



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106480422 A

(43)申请公布日 2017. 03. 08

(21)申请号 201610854676.6

(22)申请日 2016.09.27

(71)申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 吴朝新 郝俊 董化 焦博 侯洵

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 刘强

(51) Int. Cl.

G23C 14/58(2006.01)

G23C 14/06(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

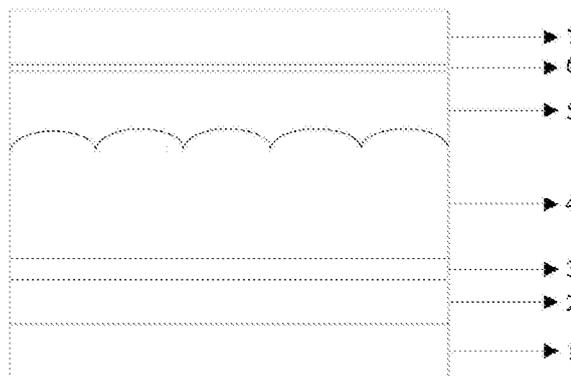
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种制备多晶钙钛矿薄膜的方法及太阳能电池器件

(57)摘要

本发明公开了一种制备多晶钙钛矿薄膜的方法及太阳能电池器件,该方法将聚合物和盐的混合水溶液在基底上湿法成膜,然后与金属卤化物蒸汽相互作用后热处理,获得平整致密的多晶钙钛矿薄膜。本发明能够制备出致密平整的多晶钙钛矿薄膜,工艺简单,结晶迅速,稳定性和重复率高,对环境的无害且依赖度低,成本低廉。



1. 一种制备多晶钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,将聚合物和盐的混合水溶液在基底上湿法成膜,然后与金属卤化物蒸汽相互作用后热处理,获得平整致密的多晶钙钛矿薄膜。

2. 根据权利要求1所述的制备多晶钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,将浓度为5~30mg/ml的聚合物和盐的混合水溶液湿法覆盖在基底上,随后将卤化铅蒸镀在基底后90~120℃退火,得到多晶钙钛矿薄膜。

3. 根据权利要求2所述的制备多晶钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,将聚合物和盐的混合水溶液在基底上覆盖方法为:旋涂、喷涂、浸泡、刮涂或辊涂工艺;所述基座为钙钛矿薄膜。

4. 根据权利要求1所述的制备多晶钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,所述聚合物为离子聚合物;所述盐选择卤化铯、卤化甲胺或卤化甲醚;所述金属卤化物选择卤化铅或卤化锡。

5. 根据权利要求4所述的制备多晶钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,

所述离子聚合物为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸),聚-3-乙基噻吩,聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]或者2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二苄;

所述卤化铯为CsI、CsBr或CsCl;卤化甲胺为CH₃NH₃I、CH₃NH₃Br或CH₃NH₃Cl;卤化甲醚为(NH₂)₂CHI、(NH₂)₂CHBr或(NH₂)₂CHCl;

所述卤化铅PbI₂、PbBr₂或PbCl₂;所述卤化锡SnI₂、SnBr₂或SnCl₂。

6. 一种太阳能电池器件,其特征在于:包括依次叠加的基片(1)、透明阳极(2)、空穴传输层(3)、钙钛矿多晶薄膜层(4)、电子传输层(5)、空穴阻挡层(6)和阴极层(7);其中,钙钛矿多晶薄膜层(4)为权利要求1-5任意一项中所述方法制备,所述钙钛矿多晶薄膜层厚度为100nm~500nm。

7. 根据权利要求6所述太阳能电池器件,其特征在于:所述基片(1)是玻璃或者柔性基片,其中柔性基片是聚酯或聚酞亚胺类化合物。

8. 根据权利要求6所述太阳能电池器件,其特征在于:所述透明阳极(2)采用无机材料或有机导电聚合物;所述无机材料为氧化铟锡、氧化锌或氧化锡中的一种金属氧化物或为金、铜、银或锌中的一种金属;所述有机导电聚合物为聚噻吩、聚乙烯苯磺酸钠或聚苯胺。

9. 根据权利要求6所述太阳能电池器件,其特征在于:所述空穴传输层(3)的材料为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)、氧化镍或硫氰酸铜;所述电子传输层的材料为富勒烯或富勒烯衍生物;所述空穴阻挡层(6)为邻二氮菲、邻菲罗啉类化合物中的一种材料或氧化锌、二氧化钛中的一种。

10. 根据权利要求6所述太阳能电池器件,其特征在于:所述阴极层(7)的材料为金属或氟化物与金属复合电极,所述金属选自金、银或铝中;复合电极是氟化锂与金属银或铝。

一种制备多晶钙钛矿薄膜的方法及太阳能电池器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机—无机复合太阳能电池技术领域,涉及多晶钙钛矿薄膜,尤其是一种制备多晶钙钛矿薄膜的方法及太阳能电池器件。

背景技术

[0002] 2013年,钙钛矿太阳能电池被美国《科学》杂志年度评选为十大科学突破,钙钛矿这种新型的有机—无机复合材料由于一系列优点,迅速在光伏领域内占据了压倒性的优势。

