



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116600615 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 15

(21) 申请号 202310505963.6

(22) 申请日 2023.05.06

(71) 申请人 南开大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园区
同砚路38号

(72) 发明人 刘永胜 高玉平

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

专利代理师 王丽

(51) Int. Cl.

H10K 71/12 (2023.01)

H10K 71/40 (2023.01)

H10K 85/50 (2023.01)

H10K 30/10 (2023.01)

H10K 30/50 (2023.01)

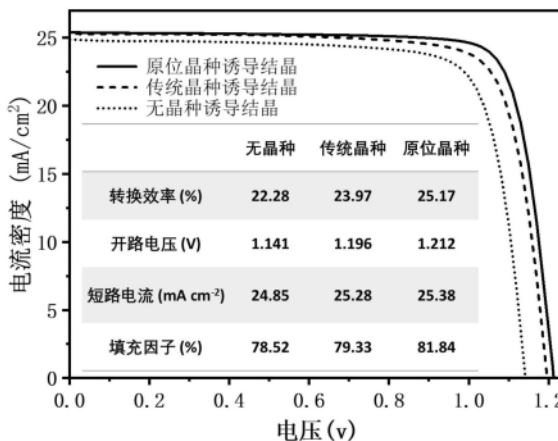
权利要求书1页 说明书9页 附图7页

(54) 发明名称

一种钙钛矿薄膜制备方法及太阳能电池器
件应用

(57) 摘要

发明提出一种钙钛矿薄膜制备方法及太阳
能电池器件应用。在电子传输层上旋涂一层碘化
铅溶液,并退火处理后,在碘化铅薄膜表面旋涂
一层有机配体材料,形成二维钙钛矿晶种分散在
碘化铅薄膜表面;在上述碘化铅薄膜上旋涂甲脒
碘盐和甲胺氯盐混合溶液,进行退火处理,得到
晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜。本技术可原位
形成2D晶种诱导钙钛矿结晶,不需要额外的合成
步骤,且本技术所形成的2D晶种为纯相(n=1
相),不包含其他杂相结构,更有利于电荷传输和
获得高质量钙钛矿薄膜。同时相应的太阳能电池
器件可获得更高的光电转化效率,达到25.17%,
其值远高于传统方法和无晶种诱导结晶所得到的
光伏效率。



1. 一种钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,将有机配体旋涂于碘化铅薄膜表面,经退火处理原位生成2D钙钛矿晶种,并进一步诱导钙钛矿吸光层的结晶,以获得高结晶度的钙钛矿吸光层。

2. 如权利要求1所述的钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,在电子传输层上旋涂一层碘化铅溶液,并退火处理后,在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料或其他种类的有机、无机或高分子材料,并经过退火处理,形成二维钙钛矿晶种分散在碘化铅薄膜表面;在上述碘化铅薄膜上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液,进行退火处理,得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜。

3. 如权利要求2所述的钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,在碘化铅薄膜表面旋涂4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐ThPyI,与碘化铅原位形成 $(\text{ThPy})_2\text{PbI}_4$ 晶种。

4. 如权利要求2所述的钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,在碘化铅薄膜表面旋涂四氢异喹啉碘盐THIQI,与碘化铅原位形成 $(\text{THIQ})_2\text{PbI}_4$ 晶种。

5. 如权利要求2所述的钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,在碘化铅薄膜表面旋涂苯乙胺碘盐PEAI,与碘化铅原位形成 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 晶种。

6. 如权利要求2所述的钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,在碘化铅薄膜表面旋涂噻吩甲胺碘盐ThMAI,与碘化铅原位形成 $(\text{ThMA})_2\text{PbI}_4$ 。

7. 如权利要求2所述的钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,在碘化铅薄膜表面旋涂丁胺碘盐BAI,与碘化铅形成 $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ 。

8. 如权利要求2所述的钙钛矿薄膜制备方法;其特征是,在碘化铅薄膜表面旋涂并噻吩甲胺碘盐TTMAI,与碘化铅形成 $(\text{TTMA})_2\text{PbI}_4$ 。

9. 权利要求1的钙钛矿薄膜制备方法用于太阳能电池器件制备方法,其特征是,包括如下步骤:

步骤1) 在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上沉积或旋涂一层电子传输层;

步骤2) 在电子传输层上旋涂一层碘化铅溶液,并退火处理;

步骤3) 在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料,并经过退火处理,形成二维钙钛矿晶种或其他种类晶种分散在碘化铅薄膜表面;

步骤4: 在上述碘化铅薄膜表面上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液;将上述薄膜在100-180℃条件下进行退火处理,得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜;

步骤5: 旋涂一层空穴传输层,得到空穴传输层;

步骤6: 采用真空蒸镀法在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和金属电极。

10. 如权利要求9所述的钙钛矿薄膜制备方法用于太阳能电池器件制备方法,其特征是,步骤3) 在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料,包括苯乙胺碘盐、噻吩甲胺碘盐或丁胺碘盐;溶剂为异丙醇和乙醇,浓度0.5-10mg/ml材料,并经过退火处理,退火温度为50-100℃,退火时间为0分钟-10分钟,形成二维钙钛矿晶种或其他种类晶种分散在碘化铅薄膜表面。

一种钙钛矿薄膜制备方法及太阳能电池器件应用

技术领域

[0001] 发明属于钙钛矿光伏技术领域,特别提出一种原位生成二维钙钛矿晶种并诱导三维钙钛矿结晶的方法;提出一种钙钛矿薄膜制备方法及太阳能电池器件应用。

背景技术

[0002] 钙钛矿太阳能电池作为第三代新型太阳能电池技术,因其成本低廉、制备工艺简单且光电转换效率(PCE)高而被广泛研究。目前在钙钛矿太阳能电池领域,提高电池的光电转换效率的主要途径有晶种诱导、界面钝化、优化载流子传输层等手段。其中晶种诱导是提高钙钛矿薄膜质量和PCE的关键手段。目前主流的晶种添加剂主要包括无机物(例如,KCl、KI、RbCl等)、二维(2D)有机配体材料(例如苯乙胺碘盐、噻吩甲胺碘盐等)、其他有机化合物和高分子添加剂等。其中,有机配体材料作为添加剂可在3D钙钛矿晶界处形成2D相的钙钛矿结构,这种2D结构作为晶种诱导3D钙钛矿结晶,形成2D/3D杂化结构。在2D/3D杂化钙钛矿领域,传统的策略是直接将有有机配体材料或2D钙钛矿晶种添加进钙钛矿前驱液中制备2D/3D杂化钙钛矿薄膜。使用这种方法可在3D钙钛矿晶界中或者前驱液中形成2D钙钛矿晶种,提高钙钛矿薄膜的质量和器件性能。传统的2D晶种诱导结晶的两步法钙钛矿薄膜制备工艺如下:

[0003] 步骤1:在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上沉积或旋涂一层电子传输层。具体为:在ITO或FTO上制备电子传输层之前需要对其进行清洗,包括用洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇依次清理ITO或FTO导电玻璃各15分钟。将清洗好的ITO或FTO导电玻璃用UV-ozone处理,即紫外-臭氧处理,然后在处理好的ITO或FTO上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液,厚度可选20-100nm,并对其进行退火处理,退火温度可选140-180℃,退火时间可选15-30分钟;其中二氧化锡纳米颗粒溶液的溶剂为水。

[0004] 步骤2:在电子传输层上旋涂一层碘化铅溶液,碘化铅浓度可选1.1mol/L-1.7mol/L,溶剂可选N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷,并退火处理,退火温度为50-80℃,退火时间为0.5分钟至5分钟。其中,碘化铅溶液中加入事先合成的2D钙钛矿晶种或者有机配体材料。

