



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107210367 B

(45)授权公告日 2020.01.21

(21)申请号 201580075932.5

(22)申请日 2015.12.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107210367 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(30)优先权数据
2014905161 2014.12.19 AU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2015/050824 2015.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/094966 EN 2016.06.23

(73)专利权人 联邦科学和工业研究组织
地址 澳大利亚澳大利亚首都直辖区

(72)发明人 T·W·琼斯 G·J·威尔森
K·F·安德森 A·F·霍伦坎普
N·W·杜飞 N·J·菲莱特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 谭冀

(51)Int.Cl.
H01L 51/42(2006.01)
H01L 51/48(2006.01)

(56)对比文件
CN 104250723 A, 2014.12.31,
CN 104022185 A, 2014.09.03,
US 5871579 A, 1999.02.16,
WO 2014045021 A1, 2014.03.27,
Hsin-Wei Chen et al., "Electrophoretic
deposition of TiO₂ film on titanium foil
for a flexible dye-sensitized solar
cell".《Electrochimica Acta》.2010,第56卷
(第23期),7991-7998.

Feng Hao et al., "Lead-free solid-
state organic-inorganic halide perovskite
solar cells".《Mature photonics》.2014,489-
494.

审查员 朱军

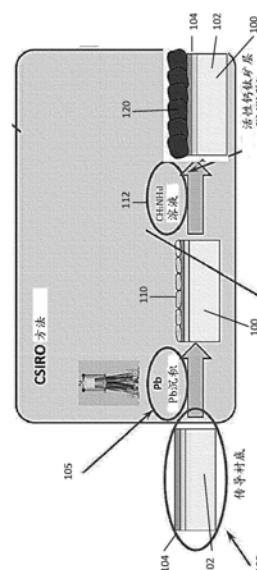
权利要求书2页 说明书32页 附图24页

(54)发明名称

形成光电器件的光活性层的方法

(57)摘要

形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其包括:提供衬底,该衬底具有包含或涂覆有金属M的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和将该衬底的金属表面或金属涂层转化为钙钛矿层。



1. 形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其包括:

提供衬底,该衬底具有包含或涂覆有金属M的金属表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

使用转化工艺将该衬底的金属表面或金属涂层转化为包含有机金属卤化物钙钛矿的钙钛矿层,该转化工艺包括如下步骤:

使该衬底的金属表面接触选自卤化物蒸气或乙酸蒸气的蒸气X以在该衬底上形成金属化合物涂层,该卤化物蒸气包含F、Cl、Br或I的至少一种;并且此后

通过气相沉积将至少一种钙钛矿前体施加至该衬底上的该金属化合物涂层上以形成钙钛矿层,

其中该至少一种钙钛矿前体包含至少一种具有式AX的化合物、或用于形成至少一种具有式AX的化合物的至少一种反应成分,其中A包含铵基或其他含有氮的有机阳离子并且X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。

2. 根据权利要求1的方法,其中在转化步骤之前通过如下步骤用金属M涂覆该衬底:

将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种。

3. 根据权利要求2的方法,其中通过以下至少一种方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底:

沉积方法,包括以下至少一种:电沉积、电泳沉积、电镀或无电沉积;

物理涂覆方法,包括以下至少一种:溅射、冷喷涂或施加固体膜或层至该衬底;或蒸发涂覆方法。

4. 根据权利要求2的方法,其中在涂覆的衬底上的金属层在25和200nm之间。

5. 根据权利要求1的方法,其中使该衬底的该金属表面或金属涂层在50和200℃之间与蒸气X接触。

6. 根据权利要求1的方法,其中使该衬底的该金属表面或金属涂层在75和150℃之间与蒸气X接触。

7. 根据权利要求1的方法,其中气相沉积包括:

使该金属化合物涂层暴露于钙钛矿前体蒸气,该钙钛矿前体蒸气包含钙钛矿前体或用于制备所述钙钛矿前体的一种或多种反应物;和

使该钙钛矿前体蒸气沉积至该金属化合物涂层上,以在其上制备钙钛矿层。

8. 根据权利要求1的方法,其中该钙钛矿前体AX中的A包含具有式 $(R_1R_2R_3R_4N)$ 的有机阳离子,其中:

R_1 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

R_2 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

R_3 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;和

R_4 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基。

9. 根据权利要求1的方法,其中该钙钛矿前体AX中的A包含具有式 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)$ 的有机阳离子,且其中:

R_5 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

R_6 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

R_7 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;和

R_8 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基。

10.根据权利要求1的方法,其中该钙钛矿层包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ 或 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{MX}_3$ 中的至少一种,其中M选自Pb、Sn、Tl、Bi或In;并且X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。

11.根据权利要求1的方法,其中该钙钛矿层包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 或 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$ 中的至少一种,其中X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。

12.根据权利要求1的方法,其中该钙钛矿层包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MCl}_x\text{I}_{3-x}$,其中M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种。

13.根据权利要求3的方法,其中在该衬底上以在0.1和2埃/秒之间的金属沉积速率形成金属层。

14.根据权利要求1的方法,其中使该气相沉积继续直至钙钛矿固体层具有从100nm至100 μm 的厚度。

15.根据权利要求1的方法,其中该衬底包含传导衬底。

16.根据权利要求1的方法,其中该衬底包含聚合物、金属、陶瓷或玻璃的至少一种。

17.根据权利要求1的方法,其中该衬底包含以下至少一种:金属,选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi、In、Ni、Fe、不锈钢的至少一种;FTO/ITO玻璃;具有传导层的玻璃;聚合物或塑料;或基于碳/纳米碳的衬底。

18.根据权利要求1的方法,其中该衬底包括选自以下至少一种的一个或多个层或涂层:

至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层;

至少一个电极屏蔽层;

至少一个空穴阻挡层;

至少一个电子阻挡层;

至少一个空穴传输层;或

至少一个电子传输层。

19.根据权利要求1的方法,其中该衬底包括以下涂层:

至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层和至少一个施加至该TCO的空穴传输层;或

至少一个TCO涂层和至少一个施加至该TCO的电子传输层。

形成光电器件的光活性层的方法

技术领域

[0001] 本发明整体上涉及形成光电器件的光活性层的方法。本发明特别适用于钙钛矿型太阳能电池,并且在下文中将相对于该示例性应用方便地公开本发明。

[0002] 发明背景

[0003] 以下对本发明的背景的讨论意在促进对本发明的理解。然而,应领会,该讨论不是确认或承认所提及的任何材料在本申请的优先权日是已公开的、已知的或公知常识的一部分。

[0004] 将阳光直接转化为电力的光伏(PV)电池在世界可再生能源结合中变得越来越重要。目前,约85%的PV电池具有基于晶态Si的光活性元件,其余是多晶薄膜PV电池(主要是碲化镉/硫化镉电池)。薄膜电池倾向为较廉价的以产生较短的能量回收时间。薄膜PV领域快速发展的新兴者是基于有机-无机钙钛矿结构化的半导体,其最常见的是三碘化物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)。这样的钙钛矿倾向于具有高的电荷载流子迁移率,并且因此制作理想的光活性组分。

[0005] 大规模制备这些类型的PV电池是困难的,因为已发现施加光活性层的方法难以成规模。

[0006] 已经提出了真空蒸发用于利用两种前体(PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)的共蒸发来构造钙钛矿薄膜。尽管所得膜表现出令人满意的钙钛矿膜覆盖和均一性,但是此技术需要高真空并且因此在按比例增加的方法中是非常能量密集的。

[0007] 或者,可使用基于溶液的技术来制作薄膜,其中使用两种前体的混合物来形成完整的吸收体。可以以实验室规模使用旋涂以将钙钛矿前体溶液涂覆至衬底上。旋涂允许大尺寸晶体的形成最小化或受控制的形成,由此在直径最高达300mm的区域上方形成非常均匀的膜。然而,不可能在更大规模上使用旋涂。在可扩展的涂覆/印刷工艺中,例如浸涂或湿涂覆,首先形成钙钛矿涂层材料的湿膜,并且然后将其干燥。与旋涂相比,这具有显著不同的溶液动态和干燥时间。在湿涂覆中,湿膜易于脱湿,不均匀的晶体形成和/或针孔的形成,所有这些都对光活性层的功能具有不期望的影响。施加结晶材料的量和面积越大,这些问题变得越来越严重。

[0008] 在又一种方法中,在衬底上形成金属化合物层,例如通过电沉积(例如在Cui等人的Electrodeposition of PbO and In Situ Conversion to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Mesoscopic Perovskite Solar Cells Chem.Commun.,2014,DOI中的 PbO 层),其通过与合适的前体材料反应随后转化为钙钛矿涂层。尽管可通过此方法形成薄层,但是在衬底上金属化合物产生合适厚层的沉积动力学是慢的(典型大于1小时)。因此限制了这些类型的工艺的商业扩大。

[0009] 因此,期望提供一种形成光电器件的光活性层的新的和/或改进的工艺或方法。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及形成薄膜光电器件的光活性层的替代方法。

[0012] 本发明的第一方面提供了形成光电器件的薄膜光活性层的方法,该方法包括:

[0013] 提供衬底,该衬底具有包含或涂覆有金属M的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、

Bi或In的至少一种;和

[0014] 将该衬底的金属表面或金属涂层转化为钙钛矿层。

[0015] 形成光活性层的钙钛矿半导体通过如下过程形成:通过用合适的反应性化合物(例如乙酸、卤化物、有机卤化物或无机卤化物、或其组合)处理来将衬底的金属性层或衬底上的金属性层转化为钙钛矿,使得金属性表面形成随后可转化为活性钙钛矿材料的中间体化合物。应理解通过金属和金属性本发明与所述金属的原子或合金形式而不是其离子形式有关。通过使用金属层(由衬底提供的作为涂层或包含在材料中)和随后的半导体形成,以经济的方式改进了光电器件的空间和标量均一性。在光电器件中使用这样的复合电极材料解决由用于钙钛矿半导体的现有制作工艺所施加的标量限制。此方法还可提供改进的能量转化能力。

[0016] 该衬底因此可包含或包括所需金属M的层,或可涂覆有所需金属M的层。在该衬底涂覆有金属M的层时,本发明的方法在转化步骤之前可还包含:

[0017] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种。

[0018] 在这些实施方案中,形成光电器件的薄膜光活性层的方法可包括以下步骤:

[0019] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0020] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层。

[0021] 在这些实施方案中,形成光活性层的钙钛矿半导体通过如下过程形成:在衬底上沉积薄金属性层,随后通过用合适的反应性化合物(包括乙酸、卤化物、有机卤化物或无机卤化物、或其组合)处理来将该薄金属性层转化为钙钛矿,使得金属性表面形成随后可转化为活性钙钛矿材料的中间体化合物。在一些实施方案中,例如说与沉积金属化合物(例如PbO)相比,金属(例如Pb)的直接沉积可导致在最终钙钛矿膜内存在的较少的氧。

[0022] 可使用多种不同的技术将金属M涂覆在衬底上:

[0023] 在一些实施方案中,通过沉积方法将金属M的至少一个涂层施加至该衬底。在此特别的实施方案中,可使用电沉积方法或技术将该金属M施加或以其他方式涂覆至衬底的表面上。合适的沉积方法的实例包括电沉积、电镀、电泳沉积或无电沉积的至少一种。

[0024] 无电沉积或无电镀覆使用氧化还原反应以在衬底上沉积金属而没有电流通过。

[0025] 在电泳沉积(EPD)中,将衬底(在此情况下为传导衬底)浸没在容纳了涂覆浴或溶液的容器中。使用电极施加定向电流(directed current)通过该涂覆浴。该传导衬底是电极之一,并且使用一组“对电极”来使电路完整。

[0026] 在电沉积中,衬底形成电解槽的阴极。该电解槽包含电源、包括该阴极的容器、浸入在电解质中的阳极。当施加电流、电势或任何形式的电调制通过该阳极和该阴极并且在这二者之间时,所需的金属阳离子沉积至该衬底上。可通过牺牲阳极或在该电解质中来提供金属离子。

[0027] 电沉积作为用于光活性层的制作方法相对于现有的制作方法(例如印刷)具有许多优势,其包括:

[0028] • 可易于蒸发的无毒有机溶剂;

[0029] • 可施加至大面积,可能待沉积在高达2m×2m或更大的衬底上;

[0030] • 与其他技术 (例如辊对辊印刷) 相比用于电沉积的低资本设备成本; 和

[0031] • 排除对于多个印刷层的需要。

[0032] 在特别的实施方案中, 使用电沉积技术以在衬底上形成金属M的至少一个涂层。在这样的实施方案中, 优选使用计时电流法技术在衬底上沉积金属M的该至少一个涂层。计时电流法照字面上是在固定电势下的时间-电流或测量电流对时间。然而, 应领会计时电流法不是在衬底上产生金属M的致密薄膜的唯一方法。还可使用其他的方法 (或其组合)。

[0033] 在其他实施方案中, 通过物理涂覆方法将金属M的该至少一个涂层施加至衬底。合适的物理涂覆方法的实例包括以下至少一种: 溅射涂覆、冷喷涂; 施加固体膜或层至衬底等。

[0034] 溅射沉积是物理气相沉积 (PVD) 方法, 其包括将来自来源的材料 (在此情况下为所需的金属M) 喷射至置于真空室中的衬底上以在该衬底的靶表面上形成溅射材料的薄膜。

[0035] 冷喷涂包括在超声气体射流中加速固体粉末和随后冲击衬底, 从而塑性变形并将那些颗粒粘附至靶衬底的表面上。

[0036] 在一些实施方案中, 可将需要的金属M的薄金属膜粘附至、熔化或以其他方式施加至衬底的合适表面上。

[0037] 在其他实施方案中, 衬底包含需要的金属M的金属膜。在这些实施方案中, 通过提供具有需要的表面组成的衬底来提供该需要的金属M的涂层。然后可将该衬底的金属表面转化为钙钛矿层。

[0038] 在又一其他的实施方案中, 通过蒸发涂覆方法将金属M的该至少一个涂层施加至衬底。蒸发或蒸发沉积是薄膜沉积方法, 其中将来源材料 (在本发明的情况下为金属M) 在真空下或减压下蒸发, 并在靶衬底的表面上凝结。衬底上的金属沉积速率典型地为0.2至1.5埃/秒, 优选0.5至1.0埃/秒。预期的沉积时间典型地为5至30分钟, 优选10至20分钟。

[0039] 对于一些涂覆工艺 (例如蒸发沉积) 而言衬底上的金属沉积速率可为0.2至1.5埃/秒, 优选0.5至1.0埃/秒。预期的沉积时间典型地为5至30分钟, 优选10至20分钟。应领会对于其他的涂覆工艺而言衬底上的金属沉积速率可不同于以上范围, 并且可小于或大于1.5埃/秒。在金属沉积速率高于以上范围时, 该技术将具有所得较短的沉积时间。例如, 在一些情况下电沉积可具有小于1分钟的沉积时间。因此以上涂覆工艺与其他物质或化合物的沉积相比具有快的沉积方法。因此与该金属的化合物相比可在更短的时间在衬底表面上形成合适的膜, 例如, 特别地与使用上述方法的Pb沉积相比, $\text{PbCl}_2/\text{PbI}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的共蒸发是缓慢的过程。

[0040] 应领会衬底可具有任何合适的结构。在一些实施方案中, 衬底和金属涂覆层具有平面型结构并且因此产生了平坦的钙钛矿层。在其他实施方案中, 衬底和/或所沉积的金属层具有一种或多种三维层结构。应理解其他衬底和/或所沉积的金属层结构也是可能的。

[0041] 如由XRD确定的, 金属M的所得涂层 (晶种涂层) 优选是非晶的或基本上非晶的。此外, 金属M的涂层的表面粗糙度优选低于衬底的表面粗糙度。此差异 (就RMS (均方根) 粗糙度而言) 优选至少2nm并更优选至少3nm。

[0042] 可使用多种不同的方法步骤将涂覆的衬底的这一金属涂层随后转化为钙钛矿层。

[0043] 例如, 在第一实施方案中, 转化步骤可包括:

[0044] 使该金属涂覆的衬底的该至少一个涂层接触选自卤化物蒸气或乙酸蒸气的蒸气X

以在该涂覆的衬底上形成金属化合物MX₂涂层,该卤化物蒸气包含F、Cl、Br或I的至少一种;并且此后将至少一种钙钛矿前体施加至该涂覆的衬底以形成钙钛矿层。

[0045] 在这些实施方案中,通过在蒸气的存在下薄金属性层的氧化和随后用有机卤化物化合物的处理来形成包含光活性层的钙钛矿半导体。

[0046] 可由多种来源来产生该卤化物蒸气。在一些实施方案中,该卤化物蒸气由来自以下至少一种的蒸气产生:一种或多种含有卤化物的溶液;或一种或多种卤化物固体。例如,合适的含有卤化物的溶液包括KCl、KI、HCl、HBr;卤化物盐例如KCl、KI、HCl、HBr或卤素的其他盐;共晶熔体;和室温离子液体(RTIL)共晶熔体。合适的卤化物固体的实例包括I₂、CH₃NH₃X。

[0047] 还可由多种方式产生乙酸蒸气。在一些实施方案中,将乙酸加热至适当的温度。使用乙酸蒸气导致金属涂覆的衬底的该至少一个涂层形成金属乙酸盐中间体层,其然后可例如通过溶液/蒸气扩散工艺转化为活性钙钛矿膜。

[0048] 如可领会的,当在所选的条件下进行时,可优化在固体金属层和蒸气X之间的反应。在一些实施方案中,使金属涂覆的衬底的该至少一个涂层在50至200℃下、优选在75至150℃下与蒸气X接触。可在各种压力下进行该反应。在一些实施方案中,在环境压力下使金属涂覆的衬底的该至少一个涂层与蒸气X接触。在其他实施方案中,在减压下、优选在真空下,使金属涂覆的衬底的该至少一个涂层与蒸气X接触。在示例性实施方案中,在高压储罐型(bomb type)反应器中使金属涂覆的衬底的该至少一个涂层与蒸气X接触。然而,应领会还可使用其他合适的反应器和器皿用于此工艺步骤。

[0049] 在一些实施方案中,在涂覆的衬底上的金属化合物MX₂涂层包含具有小于100nm、优选在1nm和100nm之间、更优选在10nm和90nm之间的尺寸的微晶。

[0050] 施加至涂覆的衬底的钙钛矿前体可采用任何合适的形式。在一些实施方案中,钙钛矿前体包含溶液。该溶液优选包含溶解在溶剂中的一种或多种钙钛矿前体化合物。在其他实施方案中,该钙钛矿前体包含至少一种钙钛矿前体蒸气。因此在蒸气辅助工艺中形成该钙钛矿层。例如,可通过气相沉积来形成钙钛矿层。在这样的实施方案中,气相沉积工艺可包括:使涂覆的衬底暴露于钙钛矿前体蒸气,该钙钛矿前体蒸气包含钙钛矿前体或用于制备所述钙钛矿前体的一种或多种反应物;和使该钙钛矿前体蒸气沉积至该涂覆的衬底上的金属卤化物MX₂涂层上,以在其上制备钙钛矿层。优选使气相沉积继续直至钙钛矿的固体层具有从25nm至100μm、优选从100nm至700nm的厚度。可通过任何数量的方式来产生钙钛矿前体蒸气。在一些实施方案中,通过蒸发所述钙钛矿或蒸发用于产生所述钙钛矿的一种或多种反应物来产生钙钛矿前体蒸气。钙钛矿前体蒸气可包含用于产生所述钙钛矿的两种反应物或更多。在一些实施方案中,钙钛矿前体蒸气包含两种反应物用于产生所述钙钛矿:通过蒸发来自第一来源的第一反应物和蒸发来自第二来源的第二反应物。

[0051] 在第一实施方案中,转化步骤包括:将至少一种钙钛矿前体施加至涂覆的衬底的金属涂层以形成钙钛矿层。

[0052] 在这些实施方案中,形成光活性层的钙钛矿半导体因此是用有机卤化物化合物随后溶液处理的金属层。

[0053] 在一些实施方案中,本发明因此包括形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其包括:

[0054] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0055] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层,所述转化包括施加至少一种钙钛矿前体,

[0056] 其中该钙钛矿前体包含至少一种具有式AX的化合物、或用于形成至少一种具有式AX的化合物的至少一种反应成分,其中A包含铵基或其他含有氮的有机阳离子并且X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。

[0057] 可使用任何合适的含有钙钛矿前体的溶液。在多数实施方案中,钙钛矿前体溶液包含溶解在涂覆溶剂中的至少一种钙钛矿前体。用于AX“钙钛矿前体盐”的合适的涂覆溶剂优选是PbI₂在其中为不可溶的溶剂,例如异丙醇或其他醇类或基于醇的溶剂、醇混合物等。

[0058] 钙钛矿前体包含以钙钛矿结构结晶的分子。钙钛矿前体优选包含至少一种具有式AX的化合物、或用于形成至少一种具有式AX的化合物的至少一种反应成分,其中A包含铵基或其他含有氮的有机阳离子并且X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。如本文所用的,术语“钙钛矿”是指具有与CaTiO₃相关的三维晶体结构的材料或包含材料层的材料,其中该层具有与CaTiO₃相关的结构。CaTiO₃的结构可由式AMX₃表示,其中A和M是具有不同尺寸的阳离子,并且X是阴离子。在许多实施方案中,M包含金属阳离子,并且更优选二价金属阳离子例如Ca²⁺、Sr²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Pd²⁺、Ge²⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺、Yb²⁺和Eu²⁺。在一些实施方案中,第二阳离子可选自Sn²⁺、Pb²⁺和Cu²⁺。

[0059] 在晶胞中,A阳离子在(0,0,0)处,M阳离子在(1/2,1/2,1/2)处,并且X阴离子在(1/2,1/2,0)处。A阳离子通常大于M阳离子。技术人员将领会当A、M和X变化时,不同的离子尺寸可导致钙钛矿材料的结构从CaTiO₃所采用的结构变形到较低对称性的变形结构。如果材料包含具有与CaTiO₃相关的结构的层,则对称性还将更低。包含钙钛矿材料层的材料是公知的。例如,采用K₂iF₄型结构的材料的结构包含钙钛矿材料层。

[0060] 本发明中使用的钙钛矿半导体典型地是能够(i)吸收光并且由此产生自由电荷载流子的钙钛矿半导体;和/或(ii)通过接受随后再结合并发射光的电荷(电子和空穴两者)来发射光的钙钛矿半导体。因此,所使用的钙钛矿典型地是吸光和/或发光的钙钛矿。因此,本发明中使用的钙钛矿半导体可为当光掺杂时充当n型电子传输半导体的钙钛矿。或者,其可为当光掺杂时充当p型空穴传输半导体的钙钛矿。因此,钙钛矿可以是n型或p型,或它可以是本征半导体。在优选实施方案中,所使用的钙钛矿是当光掺杂时充当n型电子传输半导体的钙钛矿。

[0061] 在一些实施方案中,钙钛矿前体AX中的A包含具有式(R₁R₂R₃R₄N)的有机阳离子,其中:

[0062] R₁是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基;

[0063] R₂是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基;

[0064] R₃是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基;和

[0065] R₄是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基。

[0066] 在一些实施方案中,钙钛矿前体AX中的A包含具有式(R₅R₆N=CH-NR₇R₈)的有机阳离子,且其中:

[0067] R₅是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基;

[0068] R_6 是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基；

[0069] R_7 是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基；和

[0070] R_8 是氢、未取代或取代的C1-C20烷基、或未取代或取代的芳基。

[0071] 在一些实施方案中，有机阳离子中的 R_1 是氢、甲基或乙基， R_2 是氢、甲基或乙基， R_3 是氢、甲基或乙基，并且 R_4 是氢、甲基或乙基。例如， R_1 可为氢或甲基， R_2 可为氢或甲基， R_3 可为氢或甲基，并且 R_4 可为氢或甲基。在一些实施方案中，F可为与N连接的烷基链或来自N的亚烷基链的取代基。

[0072] 或者，有机阳离子可具有式 $(R_5NH_3)^+$ ，其中： R_5 是氢、或未取代或取代的C1-C20烷基。例如， R_5 可为甲基或乙基。典型地， R_5 是甲基。

[0073] 在一些实施方案中，有机阳离子具有式 $R_5R_6N=CH-NR_7R_8$ ，其中： R_5 是氢，未取代或取代的C1-C20烷基，或未取代或取代的芳基； R_6 是氢，未取代或取代的C1-C20烷基，或未取代或取代的芳基； R_7 是氢，未取代或取代的C1-C20烷基，或未取代或取代的芳基；且 R_8 是氢，未取代或取代的C1-C20烷基，或未取代或取代的芳基。典型地，阳离子中的 R_5 是氢、甲基或乙基， R_7 是氢、甲基或乙基，且 R_8 是氢、甲基或乙基。例如， R_5 可为氢或甲基， R_6 可为氢或甲基， R_7 可为氢或甲基，且 R_8 可为氢或甲基。有机阳离子例如可具有式 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 。

[0074] 如本文所用的，烷基可为取代或未取代的、直链或支链饱和基团，其经常为取代或未取代的直链饱和基团，更经常为未取代的直链饱和基团。C1-C20烷基是未取代或取代的、直链或支链饱和烃基。典型地，它是C1-C10烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基，或C1-C6烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基，或C1-C4烷基，例如甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、仲丁基或正丁基。