[0003] 有机—无机复合钙钛矿材料的出现可以追溯到一个世纪前,但是当时人们认为这类材料由于其中铅的毒性,而因此没有被过多研究。当2009年,日本Miyasaka在制备染料敏化太阳能电池时使用钙钛矿材料($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)作为染料,第一次得到了3.8%的能量转化效率(PCE),这种新型的有机—无机复合材料开始被重视[J. Am. Chem. Soc., 613, 6050, (2009)]。到了2012年,在之前结构的基础上,M. Gratzel和N. G. Park合作使用固态空穴传输材料2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD),大幅提高了器件的稳定性[Sci. Rep., 2, 59, (2012)];同时Snaith通过调控材料的性质,进一步优化器件各个结构,所制备的电池PCE提高到了10.9% [Science, 338, 643, (2012)]。近两年,新型钙钛矿制备方法被研究,使得电池效率显著提升:M. Gratzel通过溶液两步法制备了结晶性良好的钙钛矿薄膜[Nature, 499, 316, (2013)], Snaith通过双源蒸镀法制备平整的钙钛矿薄膜[Nature, 501, 395, (2013)]。在2014年,美国UCLA的Y. Yang优化了最佳的器件结构,电池PCE高达19.3%,完全可以和现在已经成熟的硅基电池相媲美[Science, 345, 542, (2014)]。

[0004] 尽管有机—无机复合钙钛矿太阳能电池有许多优点,但是与无机太阳能电池相比,钙钛矿太阳能电池的材料由于有毒,溶液法制备薄膜形貌不易控制,最终制备器件的稳定性差,而其中平面异质结结构由于有利于制备低温器件,对于钙钛矿薄膜形貌的要求更高。因此,改进钙钛矿薄膜制备方法,促进钙钛矿薄膜结晶,对于提高钙钛矿(尤其是无铅钙钛矿)太阳能电池的能量转化效率是很重要的。为了解决这个问题,促进钙钛矿薄膜的工艺逐渐被研究。其中Y. Yang利用低温平面异质结结构采用了P-I-N结构,其中聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)为空穴传输层,富勒烯衍生物(PCBM)为电子传输层,首次取得较高能量转化效率[ACS. Nano., 8, 1674 (2014)]。随后,人们采用了调控前驱体溶液的配比或者改变溶液法薄膜的工艺,提高了薄膜的形貌。2014年,L. Spiccia在旋涂时滴加氯苯加快钙钛矿薄膜结晶,器件的性能有了明显的提升[Angew. Chem. Int. Ed, 53, 9898 (2014)];同年,J. Huang通过在退火气氛中加入DMF提高了薄膜形貌[Adv. Mater., 26, 6503 (2014)];

[0005] 但是对比这些促进钙钛矿结晶的方法,都是优化前驱体溶液或者薄膜制备过程中改进工艺来提高钙钛矿薄膜的形貌,但是由于常用化学溶剂的毒性以及薄膜厚度的不可控性,结晶过程影响因素较多,得到的薄膜均一性较差。所以,寻求避免使用有毒溶剂制备可

控的多晶钙钛矿薄膜的方法,尤其是无铅钙钛矿薄膜,对于提高其光电性能以及器件的效率都有很重要的意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供一种制备多晶钙钛矿薄膜的方法及太阳能电池器件,该方法能够制备出致密平整的多晶钙钛矿薄膜,工艺简单,结晶迅速,稳定性和重复率高,对环境的无害且依赖度低,成本低廉。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0008] 这种制备多晶钙钛矿薄膜的方法为:将聚合物和盐的混合水溶液在基底上湿法成膜,然后与金属卤化物蒸汽相互作用后热处理,获得平整致密的多晶钙钛矿薄膜。

[0009] 进一步,以上将浓度为5~30mg/ml的聚合物和盐的混合水溶液湿法覆盖在基底上,随后将卤化铅蒸镀在基底后90~120℃退火,最终得到多晶钙钛矿薄膜。

[0010] 进一步,以上将聚合物和盐的混合水溶液在基底上覆盖方法为:旋涂、喷涂、浸泡、刮涂或辊涂工艺;所述基座为钙钛矿薄膜。

[0011] 进一步,上述聚合物为离子聚合物;所述盐选择卤化铯、卤化甲胺或卤化甲醚;所述金属卤化物选择卤化铅或卤化锡。

[0012] 进一步,上述离子聚合物为:聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),聚-3-乙基噻吩(P3HT),聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA),2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro),优选PEDOT:PSS;盐选择包括:卤化铯(CsI,CsBr,CsCl),卤化甲胺(CH₃NH₃I,CH₃NH₃Br,CH₃NH₃Cl),卤化甲醚((NH₂)₂CHI,(NH₂)₂CHBr,(NH₂)₂CHCl)。金属卤化物包括:卤化铅(PbI₂,PbBr₂,PbCl₂),卤化锡(SnI₂,SnBr₂,SnCl₂)。

[0013] 本发明还提出一种太阳能电池器件:包括依次叠加的基片、透明阳极、空穴传输层、钙钛矿多晶薄膜层、电子传输层、空穴阻挡层和阴极。其中,钙钛矿多晶薄膜层为上述方法制备,其厚度为100nm~500nm。

[0014] 进一步,上述基片是玻璃或者柔性基片,其中柔性基片是聚酯或聚酰亚胺类化合物。

[0015] 进一步,上述透明阳极采用无机材料或有机导电聚合物;所述无机材料为氧化铟锡、氧化锌或氧化锡中的一种金属氧化物或为金、铜、银或锌中的一种金属;所述有机导电聚合物为聚噻吩、聚乙烯苯磺酸钠或聚苯胺。

