

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 10 月 15 日 (15.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/206873 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/42 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/098048

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 26 日 (26.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910289598.3 2019 年 4 月 11 日 (11.04.2019) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路
866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 吴刚(WU, Gang); 中国浙江省杭州市西湖
区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 连
小梅(LIAN, Xiaomei); 中国浙江省杭州市西湖
区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 陈杰
焕(CHEN, Jiehuan); 中国浙江省杭州市西湖区
余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 陈红征

(CHEN, Hongzheng); 中国浙江省杭州市西湖区
余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州求是专利事务所有限
公司(HANGZHOU QIUSHI PATENT OFFICE CO.,
LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区玉古路
147 号黄鸿年科技综合大楼 215 室 / 傅朝
栋, Zhejiang 310013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: FILM THICKNESS-INSENSITIVE INVERTED-TYPE THICK-FILM TWO-DIMENSIONAL HYBRID PEROVSKITE
SOLAR CELL AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳能电池及其制备方法

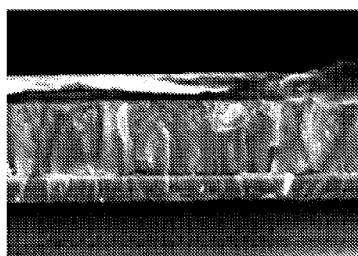


图 1

(57) Abstract: A film thickness-insensitive inverted-type thick-film two-dimen-
sional hybrid perovskite solar cell and a preparation method thereof, in the field
of organic-inorganic hybrid perovskite materials. The solar cell using a two-dimen-
sional hybrid perovskite thick-film material as a light-absorbing layer, a thickness
range thereof being 500-800 nm, aiding full absorption of sunlight; the thick-film
material may be obtained by deposition from a precursor solution having added
guanidine hydroiodide, being formed from large crystals grown oriented along a
thickness direction, and an inverted-type structure solar cell prepared using the
present thick-film material as a light-absorbing layer, within a film thickness range
of 500-800 nm, has an efficiency fluctuation range of less than 5%. The present
invention has very important value for large-area deposition-method preparation of
high-functionality hybrid perovskite solar cells.

(57) 摘要: 一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳能电池及其
制备方法, 其属于有机-无机杂化钙钛矿材料领域。该太阳能电池以二
维杂化钙钛矿厚膜材料为光吸收层, 其厚度范围是 500-800nm, 有助
于对太阳光的充分吸收; 该厚膜材料可以从添加了胍氢碘酸盐的前
驱体溶液中沉积获得, 由沿着厚度方向取向生长的大晶粒所构成,
以此厚膜材料为光吸收层制备的反型结构太阳能电池, 在 500-800nm
膜厚范围内, 电池效率波动范围小于 5%。这对于高性能杂化钙钛
矿太阳能电池的大面积溶液法制备具有十分重要的价值。



WO 2020/206873 A1

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池及其制备方法

技术领域

本发明属于有机-无机杂化钙钛矿材料领域，具体涉及一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池及其制备方法。

技术背景

随着三维有机-无机杂化钙钛矿太阳电池效率的不断提高，其稳定性也受到了越来越多的关注。二维钙钛矿材料具有比三维钙钛矿更好的耐潮湿特性，但基于二维钙钛矿的太阳电池效率却低于三维钙钛矿太阳电池。

提高二维钙钛矿薄膜材料的载流子传输能力和提升其对太阳光的吸收能力都有利于获得高效率的二维钙钛矿太阳电池。在提高二维钙钛矿薄膜材料的载流子传输能力方面，目前已经获得了很好的研究进展，采用热旋涂、添加剂或者混合溶剂的方法，可以实现二维钙钛矿薄膜中晶粒垂直于基底取向生长，有利于光生载流子的快速传输。但是，这些方法在PEDOT:PSS基底上制备得到的二维钙钛矿薄膜的厚度一般在200-350nm之间。这是因为二维钙钛矿材料晶体结构的各相异性，造成其薄膜生长时，薄膜中的晶粒一般只能在较薄的厚度范围（< 300nm）保持垂直取向。这就导致二维钙钛矿薄膜随厚度的增加，厚度方向晶界增多，薄膜质量下降，从而造成载流子传输能力下降，并降低太阳电池的光电转换效率。PEDOT:PSS基底为反型结构太阳电池所普遍采用，而反型结构是一种有利于太阳电池大面积制备的器件结构，因此，在PEDOT:PSS基底上实现高质量二维钙钛矿厚膜(> 500nm)材料的制备，有利于太阳光的充分吸收，以提高太阳电池效率具有重要的价值。同时，杂化钙钛矿电池在大面积溶液法制备时，杂化钙钛矿薄膜的厚度往往并不完全一致，从而导致器件性能的过度波动，因此降低杂化钙钛矿电池效率对杂化钙钛矿薄膜厚度的敏感性也是非常重要的。目前，还没有关于制备膜厚不敏感的反型结构二维杂化钙钛矿太阳电池的公开报道。

发明内容

本发明的目的是解决现有技术中存在的上述问题，并提供一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。该太阳电池以二维杂化钙钛矿厚膜材料为光吸收层，其厚度范围是500-800nm，有助于对太阳光的充分吸收；该厚膜材料可以从添加了胍氢碘酸盐的前驱体溶液中沉积获得，由沿着厚度方向取向生长的大晶粒所构成，在500-800nm厚度范围内电池效率对膜厚不敏感，因此能够避免制备过程中膜厚不均导致的器件性能波动。