[0075] 当烷基被取代时，它典型地带有一个或多个选自以下的取代基：取代或未取代的C1-C20烷基，取代或未取代的芳基（如本文所定义），氰基，氨基，C1-C10烷基氨基，二（C1-C10）烷基氨基，芳基氨基，二芳基氨基，芳基烷基氨基，酰氨基，酰基酰氨基，羟基，氧代基（oxo），卤代基（halo），羧基，酯基，酰基，酰氧基，C1-C20烷氧基，芳氧基，卤代烷基，磺酸，巯基（即硫醇，-SH），d-C10烷硫基，芳硫基，磺酰基，磷酸，磷酸酯，膦酸和膦酸酯。取代的烷基的实例包括卤代烷基，羟基烷基，氨基烷基，烷氧基烷基和烷芳基。如本文所用的术语烷芳基涉及其中至少一个氢原子被芳基取代的C1-C20烷基。这样的基团的实例包括但不限于苄基（苯甲基， $PhCH_2-$ ），二苯甲基（ Ph_2CH- ），三苯甲基（三苯基甲基， Ph_3C- ），苯乙基（苯基乙基， $Ph-CH_2CH_2-$ ），苯乙烯基（ $Ph-CH=CH-$ ），肉桂基（ $Ph-CH=CH-CH_2-$ ）。典型地，取代的烷基带有1、2或3个取代基，例如1或2个。

[0076] 芳基是在环部分中典型地含有从6至14个碳原子、优选从6至10个碳原子的取代或未取代的单环或双环芳族基团。实例包括苯基、萘基、茚基和茚满基。芳基是未取代或取代的。当以上定义的芳基被取代时，它典型地带有一个或多个选自以下的取代基：未取代的（以形成芳烷基）的C1-C6烷基，未取代的芳基，氰基，氨基，C1-C10烷基氨基，二（C1-C10）烷基氨基，芳基氨基，二芳基氨基，芳基烷基氨基，酰氨基，酰基酰氨基，羟基，卤代基，羧基，酯基，酰基，酰氧基，C1-C20烷氧基，芳氧基，卤代烷基，巯基（即硫醇，-SH），C1-10烷硫基，芳硫基，磺酸，磷酸，磷酸酯，膦酸和膦酸酯和磺酰基。典型地它带有0、1、2或3个取代基。取代的芳基可在两个位置用单个C1-C6亚烷基取代，或者用由式-X-（C1-C6）亚烷基或-X-（C1-C6）亚烷基-X-表示的二齿基（bidentate）取代，其中X选自O、S和R，并且其中R是H、芳基或C1-C6

烷基。因此,取代的芳基可为与环烷基或与杂环基稠合的芳基。芳基的环原子可包括一个或多个杂原子(如在杂芳基中)。这样的芳基(杂芳基)是取代或未取代的单环或双环杂芳族基团,其典型地在环部分含有6至10个原子,包括一个或多个杂原子。它通常是含有至少一个选自O、S、N、P、Se和Si的杂原子的5-或6-元环。它可含有例如1、2或3个杂原子。杂芳基的实例包括吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、呋喃基、噻吩基、吡唑烷基、吡咯基、噁唑基、噁二唑基、异噁唑基、噻二唑基、噻唑基、异噻唑基、咪唑基、吡唑基、喹啉基和异喹啉基。杂芳基可为未取代的或取代的,例如如以上对芳基规定的。典型地它带有0、1、2或3个取代基。

[0077] 本发明的光电器件中采用的钙钛矿半导体典型地包含至少一种选自卤化物阴离子和硫属化物阴离子的阴离子X。术语“卤化物”是指第7族元素即卤素的阴离子。典型地,卤化物是指氟化物阴离子、氯化物阴离子、溴化物阴离子、碘化物阴离子或碲化物阴离子。如本文所用的术语“硫属化物阴离子”是指第6族元素即硫属元素的阴离子。典型地,硫属化物是指氧化物阴离子、硫化物阴离子、硒化物阴离子或碲化物阴离子。在优选实施方案中,阴离子X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。

[0078] 在一些实施方案中,钙钛矿前体包含有机金属卤化物钙钛矿。在这些实施方案中,第一阳离子A是有机阳离子,更优选铵基或其他含有氮的有机阳离子。这种类型的钙钛矿中的这种有机阳离子(A)可包含多种有机阳离子,包括质子化烷基胺、环烷基胺(例如吡咯烷或环己胺)芳基胺和芳族杂环(例如吡啶)。在一些实施方案中,A包含具有通式 $RCH_2NH_3^+$ 、 $RC(NH_2)_2^+$ 、 $R_aR_bCH_2NH_3^+$ 、 $R_aR_bR_cCNH_3^+$ 、 $R_aR_bNH_2^+$ 或 $R_aR_bR_cNH^+$ 的阳离子,其中R、 R_a 、 R_b 、 R_c 包含H或一个或多个取代或未取代的烷基,优选一个或多个 C_1 至 C_6 取代或未取代的烷基或芳基。

[0079] 尽管多种有机金属卤化物钙钛矿是可能的,但是钙钛矿前体的优选的A包含 $CH_3NH_3^+$ 或 $HC(NH_2)_2^+$ 中的至少一种。因此,在一些实施方案中,钙钛矿前体AX选自 CH_3NH_3X 和 $HC(NH_2)_2X$,并且其中X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。例如,钙钛矿前体可包含 CH_3NH_3Cl 和 CH_3NH_3I 的混合物。因此,在优选实施方案中,AX包含 CH_3NH_3X 。

[0080] 所得的钙钛矿层优选包含有机金属卤化物钙钛矿。例如,在一些实施方案中,钙钛矿层包含 $CH_3NH_3MX_3$ 或 $HC(NH_2)_2MX_3$ 中的至少一种,其中M选自Pb、Sn、Tl、Bi或In;并且X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。在其他实施方案中,钙钛矿包含有机卤化铅钙钛矿,优选包含 $CH_3NH_3PbX_3$ 或 $HC(NH_2)_2PbX_3$ 中的至少一种,其中X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。

[0081] 在一些实施方案中,在本发明的光电器件中,钙钛矿是选自以下的钙钛矿化合物: $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3PbCl_3$ 、 $CH_3NH_3PbF_3$ 、 $CH_3NH_3PbBrI_2$ 、 $CH_3NH_3PbBrCl_2$ 、 $CH_3NH_3PbIBr_2$ 、 $CH_3NH_3PbICl_2$ 、 $CH_3NH_3PbClBr_2$ 、 $CH_3NH_3PbI_2Cl$ 、 $CH_3NH_3SnBrI_2$ 、 $CH_3NH_3SnBrCl_2$ 、 $CH_3NH_3SnF_2Br$ 、 $CH_3NH_3SnIBr_2$ 、 $CH_3NH_3SnICl_2$ 、 $CH_3NH_3SnF_2I$ 、 $CH_3NH_3SnClBr_2$ 、 $CH_3NH_3SnI_2Cl$ 或 $CH_3NH_3SnF_2Cl$ 。

[0082] 当然,X不必然需要是单一的卤化物。所得的钙钛矿层可包括混合的卤化物钙钛矿,其中 $CH_3NH_3MX_3$ 或 $HC(NH_2)_2MX_3$ 中的X包含F、Cl、Br或I中的两种或更多种。因此, $CH_3NH_3MX_3$ 可包含 $CH_3NH_3MCl_xI_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3MI_{3-x}Cl_x$ 或类似物。应领会, $CH_3NH_3MCl_xI_{3-x}$ 、 $CH_3NH_3MI_{3-x}Cl_x$ 或类似物可包含非化学计量的材料,其中M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In中的至少一种,优选M是Pb。在一个示例性实施方案中,钙钛矿层是 $CH_3NH_3PbCl_xI_{3-x}$ 族之一。在优选实施方案中,x接近零(即非常小的氯化物含量)。在其他实施方案中,x=0,其提供三碘化物钙钛矿材料层。

[0083] 本发明中使用的钙钛矿半导体在实施方案中可为光敏材料,即能够进行光产生和

电荷(电子或空穴)传输两者的材料。

[0084] 本发明的方法中形成的光活性层典型地形成部分的薄膜光电器件。涂覆的衬底上的金属涂层优选涂覆在衬底上以产生从10至200nm厚度的金属层。在一些实施方案中,厚度可为从25至150nm,更优选从30至100nm,并且还更优选小于100nm。在又一其他实施方案中,例如在多结器件中,厚度可为小于25nm。

[0085] 在一些实施方案中,钙钛矿层的层厚度为从10nm至100 μ m。更典型地,钙钛矿层的厚度为从10nm至10 μ m。优选钙钛矿层的厚度为从50nm至1000nm,例如从100nm至700nm。在一些实施方案中,钙钛矿层的厚度常常大于100nm。厚度可例如为从100nm至100 μ m,或例如从100nm至700nm。

[0086] 钙钛矿前体溶液包含溶解在涂覆溶剂中的以上钙钛矿前体。在一些实施方案中,钙钛矿前体溶液包含从5至75重量%的钙钛矿前体。在一些实施方案中,钙钛矿前体溶液包含从10至70重量%的钙钛矿前体,更优选从20至60重量%的钙钛矿前体,还更优选从25至50重量%的钙钛矿前体。在一个实施方案中,钙钛矿前体溶液包含约40重量%的钙钛矿前体。

[0087] 可通过任何数量的合适的工艺施加钙钛矿前体。特别用于钙钛矿前体的溶液形式的合适的工艺包括浇注、刮板成型(doctor blading)、丝网印刷、喷墨印刷、移印、刮涂、液面涂覆、狭缝涂覆(slot die coating)、凹版涂覆、反向凹版涂覆、贴胶、微辊涂覆、幕涂、滑动涂覆、喷涂、柔版印刷、胶版印刷、旋转丝网印刷、旋涂或浸涂。在优选(slide coating)实施方案中,通过将涂覆的衬底浸渍在钙钛矿前体溶液中来施加钙钛矿前体。

[0088] 可将所施加的涂层施加至任何合适的衬底。应领会将选择所选择的用于光活性层的衬底以适应特别的光电器件及其应用。还选择衬底以适应特别的金属涂层施加工艺。例如对于一些工艺(例如电沉积)而言,衬底优选包含传导衬底。合适的衬底包括聚合物、金属、陶瓷和玻璃。在一些实施方案中,衬底包含以下至少一种:金属,优选选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi、In、Ni、Fe、不锈钢的至少一种;FTO/ITO玻璃;具有传导层的玻璃;聚合物或塑料;或基于碳/纳米碳的衬底。在一些实施方案中,衬底包含TiO₂或包括至少TiO₂涂层,在其上可形成或施加金属M。

[0089] 在一些实施方案中,衬底包含聚合物或塑料,例如PET。例如,对于柔性光活性器件(例如柔性太阳能电池应用)而言,衬底优选包含聚合物膜。在一些实施方案中,衬底包含金属网状物,优选Ni网状物。在其他实施方案中,衬底包含具有传导层(例如金属涂层)的玻璃或聚合物衬底。可通过各种技术(包括沉积方法例如电沉积或电镀,物理施加方法例如冷喷涂或溅射;蒸发涂覆等)来施加该金属涂层。在其他实施方案中,衬底包含需要的金属M的金属膜。

[0090] 如将领会的,衬底可包括在其上施加了所施加层的一个或多个层或涂层。这些涂层优选选自以下至少一种:

[0091] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层;

[0092] 至少一个电极屏蔽层;

[0093] 至少一个空穴阻挡层;

[0094] 至少一个电子阻挡层;

[0095] 至少一个空穴传输层;或

[0096] 至少一个电子传输层。

[0097] 例如,衬底可包括以下涂层:

[0098] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层和至少一个施加至该TCO的空穴传输层;或

[0099] 至少一个TCO涂层和至少一个施加至该TCO的电子传输层。

[0100] 在另一个实例中,衬底可包括以下涂层:

[0101] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层和至少一个施加至该TCO的空穴传输层;或

[0102] 至少一个TCO涂层和至少一个施加至该TCO的电极屏蔽层。

[0103] 可以在10至25nm之间的厚度涂覆电极屏蔽材料。

[0104] 在一些实施方案中,衬底可包括钛酸铅(PbTiO_3)阻挡层。在一些实施方案中可将该钛酸铅(PbTiO_3)阻挡层电沉积至衬底上。应领会钛酸铅具有良好的晶体形态用于接收金属M,该金属M用于转化成钙钛矿。在一些实施方案中,衬底包括蒸发的 TiO_x 层。例如,在形成钙钛矿层之前典型地旋转、丝网或喷涂浇注 TiO_x 的阻挡层。在一些实施方案中,例如使用DC磁控溅射来施加阻挡层的均一沉积物。

[0105] 在一些实施方案中,该至少一个空穴传输层包含有机或无机半导体。在一些实施方案中,该至少一个电子传输层包含有机或无机导体。

[0106] 施加至衬底的涂层典型地取决于其中所施加的光活性层形成其一部分的光活性器件的构造。在光活性器件层的常规结构中,衬底包括至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层和至少一个施加至该TCO的空穴传输层。在光活性器件层的倒置结构中,衬底包括至少一个TCO涂层和至少一个施加至该TCO的电子传输层。当然,对于本领域技术人员将显而易见的是,取决于光活性器件的所需结构,各种其他层是可能的。

[0107] 本发明还涉及具有包含或涂覆有选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种的金属M的表面的衬底用于形成薄膜光活性层的用途,其包括:

[0108] 将衬底的金属表面或金属涂层转化成钙钛矿层。

[0109] 应领会本发明的此方面可包括以上讨论的特征的任何一种。

[0110] 通过本发明的方法形成的光活性层是光伏器件(例如太阳能电池)的多个层之一。在衬底上作为多层涂层形成了太阳能电池,特别是薄膜和柔性太阳能电池。可通过多种涂覆技术之一形成每个层。合适的技术包括浇注、刮板成型、丝网印刷、喷墨印刷、移印、刮涂、液面涂覆、狭缝涂覆、凹版涂覆、反向凹版涂覆、贴胶、微辊涂覆、幕涂、滑动涂覆、喷涂、柔版印刷、胶版印刷、旋转丝网印刷或浸涂。

[0111] 应领会可使用本发明来形成单结或多结电池。多结(MJ)太阳能电池包含具有多个p-n结的太阳能电池,优选由不同半导体材料制成。每个材料的p-n结将响应光的不同波长而产生电流。可通过层叠使用本发明的方法而形成的一系列钙钛矿层/结构来制备多结电池。使用多种半导体材料允许较宽波长范围的吸光度,从而改进电池的太阳能至电能的转化效率。多结电池的实例包括使用Si作为串联结构,但也包括多结钙钛矿,其中电沉积的或气相沉积的实施方案的明显优点是在大区域上方形成薄膜的多层堆叠体的能力。在这方面,量化不同组成的钙钛矿材料的光谱带边缘。例如,在一些实施方案中,来自I、Cl、Br等的卤化物系列的连续层将使器件的光谱调谐成为可能并导致较宽的光谱响应和较高的效率。在一些实施方案中,使用本发明来沉积具有合适且互补带隙的钙钛矿材料,其将使现有半导体光伏元件(photovoltaics)的较宽光谱响应成为可能,例如沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为硅上的顶

电池以形成串联结。

[0112] 包括通过本发明的方法形成的光活性层的光电器件或光活性器件可形成为倒置结构或常规结构。采用具有在其表面上依次层叠的以下层的衬底形成常规结构:透明传导氧化物(TCO)层,然后是空穴传输层;然后是光活性层;然后是电子传输层,且然后是导体层(典型地为金属)。采用具有在其表面上依次层叠的以下层的衬底形成倒置结构:透明传导氧化物(TCO)层,然后是电子传输层;然后是光活性层;然后是空穴传输层,且然后是导体层(典型地为金属)。空穴传输(p型)层可为具有适当的价带边缘的任何空穴传导材料。

[0113] 钙钛矿前体优选形成光电器件的本征(i)层。各种其他层可包含本领域目前已知的多种合适的组分。例如:

[0114] • 合适的透明传导氧化物(TCO)包括掺杂锡的氧化铟(ITO),掺杂氟化物的氧化锡(FTO),掺杂的氧化锌例如掺杂铝的氧化锌(AZO)或掺杂铟的氧化镉;

[0115] • 合适的空穴传输层包括透明传导聚合物,例如以下的至少一种:聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT),聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)和聚磺苯乙烯混合物(PEDOT:PSS),聚(4,4-二辛基环戊并二噻吩);P3HT,掺杂的P3HT(聚(3-己基噻吩-2,5-二基)),聚[N-9"-十七烷基-2,7-呋唑-交替-5,5-(4',7'-二-2-噻吩基-2',1',3'-苯并噻二唑)](PCDTBT),聚[2,6-(4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊并[2,1-b;3,4-b']二噻吩)-交替-4,7(2,1,3-苯并噻二唑)](PCPDTBT),聚(N-烷基二酮吡咯并吡咯二噻吩基噻吩[3,2-b]噻吩)(DPP-DTT),[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PC60BM),茚-C60双加合物(indene-C60bisadduct,ICBA),螺-OMeTAD,MoO₃等;

[0116] • 合适的电子传输层包括氧化锌、二氧化钛、三氧化钨等;和

[0117] • 合适的导体层包含Au、Ag、C(例如石墨/炭黑、碳纳米管(CNT)、气相生长的碳纤维石墨烯等)、Al、Mg、Cu或其合适的合金等。

[0118] 在一些实施方案中,本发明的方法还包括干燥所施加的涂层的步骤。干燥步骤可包含任何数量的干燥工艺,包括空气干燥、对流干燥、环境干燥、热处理、退火等。在一些实施方案中,干燥所施加的涂层包括涂覆的衬底在至少60℃、优选至少70℃、更优选至少100℃、且还更优选至少120℃的温度下的热处理。

[0119] 在实施方案中,可通过温度的变化来激活和控制向钙钛矿膜形态的转化。

[0120] 本发明还涉及包括使用根据本发明的方法形成的光活性层的一个或多个光电器件。本发明还涉及一种或多种光活性器件,其包括使用根据本发明的方法形成的光活性层。光电器件可包含大范围的光活性器件,例如光电、光伏器件等,包括但不限于光伏电池、光活性传感器(包括光电探测器)等。

[0121] 因此,根据本发明的光电器件可包含光活性器件例如光伏电池、光活性传感器或发光器件。在一些实施方案中,光电器件可选自光电二极管,光电晶体管,光电倍增管,光电阻器,光探测器,光敏探测器,固态三极管,蓄电池电极,发光器件,发光二极管,晶体管,太阳能电池,激光器和二极管注入激光器。

[0122] 光电器件可具有纳入使用根据本发明的方法形成的光活性层的任何合适的构造。本发明的第二方面提供包括光活性区域的光电器件,该光活性区域包含:

[0123] 包含至少一个n型层的n型区域;

[0124] 包含至少一个p型层的p型区域;和

[0125] 设置在n型区域和p型区域之间的通过根据本发明第一方面的方法形成的光活性层。

[0126] 光活性层包含薄膜或平面型层。包含光活性层的钙钛矿层优选与n型区域和p型区域接触。更优选地,包含的钙钛矿半导体层与光电器件的n型区域或p-型区域形成平面型异质结。

[0127] 应当理解,如本文所用的,术语“n型区域”是指一种或多种电子传输(即n型)材料的区域。相似地,术语“n型层”是指电子传输(即n型)材料层。电子传输(即n型)材料可为单一电子传输化合物或单质材料,或两种或更多种电子传输化合物或单质材料的混合物。电子传输化合物或单质材料可为未掺杂的或掺杂有一种或多种掺杂剂元素。

[0128] 还应当理解,如本文所用的,术语“p型区域”是指一种或多种空穴传输(即p型)材料的区域。相似地,术语“p型层”是指空穴传输(即p型)材料层。空穴传输(即p型)材料可为单一空穴传输化合物或单质材料,或两种或更多种空穴传输化合物或单质材料的混合物。空穴传输化合物或单质材料可为未掺杂的或掺杂有一种或多种掺杂剂元素。

[0129] p型区域优选包含p型层和p型激子阻挡层。在一些实施方案中,该p型激子阻挡层设置在p型层和光活性层之间。

[0130] 本发明的第三方面提供了光电器件,其包含:

[0131] 包含集流体和负电极材料的负电极;

[0132] 包含集流体和正电极材料的对正电极;和

[0133] 在正电极和负电极之间的电荷传输材料;

[0134] 其中该正电极材料和负电极材料中的一者或两者包含复合电极材料,其包含:

[0135] 传导衬底;

[0136] 电极屏蔽层;和

[0137] 通过根据本发明的第一方面的方法形成的光活性层。

[0138] 应领会光电器件还可包括外部壳体。

[0139] 电极屏蔽层优选包含至少一个空穴阻挡层;或至少一个电子阻挡层。此外,光活性层优选包含一种或多种有序的钙钛矿半导体作为负责光吸收和电荷传输的光活性材料,其导致光子至电力转化。

[0140] 钙钛矿层优选与邻接的n型区域或p型区域形成平面型异质结。n型区域或p型区域可设置在钙钛矿层上。在一些实施方案中,钙钛矿层与n型区域和p型区域两者接触。因此,钙钛矿层可与层的任一侧上的n型区域和p型区域两者形成平面型异质结。因此,在本发明的光电器件的一些实施方案中,钙钛矿层与n型区域形成第一平面型异质结,并与p型区域形成第二平面型异质结。

[0141] 如本文所用的术语“半导体”是指具有的导电率的大小介于导体和电介质的导电率之间的材料。半导体可为n型半导体、p型半导体或本征半导体。

[0142] 最后,应注意将制备本发明的光电器件的优选实施方案而没有多孔TiO₂膜。这具有两个优点:

[0143] 1. TiO₂多孔膜需要在500℃下烧结以起作用。没有TiO₂膜的情况下,存在去除能量密集的制造工艺的机会;和

[0144] 2. 将电子注入中孔结构的TiO₂中,这样做损失电势。与注入有关的电势损失意味

着在中孔结构中最大开路电压较低。

[0145] 中孔与非中孔的权衡在于电荷可不得不运动得更远从而被分开,因此电荷重组可发生得更快。由非中孔膜制备了19%的有效器件,而对于中孔膜报告了至多20%的器件。

[0146] 本发明的第四方面提供了用于形成光电器件的薄膜光活性层的中间体,该光电器件包含衬底,该衬底具有包含或涂覆有金属M的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,其中通过向该衬底的金属表面或金属涂层施加至少一种钙钛矿前体从而该衬底的金属表面或金属涂层可转化为钙钛矿层。

[0147] 本发明的这一第四方面涉及独特的金属或金属涂覆的中间体,可通过向其施加至少一种钙钛矿前体从而将其转化为钙钛矿层。优选的转化工艺是根据本发明的第一方面并且应理解以上描述的与本发明的那一方面有关的特征同样可纳入本发明的这一方面中。

[0148] 本发明的中间体可具有多种有利的和特征性质。

[0149] 首先,在那些衬底涂覆有金属M的实施方案中,涂层优选具有在25和200nm之间,更优选在50和150nm之间的厚度。在一些形式中,该厚度可具有一定的分布。例如,在一些实施方案中金属涂层具有基本上跨该衬底的涂覆表面的均一分布。在其他实施方案中,衬底上金属M的厚度具有不大于10nm,优选不大于7nm,优选5和10nm之间的变化。

[0150] 金属M涂层(晶种涂层)优选是由XRD确定的非晶的或基本上非晶的。此外,中间体的表面粗糙度(均方根表面粗糙度)优选低于衬底的表面粗糙度。此差异优选为至少2nm并更优选至少3nm。

[0151] 当金属M是涂层时,可有利地由特定涂覆方法造成此均一性。例如,电沉积可提供高度均一的金属涂层。然而不希望受限于任何一个理论,本发明人认为通过任何其他已知方法不能够获得钙钛矿层中这种水平的厚度均一性。因此,由本发明的方法制备的有机金属卤化物钙钛矿层是独特的。

[0152] 如上所述,取决于最终的光电器件,衬底可具有各种组成和构造。在一些实施方案中,衬底包含涂覆有金属M的传导衬底。在一些实施方案中,衬底包含聚合物、金属、陶瓷或玻璃的至少一种,优选聚合物膜。

[0153] 在实施方案中,衬底包含以下至少一种:金属、优选选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi、In、Ni、Fe、不锈钢的至少一种;FTO/ITO玻璃;具有传导层的玻璃;聚合物或塑料;或基于碳/纳米碳的衬底。衬底可包括一个或多个层或涂层,其选自以下至少一种:

[0154] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层;

[0155] 至少一个电极屏蔽层;

[0156] 至少一个空穴阻挡层;

[0157] 至少一个电子阻挡层;

[0158] 至少一个空穴传输层;或

[0159] 至少一个电子传输层。

[0160] 此外,衬底可包括以下涂层:

[0161] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层和至少一个施加至该TCO的空穴传输层;或

[0162] 至少一个TCO涂层和至少一个施加至该TCO的电子传输层。

[0163] 本发明的又一个方面提供包含在衬底上的金属化合物MX₂涂层的中间体,用于形成光电器件的薄膜光活性层,其包含衬底,该衬底具有由选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至

少一种的金属M涂层形成的表面,该表面与选自卤化物蒸气或乙酸蒸气的蒸气X接触,该卤化物蒸气包含F、Cl、Br或I的至少一种,

[0164] 其中在该涂覆的衬底上的金属化合物MX₂涂层包含具有小于100nm、优选在1nm和100nm之间、更优选在10nm和90nm之间的尺寸的微晶,和

[0165] 其中通过向该衬底上的金属化合物MX₂涂层施加至少一种钙钛矿前体从而该衬底上的金属化合物MX₂涂层可转化为钙钛矿层。

[0166] 金属化合物MX₂涂层中间体的表面粗糙度优选比常规基于溶液的沉积方法(例如旋涂或旋转浇注)改进了至少10%,更优选至少15%,更优选约20%的表面粗糙度改进。在一些实施方案中,衬底的表面轮廓术测量的最小值比衬底上金属化合物MX₂涂层的表面轮廓术测量的最小值小至少3nm,优选至少5nm,更优选至少7nm,