[0016] 进一步,上述空穴传输层的材料为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)、氧化镍或硫氰酸铜;所述电子传输层的材料为富勒烯或富勒烯衍生物。所述空穴阻挡层为邻二氮菲、邻菲罗啉类化合物中的一种材料或氧化锌、二氧化钛中的一种。

[0017] 进一步,上述阴极的材料为金属或氟化物与金属复合电极,所述金属选自金、银或铝中;复合电极是氟化锂与金属银或铝。

[0018] 本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明的新型薄膜制备方法与现有技术相比,解决了钙钛矿薄膜的不可控问题,其薄膜形貌和厚度可以通过无害的水溶液控制,可以扩展到各种有机-无机钙钛矿薄膜,连续灵活调整,提高了钙钛矿薄膜生长的工艺条件,可以实现大面积制备,对设备和环境的要

求较低。相比于传统两步法溶液的旋涂湿法制备平面异质结太阳能电池器件,本发明制备的多晶钙钛矿薄膜可以充分避免二次不良溶剂对钙钛矿的腐蚀,提高了钙钛矿薄膜的质量,尤其是无铅钙钛矿薄膜,制备的无铅平面异质结电池能量转化效率提升10倍以上,能够充分满足器件商业化使用的需要。

附图说明

[0020] 图1是本发明的钙钛矿太阳能电池器件结构示意图;

[0021] 图2是本发明实施例1的钙钛矿薄膜的扫描电镜图;

[0022] 图3是本发明实施例1的钙钛矿太阳能电池器件与原始的钙钛矿太阳能电池器件在相同条件下电压—电流密度曲线图;

[0023] 图4是本发明实施例2的钙钛矿薄膜的扫描电镜图;

[0024] 图5是本发明实施例2的钙钛矿太阳能电池器件与原始的钙钛矿太阳能电池器件在相同条件下电压—电流密度曲线图;

[0025] 图6是本发明实施例3的钙钛矿薄膜的扫描电镜图;

[0026] 图7是本发明实施例3的钙钛矿太阳能电池器件与原始的钙钛矿太阳能电池器件在相同条件下电压—电流密度曲线图;

[0027] 图8是本发明实施例1-3中所生成钙钛矿薄膜的X射线衍射图。

[0028] 其中:1为基片;2为透明阳极;3为空穴传输层;4为钙钛矿多晶薄膜层;5为电子传输层;6为空穴阻挡层;7为阴极层。

具体实施方式

[0029] 本发明制备多晶钙钛矿薄膜的方法具体为:

[0030] (1) 将聚合物和盐的混合水溶液在基底上湿法成膜;具体为:将浓度为5~30mg/ml的聚合物和盐的混合水溶液湿法覆盖在基底上,随后将卤化铅蒸镀在基底后90~120℃退火,得到多晶钙钛矿薄膜。其中将聚合物和盐的混合水溶液在基底上覆盖方法为:旋涂、喷涂、浸泡、刮涂或辊涂工艺;所述基座为钙钛矿薄膜。聚合物为离子聚合物;所述盐选择卤化铯、卤化甲胺或卤化甲醚;所述金属卤化物选择卤化铅或卤化锡。

[0031] 具体为:离子聚合物为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),聚-3-乙基噻吩(P3HT),聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA),2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro),优选PEDOT:PSS;盐选择包括:卤化铯(CsI,CsBr,CsCl),卤化甲胺(CH₃NH₃I,CH₃NH₃Br,CH₃NH₃Cl),卤化甲醚((NH₂)₂CHI,(NH₂)₂CHBr,(NH₂)₂CHCl)。

[0032] (2) 然后与金属卤化物蒸汽相互作用后热处理,获得平整致密的多晶钙钛矿薄膜。金属卤化物包括:卤化铅(PbI₂,PbBr₂,PbCl₂),卤化锡(SnI₂,SnBr₂,SnCl₂)。

[0033] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步详细描述:

[0034] 参见图1,本发明的太阳能电池器件的优选实施例结构如下:

[0035] 玻璃(塑料)基片1/ITO(阳极层2)/空穴传输层3/钙钛矿层4/电子传输层5/空穴阻挡层6/阴极层7。根据上述结构式,结合器件的制备步骤详细实施方式阐述如下:

[0036] (1) 利用乙醇、丙酮超声和去离子水超声的方法对透明导电基片1(ITO玻璃)进行

清洗,清洗后将其放置在红外灯下烘干,其中透明导电基片1上面的ITO膜作为器件的阳极层2,ITO膜的方块电阻为 $15\ \Omega \sim 30\ \Omega$,膜厚为 $80 \sim 120\text{nm}$ 。基片除选用玻璃外还可以是柔性基片,其中柔性基片可以是聚酯或聚酞亚胺类化合物。阳极层2可以采用无机材料或有机导电聚合物,该无机材料选用氧化铟锡(ITO),氧化锡氟(FTO)外,还可以用有机导电聚合物为聚噻吩、聚乙烯基苯磺酸钠或聚苯胺。