[0005] 步骤3:在上述碘化铅薄膜上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液,其中甲脒碘盐浓度可选60-120mg/ml,甲胺氯盐浓度可选6-20mg/ml,溶剂可选异丙醇和乙醇;将上述薄膜在100-180℃条件下进行退火处理,退火时间可选10-30分钟,得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜;

[0006] 步骤4:旋涂一层空穴传输层;空穴传输层包括将2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-oMeTAD)溶液旋涂在钙钛矿的表面,得到空穴传输层,其中,Spiro-oMeTAD溶液中的溶剂包括氯苯。

[0007] 步骤5:采用真空蒸镀法在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钨和金属电极。

[0008] 然而,使用这种传统的策略所制备的2D/3D杂化钙钛矿活性层质量仍然较差,且其光电转换效率(PCE)仍然较低,目前文献中所报道的2D/3D杂化钙钛矿太阳能电池(PSCs)的光电转换效率不超过25%。主要原因是,将有机配体材料或者2D钙钛矿晶种添加进钙钛矿

前驱液中可形成杂乱的多相2D钙钛矿晶种($n=1, 2, 3, 4\cdots$),这种杂乱的多相结构不利于3D钙钛矿的结晶。同时,在前驱液中或者结晶过程中形成的这种杂乱的多相2D钙钛矿晶种最终将残留在3D钙钛矿的晶界处,进一步阻碍了钙钛矿吸光层的电荷传输。另一方面,这种将2D钙钛矿晶种添加进3D钙钛矿前驱液的方法不利于钙钛矿太阳能电池的规模化生成,因此这种传统的方案不适合用于产业化。主要的原因是,2D钙钛矿晶种的合成具有一定的难度。在实验室中,合成2D钙钛矿晶种往往需要高温 $120^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌,之后以 $1^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的降温速度缓慢降温才可得到2D钙钛矿晶种。这种合成2D钙钛矿晶种的方法,非常容易受到外界环境的干扰,比如样品台的振动等,实验室的室温等因素。最主要的是,这种方法往往只适合毫克级别的合成量。一扩大样品量,便很难获得高质量的2D钙钛矿晶种。同时,对于不同种类的2D钙钛矿晶种而言,其合成难度也是不同的。对于多数2D钙钛矿晶种,研究人员甚至在实验室中都无法获得。因此这种传统的将2D钙钛矿晶种添加进3D钙钛矿前驱液中的方法极大地阻碍了2D/3D杂化PSCs的光电转换效率和性能,也限制了2D钙钛矿晶种的使用范围。

发明内容

[0009] 针对以上研究背景,本技术可在两步法钙钛矿薄膜制备过程中原位形成2D钙钛矿晶种,诱导钙钛矿薄膜结晶。这种原位形成2D晶种、不需要额外的晶种合成步骤的方法扩大了2D钙钛矿晶种的使用范围。

[0010] 具体技术方案如下:

[0011] 钙钛矿吸光层是钙钛矿太阳能电池的核心部分,其质量决定着钙钛矿太阳能电池的整体性能。对于钙钛矿吸光层,其结晶度的高低、好坏决定着该层的整体质量。在钙钛矿前驱体中添加2D钙钛矿晶种或有机配体材料是调节钙钛矿吸光层质量的通用方法。然而若加入有机配体作晶种可导致晶种材料与MACl或FAI等进一步反应形成杂乱的多相2D钙钛矿($n\geq 1$);若加入纯相的2D钙钛矿(其 n 值通常为1)作晶种,则需要事先合成2D钙钛矿晶种,且2D钙钛矿晶种的合成往往具有一定的难度。本发明为了获得高质量的钙钛矿吸光层,发明了一种不需要事先合成且原位生成2D钙钛矿晶种并诱导钙钛矿吸光层结晶的方法。该发明同时克服了以上缺陷,避免了杂乱的多相2D钙钛矿在3D钙钛矿晶界处的形成,改善了活性层的电荷传输。同时,该发明可原位地形成2D钙钛矿晶种,不需要事先合成2D钙钛矿晶种。简单地表述该发明为:在两步法制备钙钛矿吸光层的过程中,将有机配体旋涂于碘化铅薄膜表面,经退火处理原位生成2D钙钛矿晶种并进一步诱导钙钛矿吸光层的结晶,以获得高质量、高结晶度的钙钛矿吸光层。

[0012] 本发明的技术方案如下:

[0013] 一种钙钛矿薄膜制备方法;将有机配体旋涂于碘化铅薄膜表面,经退火处理原位生成2D钙钛矿晶种,并进一步诱导钙钛矿吸光层的结晶,以获得高结晶度的钙钛矿吸光层。

[0014] 所述的钙钛矿薄膜制备方法;在电子传输层上旋涂一层碘化铅溶液,并退火处理后,在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料,形成二维钙钛矿晶种分散在碘化铅薄膜表面;在上述碘化铅薄膜上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液,进行退火处理,得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜。

[0015] 上述有机配体材料包括,2-噻吩甲胺碘盐ThMAI,4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡

啉氢碘酸盐ThPyI, 四氢异喹啉氢碘酸盐THIQI, 并噻吩甲胺碘盐TTMAI, 丁胺碘盐BAI, 苯乙胺碘盐PEAI, 等。

[0016] 优选旋涂有机配体材料4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐ThPyI, 与碘化铅原位形成 $(\text{ThPy})_2\text{PbI}_4$ 晶种。

[0017] 优选旋涂有机配体材料四氢异喹啉碘盐THIQI, 与碘化铅原位形成 $(\text{THIQ})_2\text{PbI}_4$ 晶种。

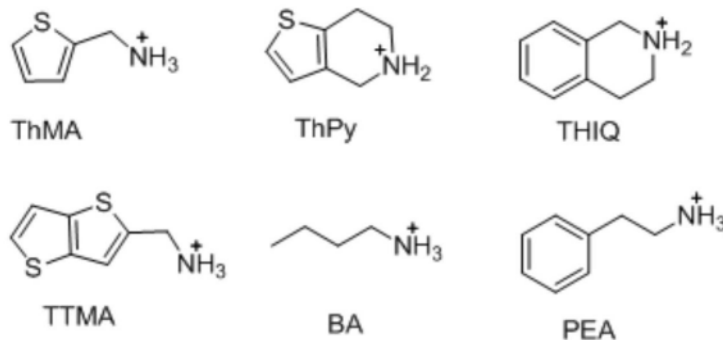
[0018] 优选旋涂有机配体材料苯乙胺碘盐PEAI, 与碘化铅原位形成 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 晶种。

[0019] 优选旋涂有机配体材料2-噻吩甲胺碘盐ThMAI, 与碘化铅原位形成 $(\text{ThMA})_2\text{PbI}_4$ 。

[0020] 优选旋涂有机配体材料丁胺碘盐BAI, 与碘化铅形成 $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ 。

[0021] 优选旋涂有机配体材料并噻吩甲胺碘盐TTMAI, 与碘化铅形成 $(\text{TTMAI})_2\text{PbI}_4$ 。

[0022] 以上所优选旋涂有机配体材料的化学结构图如下：



[0023]

[0024] 本发明的钙钛矿薄膜制备方法用于太阳能电池器件制备方法, 包括如下步骤:

[0025] 步骤1) 在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上沉积或旋涂一层电子传输层; 在二氧化锡薄膜表面旋涂一层碘化铅溶液, 并经退火处理;