[0167] 本发明的第五方面提供由包含衬底的中间体制备的有机金属卤化物钙钛矿层,该衬底具有包含或涂覆有金属M的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,其中通过向该衬底的金属表面或金属涂层施加至少一种钙钛矿前体从而将该衬底的金属表面或金属涂层转化为钙钛矿层。

[0168] 本发明的这一第五方面涉及由本发明的创造性中间体制备的独特的钙钛矿层,其由该中间体通过向其施加至少一种钙钛矿前体而制备。再一次,优选的转化工艺是根据本发明的第一方面并且应理解以上描述的与本发明的那一方面有关的特征同样可纳入本发明的这一方面中。

[0169] 在实施方案中,所制备的有机金属卤化物钙钛矿层具有的形态基本上匹配向其施加了该层的衬底的形态。更特别地,所制备的有机金属卤化物钙钛矿层优选具有的粗糙度基本上匹配向其施加了该层的衬底的粗糙度。在此方面,施加该层具有这样的均一性使得遍及所施加的层重复在下面的衬底的粗糙度。在一些实施方案中,本发明的钙钛矿层的RMS(均方根)粗糙度优选是在其上施加了有机金属卤化物钙钛矿层的衬底的粗糙度的7nm,更优选5nm内。此外,在实施方案中RMS(均方根)粗糙度小于10nm并优选小于5nm和甚至更优选小于3nm。再一次,尽管不希望受限于任何一个理论,但是发明人认为通过任何其他已知方法不能够获得钙钛矿层中的此种表面粗糙度。因此,由本发明的方法制备的有机金属卤化物钙钛矿层是独特的。

[0170] 本发明的第六方面提供有机金属卤化物钙钛矿层,其具有的粗糙度基本上匹配向其施加了该层的衬底的粗糙度。

[0171] 本发明的这一第六方面涉及本发明的独特的钙钛矿层和该层的形态。在此方面,施加该层具有这样的均一性使得遍及所施加的层重复在下面的衬底的粗糙度。在一些实施方案中,本发明的钙钛矿层的RMS(均方根)粗糙度优选是在其上施加了有机金属卤化物钙钛矿层的衬底的粗糙度的7nm,更优选5nm内。此外,在实施方案中RMS(均方根)粗糙度小于10nm并优选小于5nm和甚至更优选小于3nm。再一次,尽管不希望受限于任何一个理论,但是发明人认为通过任何其他已知方法不能够获得钙钛矿层中的此种表面粗糙度。因此,由本发明的方法制备的有机金属卤化物钙钛矿层是独特的。再一次,形成此层的方法优选是根据本发明的第一方面,并且应理解以上描述的与本发明的那一方面有关的特征同样可纳入本发明的这一方面中。

[0172] 应领会取决于层厚度和衬底形态-在一些实施方案中维持了在下面的衬底的形

态,而在其他实施方案中,涂覆层导致该层粗糙度相对于在下面的衬底的改进。

[0173] 此第六方面的有机金属卤化物钙钛矿层优选形成本发明的第二方面的光电器件,并且应理解以上描述的与本发明的该第二方面有关的特征同样可纳入本发明的此第六方面中。

[0174] 本发明的第七方面提供监测光电器件的薄膜光活性层的品质的方法,其包括以下步骤:

[0175] 通过沉积方法将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,该沉积方法包括电沉积、电泳沉积、电镀或无电沉积的至少一种;和

[0176] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层,

[0177] 其中该沉积方法包括沉积品质控制传感器。

[0178] 有利地,每种沉积方法包括监测所沉积的金属M品质的方式。以此方法,在施加时可监测并确保该层的均一性和其他品质参数。因此可在金属层M的施加过程中监测所得钙钛矿层的品质。

[0179] 可使用多种沉积品质控制传感器。在大多数情况下,沉积品质控制传感器的类型取决于所使用的方法。在实施方案中,沉积品质控制传感器包括施加的电流或电压、施加的电信号的频率或最终的沉积产物的测量阻抗的至少一种。

[0180] 本发明的一些示例性实施方案提供形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其可包括以下步骤:

[0181] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0182] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层,

[0183] 其中通过沉积方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底,该沉积方法包括电沉积、电泳沉积、电镀或无电沉积的至少一种。

[0184] 本发明的其他示例性实施方案提供形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其可包括以下步骤:

[0185] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0186] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层,

[0187] 其中通过物理涂覆方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底,该物理涂覆方法包括蒸发涂覆方法、溅射或冷喷涂的至少一种。

[0188] 应领会本发明以上的示例性实施方案可包括本发明的以上方面(特别地本发明的第一、第五和第六方面)以上讨论的特征的任何一种。

附图说明

[0189] 现在将参照附图的图描述本发明,附图示出了本发明的特定的优选实施方案,其中:

[0190] 图1提供了包含在(A)常规太阳能电池结构;和(B)倒置的太阳能电池结构中纳入根据本发明的光活性层的太阳能电池的层的图示。

[0191] 图2提供了以下图示：(a) 本发明的光电器件的实施方案的一般结构；和(b) 根据本发明的一个实施方案的光伏电池的层结构。

[0192] 图3提供了根据本发明的第一方法(一步)实施方案的形成光活性层的方法的工艺流程图。

[0193] 图4提供了根据本发明的第二方法(两步)实施方案的形成光活性层的方法的工艺流程图。

[0194] 图5提供了用于电化学沉积铅(Pb)晶种层的典型计时电流沉积数据的曲线图。

[0195] 图6提供了通过电化学沉积铅(Pb)晶种层制备的平面型钙钛矿太阳能电池的I-V曲线。

[0196] 图7提供了ZnO/ITO上蒸发的Pb的实施方案的I-V曲线。

[0197] 图8提供了转化为活性 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料的蒸发的Pb晶种层的XRD分析。

[0198] 图9显示(a)由Pb晶种层形成的 PbCl_2 的SEM图像(b)随后形成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的SEM图像,和(c)转化之后 PbCl_2 的表面拓扑AFM。

[0199] 图10提供了 TiO_2 /FTO上蒸发的Pb的实施方案的I-V曲线。

[0200] 图11显示描绘了沉积在FTO玻璃的表面上的 TiO_x 薄层的横截面SEM。

[0201] 图12显示示出了 TiO_x 沉积导致在FTO上均一涂层的SEM形貌图像,其包含：(a) FTO(无涂层)；(b) 10nm涂层；(c) 20nm涂层；(d) 30nm涂层；(e) 40nm涂层和(f) 或50nm涂层。

[0202] 图13描绘了蒸发的Pb晶种厚度与作为沉积的Pb厚度函数的最终钙钛矿活性膜厚度的校正曲线。

[0203] 图14显示由热蒸发的Pb晶种层形成的钙钛矿活性膜的层的AFM形貌。

[0204] 图15(a)至(d)显示在通过在200mBar真空下和所示温度下用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸气蒸气处理从而Pb膜直接转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 之后钙钛矿晶粒的SEM。

[0205] 图16-热蒸发的Pb膜的XRD图案。

[0206] 图17提供了通过用 I_2 蒸气蒸气处理热蒸发的Pb膜而形成的 PbI_2 膜的典型XRD图案。

[0207] 图18A提供了(a)通过用随后的 I_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸气处理的蒸气处理由转化为钙钛矿的热蒸发的Pb形成的最终钙钛矿膜的XRD图案,(b)典型的旋涂钙钛矿样品的XRD图案。

[0208] 图18B表示表面轮廓术(profilimetry)数据,其描绘了对于以下的表面均一性中的相对差异：(a) FTO玻璃作为衬底；(b) 溶液衍生的旋转浇注 PbI_2 膜；和(c) 由在FTO上热蒸发用 I_2 蒸气转化为 PbI_2 的Pb制成的 PbI_2 。

[0209] 图19提供了由75nm的Pb晶种层形成的钙钛矿膜的典型的UV可见光谱图。

[0210] 图20提供了来自UV-可见光反射比数据的典型的Tauc图,其示出了来自热蒸发的Pb晶种层的最终钙钛矿活性层的1.54eV的带隙。

[0211] 图22显示在相对于Ag/AgCl的-1.0V下持续30秒在 TiO_2 /FTO衬底上沉积的Pb膜。电解质为10mM的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +0.1M的 NH_4NO_3 支持电解质。

[0212] 图23显示(A)典型的Pb沉积物的SEM形态；(B)该沉积物的能量色散X-射线分析。蓝色=Sn(来自FTO传导玻璃)；黄色=Pb(沉积物)。

[0213] 图24提供了在最终Pb晶种层上电沉积工艺的对照实例,其中A为在0.6V下10秒,B为在0.6V下30秒,C为在0.7V下10秒,D为在0.7V下30秒。

[0214] 详细说明

[0215] 光电器件例如光伏电池,特别是薄膜和柔性太阳能电池,以衬底上的多层涂层形成。如图1所示,这种多层涂层结构可以以在本领域中称作(A)常规结构或(M)称作倒置结构(图1(B))的至少两种不同的布置方式布置在衬底上。

[0216] 如图1(A)所示,在衬底上形成常规结构,该衬底具有在其表面上依次层叠的以下层:透明传导氧化物(TCO)层,然后是空穴传输层;然后是光活性层;然后是电子传输层,且然后是导体层(典型地为金属)。

[0217] 如图1(B)所示,在衬底上形成倒置结构,该衬底具有在其表面上依次层叠的以下层:透明传导氧化物(TCO)层,然后是电子传输层;然后是光活性层;然后是空穴传输层,且然后是导体层(典型地为金属)。

[0218] 每个层可通过本领域已知的多种涂覆技术之一形成,包括蒸发、沉积、电沉积、无电沉积、电泳沉积、气相沉积、溅射涂覆、浇注、刮板成型、丝网印刷、喷墨印刷、移印、刮涂、液面涂覆、狭缝涂覆、凹版涂覆、反向凹版涂覆、贴胶、微辊涂覆、幕涂、滑动涂覆、喷涂、柔版印刷、胶版印刷、旋转丝网印刷、浸涂、直接或物理施加等。应领会基于本领域已知的技术,本领域技术人员将能够采用合适的技术来施加每个层。

[0219] 各个层可包含本领域当前已知的多种合适组分。实例包括:

[0220] • 合适的透明传导氧化物(TCO)包括掺杂锡的氧化铟(ITO),掺杂氟化物的氧化锡(FTO),掺杂的氧化锌例如掺杂铝的氧化锌(AZO)或掺杂铟的氧化镉;

[0221] • 合适的空穴传输层包括透明传导聚合物,例如以下的至少一种:聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT),聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)和聚磺苯乙烯混合物(PEDOT:PSS),聚(4,4-二辛基环戊并二噻吩);掺杂的P3HT(聚(3-己基噻吩-2,5-二基))等;

[0222] • 合适的电子传输层包括氧化锌、二氧化钛、三氧化钨等;

[0223] • 合适的导体层包含铝、银、镁、铜或其合适的合金等;和

[0224] • 合适的衬底包括金属、聚合物、陶瓷或玻璃。

[0225] 在图2a中显示光电器件结构的一般示意。此器件可安放在任何固体衬底材料(玻璃、塑料、金属箔、金属网状物等)上。在图2a中金属性电极的至少一种必须是透明的/半透明的(例如:掺杂的或未掺杂的金属氧化物、钙钛矿、聚合物、薄金属、金属网状物等)而相对的电极可为透明的/半透明的或反射性的。吸收光的钙钛矿,其可为n型、p型或本征的,夹在分别用于选择性电子和空穴提取的一个n型和一个p型半导体层(有机的、无机的、非晶-Si、钙钛矿、混合的有机/无机的等)之间。所示结构可为倒置的。

[0226] 还可使用本发明的方法来制备多结电池。可通过层叠一系列钙钛矿结构(例如在I、Cl、Br、F或其组合的系列中连续的卤化物取代)来制备多结电池,该钙钛矿结构带隙变化并因此光谱灵敏度变化从而促进器件内的较宽光谱响应。在光电器件为光伏电池的实施方案中,这些可由钙钛矿材料的多个结或具有本领域技术人员使用的常见半导体(例如单晶硅或多晶硅)的顶部电池结形成。

[0227] 本发明的光电器件的某些实施方案具有在图2b中所示的特定结构。

[0228] 本发明提供了形成在图1和图2中所示的光活性层和光电器件的光活性层的方法和可在该方法中用来形成光电器件的中间体。光活性层在该器件的光活性区域中。如在图1和图2a中所示,光活性区域典型地包含:包含至少一个n型层的电子传输(n型区域);包含至少一个p型层的空穴传输(p型)区域;和设置在电子传输区域和空穴传输区域之间的钙钛矿

半导体层。

[0229] 如本文所用的,术语“光活性区域”是指在光电器件中以下的区域:(i)吸收光,其后可产生自由电荷载流子;或(ii)接受电荷(电子和空穴两者),其随后可再结合并发出光。

[0230] 技术人员将领会,钙钛矿材料可由式 $[A][M][X]_3$ 表示,其中[A]为至少一种阳离子,[M]为至少一种阳离子,且[X]是至少一种阴离子。当钙钛矿包含多于一种A阳离子时,不同的A阳离子可以以有序或无序的方式分布在A晶格点上。当钙钛矿包含多于一种M阳离子时,不同的M阳离子可以以有序或无序的方式分布在M晶格点上。当钙钛矿包含多于一种X阴离子时,不同的X阴离子可以以有序或无序的方式分布在X晶格点上。包含多于一种A阳离子、多于一种M阳离子或多于一种X阳离子的钙钛矿的对称性将低于 CaTiO_3 的对称性。钙钛矿是晶态化合物。因此,没有开孔孔隙度的钙钛矿半导体层典型地基本上由钙钛矿微晶组成。

[0231] 如前段所述,如本文所用的术语“钙钛矿”是指(a)具有与 CaTiO_3 的晶体结构相关的三维晶体结构的材料,或(b)包含材料层的材料,其中该层具有与 CaTiO_3 的结构相关的结构。尽管这些类别的钙钛矿都可用于根据本发明的器件中,但是在一些情况下优选使用第一类钙钛矿(a),即具有三维(3D)晶体结构的钙钛矿。这样的钙钛矿典型地包含钙钛矿晶胞的3D网络,而层之间没有任何分隔。另一方面,第二类钙钛矿(b)包括具有二维(2D)层状结构的钙钛矿。具有2D层状结构的钙钛矿可包含由(插层)分子分隔的钙钛矿晶胞层;这样的2D层状钙钛矿的实例是 $[2-(1\text{-环己烯基})\text{乙基铵}]\text{2PbBr}_4$ 。2D层状钙钛矿倾向于具有高激子结合能,这有利于在光激发下产生结合的电子-空穴对(激子),而不是自由电荷载流子。结合的电子-空穴对可不是足够有移动性的,从而不能达到p型或n型接触,其中它们随后可转移(电离)和产生自由电荷。因此,为了产生自由电荷,不得不克服激子结合能,这表示电荷产生过程的能量成本,并导致光伏电池中的较低电压和较低的效率。相比之下,具有3D晶体结构的钙钛矿倾向于具有低得多的激子结合能(处于热能级),并且因此可直接在光激发之后产生自由载流子。因此,本发明的器件和方法中使用的钙钛矿半导体优选为第一类钙钛矿(a),即具有三维晶体结构的钙钛矿。当光电器件是光伏器件时,这是特别优选的。

[0232] 为了提供高效光伏器件,吸收体/光活性区域的吸收应理想地最大化,从而产生优化的电流密度。因此,当在太阳能电池中使用钙钛矿作为吸收体时,钙钛矿层的厚度理想地应处于300-600nm的级别,以便吸收跨越可见光谱的大部分太阳光。特别地,在太阳能电池中,钙钛矿层通常应比吸收深度(其被定义为吸收90%的给定波长的入射光所需的膜厚度,如果在整个可见光谱(400至800nm)内需要显著的光吸收,则对于所关注的钙钛矿材料而言该膜厚度典型地大于100nm)厚,因为在具有的厚度小于100nm的光伏器件中使用光活性层可不利于器件的性能。

[0233] 相比之下,电致发光(发光)器件不需要吸收光,并且因此不受吸收深度的约束。此外,在实践中,典型地选择电致发光器件的p型和n型接触使得一旦电子或空穴被注入到该器件的一侧,它将不会从另一侧流出(即,选择它们从而仅注入或收集单一载流子),而与光活性层的厚度无关。实质上,电荷载流子被阻止转移出光活性区域,并且从而将可用于重新组合和产生光子,并且因此可利用明显更薄的光活性区域。

[0234] 如本文所用的,术语“厚度”是指光电器件的部件的平均厚度。因此,典型地,当光

电器件是光伏器件时,钙钛矿层的厚度大于100nm。光伏器件中的钙钛矿层的厚度可例如为从100nm至100 μ m,或者例如为从100nm至700nm。光伏器件中的钙钛矿层的厚度可例如为从200nm至100 μ m,或者例如为从200nm至700nm。

[0235] 在钙钛矿型光活性器件中,例如光伏电池,光活性层包含有机-无机钙钛矿-结构化的半导体。本发明提供了形成钙钛矿型光活性器件的光活性层的方法。可使用两种不同的方法步骤形成由本发明形成的光活性层:

[0236] 步骤一

[0237] 步骤一包括准备包含衬底的合适中间体,该衬底包含所需的金属M或具有施加至其的金属涂层M,其中该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种。当该衬底包含该金属M时,其典型地为该金属的薄膜。

[0238] 在一些实施方案中,该方法还可包括施加该金属至合适的衬底,由此形成适合于本发明方法的中间体。在此步骤中,将金属M(选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种)的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底。该衬底可为来自光活性器件的任何合适的层,例如金属层、不锈钢、Ti、Ni网状物、FTO/ITO玻璃、具有沉积的导体的玻璃、PET/聚合物、碳/纳米碳等。使用合适的金属沉积技术将金属施加至该衬底的层。合适的技术包括以下至少一种:沉积方法,例如电沉积、电泳沉积、电镀或无电沉积;物理涂覆方法,例如溅射涂覆、冷喷涂;或施加固体膜或层至该衬底;或蒸发涂覆方法。

[0239] 蒸发或蒸发沉积是薄膜沉积方法,其中在真空或减压下蒸发原材料(在本发明的情况下为金属M)。理想地在工艺开始之前基本上几乎去除了除原材料之外的蒸气。真空允许蒸气颗粒直接移动至靶衬底表面,在该处金属颗粒凝结回固体状态。所有蒸发系统包括真空泵和蒸发待沉积的材料能量来源。能量来源包括加热的半金属(陶瓷)蒸发器,其中熔融金属池形成并蒸发至该来源上方的云状物(cloud)中;辐射加热坩埚;分子束外延;电子束加热;闪蒸,其中将原材料的细线连续地供给至热的陶瓷棒上,并且接触时蒸发;通过使大电流流经含有待沉积材料的电阻线或箔完成的电阻蒸发等。需要理解各种合适的蒸发沉积设备是可商购的并且可用于本发明的方法的金属施加/涂覆步骤。

[0240] 溅射沉积是物理气相沉积(PVD)方法,其包括将原材料喷射至置于真空室中的衬底上以在该衬底的靶表面上形成溅射材料薄膜。对于本发明而言,溅射的原子将包含如上所述的金属原子M。由靶喷射的溅射的原子具有宽能量分布,典型地直至数十eV(100,000K)。溅射的离子(典型地仅一小部分(处于1%级别)的喷射颗粒被离子化)可从该靶以直线弹道地飞出并高能地冲击在衬底或真空室上(引起再溅射)。或者,在较高的气体压力下,离子与充当减速剂并扩散运动的气体分子碰撞,到达衬底或真空室壁并且在经历无规行走之后凝结。如可领会的,可变化多个参数(气体压力、温度、压力、电压等)以控制溅射沉积。然而,此技术可提供对膜的生长和显微组织的大程度的控制。需要理解各种合适的溅射沉积设备是可商购的并且可用于本发明的方法的金属施加/涂覆步骤。

[0241] 电沉积或电镀使用电流以减小溶解的金属阳离子使得它们在电极上形成连贯的金属涂层。待镀覆的传导衬底形成电路的阴极。阳极可由待镀覆在衬底上的金属或另一种传导材料制成。将阳极和阴极(衬底)浸入电解质溶液中,该电解质溶液含有一种或多种溶解的金属盐(典型地为待涂覆在衬底上的所需金属M的金属盐)以及允许电力流动的其他离子。电源供应直流电流至该阳极,氧化该阳极包含的金属原子并使它们溶解在该溶液中。在

阴极处,电解质溶液中所溶解的金属离子在溶液和阴极之间的界面处被还原,使得它们“析出”至该阴极上。针对于(vis-a-vis)电流经过电路,阳极溶解的速率等于镀覆阴极的速率。以此方式,电解质浴中的离子连续地由阳极补充。需要理解各种合适的电沉积设备是可商购的并且可用于本发明的方法的金属施加/涂覆步骤。

[0242] 此外,应领会所选的添加剂和表面活性剂可显著地影响电沉积的形态。应领会在本发明中使用的任何电沉积工艺可使用这样的添加剂以获得优化的金属涂覆层。例如在一些实施方案中,电解质将含有用于沉积的金属前体,包括溶解在溶液中的所需金属的配位化合物(葡糖酸铅等)或简单的盐(例如 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{乙酸根})_2$ 或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 等)。除了所溶解的金属前体之外,支持电解质由可溶的惰性盐(KNO_3 、 NH_4NO_3 、 $\text{NH}_4(\text{乙酸根})$ 等)组成以避免大的电解质电阻或其它离子物质例如强酸或碱(例如 HNO_3 、 KOH 等)。当使用的金属前体的浓度足够高以使溶液中电阻损失最小化时,金属前体自身可同时充当支持电解质。

[0243] 除了金属前体和支持电解质之外,电解质可含有某些添加剂以促进具有有利结构的晶种形态的沉积。例如,使用表面活性试剂(表面活性剂),包括中性表面活性剂(聚乙二醇、Triton X-100等)阳离子头部基团(十六烷基三甲基溴化铵等)或阴离子头部基团(十二烷基硫酸钠等)。可包括其他的添加剂(包括 H_3BO_3 及其各种共轭碱, NH_4F 、 NaF 、 H_3PO_4 或其它磷酸盐等)以诱发有利的晶种形态。此外,用酸、碱和缓冲剂控制溶液pH可用于改进晶种沉积物的沉积。

[0244] 例如,在一个示例性实施方案中,使用电沉积在衬底上涂覆金属层。这里该衬底用作电沉积装置中的阴极。衬底必须为传导衬底以形成电极,例如金属衬底或金属涂覆的衬底,例如 TiO_2 -涂覆的FTO玻璃。将传导衬底放置在含有铅或其它合适金属的溶液中,且对应的阳极与该阴极间隔,导致Pb(或其它金属)沉积。本领域技术人员将了解存在关于溶液组成、pH、沉积电势或电流、温度、表面活性添加剂、金属化合物等的多种选择,其可影响电沉积工艺的优化。电沉积层提供用于转化为光活性钙钛矿层的合适的中孔模板。

[0245] 电泳沉积(EPD)包括将衬底(在此情况下为传导衬底)浸没在容纳了涂覆浴或溶液的容器或器皿中,和使用电极施加直流电通过该涂覆浴。该传导衬底是电极之一,并且使用一组“对电极”来使电路完整。典型地25-400伏特DC电压用于电涂覆或电泳施加。浴典型地由在电场影响(电泳)下迁移的悬浮在液体介质中并且沉积至衬底上的胶体颗粒形成。所沉积的材料是在实际加工条件和可使用的设备中的主要决定因素。

[0246] 无电沉积或无电镀覆使用氧化还原反应以将金属沉积在衬底上而没有电流通过。该技术包括使用温和的还原剂(例如甲醛)还原络合了的金属。无电沉积允许恒定的金属离子浓度以浸入衬底的所有部分,由此在衬底上均匀地沉积金属。需要理解各种合适的无电沉积是可商购的并且可用于本发明的方法的金属施加/涂覆步骤。

[0247] 冷喷涂包括在超声气体射流中加速固体粉末和随后冲击衬底,从而塑性变形并将那些颗粒粘附至该衬底的表面。随后的颗粒冲击引起颗粒彼此粘附并形成重叠的沉积物,其包含在衬底的表面上方的涂层。该涂层包含多个颗粒,其在颗粒的表面上方形成不同的层。涂层的粘附是通过机械结合或局部融合至衬底表面。对于本发明而言,将使用合适的冷喷涂设备使用在表面加速的需要的金属M的固体粉末来涂覆衬底的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种。需要理解各种合适的冷喷涂设备是可商购的并且可用于本发明的方法的金属施加/涂覆步骤。

[0248] 在又一其他实施方案中,可将需要的金属M的薄金属膜粘附至、熔融或以其他方式施加至衬底的合适的表面上。

[0249] 步骤二

[0250] 步骤二包括将中间体的金属表面/层(即包含金属表面或涂覆的金属层)转化为钙钛矿层。在步骤二中,将钙钛矿前体施加至金属表面或为金属层的转化形式以将该金属层转化为光活性钙钛矿层。

[0251] 中间体的金属表面的转化可包括:

[0252] (i) 金属层直接反应成光活性钙钛矿层;和/或

[0253] (ii) 一个或多个中间步骤,其中将该金属层转化成不同的物质(氧化或卤化等),该物质反过来可与钙钛矿前体反应以形成光活性钙钛矿层。

[0254] 图3示出了转化工艺的第一实施方案(“一步”),其中将涂覆的衬底(中间体)100的涂覆金属层110转化成钙钛矿层。在此工艺中,衬底100经历如上所述的涂覆沉积步骤105以在其上沉积金属涂覆层110。在用金属层110涂覆之前,该衬底100包括膜层102(例如塑料)和功能层104例如透明传导氧化物(TCO)层以及一个或多个空穴传输层或者一个或多个电子传输层。随后,该金属涂覆层110直接与在转化步骤112中的钙钛矿前体溶液或蒸气反应以形成光活性钙钛矿层120。

[0255] 当使用溶液时,钙钛矿前体化合物溶解在涂覆溶剂中。用于AX“钙钛矿前体盐”的涂覆溶剂优选包含在其中 PbI_2 为不可溶的溶剂,例如异丙醇或其它醇类,醇共混物或类似物。

[0256] 例如,在一个实施方案中,用钙钛矿前体溶液(例如溶解在溶剂(例如无水异丙醇或其它醇共混物)中的 CH_3NH_3I 和 CH_3NH_3Cl)浸渍或以其他方式涂覆金属沉积层(例如Pb)以形成光活性钙钛矿层 $(CH_3NH_3)PbI_{3-x}Cl_x$ 。在第二个实施方案中,将金属沉积层(例如Pb)浸渍在溶剂(例如无水异丙醇或其它醇共混物)中的 CH_3NH_3I 和 CH_3NH_3Cl 连同低浓度酸(例如乙酸)的溶液中以通过降低的pH和乙酸盐共轭碱形成为碘代盐(iodo salt)而促进转变。

[0257] 可通过任何数量的合适的施加技术将钙钛矿前体溶液施加至金属涂覆的衬底。用于将所施加的涂层施加至衬底的合适的技术包括但不限于以下至少一种:浇注、刮板成型、丝网印刷、喷墨印刷、移印、刮涂、液面涂覆、狭缝涂覆、凹版涂覆、反向凹版涂覆、贴胶、微辊涂覆、幕涂、滑动涂覆、喷涂、柔版印刷、胶版印刷、旋转丝网印刷、滑涂(slip coating)或浸涂。

[0258] 在一些实施方案中,通过旋涂随后热退火来施加钙钛矿前体溶液。

[0259] 可替代地或另外地使用气相沉积工艺施加钙钛矿前体,该气相沉积工艺中钙钛矿前体蒸气与涂覆的衬底的金属涂层直接反应。该前体蒸气典型地包含至少一种钙钛矿前体或用于制备所述钙钛矿前体的一种或多种反应物。以下更详细地描述此工艺。

[0260] 图4示出了转化工艺的第二实施方案(“两步”),其中将涂覆的衬底(即中间体)200的涂覆金属层210转化成钙钛矿层。在此工艺中,衬底200经历如上所述的涂覆沉积步骤205以在其上沉积金属涂覆层210。再一次,在用金属层210涂覆之前,该衬底200包括膜层202(例如塑料)和功能层204例如透明传导氧化物(TCO)层以及一个或多个空穴传输层或者一个或多个电子传输层。然后使该衬底200的金属涂覆层210与卤化物蒸气211(例如选自F、Cl、Br或I中至少一种)反应以在该涂覆的衬底200上形成金属卤化物 MX_2 涂层215。随后,该

金属卤化物涂覆层215与最终转化步骤218中的钙钛矿前体溶液或蒸气反应以在衬底200上形成光活性钙钛矿层220。

[0261] 如图4中所示,金属层的卤化发生在反应器中,例如高压储罐型反应器,卤化物在50和200℃之间,优选75和150℃之间。值得注意的是,该高压储罐反应中的压力将典型地大于环境压力。卤化物蒸气起因于含有卤化物的溶液例如KCl、KI、HCl、HBr;卤化物盐例如(添加); $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$;共晶熔体;RTIL共晶熔体,或卤化物固体这样的 I_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 与金属层接触并反应以形成金属卤化物层。

[0262] 然后可使金属卤化物层与钙钛矿前体溶液(例如溶解在溶剂(例如无水异丙醇或其它醇共混物)中的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)反应以形成光活性钙钛矿层(CH_3NH_3) $\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 。

[0263] 在其他实施方案中,使金属层与乙酸蒸气反应由此形成金属乙酸盐中间体层(例如 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,当金属M是铅时),然后其可例如经过溶液/蒸气扩散工艺转化为活性钙钛矿膜。

[0264] 或者,可通过气相沉积工艺形成钙钛矿层,其中将金属卤化物层暴露至钙钛矿前体蒸气,由此允许钙钛矿前体蒸气沉积至涂覆的衬底上的金属卤化物 MX_2 涂层上,以在其上产生钙钛矿层。钙钛矿前体蒸气典型地包含至少一种钙钛矿前体或用于制备所述钙钛矿前体的一种或多种反应物,典型地允许气相沉积继续直至钙钛矿固体层具有从100nm至100μm和优选从100nm至700nm的厚度。

[0265] 气相沉积是充分理解的工艺并且之前已用于由金属卤化物层形成钙钛矿层,例如在W02014045021A1中所教导的,其内容应理解为通过此引用纳入此说明书。在此工艺中,通常包含由蒸发所述钙钛矿或蒸发所述用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物来制备钙钛矿前体蒸气。在此步骤中,可将钙钛矿或用于制备钙钛矿的一种或多种反应物转移至随后抽空的蒸发室。然后加热该钙钛矿或该用于制备钙钛矿的一种或多种反应物。然后将所得蒸气暴露于涂覆的衬底的金属涂层并由此在其中沉积,以在其上制备所述钙钛矿的固体层。如果使用反应物,则这些原位一起反应以在衬底上产生钙钛矿。允许气相沉积继续直至钙钛矿固体层具有所需厚度,例如从10nm至100μm或更典型地从10nm至10μm的厚度。

[0266] 充分地研究了无机钙钛矿的沉积方法,例如脉冲激光沉积和化学溶液沉积。通过单个来源的热沉积成功地蒸发了混合的无机-有机钙钛矿,例如 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 。然而,因为很少提到混合的无机-有机钙钛矿的沉积方法,由于在无机和有机材料之间的物理和化学性质中显著的差异,所以施加双来源热沉积以同时地但采用独立的控制来蒸发有机来源和无机来源(V.K.Dwivedi,J.J.Baumberg和G.V.Prakash,"Direct deposition of inorganic-organic hybrid semiconductors and their template-assisted microstructures,"Materials Chemistry and Physics,第137卷,第3期,941-946页,2013年1月)。

[0267] 如之前讨论的,可在本发明中使用多种钙钛矿前体用于形成钙钛矿层。钙钛矿前体(用于如上所详述的溶液处理、气相沉积等)通常包含至少一种具有式AX的化合物,或用于形成至少一种具有式AX的化合物的至少一种反应成分,其中A包含铵基或其他含有氮的有机阳离子并且X选自F、Cl、Br或I的至少一种。以上在发明概述部分中广泛地详述了合适的实例。在示例性实施方案中,钙钛矿前体包含有机碘化铅和/或氯化铅钙钛矿前体。如上所述,A可选自多种的铵或含有氮的有机阳离子。在一些实施方案中,A包含具有通式 RCH_2NH_3

$^+$ 、 $\text{RC}(\text{NH}_2)_2^+$ 、 $\text{RaRbCH}_2\text{NH}_3^+$ 、 RaRbRcCNH_3^+ 、 RaRbNH_2^+ 或 RaRbRcNH^+ 的阳离子,其中R、Ra、Rb、Rc包含H或一个或多个取代或未取代的烷基,优选一个或多个C₁至C₆取代或未取代的烷基或芳基。

[0268] 尽管多种有机金属卤化物钙钛矿是可能的,但是优选A包含 CH_3NH_3^+ 或 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ 中的至少一种。因此,在一些实施方案中,钙钛矿前体AX选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 和 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{X}$,并且其中X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。例如,钙钛矿前体可包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的混合物。因此,在优选实施方案中,AX包含 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 。

[0269] 尽管图3和图4显示本发明使用涂覆的衬底的方法,但是应领会该方法同样可用于薄金属衬底,优选由需要的金属M形成的薄膜金属衬底的所选表面上。

实施例

[0270] 实施例1-用于平面型钙钛矿太阳能电池的Pb薄膜晶种层的电化学沉积

[0271] 在此实施例中,在n型紧密阻挡层(在此情况下为 TiO_2)上电化学沉积薄金属性Pb晶种层,作为用于钙钛矿太阳能电池的前体。所沉积的Pb晶种层然后化学转化为光活性钙钛矿材料。

[0272] 应领会虽然展现了平面型钙钛矿太阳能电池,但是所列举的方法和技术同样可应用至非平面型钙钛矿太阳能电池构造例如包含纳米颗粒(例如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等)的介观(mesoscopic)薄膜。

[0273] 1.1Pb的电化学沉积

[0274] 电化学沉积设备包括以下:

[0275] 电解质,由0.01mol/L的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液作为Pb来源和0.1mol/L的 KNO_3 作为惰性传导电解质(还称作支持电解质)组成。

[0276] 工作电极(在此发生所关注的反应-Pb电沉积),由 TiO_2 改性的掺杂氟的氧化锡(FTO)衬底组成。电极的FTO图案之前用激光烧蚀系统改性以产生用于Pb沉积的限定区域。 TiO_2 改性在完整的电池中形成紧密空穴阻挡层。在我们的实施例中,通过旋涂由0.35mol/L冰醋酸酸化的1-丁醇中的0.5mol/L四异丙氧基钛(IV)前体的溶液来沉积 TiO_2 。沉积在4000rpm下进行15秒。通过采用填充有1-丁醇溶剂的笔状物去除从FTO电接触区域清除四异丙氧基钛。然后将衬底加热至120℃持续1小时,之后在500℃下烧结30分钟。

[0277] 对电极包含催化性Pt改性FTO样品。注意到对电极材料必须为催化性的,因此也可使用对腐蚀惰性的任何其他金属。

[0278] 使用参比电极以提供固定的参比电势点,可修改工作电极距该点的电势以便引起所需的电化学沉积。在此实施例中,使用了商用的饱和甘汞电极(SCE)。所限定的电势将参比此电势。

[0279] 在我们的电化学电池中工作电极和对电极之间的距离为约3cm。参比电极置于两个电极之间的中间,注意不要阻挡电极之间的离子传输。

[0280] 使用计时电流法技术(字面地,在固定电势下的时间-电流或测量电流对时间)以沉积Pb膜晶种层。在室温下以相对于SCE为-0.85V进行Pb电化学沉积100秒。图5提供了用于此电化学沉积Pb的典型计时电流沉积的数据图。

[0281] 1.2转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光活性钙钛矿材料

[0282] 通过将Pb涂覆的衬底施加(浸渍)在无水异丙醇中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (10mg/mL)、乙酸(2×10

$^{-3}\text{mol/L}$ 的溶液中持续1分钟以转化为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 从而将Pb晶种层化学转化为钙钛矿层。应领会替代的阳离子(CH_3NH_3^+ 、 Cs^+ 、甲脒鎓(formamidinium)等)和阴离子(Br^- 、 Cl^- 等)也是可能的。去除衬底并用异丙醇冲洗。

[0283] 1.3光伏电池制造

[0284] 在手套箱条件下($<1\text{ppm}$ 的 O_2 和 H_2O)制备 0.068mol/L 螺-OMeTAD空穴传输材料、 0.055M 的4-叔丁基吡啶和 $9\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的Li TFSI添加剂的溶液并且在 2000rpm 下旋转浇注30秒。为了完成该电池,在高度真空下热蒸发 90nm 金阴极和接触部(contact)。

[0285] 1.4电池性能

[0286] 图6提供了通过电化学沉积铅晶种层制备的平面型钙钛矿太阳能电池的I-V曲线。

[0287] 实施例2-用于平面型钙钛矿太阳能电池的作为钙钛矿晶种层的薄Pb膜的热蒸发

[0288] 在以下两个实施例中(2.1和2.2),通过Pb的热蒸发和凝结在n型紧密阻挡层(在此实施例中为 ZnO 或 TiO_2)上来形成薄金属性Pb晶种层作为用于钙钛矿太阳能电池的前体。该晶种层一旦沉积然后被化学转化为光活性钙钛矿材料。

[0289] 2.1 ZnO 阻挡层在掺杂铟的氧化锡(ITO)衬底上的实施方案

[0290] 2.1.1衬底制备

[0291] 通过在清洁剂(在milli-Q水中的1%Hellmanex)、纯的milli-Q水和异丙醇中连续声处理来清洗ITO衬底。

[0292] 通过将 ZnO 纳米颗粒在1-丁醇中的悬浮液旋转浇注至清洗了的ITO衬底上来施加 ZnO 阻挡层。在 100°C 下退火该膜。退火后,由等离子体处理来处理 ZnO 膜持续1小时。这对于膜稳定性是必要的。

[0293] 2.1.2Pb晶种层沉积

[0294] 通过在高度真空条件下热蒸发来沉积金属性Pb。以 0.5nm/s 沉积 75nm 的Pb。

[0295] 2.1.3转化为 PbI_2

[0296] 在 70°C 下用碘蒸气/氮气氛处理 PbI_2 膜持续1小时以使Pb膜变色为 PbI_2 。将膜去除并用异丙醇洗涤以去除残余 I_2 。

[0297] 2.1.4转化为光活性钙钛矿

[0298] 在手套箱气氛中,旋转浇注 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在异丙醇中的溶液以沉积 $\text{PbI}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 膜顶上的固体层。然后将膜在 80°C 下退火15分钟以完成转化为钙钛矿。用异丙酮冲洗该膜以去除残余 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 。

[0299] 2.1.5光伏电池制造

[0300] 在手套箱气氛中,将 20mg/mL 的P3HT聚合物空穴传输材料在氯苯中的溶液在 2000rpm 下旋转浇注在钙钛矿膜顶上。清洗接触部,之后蒸发 80nm 厚的Ag层作为阴极。

[0301] 2.1.6性能

[0302] 图7提供了 $\text{ZnO}|\text{ITO}$ 上蒸发的Pb的实施方案的I-V曲线。注意此打印输出的Y轴是 mA/cm^2 (电流密度)而不是mA(原始电流)。

[0303] 2.2 TiO_2 阻挡层在FTO衬底上的实施方案

[0304] 2.2.1衬底制备

[0305] 通过在清洁剂(在milli-Q水中的1%Hellmanex)、纯的milli-Q水和异丙醇中连续声处理来清洗FTO衬底。

[0306] 通过将商用的含有Ti的阻挡层溶液(BL-1;Dyesol)丝网印刷至清洗了的FTO衬底上来施加TiO₂阻挡层。在90℃下干燥该膜,之后在500℃下烧结30分钟。然后在70℃下用TiCl₄溶液(在milli-Q水中0.02mol/L)来处理该膜持续30分钟。随后使用相同的工艺再一次烧结该膜。

[0307] 2.2.2Pb晶种层沉积

[0308] 通过在高度真空条件下热蒸发来沉积金属性Pb。以0.5nm/s沉积50nm的Pb。

[0309] 2.2.3转化成PbI₂

[0310] 在70℃下用碘蒸气/氮气氛处理PbI₂膜持续1小时以使Pb膜变色为PbI₂。将膜去除并用异丙醇洗涤以去除残余I₂。

[0311] 2.2.4转化为光活性钙钛矿

[0312] 在手套箱气氛中,旋转浇注CH₃NH₃I在异丙醇中的溶液以沉积PbI₂/CH₃NH₃PbI₃膜顶上的固体层。然后将膜在100℃下退火15-30分钟以完成转化为钙钛矿。用异丙酮冲洗该膜以去除残余CH₃NH₃I。

[0313] 图8提供了转化为活性CH₃NH₃PbI₃材料的蒸发Pb晶种层的XRD分析。沉积的薄膜的掠入射X-射线衍射(图8)证实了所需的钙钛矿光活性CH₃NH₃PbI₃材料的制备。两种方法可用于PbI₂至钙钛矿的转化:(1)CH₃NH₃I气相沉积/嵌入进PbI₂膜。(2)无水异丙醇中CH₃NH₃I材料的旋涂和热退火。基于28.4度2θ衍射峰使用Si标准物校正来确定微晶尺寸为(1)273nm和(2)128nm。

[0314] 图9提供了以下的SEM图像:(a)由Pb晶种层形成的PbCl₂(b)随后的CH₃NH₃PbI₃,和(c)转化之后PbCl₂的表面拓扑AFM。在转化为PbCl₂中Pb晶种层的规整度显而易见。PbCl₂层的SEM(图9a)揭示了小于100nm微晶,其易转化为具有较大区域尺寸(其在最终器件中提供较少晶界)的活性CH₃NH₃PbI₃(图9b)。使用太阳能电池层的原子力显微术来研究表面拓扑,其在图9c中描绘。分析揭示了蒸发的Pb晶种层和随后的PbI₂层为高度平面型并且光滑(分别12.8和28.3nm的粗糙度RMS)。

[0315] 2.2.5光伏电池制作

[0316] 在手套箱气氛中,将20mg/mL的P3HT聚合物空穴传输材料在氯苯中的溶液在2000rpm下旋转浇注在钙钛矿膜顶上。清洗接触部,之后蒸发80nm厚的Ag层作为阴极。

[0317] 2.2.6性能

[0318] 图10提供了TiO₂|FTO上蒸发的Pb的实施方案的I-V曲线。

[0319] 实施例3-TiO_x阻挡层形成的实施方案

[0320] 按照在实施例1中概述的方法制备器件。然而,此实施例中在将薄金属性Pb晶种层电化学沉积至衬底上之前,该衬底需要薄层以减小电重组并因此在沉积Pb晶种层之前沉积“阻挡层”。对于大面积实施方案,典型的喷射浇注或丝网印刷的TiO₂薄膜可由使用Ti蒸发薄膜取代,其在氧化环境下使用DC磁控溅射而引入。这导致半非晶TiO_x膜的受控厚度。

[0321] 在图11中显示了描绘通过溅射在FTO玻璃表面上沉积TiO_x薄层的横截面SEM。此SEM形貌像显示了TiO_x的沉积导致FTO上均一的涂层。该系列涂层厚度在图12中显示,其证实薄膜产生符合在下面的衬底的形态。

[0322] 实施例4-蒸发Pb晶种层的实施方案

[0323] 在以下实施例中,通过Pb的热蒸发并凝结至n型紧密阻挡层(在此实施例中为ZnO

或 TiO_2)上来形成薄金属性Pb晶种层作为用于钙钛矿太阳能电池的前体。该晶种层一旦沉积然后在2步处理中使用 I_2 蒸气处理和随后的暴露至 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸气而被化学转化以形成光活性钙钛矿材料,按照在实施例2中概述的相同方法。

[0324] 图13描绘了蒸发的Pb晶种厚度与作为沉积的Pb厚度的函数的最终钙钛矿活性膜厚度的校正曲线。

[0325] 图14显示由热蒸发的Pb晶种层形成的钙钛矿活性膜的层的AFM形貌。这证实了出该薄膜维持了FTO衬底的形态,从Pb晶种层至 PbI_2 和最终的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 基本上匹配向其施加了该层的衬底的表面粗糙度。

[0326] 在两个不同的横向范围上确定表面粗糙度:i)对于<30微米的区域使用原子力显微术(AFM)的扫描模式来扫描等价于 20×20 微米的区域,使用均方根(RMS)作为代表表面高度作为空间和/或时间上表面粗糙度的改变的函数的标准偏差的价值量(quantity of merit);ii)通过牵引触针(stylus)越过处于“丘和谷(hills and valleys)”状态的表面,表面轮廓术用于>30mm和最高至2mm的长度,且不小于500mm的扫描平面型区域允许确定表面特征的最大值和最小值,其中从最大至最小的范围限定了表面势垒高度,其出于这些目的。应注意相对于该触针的基线来测量最小值和最大值。

[0327] 在图14中,以下性质应用于AFM形貌:

[0328] 表1:用于图14中所示的AFM的样品性质

[0329]

样品	性质
A	裸 FTO RMS 粗糙度= 27.1 nm
B	在 FTO 上热蒸发的 Pb RMS 粗糙度= 23.9 nm
C	由在 FTO 上热蒸发的 Pb 制成的 PbI_2 用 I_2 蒸气转化为 PbI_2 RMS 粗糙度= 24.0 nm
D	来自 FTO 上热蒸发 Pb 晶种的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿 用 I_2 蒸气形成 PbI_2 用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸气由 PbI_2 形成钙钛矿 RMS 粗糙度= 24.9 nm

[0330] 表1和图9指出中间体的表面粗糙度低于衬底的表面粗糙度。此差异优选为至少2nm且更优选至少3nm。应领会表1中的粗糙度参数是均方根表面粗糙度 R_{RMS} 值。表面粗糙度的均方根代表表面高度的标准偏差并用于比较表面的空间与时间改变。

[0331] 图15提供了一系列SEM图像,其描绘在密封室中痕量的大气 O_2 的存在下,通过引入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MEAI) Pb所致的晶种膜的直接转化。这一系列的SEM图像证实了可通过炉温的变化来激活和控制向活性钙钛矿膜形态的转化。应注意到在图像中黑色的斑点是溅射传导涂层(Au)以稳定分析用样品的结果。

[0332] 使用不同掠射角深度来检查在此实施例中在下面的衬底(玻璃上的FTO)不存在下形成的表面膜,热蒸发的Pb膜的XRD图案指出如图16中所示晶种沉积物是非晶的。

[0333] 图17提供了通过用 I_2 蒸气蒸气处理热蒸发的Pb膜形成的(如在此实施例中形成

的) PbI_2 膜的典型XRD图案,其代表Pb至中间体 PbI_2 膜的完全转化。

[0334] 图18A提供了(a)通过由用随后的 I_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸气处理蒸气处理而转化为钙钛矿的热蒸发的Pb形成的最终钙钛矿膜的XRD图案,(b)典型的旋涂钙钛矿样品的XRD图案。由谢勒公式给出对于我们的方法而言273nm的微晶尺寸对比对于旋涂样品而言128nm的微晶尺寸。采用Si标准物校正仪器宽化(broadening)。

[0335] 图18B代表表面轮廓术数据,其描绘了对于以下的表面均一性中的相对差异:(a) FTO玻璃作为衬底;(b) 溶液衍生的旋转浇注 PbI_2 膜;和(c) 由在FTO上热蒸发用 I_2 蒸气转化为 PbI_2 的Pb制成的 PbI_2 。如以上详述的,通过牵引触针越过处于“丘和谷”状态的表面,表面轮廓术用于确定对于>30mm和最高至2mm的长度而言的表面粗糙度(RMS粗糙度),且不小于500mm的扫描平面型区域允许确定表面特征的最大值和最小值,其中从最大至最小的范围限定了表面势垒高度,其出于这些目的。对于图18B,在大于600 μm 的距离上检查该膜的“丘和谷”,其中(a)给出了最小值-11.97nm/最大值182.8nm以及194.8nm的势垒高度;(b)给出了最小值-15.48nm/最大值28.74nm以及44.22nm的势垒高度;(c)给出了最小值-8.12nm/最大值28.87nm以及36.99nm的势垒高度,代表了相对于传统溶液衍生的旋转浇注/涂覆沉积方法关于此工艺在表面粗糙度方面的约20%的改进。还注意到三个样品的谷或最小值提供了(a) 原始衬底(-11.97nm);(b) 旋转浇注增加至-15.48nm;和(c) Pb涂层的热蒸发降低至-8.12nm。因此,对于Pb涂层的热蒸发而言,最小(谷)深度的降低提供了在表面粗糙度方面改进(降低)的指示,因为涂覆工艺填充这些区域,改进表面形貌并因此改进与原始衬底相比的粗糙度。相比之下,浇注涂覆导致与原始衬底相比增加的粗糙度。

[0336] 图19提供了由75nm的Pb晶种层形成的钙钛矿膜的典型的UV可见光谱图。类似地,图20提供了来自UV-可见光反射比数据的典型的 T_{auc} 图,其示出了来自热蒸发的Pb晶种层的最终钙钛矿活性层的1.54eV的带隙。

[0337] 图21(A)和(B)提供了来自蒸发的Pb层的工作器件的实例:(左) 电流-电压响应;(右) 入射光子至电流效率。通过用 I_2 蒸气处理来形成 PbI_2 。通过与异丙醇中的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 相互扩散和随后退火来形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。

[0338] 实施例5-蒸发的Pb晶种层的实施方案

[0339] 在以下实施例中,通过Pb的热蒸发并凝结至n型紧密阻挡层(在此实施例中为 ZnO 或 TiO_2)上再一次形成薄金属性Pb晶种层作为用于钙钛矿太阳能电池的前体。该晶种层一旦沉积然后在2步处理中使用 I_2 蒸气处理和随后暴露至 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸气被化学转化以形成光活性钙钛矿材料,按照在实施例2中概述的相同方法。

[0340] 图22显示在相对于 Ag/AgCl 的-1.0V下持续30秒在 TiO_2 |FTO衬底上沉积的Pb膜。电解质为10mM的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +0.1M的 NH_4NO_3 支持电解质。

[0341] 图23显示(A) 典型的Pb沉积物的SEM形态;(B) 该沉积物的能量色散X-射线分析。蓝色=Sn(来自FTO传导玻璃);黄色=Pb(沉积物)。

[0342] 最后,图24提供了在最终Pb晶种层上电沉积工艺的对照实例,其中A为在0.6V下10秒,B为在0.6V下30秒,C为在0.7V下10秒,D为在0.7V下30秒。样品A图像有意地包括描绘在下面的FTO衬底的开放空间。