[0037] (2)空穴传输层3的制备:将干燥处理好的基片,使用紫外-臭氧处理 $5 \sim 10$ 分钟,然后在基片上旋涂空穴传输层,优先选择聚(3,4-乙炔二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(简称PEDOT:PSS)。PEDOT:PSS溶液的质量分数为25%,使用匀胶机旋涂溶液,转速选择在 $1000\text{rpm} \sim 2000\text{rpm}$,匀胶时间为 $30\text{s} \sim 60\text{s}$,所得空穴传输层薄膜干燥处理温度为 $80 \sim 150^\circ\text{C}$,干燥时间为 $0.2 \sim 0.5$ 小时,薄膜厚度为 $25 \sim 40\text{nm}$ 。

[0038] (3)钙钛矿薄膜4的制备:在空穴传输层3上制备钙钛矿层4:采用本发明中的方法制备钙钛矿层。其中,聚合物选择聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(简称PEDOT:PSS);盐选择碘化甲醚(简称 $(\text{NH}_2)_2\text{CHI}$),金属卤化物选择碘化锡(简称 SnI_2)。第一步:聚合物和盐的混合水溶液配置:溶剂选择水,PEDOT:PSS浓度 $10\% \sim 30\%$,优选 20% ;FAI浓度范围 $5 \sim 30\text{mg/ml}$,优选 10mg/ml 。第二步:混合水溶液旋涂在处理后的基片上,基片转速为 2000rpm ,时间为 $30 \sim 60$ 秒;退火温度控制在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$,退火时间控制在 $10 \sim 20$ 分钟;第三步:基片上真空蒸镀 SnI_2 :需要控制合适的材料蒸发速度,速率范围在 $0.05 \sim 0.2\text{nm/s}$,优选 0.1nm/s 。第四步:将基片在真空下退火,退火温度控制在 $80 \sim 150^\circ\text{C}$,优选 100°C ;退火时间控制在 $1 \sim 3$ 小时,优选2小时。

[0039] (4)电子传输层5的制备:制备好的钙钛矿薄膜,在其基片通过溶液旋涂法制备电子传输层5。电子传输材料为富勒烯衍生物,优先选用6,6-苯基-C61-丁酸甲酯(简称PCBM);所用溶剂选择甲苯、氯苯、氯仿类溶剂,优先选择氯苯;PCBM溶液浓度的质量分数为 $10 \sim 35\text{mg/mL}$,优选 30mg/mL ,转速选择在 $1000\text{rpm} \sim 2000\text{rpm}$,匀胶时间为 $30\text{s} \sim 60\text{s}$,优选 2000rpm 和 30s ,所得电子传输层薄膜干燥处理温度为 $60 \sim 150^\circ\text{C}$,干燥时间为 $0.2 \sim 0.5$ 小时,薄膜厚度为 $60 \sim 90\text{nm}$ 。

[0040] (5)空穴阻挡层6的制备:在制备好的电子传输层5上进行真空蒸镀空穴阻挡层6。空穴阻挡材料为邻二氮菲、邻菲咯啉类化合物,优先选用2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲(简称BCP),材料薄膜的蒸镀速率为 $0.01 \sim 0.2\text{nm/s}$,膜厚为 $3 \sim 10\text{nm}$ 。

[0041] (4)阴极7的制备:保持上述真空腔内压力不变,在上述空穴阻挡6之上蒸镀金属、或者或氟化物与金属复合层作为器件的阴极层,膜厚为 $80 \sim 200\text{nm}$ 。其中金属选自金、银或铝中,优先选择银;复合电极是氟化锂与金属银或铝,优选氟化锂和铝。

[0042] 以下结合实施例对本发明进一步详细说明:

[0043] 实施例1

[0044] 现在参考图1,依据本发明的第一个实施例的钙钛矿太阳能电池器件为如下结构:

[0045] 玻璃(塑料)基片/ITO(100nm)/PEDOT:PSS(30nm)/ $(\text{NH}_2)_2\text{CHSnI}_3$ (300nm)(10% PEDOT:PSS)/PCBM(8nm)/BCP(10nm)/Ag(120nm)

[0046] (1)预刻有ITO的玻璃基板的清洗:利用乙醇、丙酮超声和去离子水超声的方法对透明导电基片1(ITO玻璃)进行清洗,清洗后将其放置在红外灯下烘干,其中透明导电基片1上面的ITO膜作为器件的阳极层2,ITO膜的方块电阻为 $15\ \Omega \sim 30\ \Omega$,膜厚为 $80 \sim 120\text{nm}$;

[0047] (2) 空穴传输层的制备:将干燥处理好的基片,使用紫外—臭氧处理5~10分钟,然后置于KW-4A匀胶机上,将配置好的PEDOT:PSS溶液用静态配料的方法旋涂成膜,匀胶机的转速为1000rpm,匀胶时间控制在30s,样品在120℃的条件下干燥处理0.5小时,厚度为30nm;

[0048] (3) 钙钛矿层的制备:

[0049] 将PEDOT:PSS (浓度10%) 和FAI (10mg/ml) 的混合水溶液旋涂在上述基片上,基片转速为2000rpm,时间为300秒,80℃退火20min;然后将基片置于真空腔室蒸镀SnI₂,蒸发速率为0.1nm/s,膜厚为120nm。最后将基片在真空下100℃退火2小时,生成钙钛矿薄膜。图8(a) - (b) 是后处理前后钙钛矿薄膜的X射线衍射图,SnI₂衍射峰明显的降低;