[0026] 步骤2) 在步骤1) 中的碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料, 例如苯乙胺碘盐、噻吩甲胺碘盐、丁胺碘盐等, 其中溶剂可选异丙醇或乙醇, 浓度可选0.5mg/ml-10mg/ml; 并对上述薄膜进行退火处理, 退火温度为50-100℃, 退火时间为0分钟-10分钟; 退火过程中, 有机配体材料会与碘化铅相互作用, 原位形成一层2D钙钛矿晶种分散在碘化铅薄膜表面。其中, 2D钙钛矿晶种的n值为1; 且2D钙钛矿晶种以岛状分布在碘化铅薄膜表面, 而非完全覆盖在碘化铅薄膜表面, 这种分布模式不会阻碍接下来的FAI/MACl溶液的渗透, 将有利于钙钛矿薄膜的形成。

[0027] 步骤3: 在上述碘化铅薄膜上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液并经退火处理得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜;

[0028] 步骤4: 在钙钛矿薄膜表面旋涂一层空穴传输层; 采用真空蒸镀法在空穴传输层上依次蒸镀一层三氧化铟和金属电极。

[0029] 所述的太阳能电池器件制备方法, 其特征是在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料并经过退火处理后, 形成二维钙钛矿晶种分散在碘化铅薄膜表面。其中退火温度为50-100℃, 退火时间可选0-10分钟; 在退火过程中, 有机配体材料将与碘化铅相互作用原位形成2D钙钛矿晶种, 且2D钙钛矿晶种以岛状分布在碘化铅薄膜表面, 而非完全覆盖碘化铅薄膜, 这种分布模式不会阻碍FAI/MACl溶液的渗透, 将有利于钙钛矿薄膜的形成。

[0030] 在两步法制备钙钛矿薄膜工艺中, 将有机配体或其他有机、无机、高分子等材料旋

涂于碘化铅薄膜表面,经退火处理后,在碘化铅薄膜表面原位形成2D钙钛矿晶种或其他种类晶种,并诱导3D钙钛矿结晶,从而获得更高的薄膜质量。图1的X射线衍射图谱可表明2D钙钛矿晶种的形成。如图1所示,在碘化铅表面旋涂一层有机配体阳离子后经退火可在 6.3° 出现一个衍射峰。与2D钙钛矿($n=1$)的XRD衍射峰作对比,可发现 6.3° 的衍射峰可归为有机配体材料在碘化铅薄膜表面原位形成的2D钙钛矿的峰。另外,作为对比,没有旋涂2D间隔阳离子的X射线衍射图谱中没有出现 6.3° 的2D钙钛矿的峰。图1非常清楚地表明,将有机配体材料旋涂于碘化铅薄膜表面可以原位生成2D钙钛矿晶种。该晶种在后续钙钛矿的生长过程中将作为晶种,诱导钙钛矿结晶。图2为碘化铅薄膜表面有无旋涂有机配体材料的3D钙钛矿薄膜的X射线衍射图谱。对比有无旋涂有机配体材料的3D钙钛矿的X射线衍射图谱,可发现旋涂了有机配体材料的钙钛矿薄膜在 14.2° 左右的衍射峰要明显强于没有旋涂有机配体材料的钙钛矿峰。这说明旋涂有机配体材料于碘化铅薄膜表面所原位生成2D钙钛矿晶种可诱导3D钙钛矿薄膜结晶,形成质量更高的钙钛矿活性层。对比图3和图4的扫描电子显微镜图谱(SEM),也可观察到旋涂有机配体后的碘化铅薄膜表面有2D晶种生成。图4为旋涂有有机配体材料的碘化铅薄膜。其中圆圈所圈出来的明亮的小颗粒明显区别于其他较暗的部位。我们将这种明显区别于其他部位的小圆形颗粒归为原位生成的2D钙钛矿晶种。图3为没有旋涂有机配体材料的碘化铅薄膜。与图4形成鲜明的对比,在图3中我们没有发现任何类似的2D钙钛矿晶种。这与图1的结论相符合,即:旋涂有机配体材料于碘化铅薄膜表面,可原位形成2D钙钛矿晶种。在旋涂完碘化铅薄膜和有机配体材料后,接着旋涂FAI和MACl的混合溶液,并经退火处理形成钙钛矿薄膜。旋涂了有机配体材料的碘化铅(即,有旋涂有机配体材料于碘化铅薄膜的样品),在旋涂FAI和MACl溶液,并退火生成钙钛矿薄膜后仍然可以观察到相应的 6.3° 的X射线衍射峰(如图2所示),这表明旋涂FAI和MACl溶液的过程中并没有破坏原本生成的2D钙钛矿晶种。图5为有无原位晶种诱导钙钛矿结晶的器件效率对比图,同时也对比了采用传统方法诱导钙钛矿结晶(将有机配体材料直接添加进碘化铅溶液中,而不是旋涂于碘化铅薄膜表面)的器件效率。从图5中的J-V曲线和表格中所写明的效率和相应参数可看出,采用本专利所制备的钙钛矿太阳能电池具有更高的开压和填充因子,同时也具有更高的光电转换效率,其效率高达25.17%,远高于传统晶种诱导的方法制备的器件(23.97%的效率)。并且,采用本专利所得到的器件效率(25.17%)为目前该领域(2D/3D杂化钙钛矿太阳能电池)的最高光电转换效率。另一方面,与无晶种诱导,通过本专利中的技术方案制备的太阳能电池器件的效率也高于无任何晶种诱导的器件。图6为本专利中所制备的器件结构图。图10为所使用的有机配体材料的化学结构图。

[0031] 本发明与传统的2D钙钛矿晶种诱导结晶的方法相比,本技术可原位形成2D晶种诱导钙钛矿结晶,不需要额外的合成步骤,且本技术所形成的2D晶种为纯相($n=1$ 相),不包含其他杂相结构,更有利于电荷传输和获得高质量钙钛矿薄膜。从器件方面讲,使用本技术所制备的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率是目前基于2D/3D杂化钙钛矿太阳能电池的最高效率,远高于传统方法,且具有良好的普适性,可适用于不同的有机配体,并原位形成不同结构的纯相2D钙钛矿晶种。结果为,通过本专利中的技术方案制备的钙钛矿薄膜具有更高的结晶质量,同时相应的太阳能电池器件可获得更高的光电转化效率(25.17%),其值远高于传统方法和无晶种诱导结晶所得到的光伏效率。

附图说明

[0032] 图1,有无有机配体阳离子旋涂于碘化铅薄膜表面后的XRD谱图。其中,旋涂有机配体阳离子后的碘化铅薄膜的XRD谱图中出现了2D钙钛矿相的衍射峰,说明该技术可原位形成2D钙钛矿晶种。

[0033] 图2,有无旋涂有机配体阳离子的钙钛矿薄膜的XRD谱图。其中,旋涂有机配体阳离子于碘化铅薄膜表面的钙钛矿薄膜的XRD谱图中仍然保留2D钙钛矿晶种的衍射峰,说明原位形成的2D钙钛矿晶种在后续的FAI溶液旋涂步骤和退火中未被破坏。

[0034] 图3,无2D晶种的碘化铅薄膜SEM图。该图显示,碘化铅中无2D晶种的形成。

[0035] 图4,旋涂有机配体阳离子后的碘化铅薄膜SEM图。其中,圆圈中较亮的小点为原位形成的2D钙钛矿晶种。该晶种大量地分布在碘化铅薄膜表面,可诱导钙钛矿结晶。该SEM与XRD数据相对应。