[0343] 本领域技术人员将领会,除了具体描述的那些之外,本文描述的发明易于变化和修改。可理解,本发明包括落在本发明的精神和范围内的所有这样的变化和修改。

[0344] 在此说明书(包括权利要求书)中使用术语“包含”、“包括”、“包含有”或“包括有”时,它们将被解释为指定所说明的特征、整体(integer)、步骤或组分的存在,但不排除一个或多个其它的特征、整体、步骤、组分或其组合的存在。

[0345] 条款

[0346] 限定本发明的精神和范围的条款如下:

[0347] 条款1.形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其包括:

[0348] 提供衬底,该衬底具有包含或涂覆有金属M的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0349] 将该衬底的金属表面或金属涂层转化为钙钛矿层。

[0350] 条款2.根据条款1的方法,其中在转化步骤之前通过如下步骤用金属M涂覆该衬底:

[0351] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种。

[0352] 条款3.根据条款2的方法,其中通过沉积方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底。

[0353] 条款4.根据条款3的方法,其中该沉积方法包括以下至少一种:电沉积、电泳沉积、电镀或无电沉积。

[0354] 条款5.根据条款2的方法,其中通过物理涂覆方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底。

[0355] 条款6.根据条款5的方法,其中该物理涂覆方法包括以下至少一种:溅射、冷喷涂或施加固体膜或层至该衬底。

[0356] 条款7.根据条款2和5的方法,其中通过蒸发涂覆方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底。

[0357] 条款8.根据条款5或7中任一项的方法,其中在该衬底上以在0.1和2埃/秒之间、优选在0.5和1.0埃/秒之间的金属沉积速率形成金属层。

[0358] 条款9.根据条款8的方法,其中沉积时间在5和30分钟之间,优选在10和20分钟之间。

[0359] 条款10.根据条款2至7中任一项的方法,其中在涂覆的衬底上的金属层在25和200nm之间。

[0360] 条款11.根据前述条款的任一项的方法,其中转化步骤包括:

[0361] 将至少一种钙钛矿前体施加至涂覆的衬底的金属涂层以形成钙钛矿层。

[0362] 条款12.根据条款1至10中任一项的方法,其中转化步骤包括:

[0363] 使金属涂覆的衬底的至少一个涂层接触选自卤化物蒸气或乙酸蒸气的蒸气X以在该涂覆的衬底上形成金属化合物MX₂涂层,该卤化物蒸气包含F、Cl、Br或I的至少一种;并且此后

[0364] 将至少一种钙钛矿前体施加至该涂覆的衬底以形成钙钛矿层。

[0365] 条款13.根据条款12的方法,其中该卤化物蒸气由来自含有卤化物的溶液或卤化物固体的至少一种的蒸气产生。

[0366] 条款14.根据条款12或13的方法,其中使该金属涂覆的衬底的该至少一个涂层在

50和200℃之间、优选在75和150℃之间与蒸气X接触。

[0367] 条款15.根据条款12、13或14的方法,其中使该金属涂覆的衬底的该至少一个涂层在减压下、优选在真空下与蒸气X接触。

[0368] 条款16.根据条款11至15中任一项的方法,其中使金属涂覆的衬底的至少一个涂层在高压储罐型反应器中与蒸气X接触。

[0369] 条款17.根据条款11至16中任一项的方法,其中该钙钛矿前体包含至少一种钙钛矿前体蒸气。

[0370] 条款18.根据条款17的方法,其中该转化步骤包括通过气相沉积来形成钙钛矿层。

[0371] 条款19.根据条款18的方法,其中该气相沉积工艺包括:

[0372] 使该涂覆的衬底暴露于钙钛矿前体蒸气,该钙钛矿前体蒸气包含钙钛矿前体或用于制备所述钙钛矿前体的一种或多种反应物;和

[0373] 使该钙钛矿前体蒸气沉积至该涂覆的衬底上的金属卤化物MX₂涂层上,以在其上制备钙钛矿层。

[0374] 条款20.根据条款18或19的方法,其中使该气相沉积继续直至钙钛矿固体层具有从100nm至100μm、优选从100nm至700nm的厚度。

[0375] 条款21.根据条款11至20中任一项的方法,其中该钙钛矿前体是钙钛矿前体溶液,该钙钛矿前体溶液包含至少一种溶解在涂覆溶剂中的钙钛矿前体。

[0376] 条款22.根据条款21的方法,其中该涂覆溶剂包含基于醇的溶剂,优选异丙醇。

[0377] 条款23.根据条款21或22中任一项的方法,其中使用以下至少一种将该钙钛矿前体施加至该衬底:

[0378] 浇注、刮板成型、丝网印刷、喷墨印刷、移印、刮涂、液面涂覆、狭缝涂覆、凹版涂覆、反向凹版涂覆、贴胶、微辊涂覆、幕涂、滑动涂覆、旋涂、喷涂、柔版印刷、胶版印刷、旋转丝网印刷或浸涂。

[0379] 条款24.根据条款21或22中任一项的方法,其中通过将该涂覆的衬底浸渍在该钙钛矿前体溶液中来施加该钙钛矿前体。

[0380] 条款25.根据条款11至24中任一项的方法,其中该钙钛矿前体包含至少一种具有式AX的化合物、或用于形成至少一种具有式AX的化合物的至少一种反应成分,其中A包含铵基或其他含有氮的有机阳离子并且X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。

[0381] 条款26.根据条款25的方法,其中该钙钛矿前体AX中的A包含具有式(R₁R₂R₃R₄N)的有机阳离子,其中:

[0382] R₁是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

[0383] R₂是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

[0384] R₃是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;和

[0385] R₄是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基。

[0386] 条款27.根据条款25或26中任一项的方法,其中该钙钛矿前体AX中的A包含具有式(R₅R₆N=CH-NR₇R₈)的有机阳离子,且其中:

[0387] R₅是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

[0388] R₆是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;

[0389] R₇是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基;和

- [0390] R_8 是氢,未取代或取代的C1-C20烷基,或未取代或取代的芳基。
- [0391] 条款28.根据条款25至27中任一项的方法,其中该钙钛矿前体AX选自 CH_3NH_3X 和 $HC(NH_2)_2X$,并且其中X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。
- [0392] 条款29.根据条款28的方法,其中钙钛矿前体包含 CH_3NH_3Cl 和 CH_3NH_3I 的混合物。
- [0393] 条款30.根据前述条款的任一项的方法,其中该钙钛矿层包含有机金属卤化物钙钛矿。
- [0394] 条款31.根据条款30的方法,其中该钙钛矿层包含 $CH_3NH_3MX_3$ 或 $HC(NH_2)_2MX_3$ 中的至少一种,其中M选自Pb、Sn、Tl、Bi或In;并且X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。
- [0395] 条款32.根据前述条款的任一项的方法,其中该钙钛矿层包含有机卤化铅钙钛矿,优选包含 $CH_3NH_3PbX_3$ 或 $HC(NH_2)_2PbX_3$ 中的至少一种,其中X选自F、Cl、Br或I中的至少一种。
- [0396] 条款33.根据前述条款的任一项的方法,其中该钙钛矿层包含 $CH_3NH_3MC1_xI_{3-x}$ 或 $CH_3NH_3MI_{3-x}Cl_x$,其中M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,优选M为Pb。
- [0397] 条款34.根据前述条款的任一项的方法,其中该衬底包含传导衬底。
- [0398] 条款35.根据前述条款的任一项的方法,其中该衬底包含聚合物、金属、陶瓷或玻璃的至少一种,优选聚合物膜。
- [0399] 条款36.根据前述条款的任一项的方法,其中该衬底包含以下至少一种:金属,优选选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi、In、Ni、Fe、不锈钢的至少一种;FTO/ITO玻璃;具有传导层的玻璃;聚合物或塑料;或基于碳/纳米碳的衬底。
- [0400] 条款37.根据前述条款的任一项的方法,其中该衬底包括选自以下至少一种的一个或多个层或涂层:
- [0401] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层;
- [0402] 至少一个电极屏蔽层;
- [0403] 至少一个空穴阻挡层;
- [0404] 至少一个电子阻挡层;
- [0405] 至少一个空穴传输层;或
- [0406] 至少一个电子传输层。
- [0407] 条款38.根据前述条款的任一项的方法,其中该衬底包括以下涂层:
- [0408] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层和至少一个施加至该TCO的空穴传输层;或
- [0409] 至少一个TCO涂层和至少一个施加至该TCO的电子传输层。
- [0410] 条款39.薄膜光活性层,其使用根据前述条款的任一项的方法形成。
- [0411] 条款40.光电器件,其包括使用根据前述条款的任一项的方法形成的光活性层。
- [0412] 条款41.多结太阳能电池,其包括使用根据前述条款的任一项的方法形成的光活性层。
- [0413] 条款42.根据条款40或41的光电器件,其包含光活性器件,优选包含光伏电池、光活性传感器或发光器件的至少一种。
- [0414] 条款43.光电器件,其包括光活性区域,该光活性区域包含:
- [0415] 包含至少一个n型层的n型区域;
- [0416] 包含至少一个p型层的p型区域;和
- [0417] 设置在该n型区域和该p型区域之间的通过根据条款1至38中任一项的方法形成的

光活性层。

[0418] 条款44.光电器件,其包含

[0419] 包含集流体和负电极材料的负电极;

[0420] 包含集流体和正电极材料的对正电极;和

[0421] 在该正电极和负电极之间的电荷传输材料;

[0422] 其中该正电极材料和负电极材料的一者或两者包含复合电极材料,该复合电极材料包含:

[0423] 传导衬底;

[0424] 电极屏蔽层;和

[0425] 通过根据条款1至38中任一项的方法形成的光活性层。

[0426] 条款45.根据条款44的光电器件,其中该电极屏蔽层包含:

[0427] 至少一个空穴阻挡层;或

[0428] 至少一个电子阻挡层。

[0429] 条款46.形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其可包括以下步骤:

[0430] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0431] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层。

[0432] 条款47.具有包含或涂覆有金属M的表面的衬底用于形成薄膜光活性层的用途,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,该用途包括:

[0433] 将该衬底的金属表面或金属涂层转化为钙钛矿层。

[0434] 条款48.形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其可包括以下步骤:

[0435] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0436] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层,

[0437] 其中通过沉积方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底,该沉积方法包括以下至少一种:电沉积、电泳沉积、电镀或无电沉积。

[0438] 条款49.形成光电器件的薄膜光活性层的方法,其可包括以下步骤:

[0439] 将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种;和

[0440] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层,

[0441] 其中通过物理涂覆方法将金属M的该至少一个涂层施加至该衬底,该物理涂覆方法包括蒸发涂覆方法、溅射或冷喷涂的至少一种。

[0442] 条款50.用于形成光电器件的薄膜光活性层的中间体,该光电器件包含衬底,该衬底具有包含或涂覆有金属M的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,

[0443] 其中通过向该衬底的金属表面或金属涂层施加至少一种钙钛矿前体从而该衬底的金属表面或金属涂层可转化为钙钛矿层。

[0444] 条款51.根据条款50的中间体,其中该衬底涂覆有金属M,该金属M具有在25和200nm之间的厚度。

[0445] 条款52.根据条款51的中间体,其中该衬底上金属M的厚度变化为不大于10nm,优

选不大于7nm。

[0446] 条款53.根据条款50至52中任一项的中间体,其中该衬底包含涂覆有金属M的传导衬底。

[0447] 条款54.根据条款53的中间体,其中该衬底包含聚合物、金属、陶瓷或玻璃的至少一种,优选聚合物膜。

[0448] 条款55.根据条款53或54的中间体,其中该衬底包含以下至少一种:金属,优选选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi、In、Ni、Fe、不锈钢的至少一种;FTO/ITO玻璃;具有传导层的玻璃;聚合物或塑料;或基于碳/纳米碳的衬底。

[0449] 条款56.根据条款50至55中任一项的中间体,其中该中间体的表面粗糙度低于该衬底的表面粗糙度,并且优选此差异为至少2nm并且更优选至少3nm。

[0450] 条款57.根据条款50至55中任一项的中间体,其中该衬底包括选自以下至少一种的一个或多个层或涂层:

[0451] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层;

[0452] 至少一个电极屏蔽层;

[0453] 至少一个空穴阻挡层;

[0454] 至少一个电子阻挡层;

[0455] 至少一个空穴传输层;或

[0456] 至少一个电子传输层。

[0457] 条款58.根据条款50至56中任一项的中间体,其中该衬底包括以下涂层:

[0458] 至少一个透明传导氧化物(TCO)涂层和至少一个施加至该TCO的空穴传输层;或

[0459] 至少一个TCO涂层和至少一个施加至该TCO的电子传输层。

[0460] 条款59.包含在衬底上的金属化合物MX₂涂层的中间体,用于形成光电器件的薄膜光活性层,该光电器件包含衬底,该衬底具有由选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种的金属M涂层形成的表面,该表面与选自卤化物蒸气或乙酸蒸气的蒸气X接触,该卤化物蒸气包含F、Cl、Br或I中的至少一种,

[0461] 其中在该涂覆的衬底上的金属化合物MX₂涂层包含具有小于100nm、优选在1nm和100nm之间、更优选在10nm和90nm之间的尺寸的微晶,和

[0462] 其中通过向该衬底上的金属化合物MX₂涂层施加至少一种钙钛矿前体从而该衬底上的金属化合物MX₂涂层可转化为钙钛矿层。

[0463] 条款60.根据条款59的有机金属卤化物钙钛矿层,其中在该衬底的表面轮廓术测量中的最小值比在衬底上金属化合物MX₂涂层的表面轮廓术测量中的最小值小至少3nm,优选至少5nm,更优选至少7nm。

[0464] 条款61.有机金属卤化物钙钛矿层,其由包含衬底的中间体制备,该衬底具有包含或涂覆有金属M的表面,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,其中通过向该衬底的金属表面或金属涂层施加至少一种钙钛矿前体从而该衬底的金属表面或金属涂层转化为钙钛矿层。

[0465] 条款62.有机金属卤化物钙钛矿层,其具有的粗糙度基本上匹配施加了该层的衬底的粗糙度。

[0466] 条款63.根据条款62的有机金属卤化物钙钛矿层,其中RMS(均方根)粗糙度小于

10nm,且优选小于5nm并甚至更优选小于3nm。

[0467] 条款64.监测光电器件的薄膜光活性层的品质的方法,该方法包括以下步骤:

[0468] 通过沉积方法将金属M的至少一个涂层施加至衬底以形成涂覆的衬底,该金属M选自Pb、Sn、Ge、Si、Ti、Bi或In的至少一种,该沉积方法包括电沉积、电泳沉积、电镀或无电沉积的至少一种;和

[0469] 将该涂覆的衬底的金属涂层转化为钙钛矿层,

[0470] 其中该沉积方法包括沉积品质控制传感器。

[0471] 条款65.根据条款64的方法,其中该沉积品质控制传感器包括施加的电流或电压、施加的电信号的频率或最终沉积的产物的测量阻抗的至少一种。

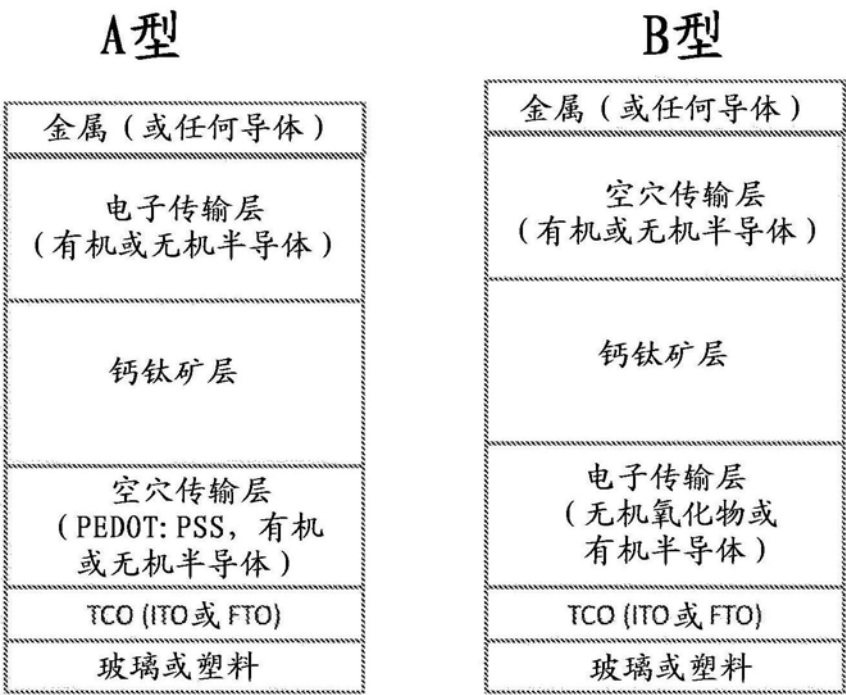


图1

金属性电极
P型半导体
钙钛矿：n型、 本征或p型
n型半导体
金属性电极

(a)

Ag或Al
螺-OMeTAD
钙钛矿
TiO ₂ 紧密层
FTO涂覆的玻璃

(b)