[0050] (4) 电子传输层的制备:将生成钙钛矿薄膜的基片,将配置好的PCBM溶液用静态配料的方法旋涂成膜,匀胶机的转速为2000rpm,匀胶时间控制在30s,样品在80℃的条件下干燥处理0.5小时,厚度为80nm;

[0051] (5) 空穴阻挡层的制备:把旋涂过的并做干燥处理后的基片放入到真空腔内,蒸镀BCP,材料薄膜的蒸镀速率为0.1nm/s,膜厚为10nm;

[0052] (6) 阴极的制备:保持上述真空腔内压力不变,在上述空穴阻挡层之上蒸镀金属银,材料薄膜的蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为120nm。

[0053] 图2为有无PEDOT:PSS添加下制备的多晶钙钛矿薄膜的扫描电镜图;参见图3,不同的钙钛矿薄膜所制备器件的电压—电流密度曲线图的对比。

[0054] 从图中可以看出,添加PEDOT:PSS后的钙钛矿薄膜所制备器件,器件性能有巨大的提升:短路电流密度从2.43mA/cm²提高到了13.55mA/cm²,能量转化效率从0.25%提高到了2.54%。

[0055] 实施例2

[0056] 现在参考图1,依据本发明的第二个实施例的钙钛矿太阳能电池器件为如下结构:

[0057] 玻璃(塑料)基片/ITO(100nm)/PEDOT:PSS(30nm)/(NH₂)₂CHSnI₃(300nm)(20% PEDOT:PSS)/PCBM(8nm)/BCP(10nm)/Ag(120nm)

[0058] (1) 预刻有ITO的玻璃基板的清洗:利用乙醇、丙酮超声和去离子水超声的方法对透明导电基片1(ITO玻璃)进行清洗,清洗后将其放置在红外灯下烘干,其中透明导电基片1上面的ITO膜作为器件的阳极层2,ITO膜的方块电阻为15Ω~30Ω,膜厚为80~120nm;

[0059] (2) 空穴传输层的制备:将干燥处理好的基片,使用紫外—臭氧处理5~10分钟,然后置于KW-4A匀胶机上,将配置好的PEDOT:PSS溶液用静态配料的方法旋涂成膜,匀胶机的转速为1000rpm,匀胶时间控制在30s,样品在120℃的条件下干燥处理0.5小时,厚度为30nm;

[0060] (3) 钙钛矿层的制备:

[0061] 将PEDOT:PSS (浓度20%) 和FAI (10mg/ml) 的混合水溶液旋涂在上述基片上,基片转速为2000rpm,时间为300秒,80℃退火20min;然后将基片置于真空腔室蒸镀SnI₂,蒸发速率为0.1nm/s,膜厚为120nm。最后将基片在真空下100℃退火2小时,生成钙钛矿薄膜。图8(a) - (b) 是后处理前后钙钛矿薄膜的X射线衍射图,SnI₂衍射峰明显的降低;

[0062] (4) 电子传输层的制备:将生成钙钛矿薄膜的基片,将配置好的PCBM溶液用静态配料的方法旋涂成膜,匀胶机的转速为2000rpm,匀胶时间控制在30s,样品在80℃的条件下干

干燥处理0.5小时,厚度为80nm;

[0063] (5) 空穴阻挡层的制备:把旋涂过的并做干燥处理后的基片放入到真空腔内,蒸镀BCP,材料薄膜的蒸镀速率为0.1nm/s,膜厚为10nm;

[0064] (6) 阴极的制备:保持上述真空腔内压力不变,在上述空穴阻挡层之上蒸镀金属银,材料薄膜的蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为120nm。

[0065] 图4为有无PEDOT:PSS添加下制备的多晶钙钛矿薄膜的扫描电镜图;参见图5,不同的钙钛矿薄膜所制备器件的电压—电流密度曲线图的对比。

[0066] 从图中可以看出,添加PEDOT:PSS后的钙钛矿薄膜所制备器件,器件性能有巨大的提升:短路电流密度从2.43mA/cm²提高到了17.78mA/cm²,能量转化效率从0.25%提高到了3.98%。

[0067] 实施例3

[0068] 现在参考图1,依据本发明的第三个实施例的钙钛矿太阳能电池器件为如下结构:

[0069] 玻璃(塑料)基片/ITO(100nm)/PEDOT:PSS(30nm)/(NH₂)₂CHSnI₃(300nm)(30% PEDOT:PSS)/PCBM(8nm)/BCP(10nm)/Ag(120nm)

[0070] (1) 预刻有ITO的玻璃基板的清洗:利用乙醇、丙酮超声和去离子水超声的方法对透明导电基片1(ITO玻璃)进行清洗,清洗后将其放置在红外灯下烘干,其中透明导电基片1上面的ITO膜作为器件的阳极层2,ITO膜的方块电阻为15Ω~30Ω,膜厚为80~120nm;

[0071] (2) 空穴传输层的制备:将干燥处理好的基片,使用紫外—臭氧处理5~10分钟,然后置于KW-4A匀胶机上,将配置好的PEDOT:PSS溶液用静态配料的方法旋涂成膜,匀胶机的转速为1000rpm,匀胶时间控制在30s,样品在120℃的条件下干燥处理0.5小时,厚度为30nm;

[0072] (3) 钙钛矿层的制备:

[0073] 将PEDOT:PSS(浓度30%)和FAI(10mg/ml)的混合水溶液旋涂在上述基片上,基片转速为2000rpm,时间为300秒,80℃退火20min;然后将基片置于真空腔室蒸镀SnI₂,蒸发速率为0.1nm/s,膜厚为120nm。最后将基片在真空下100℃退火2小时,生成钙钛矿薄膜。图8(a)–(b)是后处理前后钙钛矿薄膜的X射线衍射图,SnI₂衍射峰明显的降低;

[0074] (4) 电子传输层的制备:将生成钙钛矿薄膜的基片,将配置好的PCBM溶液用静态配料的方法旋涂成膜,匀胶机的转速为2000rpm,匀胶时间控制在30s,样品在80℃的条件下干燥处理0.5小时,厚度为80nm;

[0075] (5) 空穴阻挡层的制备:把旋涂过的并做干燥处理后的基片放入到真空腔内,蒸镀BCP,材料薄膜的蒸镀速率为0.1nm/s,膜厚为10nm;

[0076] (6) 阴极的制备:保持上述真空腔内压力不变,在上述空穴阻挡层之上蒸镀金属银,材料薄膜的蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为120nm。

[0077] 图6为有无PEDOT:PSS添加下制备的多晶钙钛矿薄膜的扫描电镜图;参见图7,不同的钙钛矿薄膜所制备器件的电压—电流密度曲线图的对比。

[0078] 从图中可以看出,添加PEDOT:PSS后的钙钛矿薄膜所制备器件,器件性能有巨大的提升:短路电流密度从2.43mA/cm²提高到了15.61mA/cm²,能量转化效率从0.25%提高到了3.22%。