[0036] 图5,以4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐为例制备的传统2D晶种诱导和原位晶种诱导的2D/3D钙钛矿太阳能电池的光电转换效率图(J-V曲线图)。其中,原位晶种诱导的2D晶种诱导的钙钛矿薄膜表现出明显提高的PCE和开路电压(V_{oc})。

[0037] 图6,所制备的2D/3D杂化钙钛矿太阳能电池的器件结构。

[0038] 图7,以苯乙胺碘盐作为例制备的太阳能电池器件的光电转换效率图(J-V曲线图)。

[0039] 图8,以噻吩甲胺碘盐为例制备的太阳能电池器件的光电转换效率图(J-V曲线图)。

[0040] 图9,以丁胺碘盐为例制备的太阳能电池器件的光电转换效率图(J-V曲线图)。

[0041] 图10,以四氢异喹啉碘盐为例制备的太阳能电池器件的光电转换效率图(J-V曲线图)。

[0042] 图11,以丁并噻吩甲胺碘盐为例制备的太阳能电池器件的光电转换效率图(J-V曲线图)。

具体实施方式

[0043] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步的详细说明:

[0044] 本发明的钙钛矿薄膜制备方法用于太阳能电池器件制备方法,包括如下步骤:

[0045] 步骤1)在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上沉积或旋涂一层电子传输层;

[0046] 步骤2)在电子传输层上旋涂一层碘化铅溶液,并退火处理;

[0047] 步骤3)在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料,并经过退火处理,形成二维钙钛矿晶种或其他种类晶种分散在碘化铅薄膜表面;

[0048] 步骤4:在上述碘化铅薄膜表面上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液;将上述薄膜在100-180℃条件下进行退火处理,得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜;

[0049] 步骤5:旋涂一层空穴传输层,得到空穴传输层;

[0050] 步骤6:采用真空蒸镀法在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和金属电极。

[0051] 所述步骤1)在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上沉积或旋涂一层电子传输层;具体为:在ITO或FTO上制备电子传输层之前需要对其进行清洗,包括用洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇依次清理ITO或FTO导电玻璃各15分钟。将清洗好的ITO或FTO导电玻璃用UV-ozone

处理(紫外-臭氧处理),然后在处理好的ITO或FTO上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液(厚度可选20-100nm),并对其进行退火处理(退火温度可选140-180℃,退火时间可选15-30分钟);其中二氧化锡纳米颗粒溶液的溶剂为水;

[0052] 所述步骤2)在电子传输层上旋涂一层碘化铅溶液(碘化铅浓度可选1.1mol/L-1.7mol/L,溶剂可选N,N-二甲基甲酰胺和二氯亚砷),并退火处理(退火温度为50-80℃,退火时间为0.5分钟-5分钟);

[0053] 所述步骤3)在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料(例如苯乙胺碘盐、噻吩甲胺碘盐、丁胺碘盐等,溶剂可选异丙醇和乙醇,浓度可选0.5mg/ml-10mg/ml)材料,并经过退火处理(退火温度为50-100℃,退火时间为0分钟-10分钟),形成二维钙钛矿晶种或其他种类晶种分散在碘化铅薄膜表面;

[0054] 所述步骤4:在上述碘化铅薄膜上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液(其中甲脒碘盐浓度可选60-120mg/ml,甲胺氯盐浓度可选6-20mg/ml,溶剂可选异丙醇和乙醇);将上述薄膜在100-180℃条件下进行退火处理(退火时间可选10-30分钟),得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜;

[0055] 所述步骤5:旋涂一层空穴传输层;空穴传输层包括将2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-oMeTAD)溶液旋涂至钝化层的表面,得到空穴传输层,其中,Spiro-oMeTAD溶液中的溶剂包括氯苯。

[0056] 所述步骤6:采用真空蒸镀法在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和金属电极。

[0057] 本发明在电子传输层上旋涂一层碘化铅溶液,并退火处理后,在碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料,并经过退火处理,形成二维钙钛矿晶种分散在碘化铅薄膜表面;在上述碘化铅薄膜上旋涂甲脒碘盐和甲胺氯盐混合溶液,进行退火处理,得到晶种诱导结晶的三维钙钛矿薄膜。将有机配体旋涂于碘化铅薄膜表面,经退火处理原位生成2D钙钛矿晶种,并进一步诱导钙钛矿吸光层的结晶,以获得高结晶度的钙钛矿吸光层。

[0058] 优选在碘化铅薄膜表面旋涂4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐ThPyI,与碘化铅原位形成(ThPy)₂PbI₄晶种;在碘化铅薄膜表面旋涂苯乙胺碘盐PEAI,与碘化铅原位形成(PEA)₂PbI₄晶种;在碘化铅薄膜表面旋涂噻吩甲胺碘盐ThMAI,与碘化铅原位形成(ThMA)₂PbI₄;在碘化铅薄膜表面旋涂丁胺碘盐BAI,与碘化铅形成(BA)₂PbI₄。

[0059] 实施例1:

[0060] 1、采用现有技术方案,在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液;在二氧化锡薄膜表面旋涂一层碘化铅薄膜,并经退火处理。

[0061] 2、在步骤1中的碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐,并经退火处理形成2D钙钛矿晶种,其中4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐溶液的浓度为2mg/ml,溶剂为异丙醇,退火温度为70℃,退火时间为2分钟。

[0062] 3、采用现有技术方案,在生成晶种的碘化铅薄膜上旋涂上甲脒碘(FAI)和甲胺氯(MACI)混合的有机盐溶液,并退火形成钙钛矿薄膜。

[0063] 4、采用现有技术方案,在钙钛矿薄膜表面旋涂一层空穴传输层2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴。并在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和一层银电极;其中三氧化钼厚度为12纳米,银电极厚度为100纳米。

[0064] 以上为以4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐作为有机配体材料的原位晶

种诱导结晶的实施案例。传统晶种诱导结晶方案为：在以上步骤3中，将4,5,6,7-四氢噻吩并[2,3-C]吡啶氢碘酸盐晶种添加进碘化铅溶液中，并将该溶液旋涂于电子传输层上。该实施案例一所得器件光伏转换效率的对比图为图5，其中采用传统晶种诱导结晶的方案只获得了23.97%的光电转换效率，该值明显低于采用原位晶种诱导结晶的方案得到了25.17%的光电转换效率。说明原位晶种诱导结晶的钙钛矿活性层具有更高的结晶质量！结果为本专利原位晶种诱导的方案所得器件效率高于传统的晶种诱导方案的器件效率图。

[0065] 实施例2：

[0066] 1、采用现有技术方案，在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液；在二氧化锡薄膜表面旋涂一层碘化铅薄膜，并经退火处理。

[0067] 2、在步骤1中的碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料苯乙胺碘盐，并经退火处理形成2D钙钛矿晶种，其中苯乙胺碘盐溶液的浓度为5mg/ml，溶剂为乙醇，退火温度为50℃，退火时间为10分钟。

[0068] 3、采用现有技术方案，在生成晶种的碘化铅薄膜上旋涂上甲脒碘 (FAI) 和甲胺氯 (MACl) 混合的有机盐溶液，并退火形成钙钛矿薄膜。

[0069] 4、采用现有技术方案，在钙钛矿薄膜表面旋涂一层空穴传输层2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴。并在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和一层银电极；其中三氧化钼厚度为12纳米，银电极厚度为100纳米。