图2

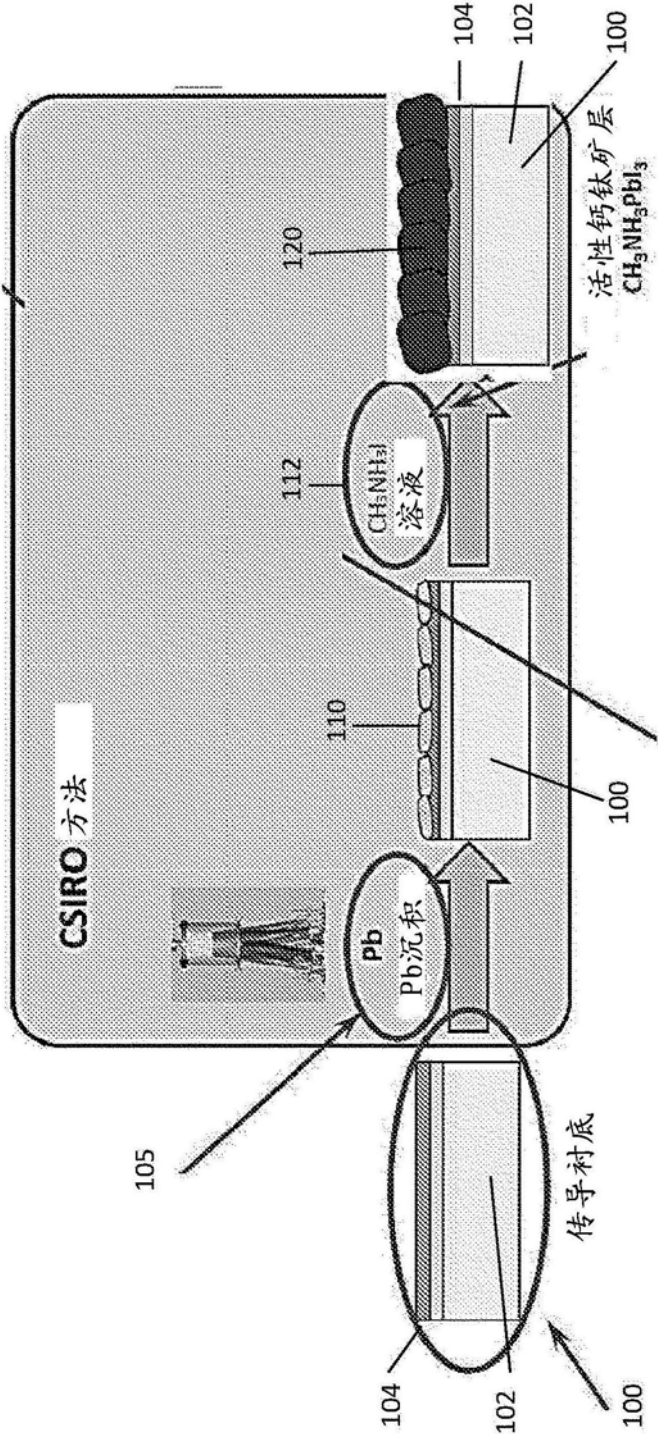


图3

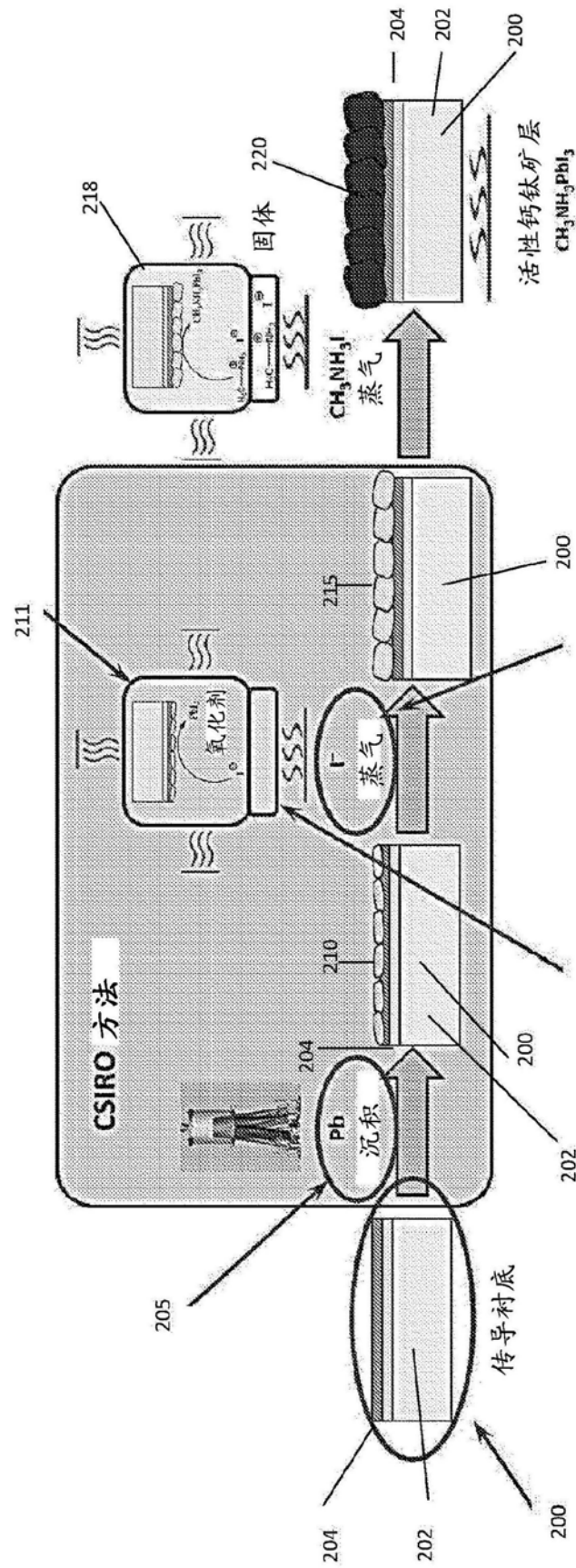


图4

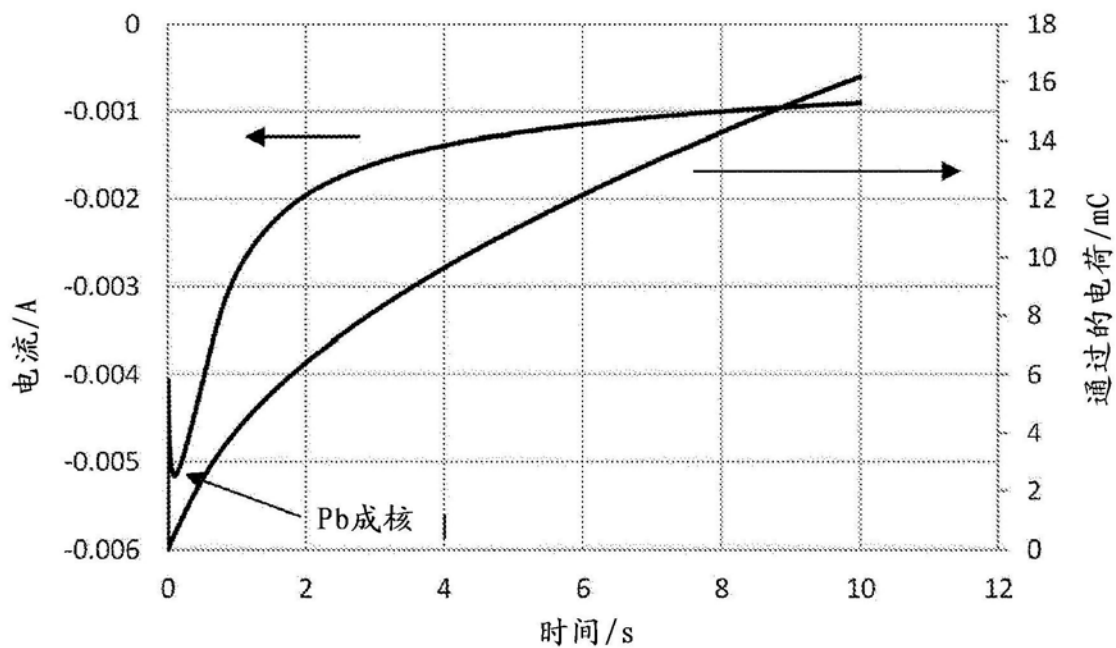


图5

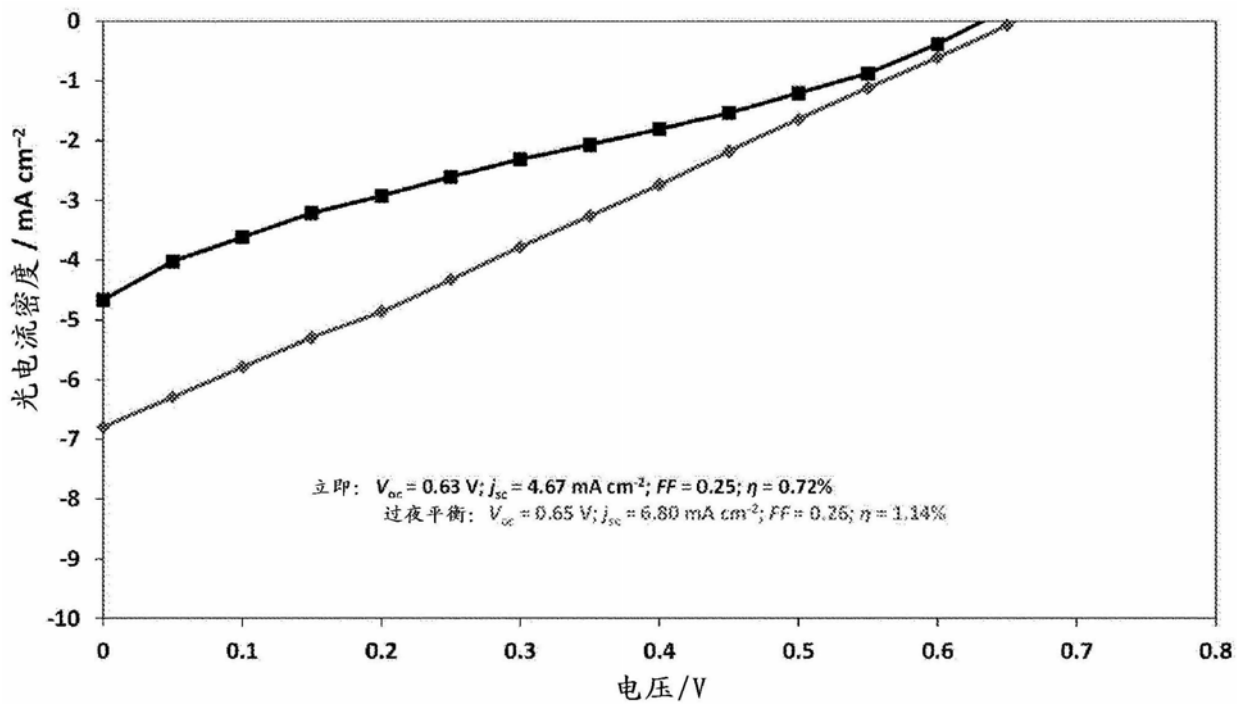
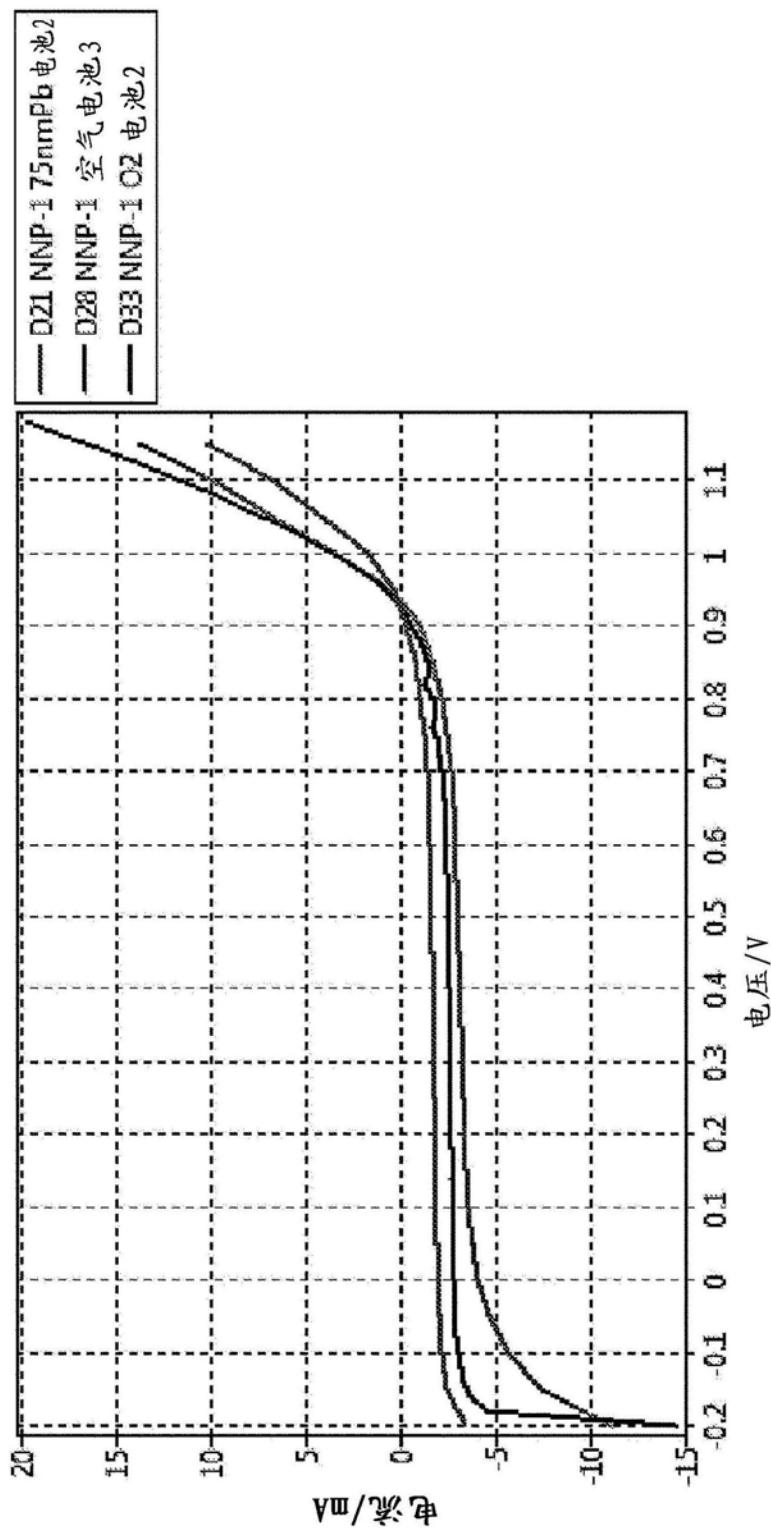


图6



ID	强度	面积	等待	Voc	Jsc	填充因数	效率	串联 Ω	分流 Ω	最大功率
D21 NNP-1 75nmPb 电池2	1.00	0.20	0.20	0.92	1.94	0.55	0.98	196.237	4601.192	-0.978
D28 NNP-1 空气 电池3	1.00	0.20	0.20	0.93	2.79	0.59	1.53	43.613	4981.94	-1.528
D33 NNP-1 O2 电池2	1.00	0.20	0.20	0.93	4.04	0.48	1.82	112.535	472.751	-1.817

图7

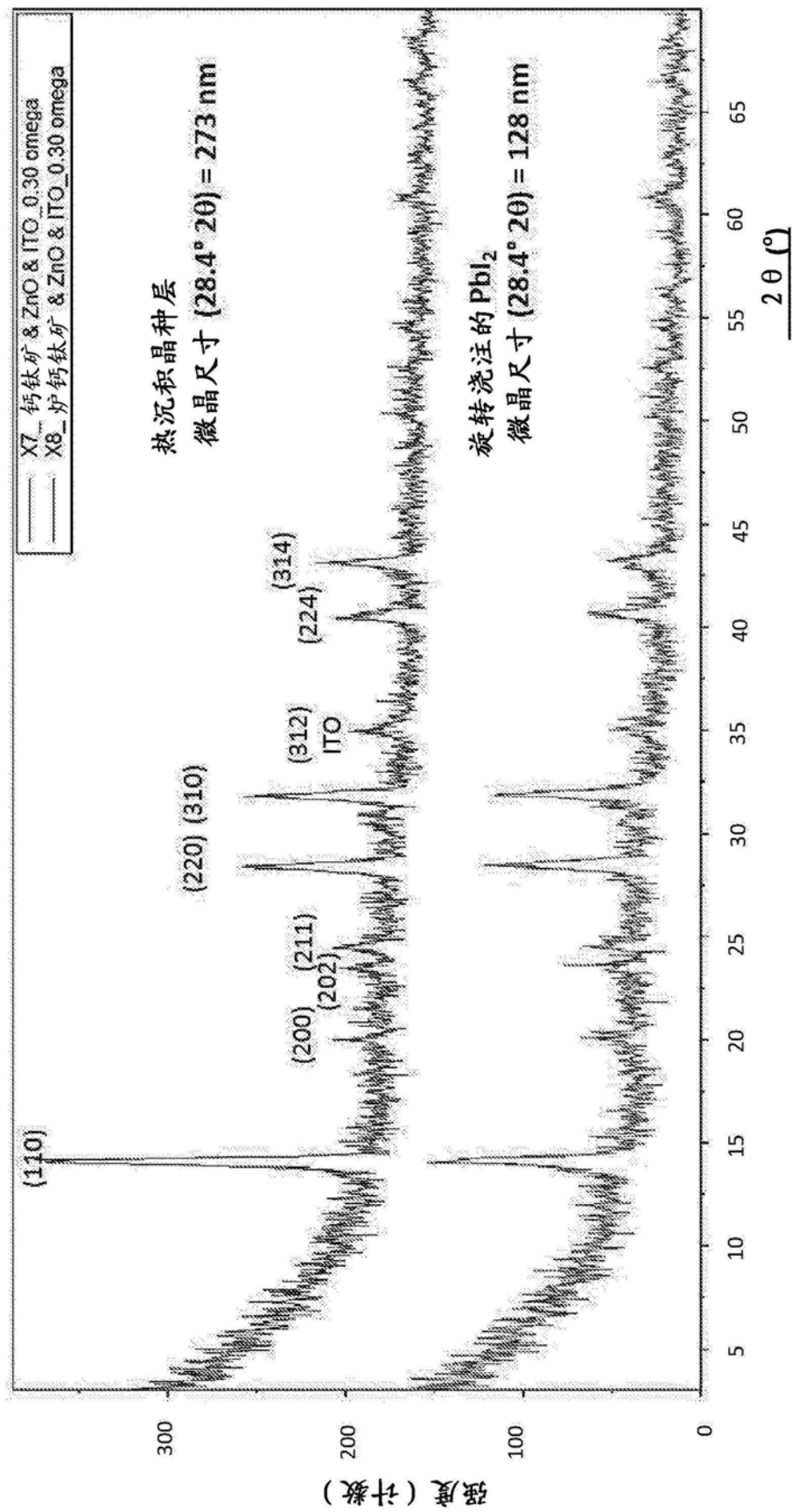


图8

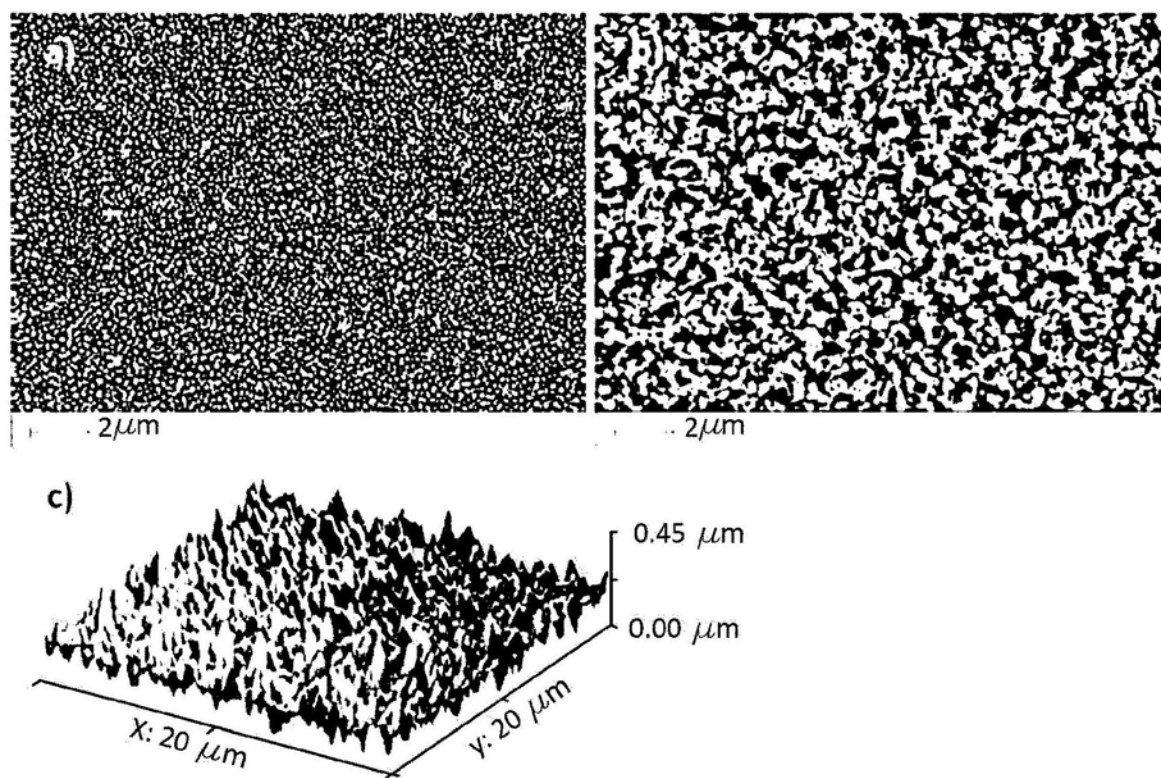


图9

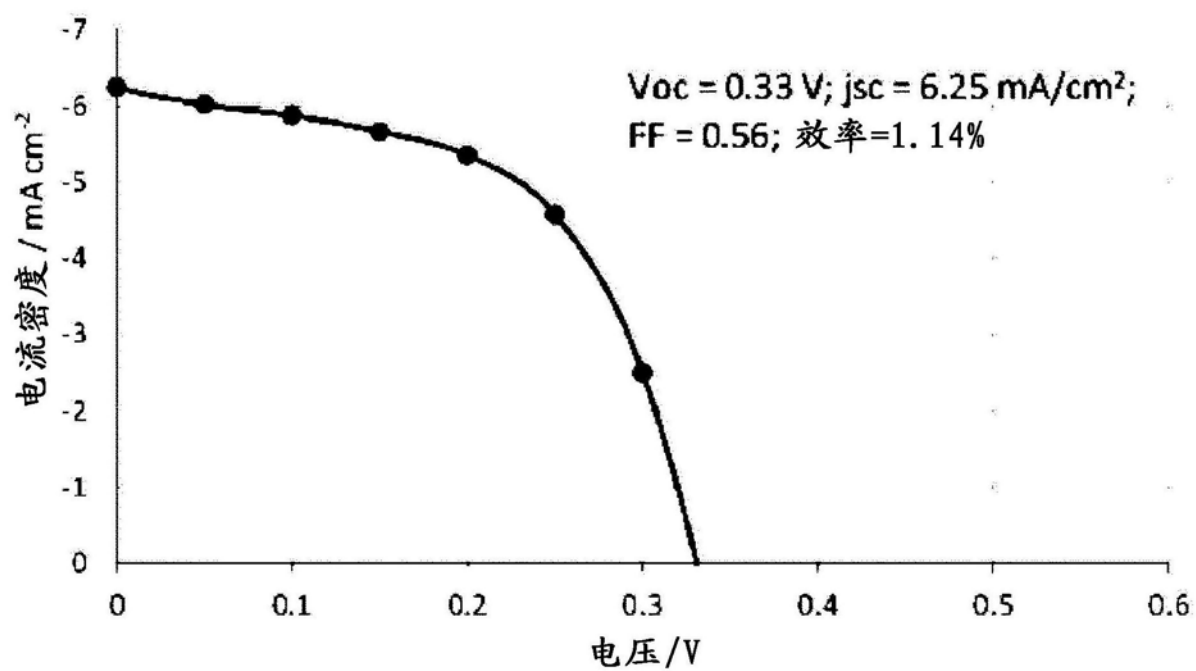


图10

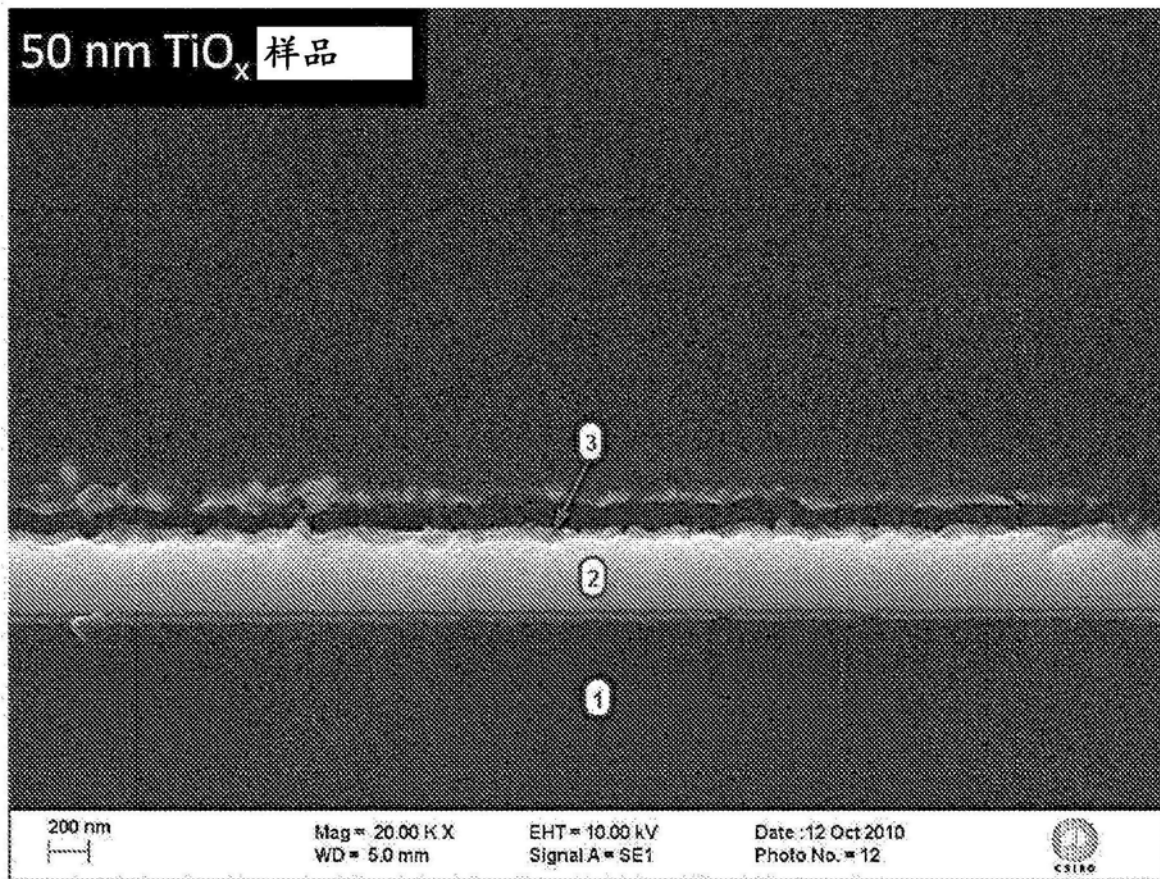


图11 (A)

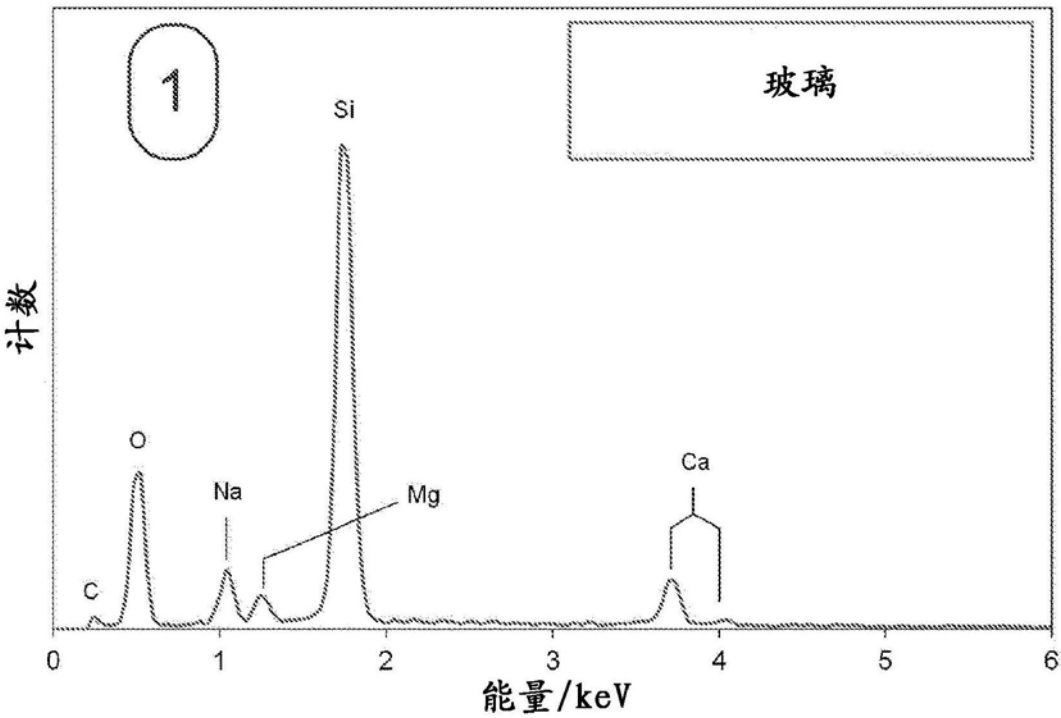


图11 (B)

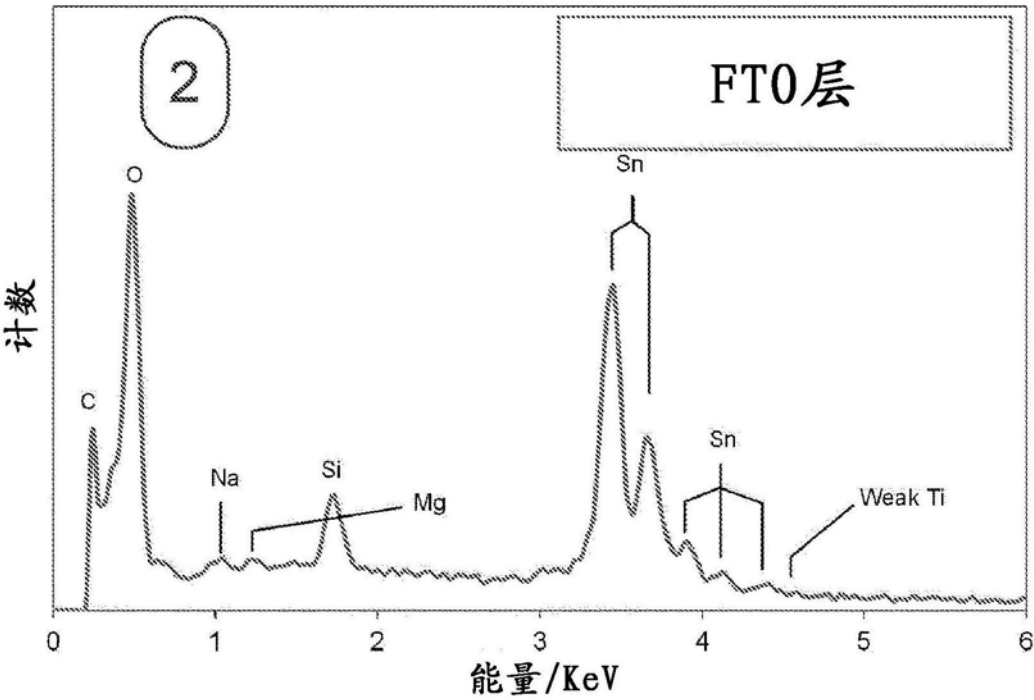


图11 (c)

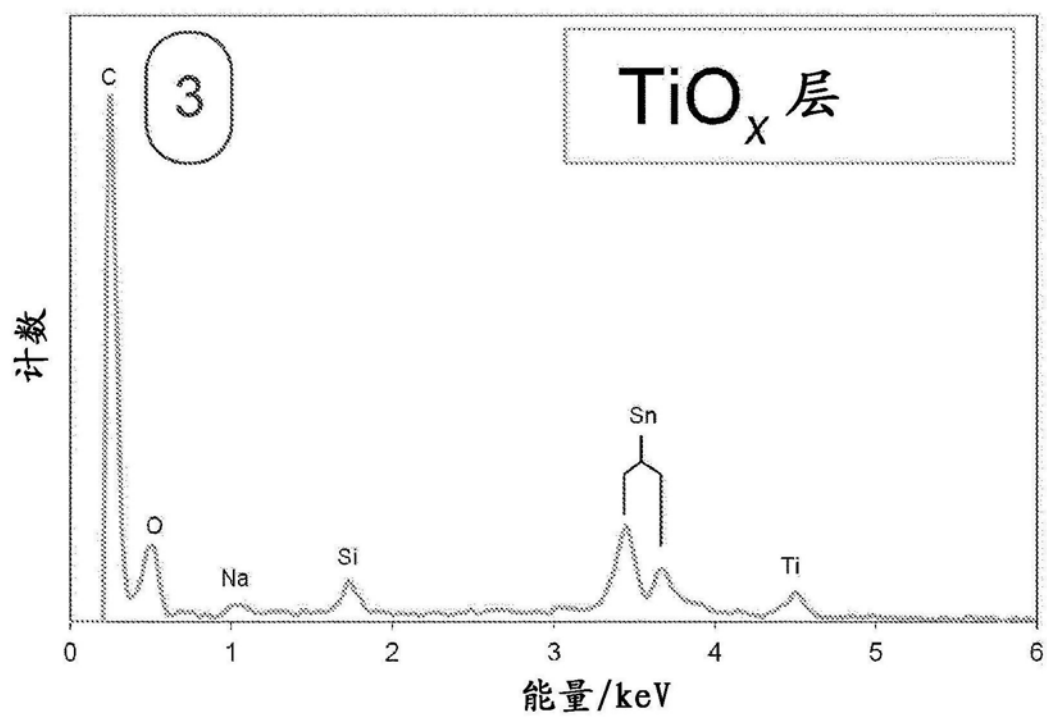


图11 (D)