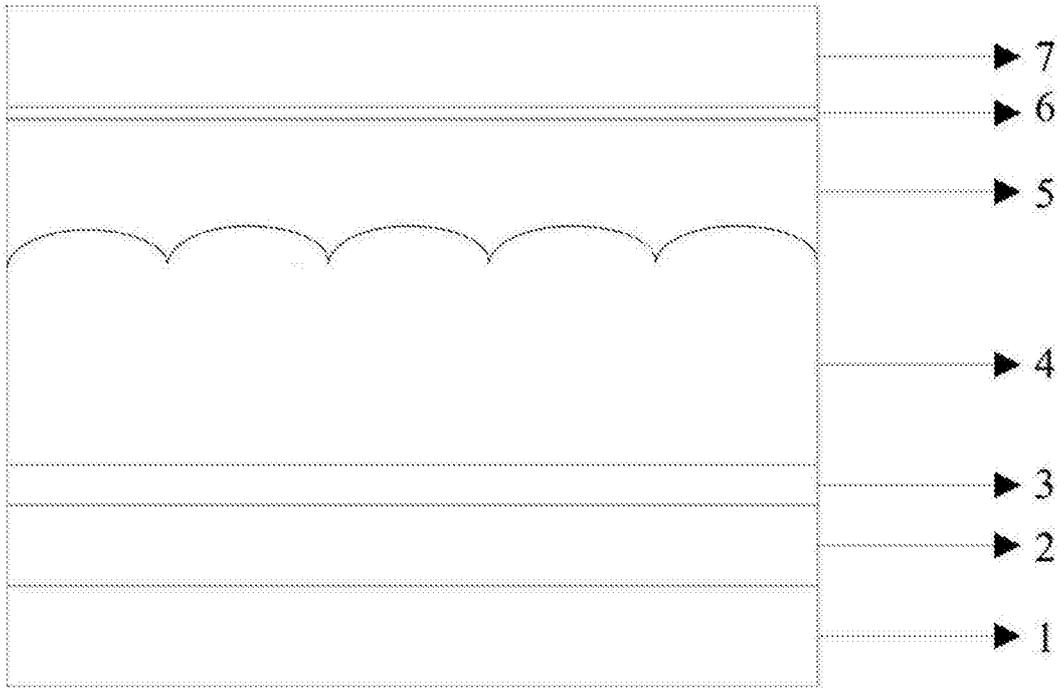


图1

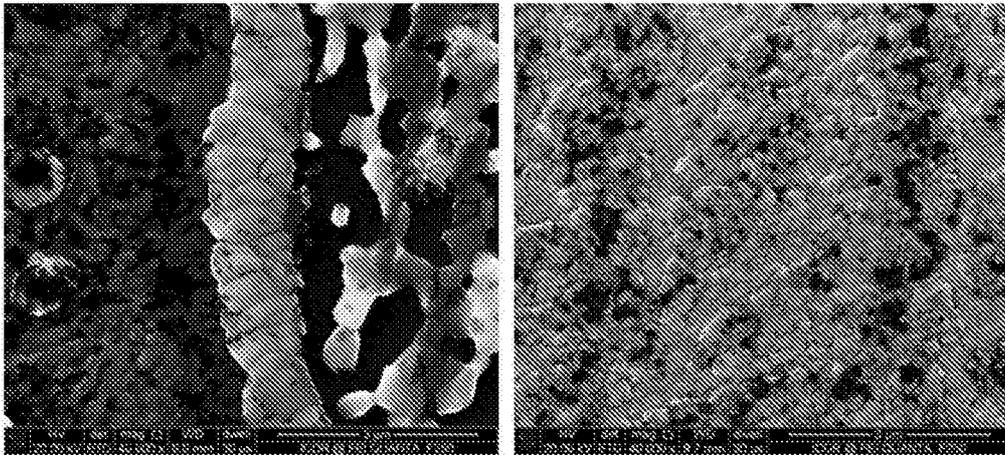


图2

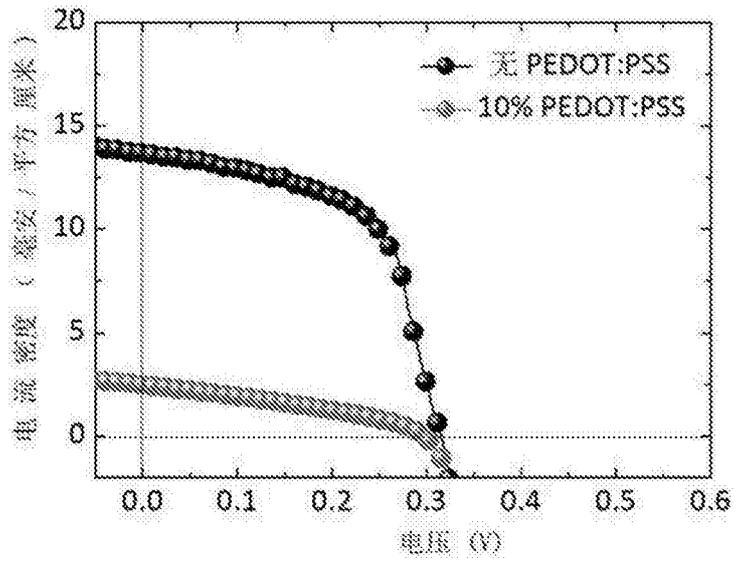


图3

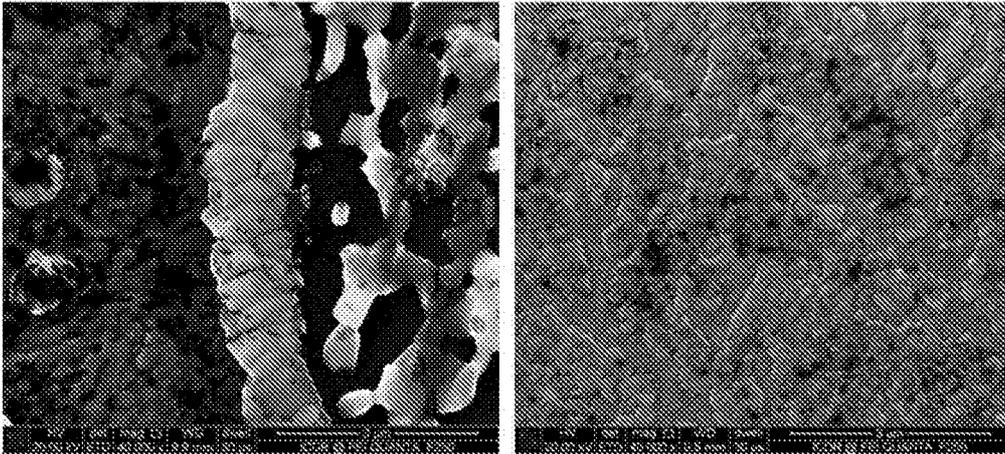


图4