[0070] 以上为以苯乙胺碘盐作为有机配体材料的原位晶种诱导结晶的实施案例。传统晶种诱导结晶方案为：在以上步骤3中，将苯乙胺盐晶种添加进碘化铅溶液中，并将该溶液旋涂于电子传输层上。该实施案例一所得器件光伏转换效率的对比图为图7，其中采用传统晶种诱导结晶的方案只获得了23.07%的光电转换效率，该值明显低于采用原位晶种诱导结晶的方案得到了24.11%的光电转换效率。说明原位晶种诱导结晶的钙钛矿活性层具有更高的结晶质量！结果为本专利原位晶种诱导的方案所得器件效率高于传统的晶种诱导方案的器件效率图。

[0071] 实施例3：

[0072] 1、采用现有技术方案，在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液；在二氧化锡薄膜表面旋涂一层碘化铅薄膜，并经退火处理。

[0073] 2、在步骤1中的碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料噻吩甲胺碘盐，并经退火处理形成2D钙钛矿晶种，其中噻吩甲胺碘盐溶液的浓度为10mg/ml，溶剂为异丙醇，退火温度为100℃，退火时间为0.5分钟。

[0074] 3、采用现有技术方案，在生成晶种的碘化铅薄膜上旋涂上甲脒碘 (FAI) 和甲胺氯 (MACl) 混合的有机盐溶液，并退火形成钙钛矿薄膜。

[0075] 4、采用现有技术方案，在钙钛矿薄膜表面旋涂一层空穴传输层2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴。并在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和一层银电极；其中三氧化钼厚度为12纳米，银电极厚度为100纳米。

[0076] 以上为以噻吩甲胺碘盐作为2D有机配位材料的原位晶种诱导结晶的实施案例。传统晶种诱导结晶方案为：在以上步骤3中，将噻吩甲胺盐晶种添加进碘化铅溶液中，并且该溶液旋涂于电子传输层上。其余步骤相同。该实施案例二所得器件光伏转换效率的对比图为图8，其中采用传统晶种诱导结晶的方案只获得了23.05%的光电转换效率，该值明显低

于采用原位晶种诱导结晶的方案得到了24.05%的光电转换效率。说明原位晶种诱导结晶的钙钛矿活性层具有更高的结晶质量!。结果为本专利原位晶种诱导的方案所得器件效率高于传统的晶种诱导方案的器件效率图。

[0077] 实施例4:

[0078] 1、采用现有技术方案,在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液;在二氧化锡薄膜表面旋涂一层碘化铅薄膜,并经退火处理。

[0079] 2、在步骤1中的碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料丁胺碘盐,并经退火处理形成2D钙钛矿晶种,其中丁胺碘盐溶液的浓度为0.5mg/ml,溶剂为异丙醇,退火温度为70℃,退火时间为0分钟。

[0080] 3、采用现有技术方案,在生成晶种的碘化铅薄膜上旋涂上甲脒碘(FAI)和甲胺氯(MACl)混合的有机盐溶液,并退火形成钙钛矿薄膜。

[0081] 4、采用现有技术方案,在钙钛矿薄膜表面旋涂一层空穴传输层2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴。并在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和一层银电极;其中三氧化钼厚度为12纳米,银电极厚度为100纳米。

[0082] 以上为以丁胺碘盐作为有机配体材料的原位晶种诱导结晶的实施案例。传统晶种诱导结晶方案为:在以上步骤3中,将丁胺盐晶种添加进碘化铅溶液中,并且该溶液旋涂于电子传输层上。其余步骤相同。该实施案例一所得器件光伏转换效率的对比图为图9,其中采用传统晶种诱导结晶的方案只获得了22.96%的光电转换效率,该值明显低于采用原位晶种诱导结晶的方案得到了24.01%的光电转换效率。说明原位晶种诱导结晶的钙钛矿活性层具有更高的质量!。结果为本专利原位晶种诱导的方案所得器件效率高于传统的晶种诱导方案的器件效率图。

[0083] 本发明公开和提出的技术方案,本领域技术人员可通过借鉴本文内容,适当改变条件路线等环节实现,尽管本发明的方法和制备技术已通过较佳实施例子进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和技术路线进行改动或重新组合,来实现最终的制备技术。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。

[0084] 实施例5:

[0085] 1、采用现有技术方案,在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液;在二氧化锡薄膜表面旋涂一层碘化铅薄膜,并经退火处理。

[0086] 2、在步骤1中的碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料四氢异喹啉碘盐,并经退火处理形成2D钙钛矿晶种,其中四氢异喹啉碘盐溶液的浓度为6mg/ml,溶剂为异丙醇,退火温度为70℃,退火时间为1分钟。

[0087] 3、采用现有技术方案,在生成晶种的碘化铅薄膜上旋涂上甲脒碘(FAI)和甲胺氯(MACl)混合的有机盐溶液,并退火形成钙钛矿薄膜。

[0088] 4、采用现有技术方案,在钙钛矿薄膜表面旋涂一层空穴传输层2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴。并在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和一层银电极;其中三氧化钼厚度为12纳米,银电极厚度为100纳米。

[0089] 以上为以四氢异喹啉碘盐作为有机配体材料的原位晶种诱导结晶的实施案例。传统晶种诱导结晶方案为:在以上步骤3中,将四氢异喹啉碘盐晶种添加进碘化铅溶液中,并

将该溶液旋涂于电子传输层上。该实施案例所得器件光伏转换效率的对比图为图10,其中采用传统晶种诱导结晶的方案只获得了23.44%的光电转换效率,该值明显低于采用原位晶种诱导结晶的方案得到了25.05%的光电转换效率。说明原位晶种诱导结晶的钙钛矿活性层具有更高的结晶质量!结果为本专利原位晶种诱导的方案所得器件效率高于传统的晶种诱导方案的器件效率图。

[0090] 实施例6:

[0091] 1、采用现有技术方案,在清洗过的ITO或FTO导电玻璃上旋涂一层二氧化锡纳米颗粒溶液;在二氧化锡薄膜表面旋涂一层碘化铅薄膜,并经退火处理。

[0092] 2、在步骤1中的碘化铅薄膜表面旋涂一层有机配体材料并噻吩甲胺碘盐,并经退火处理形成2D钙钛矿晶种,其中并噻吩甲胺碘盐溶液的浓度为5mg/ml,溶剂为异丙醇,退火温度为60℃,退火时间为3分钟。

[0093] 3、采用现有技术方案,在生成晶种的碘化铅薄膜上旋涂上甲脒碘 (FAI) 和甲胺氯 (MACl) 混合的有机盐溶液,并退火形成钙钛矿薄膜。

[0094] 4、采用现有技术方案,在钙钛矿薄膜表面旋涂一层空穴传输层2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴。并在空穴传输层上蒸镀一层三氧化钼和一层银电极;其中三氧化钼厚度为12纳米,银电极厚度为100纳米。

[0095] 以上为以并噻吩甲胺碘盐作为有机配体材料的原位晶种诱导结晶的实施案例。传统晶种诱导结晶方案为:在以上步骤3中,将并噻吩甲胺碘盐晶种添加进碘化铅溶液中,并将该溶液旋涂于电子传输层上。该实施案例所得器件光伏转换效率的对比图为图11,其中采用传统晶种诱导结晶的方案只获得了22.74%的光电转换效率,该值明显低于采用原位晶种诱导结晶的方案得到了24.43%的光电转换效率。说明原位晶种诱导结晶的钙钛矿活性层具有更高的结晶质量!结果为本专利原位晶种诱导的方案所得器件效率高于传统的晶种诱导方案的器件效率图。

