,再升高50℃,再研磨两个小时。直到升高到430℃,研磨两个小时,实验结束。静置到室温以后,取出。即可得到符合预设的摩尔比的碲化铜粉末。

[0037] 实施例2

[0038] 将铜粉放在坩埚中,放入管式炉中。设定的目标温度是850℃,烘烤1小时。通入氮气提供保护气氛,氮气的流速是1LPM。达到设定温度以后以20℃/min的速度冷却。继续通入氮气做保护,待铜粉冷却至室温以后,取出,放入腐蚀剂中腐蚀10s。用滤纸滤出铜粉后,用18MΩ·cm的去离子水反复冲洗三次。其中腐蚀剂的成分配比为:H₃PO₄:CH₃COOH:HNO₃=50:28:22。然后放入补充液中腐蚀5s。用滤纸滤出铜粉后,用18MΩ·cm的去离子水反复冲洗三次。补充液的成分配比为:NH₃OH:H₂O₂:CH₃CH₂OH(无水):H₂O(DI)=15:5:50:50。将得到的铜粉置于等离子体清洗机中,用氩气作为工作气体。同时,将碲粉放入行星式球磨机中研磨。将得到的研磨粉,选出一部分,以异丙醇为分散介质,以焦磷酸钠为分散剂,用光子相关纳米粒度仪检测。优化研磨条件,当粉末平均径粒在1-5um时,符合要求。然后将处理后的铜粉和碲粉按目标摩尔比配置,置于小玛瑙罐中。将小玛瑙罐放在不锈钢罐中固定好。往球磨罐通入20分钟氩气,然后关闭气阀。将球磨罐加热到300℃,研磨两个小时,再升高30℃,再研磨两个小时,如此反复。直到升高到430℃,研磨两个小时,实验结束。静置到室温以后,取出。即可得到符合预设的摩尔比的碲化铜粉末。

[0039] 实施例3

[0040] 选用普通的云母片作为衬底,将铜粉均匀的洒在云母片上,放入管式炉中。设定的目标温度是1000℃,烘烤30分钟。通入氩气提供保护气氛,在升温和降温过程中,氩气的流速是100sccm,在最高温的时候氩气的流速是1LPM。烘烤30分钟后,以后以20℃/min的速度冷却。待铜粉冷却至室温以后,取出,放入腐蚀剂中腐蚀3s。用滤纸滤出铜粉后,用18MΩ·cm的去离子水反复冲洗三次。其中腐蚀剂的成分配比为:H₃PO₄:CH₃COOH:HNO₃=50:28:22。然后放入补充液中腐蚀10s。用滤纸滤出铜粉后,用18MΩ·cm的去离子水反复冲洗三次。补充液的成分配比为:NH₃OH:H₂O₂:CH₃CH₂OH(无水):H₂O(DI)=5:5:50:50。将得到的铜粉置于等离子体清洗机中,用氩气作为工作气体。同时,将碲粉放入行星式球磨机中研磨。将得到的研磨粉,选出一部分,以去离子水为分散介质,以焦磷酸钠为分散剂,用光子相关纳米粒度仪检测。优化研磨条件,当粉末径粒在1-5um时,符合要求。然后将处理后的铜粉和碲粉按目标摩尔比配置,置于小玛瑙罐中。将小玛瑙罐放在不锈钢罐中固定好。往球磨罐通入20分钟氩气,然后关闭气阀。将球磨罐加热到160℃,研磨两个小时,再升高30℃,再研磨两个小时,如此反复。最后升高到430℃,研磨两个小时,实验结束。静置到室温以后,取出。即可得到符合预设的摩尔比的碲化铜粉末。