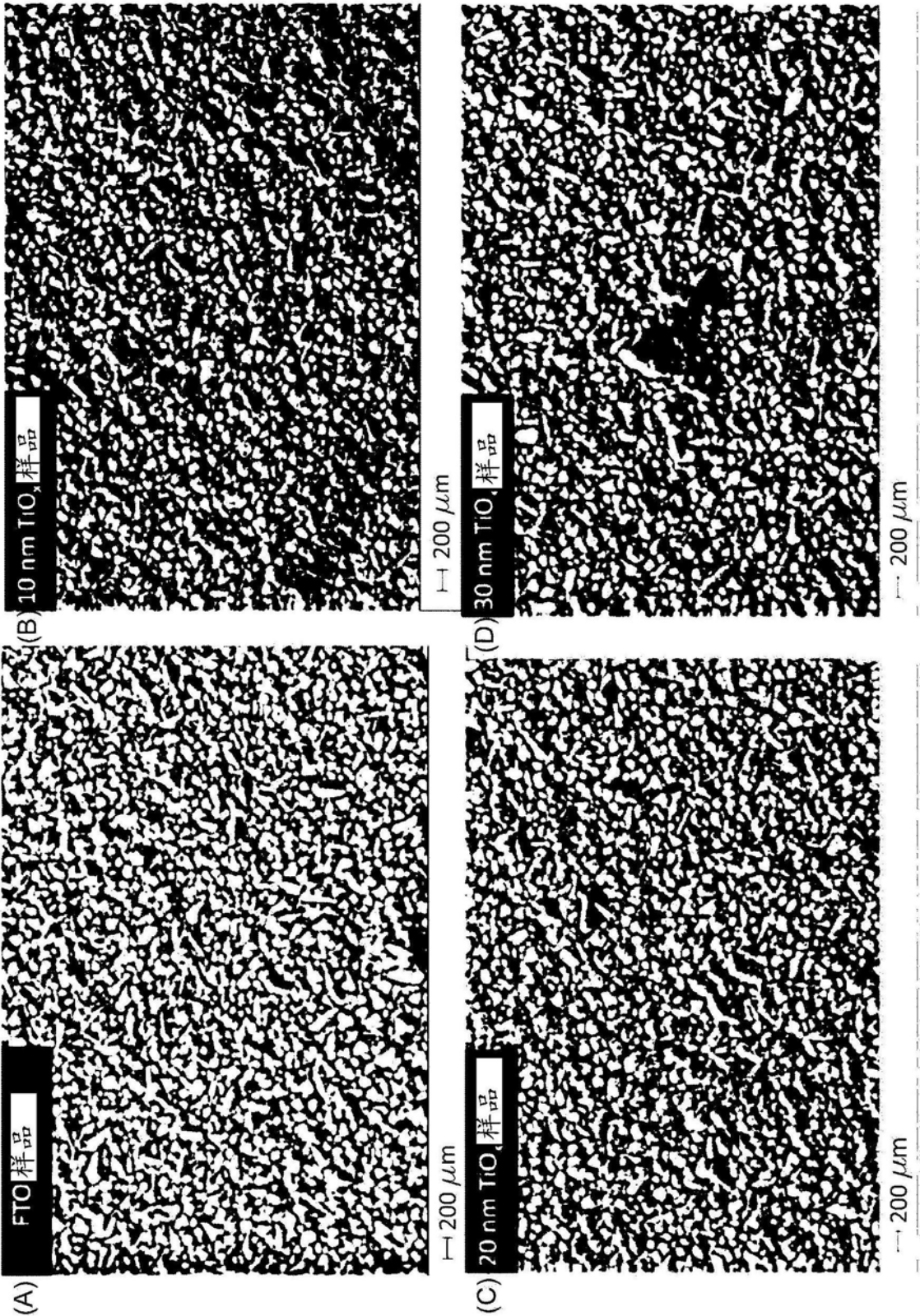


图12 (a) 至 (d)

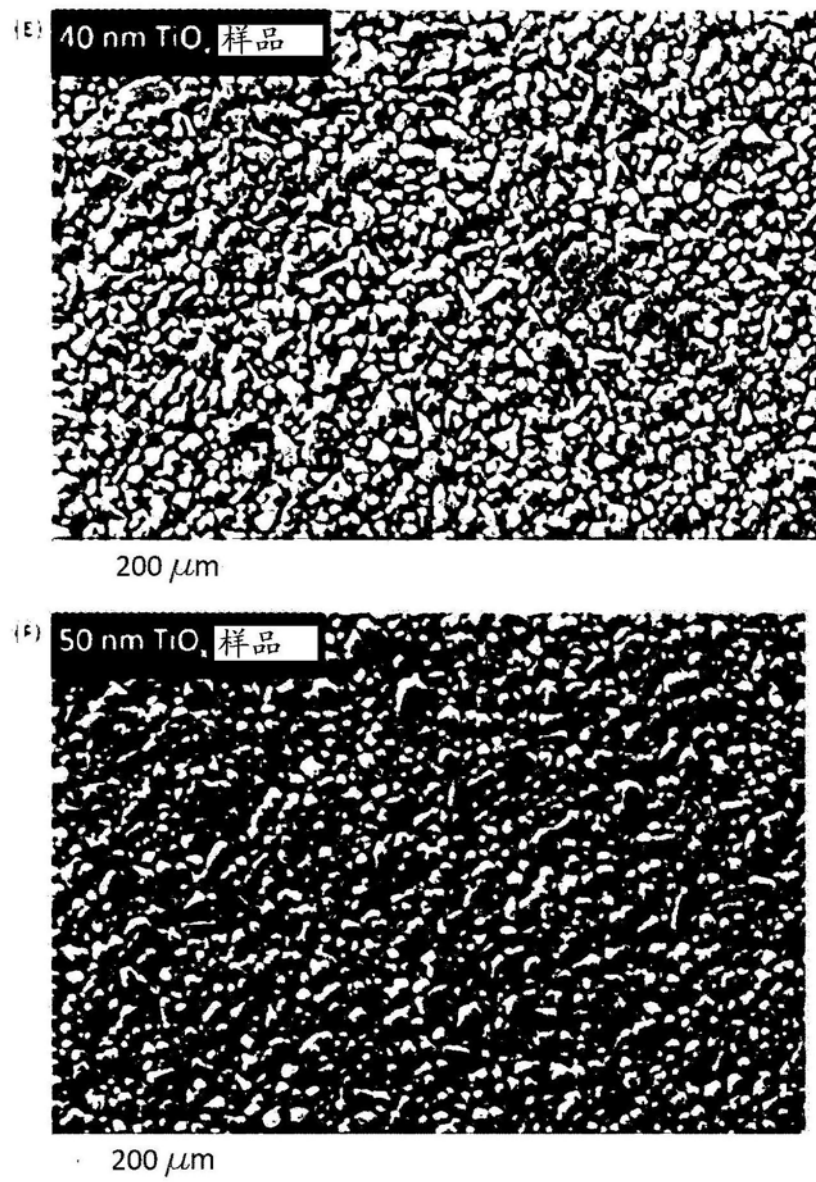


图12 (e) 和 (f)