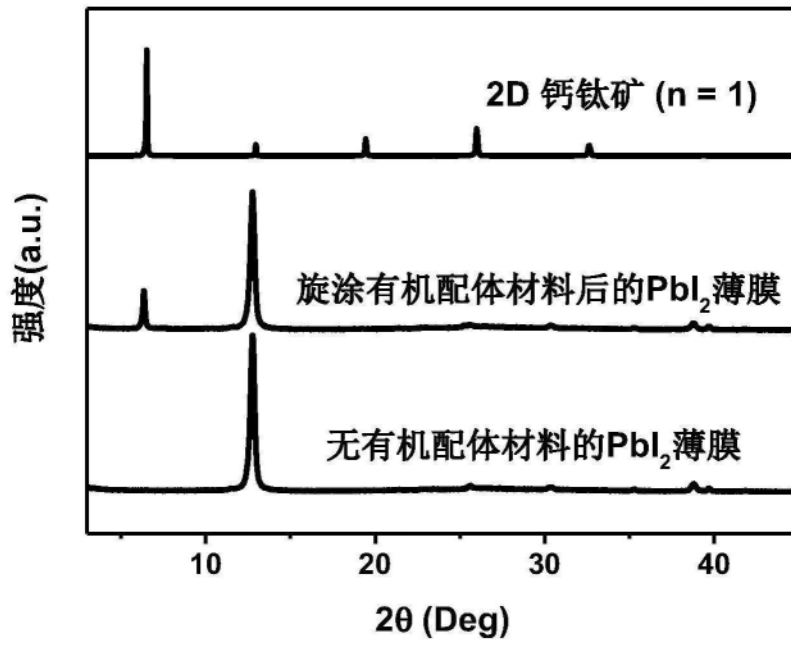


图1

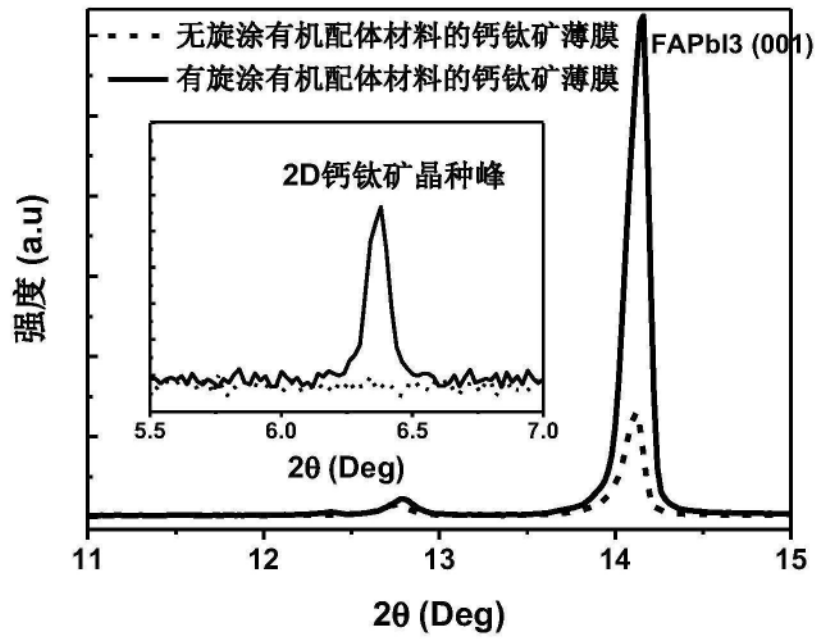


图2

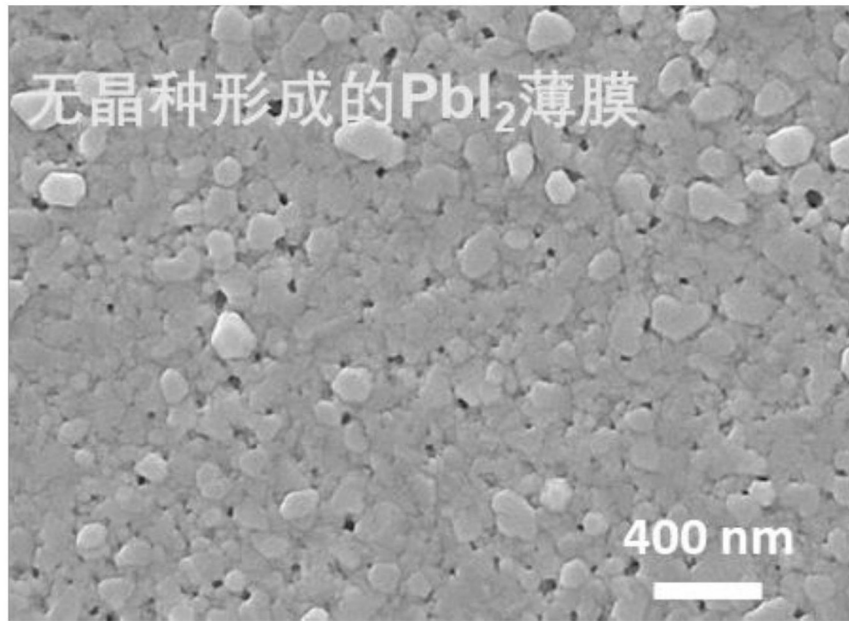


图3