[0041] 上述实例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

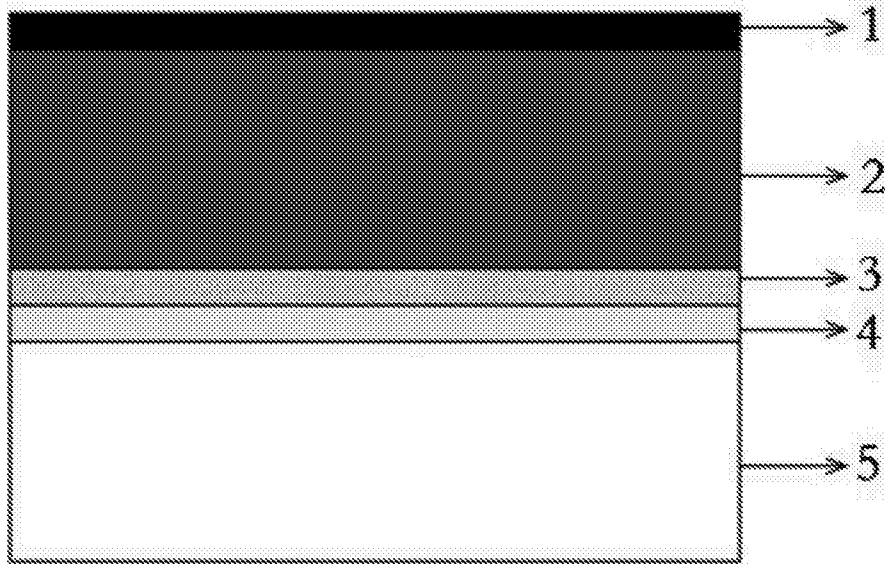


图1

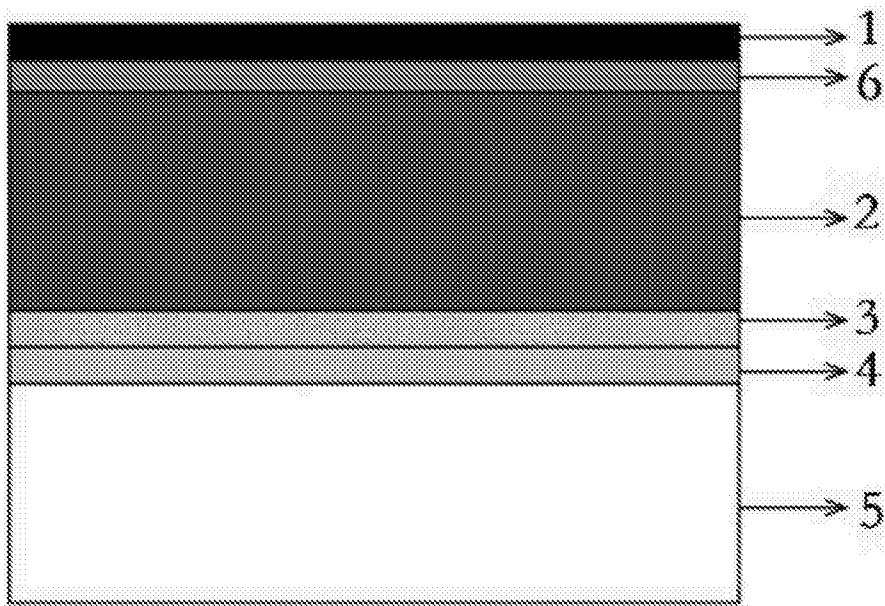


图2

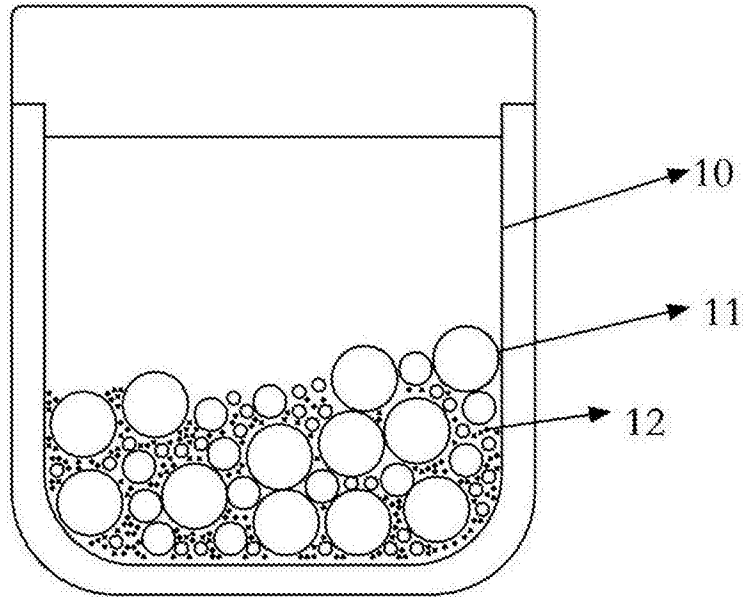


图3

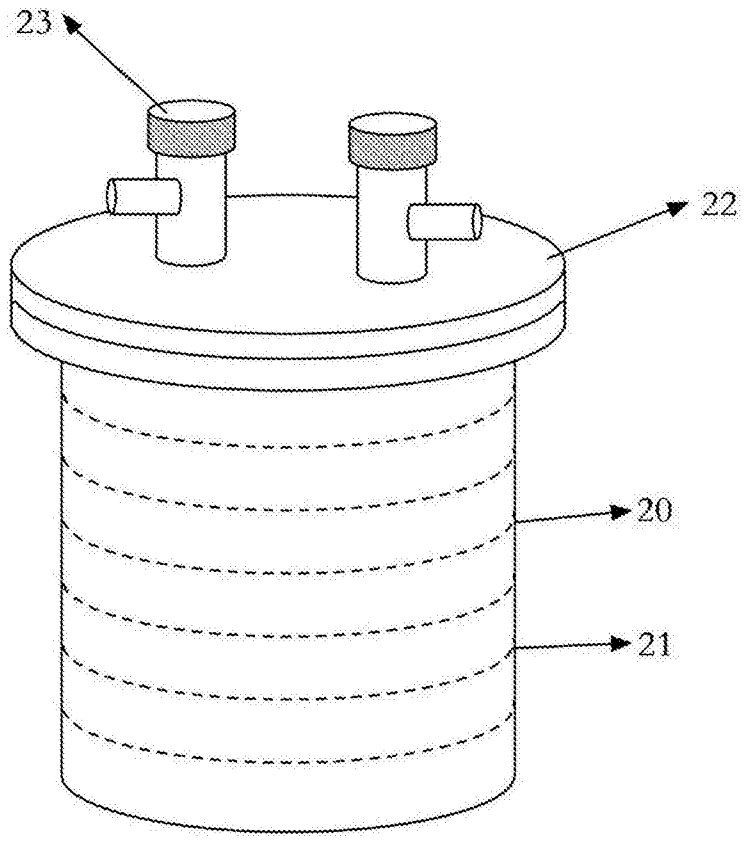


图4