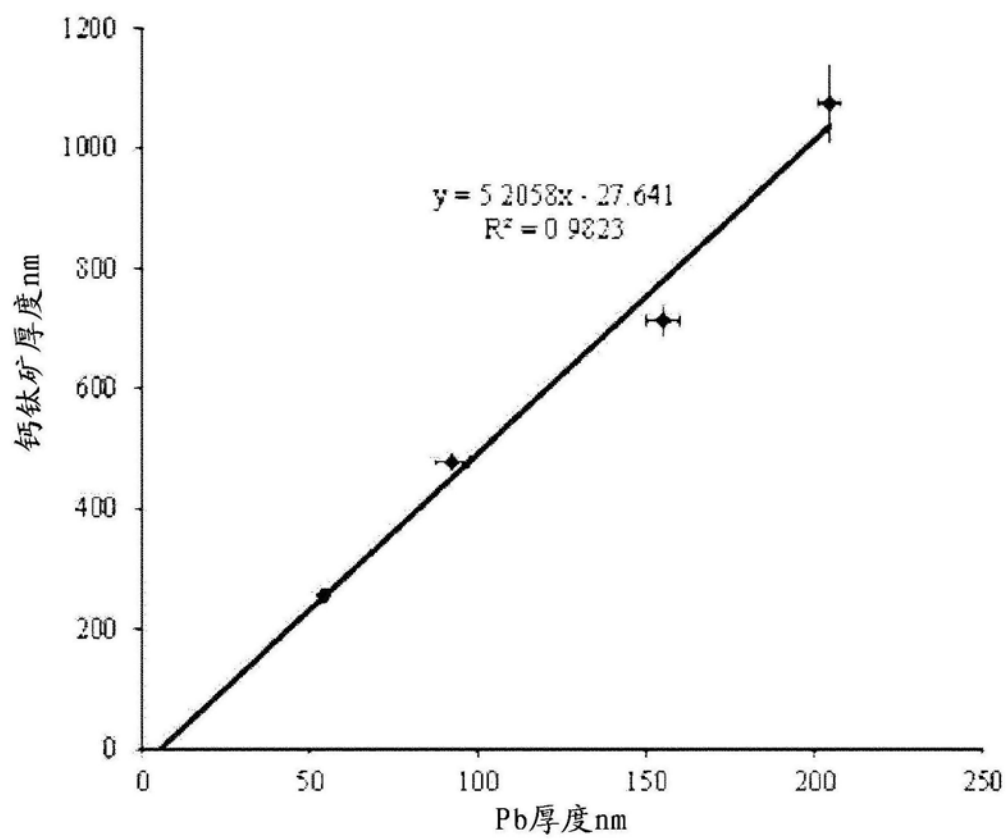


图13

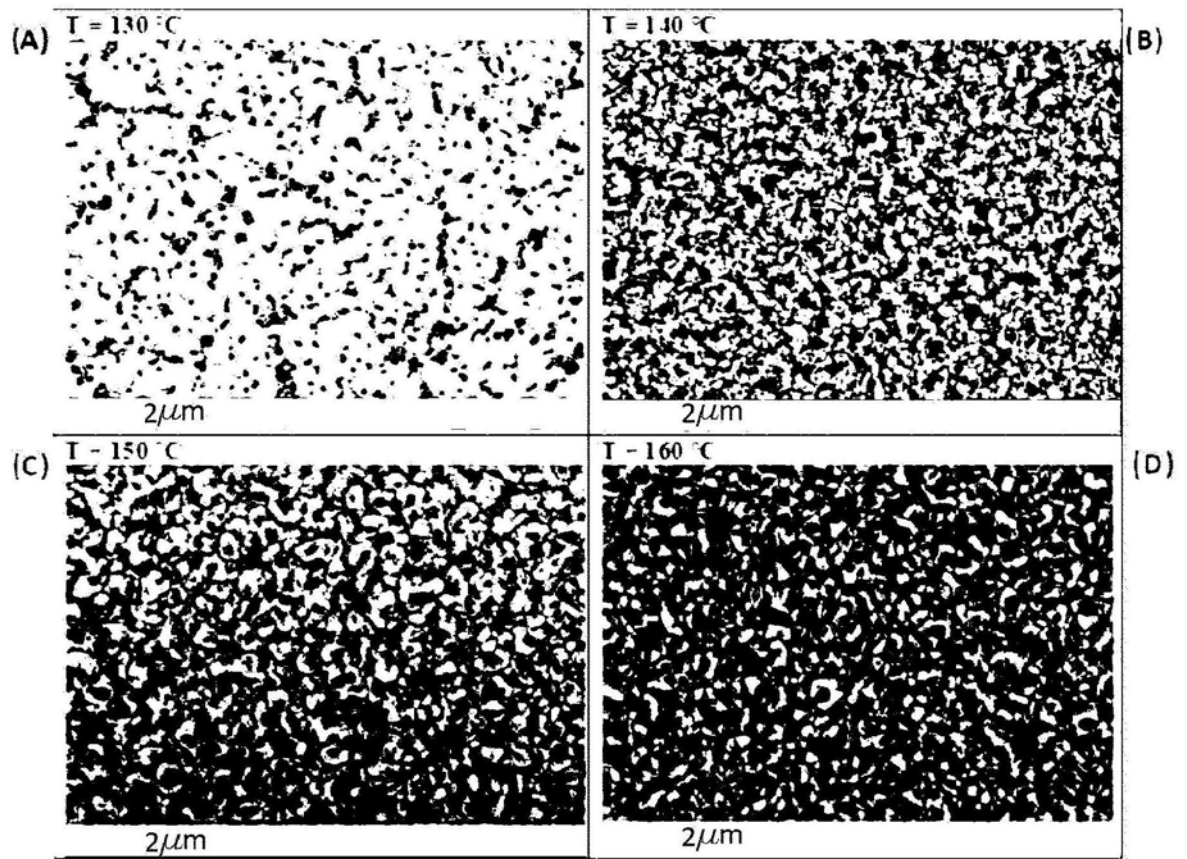


图15

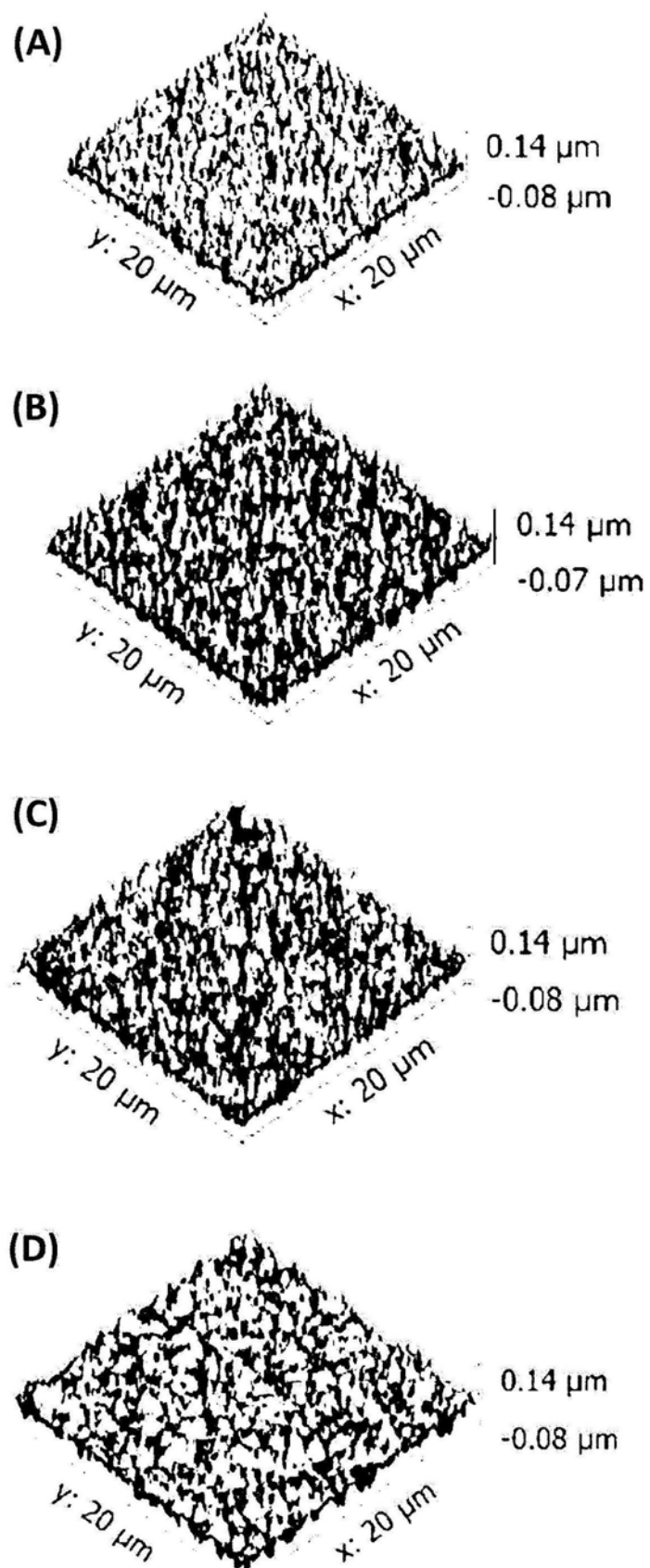


图14

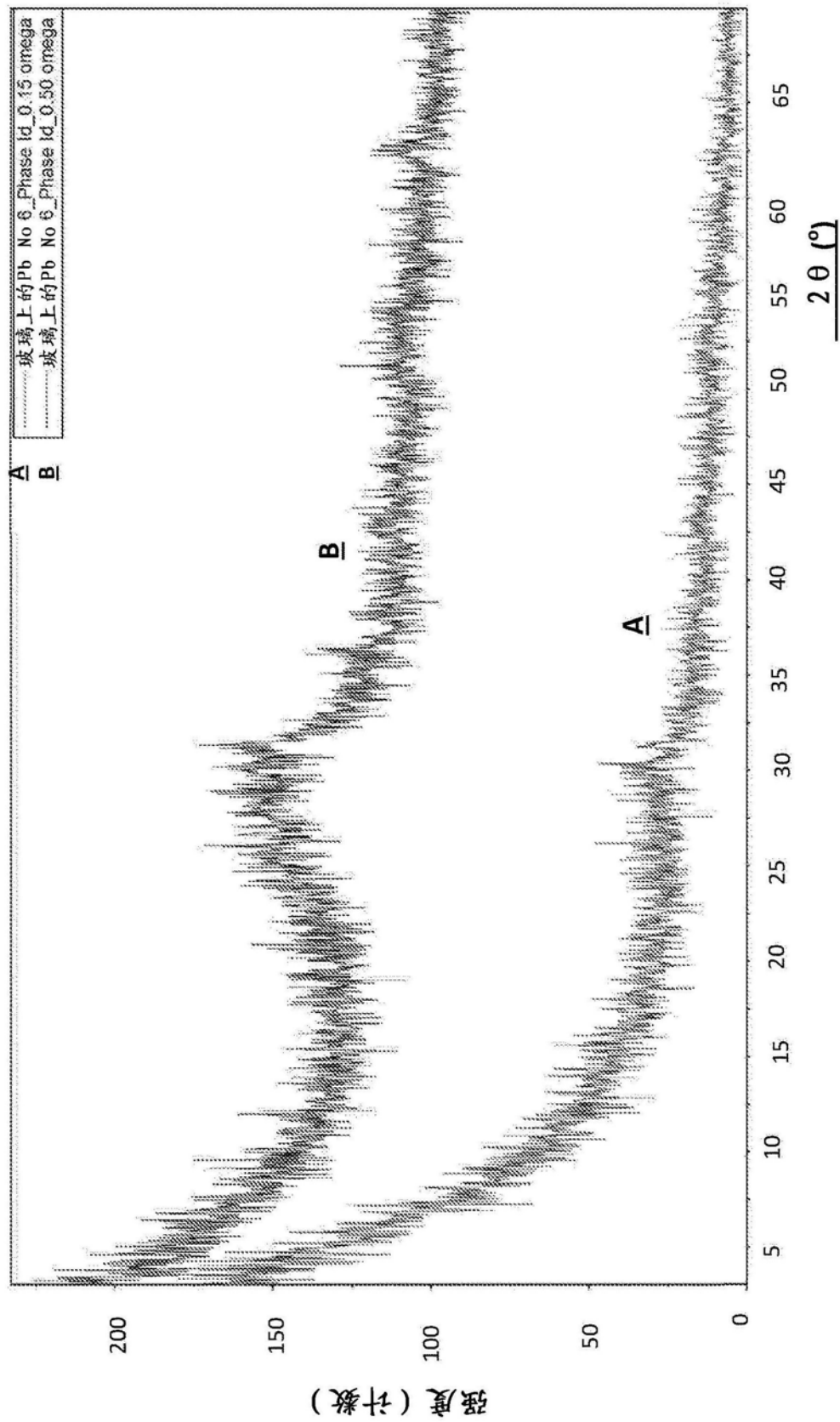


图16

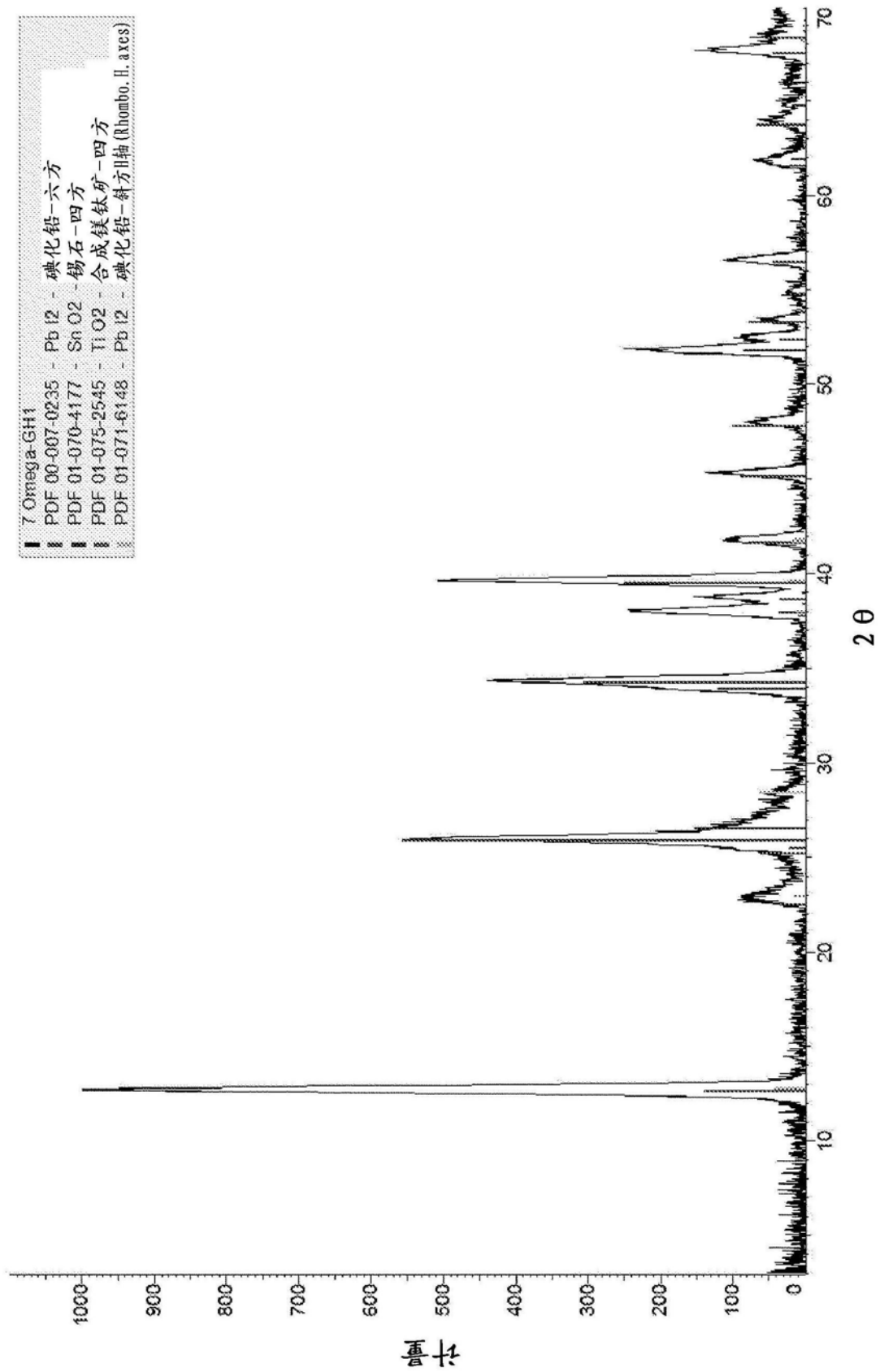


图17

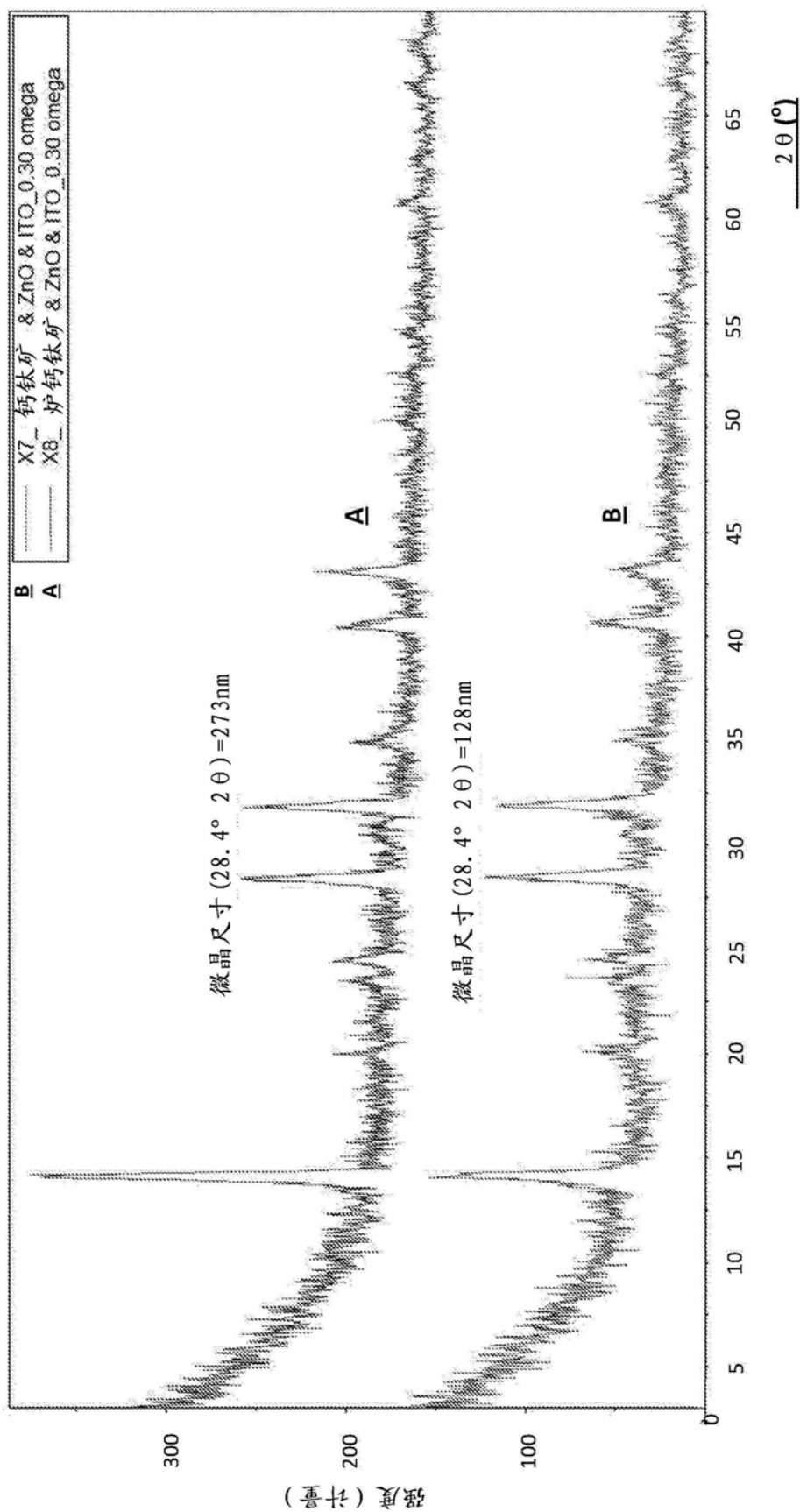


图18A

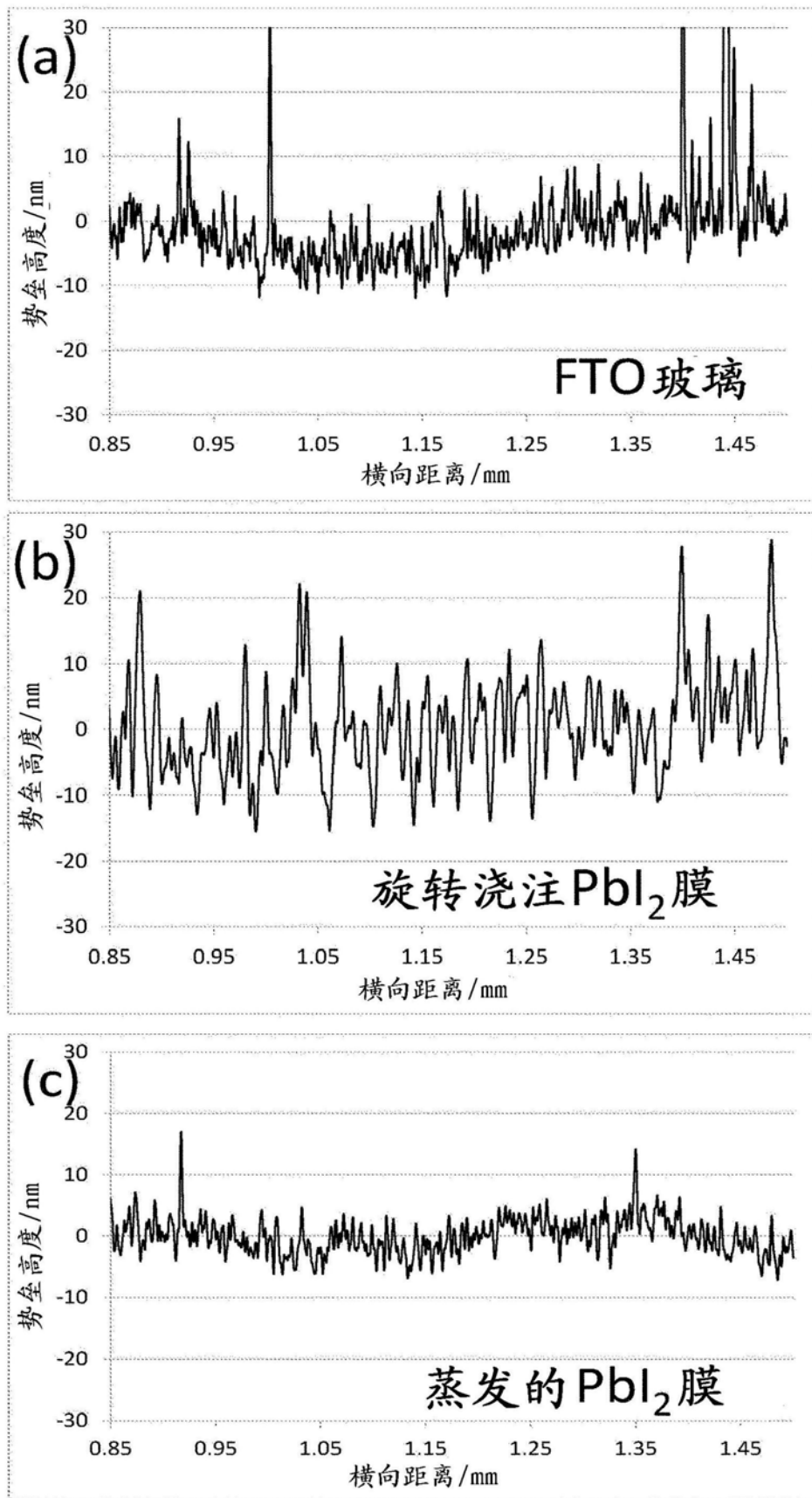


图18B

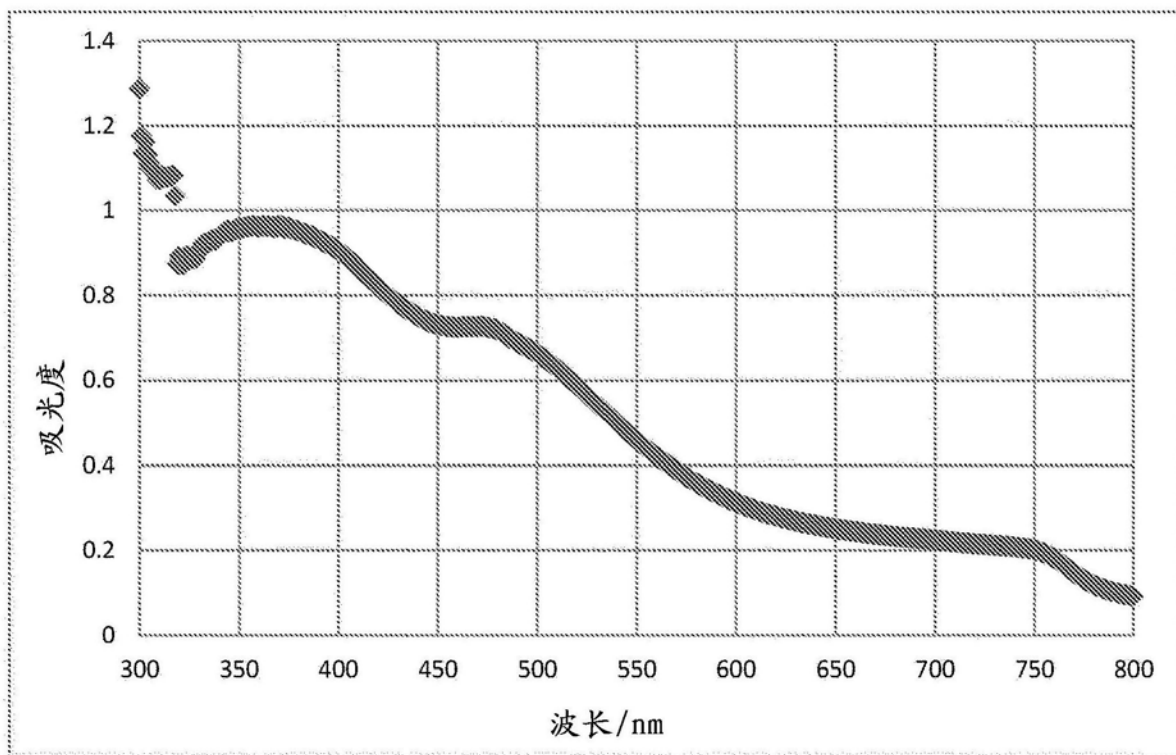


图19

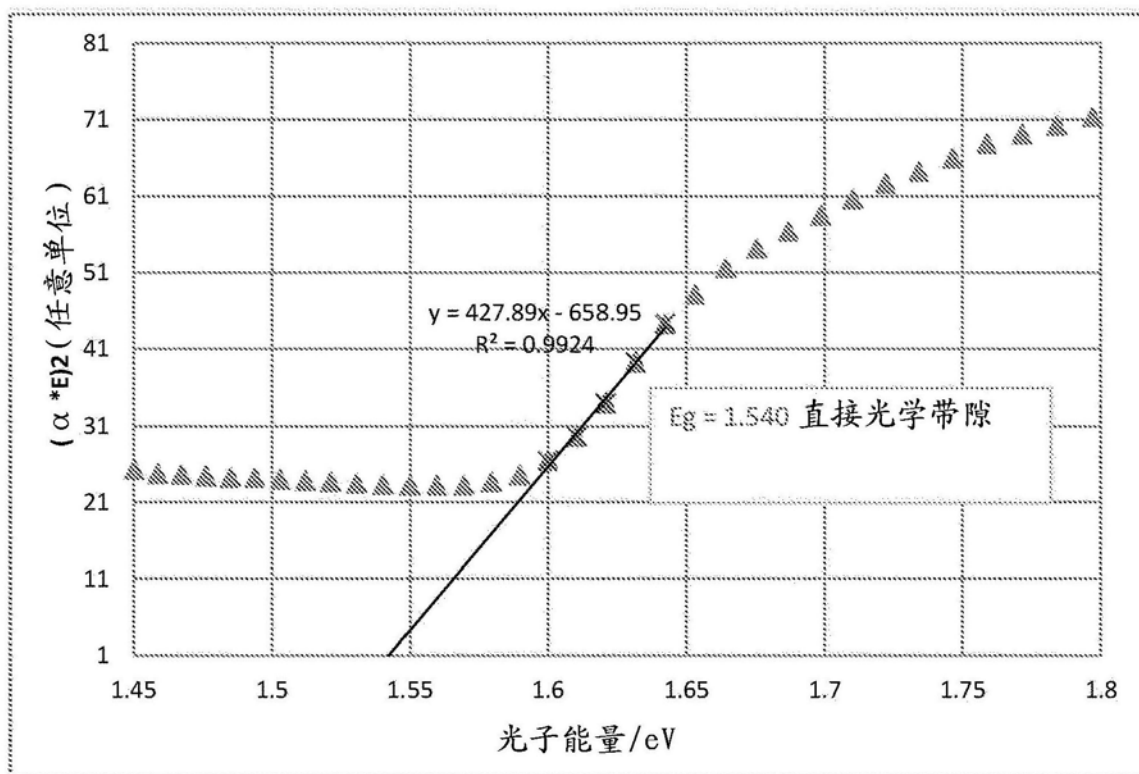


图20

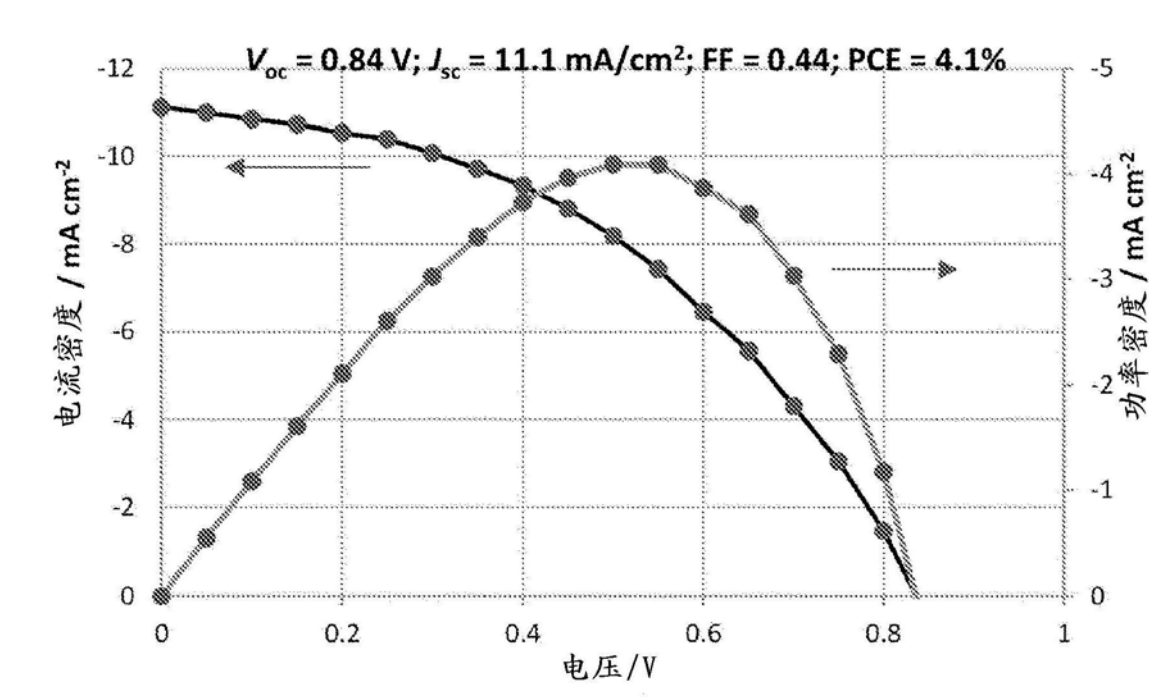


图21 (A)

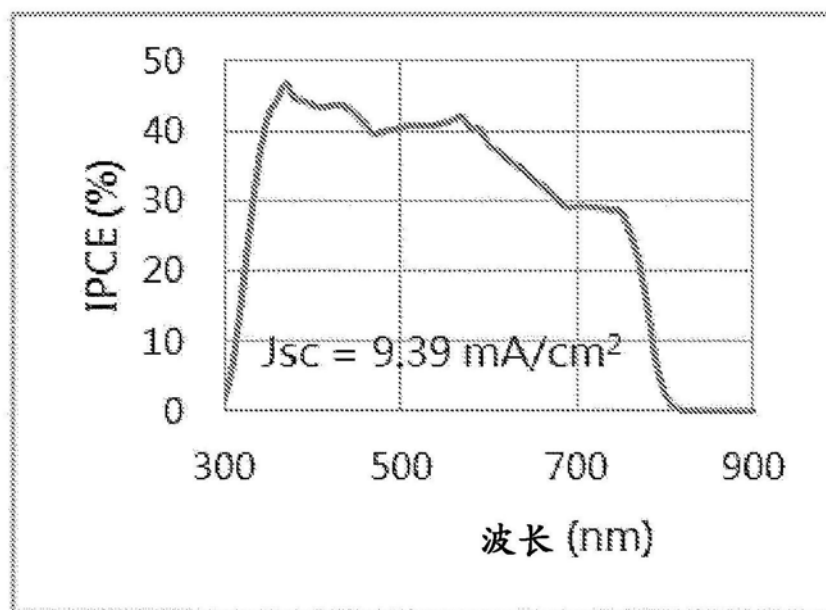


图21 (B)

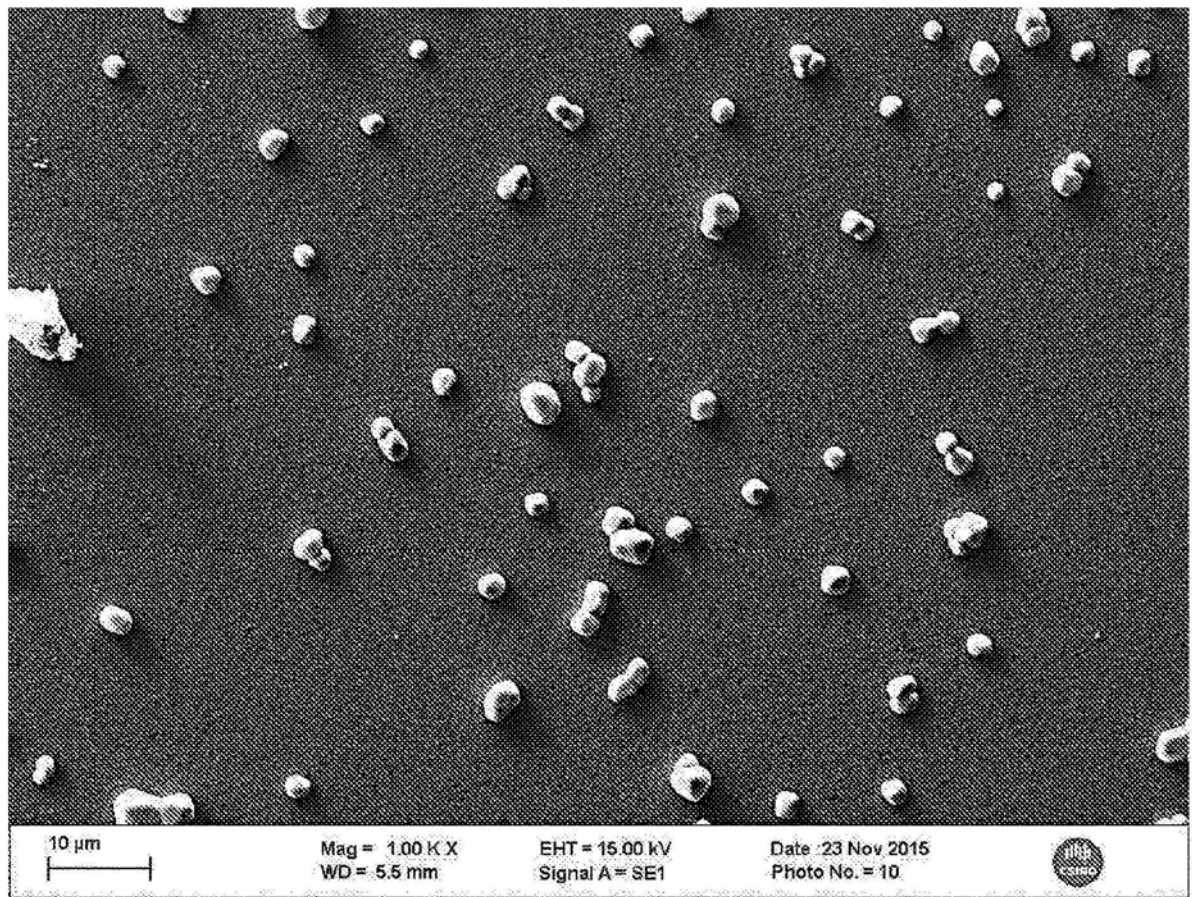


图22

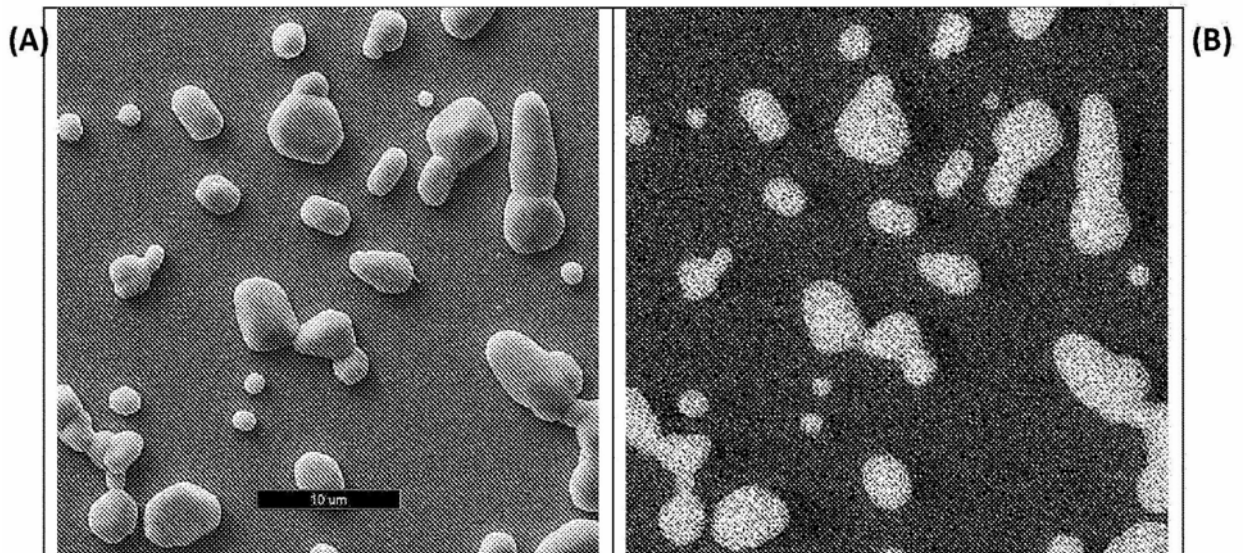


图23

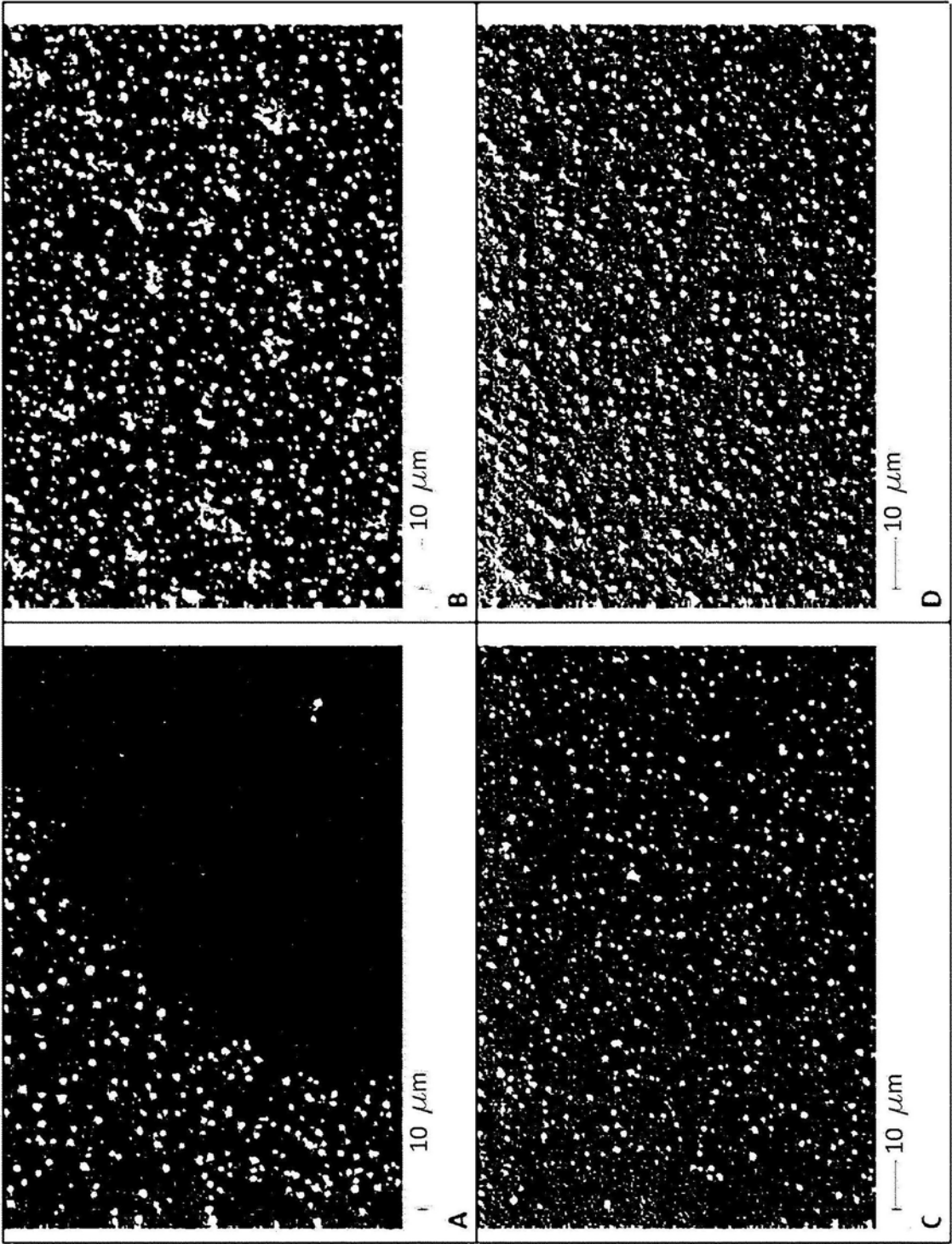


图24