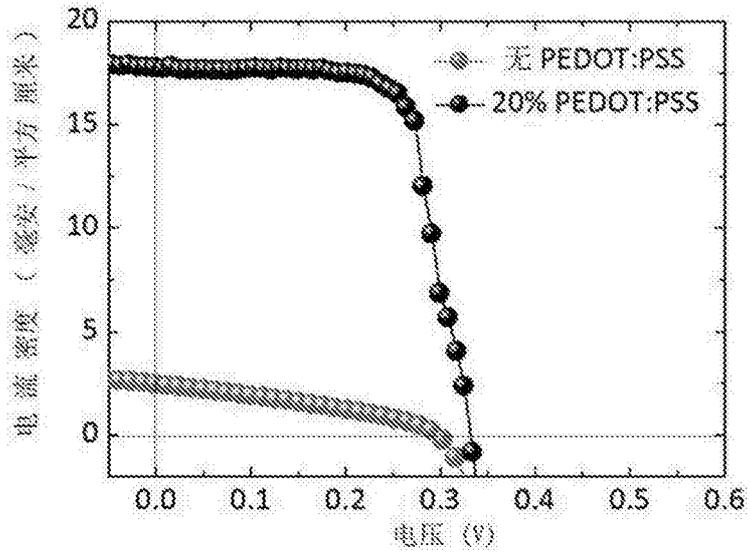


图5

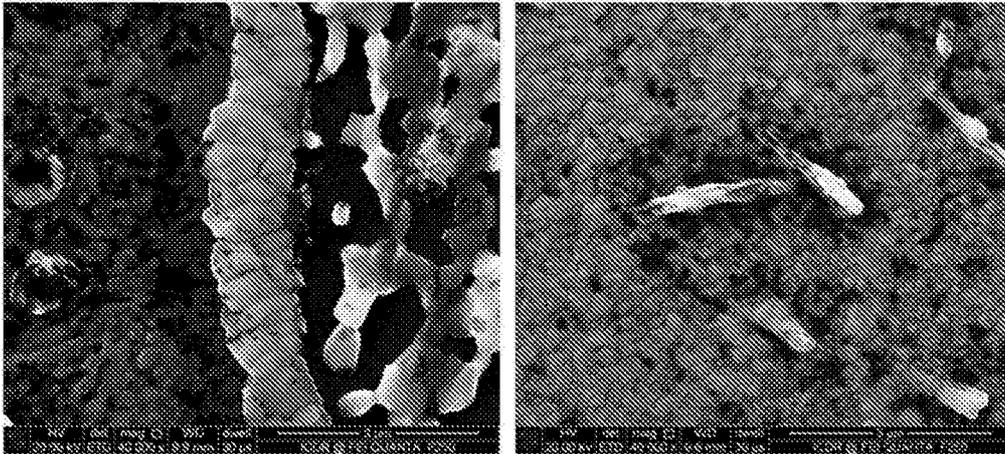


图6

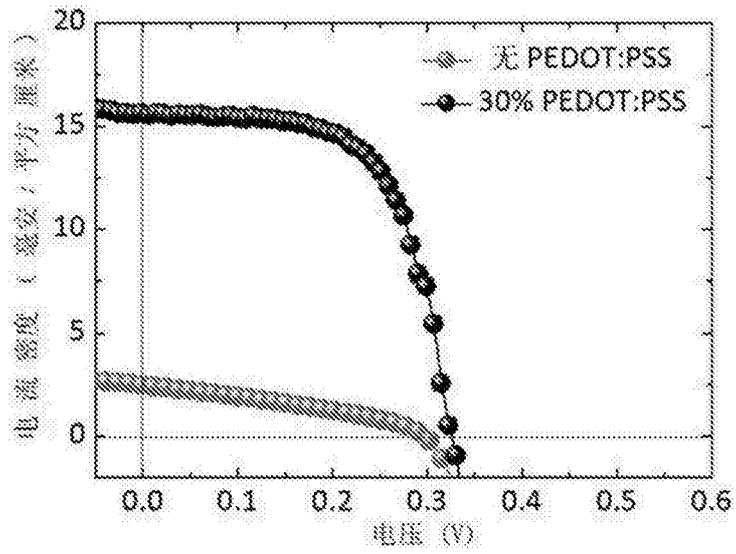


图7

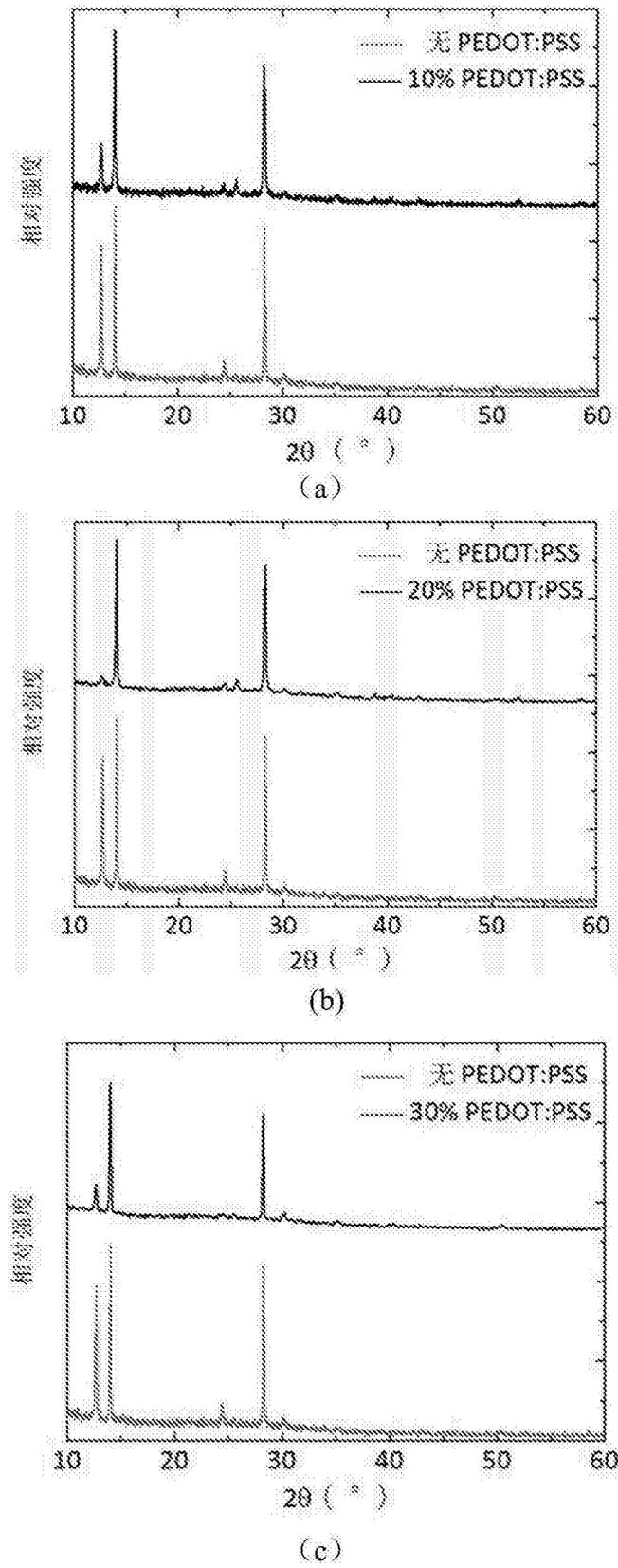


图8