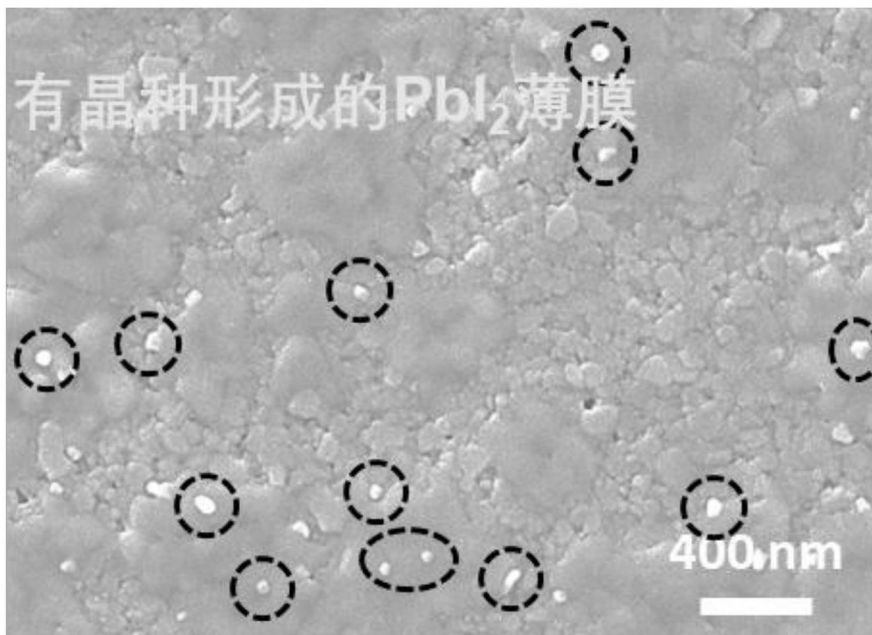


图4

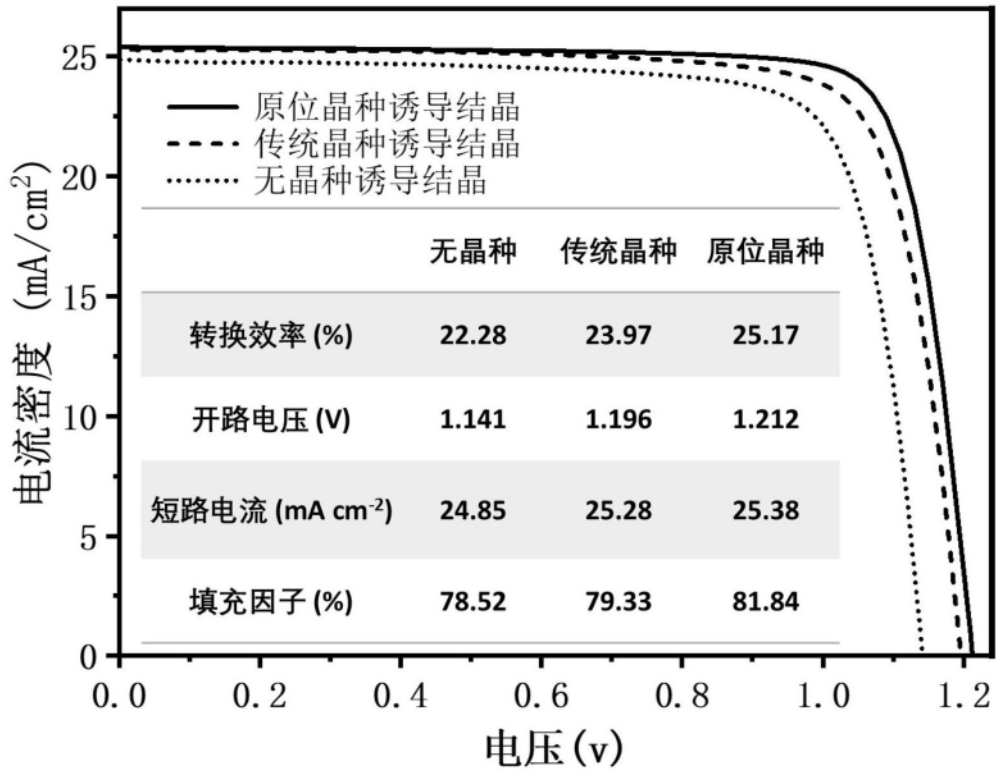


图5



图6

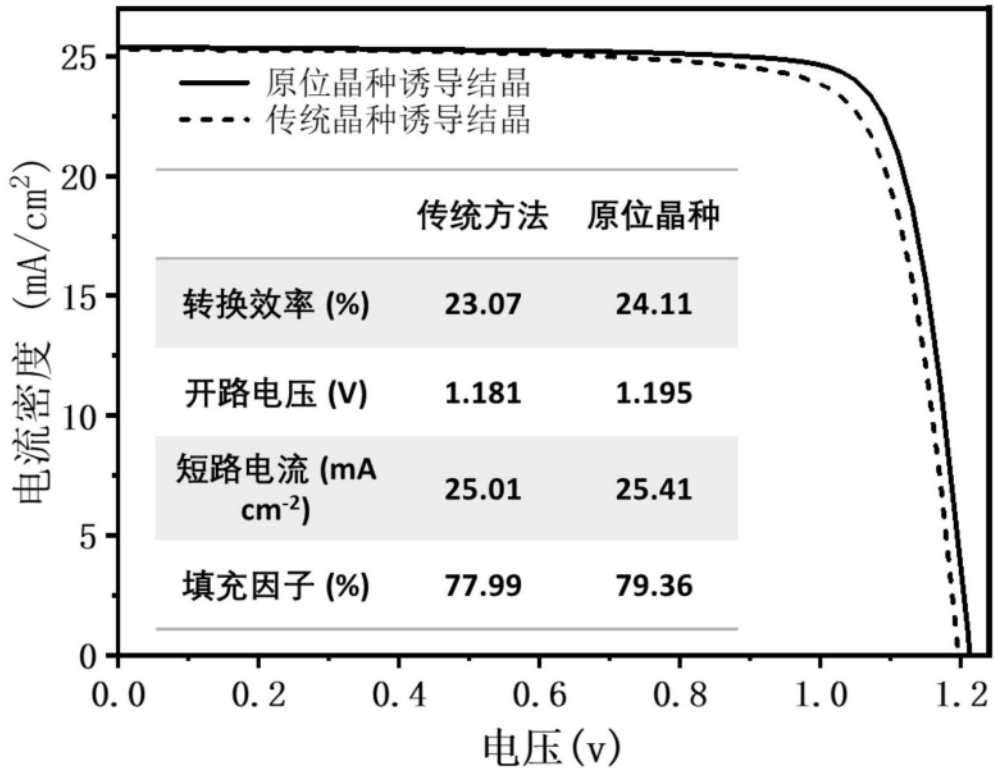


图7

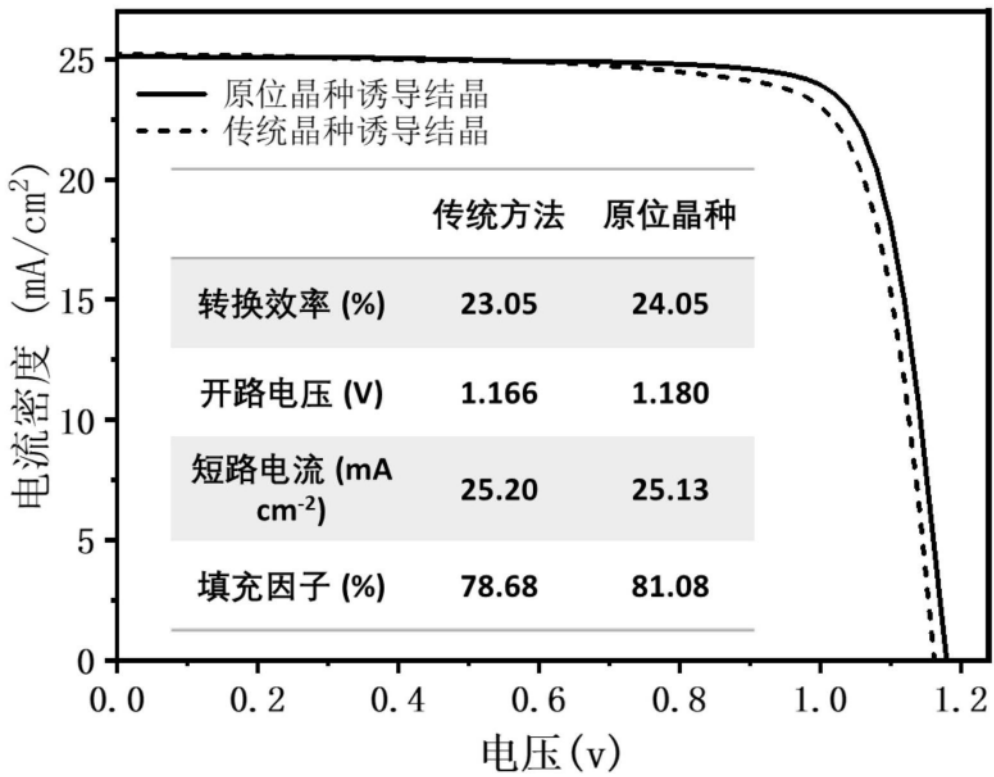


图8

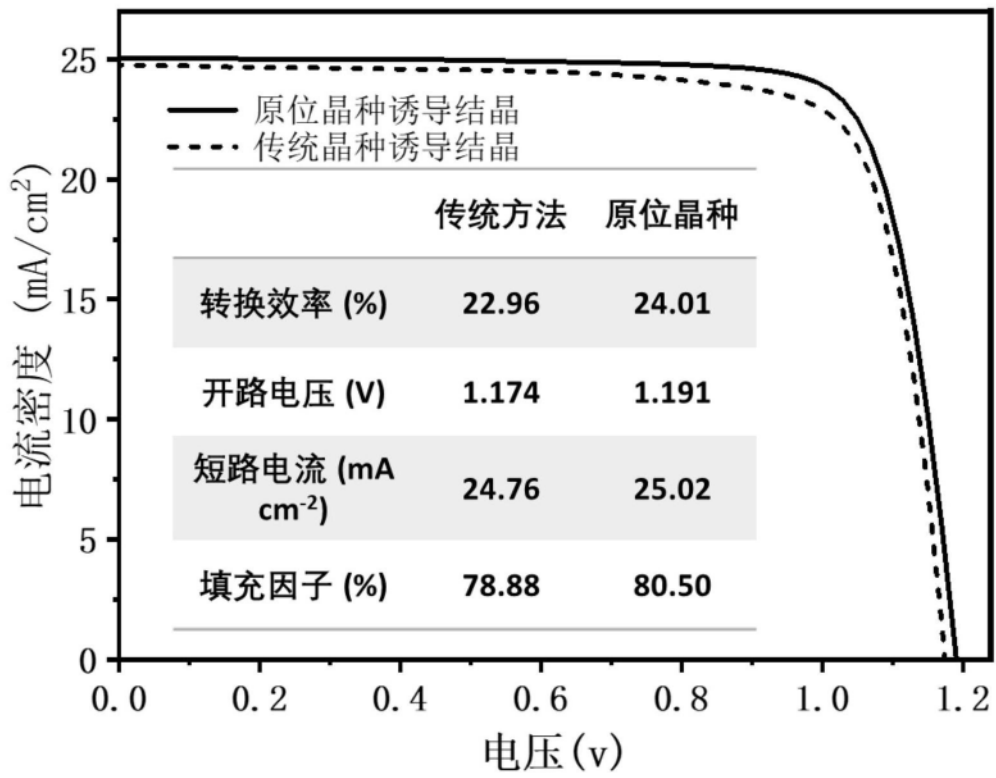


图9

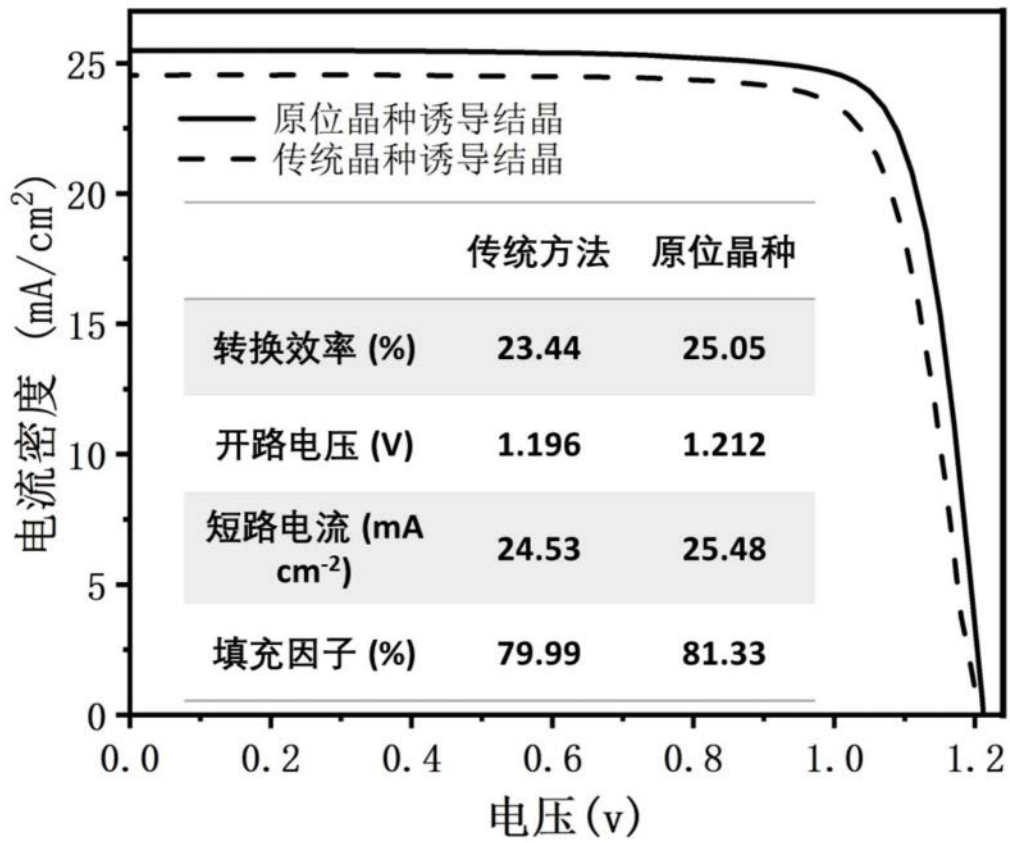


图10

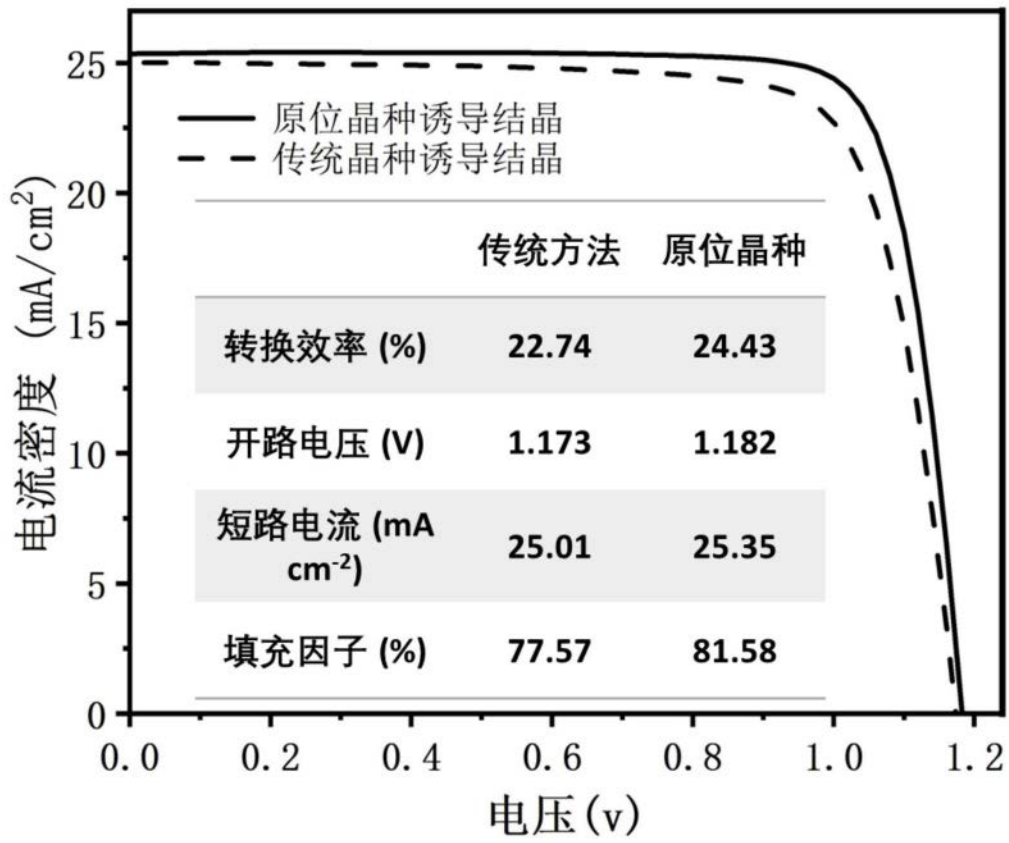


图11