本发明具体采用的技术方案如下：

一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，该太阳电池的光吸收层是从前驱体溶液中沉积获得的二维杂化钙钛矿厚膜材料，所述前驱体溶液为甲胺氢碘酸盐、间隔阳离子氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、碘化铅与有机溶剂的混合物，所述的间隔阳离子氢碘酸盐为正丁胺、苯乙胺、苯甲胺、叔丁胺或异丁胺中一种的氢碘酸盐；所述二维杂化钙钛矿厚膜材料在500-800nm厚度范围内，电池效率波动范围小于5%。

在该方案的基础上，本发明还可以进一步提供以下一种或多种优选实现方式。需要指出的是，本发明中各个优选实现方式的技术特征在没有相互冲突的前提下，均可进行相应组合。

优选的，所述的有机溶剂为甲酰胺、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺中一种或多种的混合物。

优选的，所述的前驱体溶液中，碘化铅与有机溶剂的配比为250-400毫克:1毫升。

优选的，所述的前驱体溶液中，以摩尔比计，间隔阳离子氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅为 $(2-2x):x:2:3$ 或 $(2-2x):x:3:4$ 或 $(2-2x):x:4:5$ ， $x = 0.01 \sim 0.3$ 。

优选的，所述沉积的具体方法为：将所述前驱体溶液旋涂于基底上成膜，并退火。

进一步的，旋涂时，基底的温度为25-150℃，所述前驱体溶液的温度与基底相同。

进一步的，退火温度范围为70-150℃，退火时间范围为5-20分钟。

进一步的，所述的基底是覆盖有PEDOT:PSS的ITO玻璃。

进一步的，太阳电池为多层结构，从下至上依次为 ITO 玻璃、PEDOT:PSS 层、所述光吸收层、PC₆₁BM 层、BCP 层（即 Bathocuproine，浴铜灵）和银电极层。

本发明的另一目的在于提供一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池的制备方法，其步骤如下：

首先，制备表面旋涂 PEDOT:PSS 层的 ITO 玻璃基底；

然后，将甲胺氢碘酸盐、间隔阳离子氢碘酸盐、胍胺氢碘酸盐、碘化铅与有机溶剂混合制备前驱体溶液；所述的间隔阳离子氢碘酸盐为正丁胺、苯乙胺、苯甲胺、叔丁胺或者异丁胺中一种的氢碘酸盐；所述有机溶剂为甲酰胺、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺中一种或多种的混合物；所述前驱体溶液中，以摩尔比计，间隔阳离子氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅为 $(2-2x):x:2:3$ 或 $(2-2x):x:3:4$ 或 $(2-2x):x:4:5$ ， $x = 0.01 \sim 0.3$ ；碘化铅与有机溶剂的配比为 250-400 毫克:1 毫升；

接着，将所述前驱体溶液旋涂于 ITO 玻璃基底上成膜，并退火得到光吸收层；旋涂时，基底的温度为 25-150 °C，用于旋涂的前驱体溶液的温度与基底温度相同；退火温度范围为 70-150 °C，退火时间范围为 5-20 分钟；

最后，在光吸收层表面依次旋涂 PC₆₁BM 层和 BCP 层，最后蒸镀一层银作为电极层。

本发明采用高质量二维杂化钙钛矿厚膜材料制备膜厚不敏感的反型太阳电池。一方面，太阳电池光吸收层由取向好，缺陷少的 500nm-800nm 厚的高质量二维杂化钙钛矿薄膜组成，在提高光吸收的同时保持了很好的载流子传输特性，从而提高了电池效率。另外，在 500-800nm 厚度范围内，电池效率波动范围小于 5%，有利于实现大面积制造。该发明对于实现可大面积溶液加工的高效率光电器件具有十分重要的意义。

附图说明

图 1 是二维杂化钙钛矿厚膜材料横截面 SEM 图。

图 2 杂化钙钛矿太阳电池光电转换效率与二维杂化钙钛矿厚膜材料厚度的关系。

具体实施方式

膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池的制备过程为：首先将 PEDOT:PSS 旋涂在 ITO 玻璃上制备基底，然后将甲胺氢碘酸盐、间隔阳离子氢碘酸盐、胍胺氢碘酸盐、碘化铅与有机溶剂混合制备前驱体溶液。其中：间隔阳离子氢碘酸盐为正丁胺、苯乙胺、苯甲胺、叔丁胺或者异丁胺中的任意一种的氢碘酸盐，前驱体溶液中间隔阳离子氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅的比例(摩尔比)为 $(2-2x):x:2:3$ 或 $(2-2x):x:3:4$ 或 $(2-2x):x:4:5$, $x = 0.01 \sim 0.3$ ；碘化铅与有机溶剂的配比为 250-400 毫克:1 毫升（不同的配比会改变最终得到的膜层厚度）；有机溶剂为甲酰胺、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺中一种或多种的混合物。然后将前驱体溶液继续旋涂于 ITO 玻璃基底表面的 PEDOT:PSS 层上成膜，并退火。旋涂时，基底的温度为 25-150 °C，用于旋涂的前驱体溶液的温度与基底温度相同。退火温度范围 70-150 °C，退火时间范围 5-20 分钟。退火完毕，得到光吸收层。接着在光吸收层表面依次旋涂一层 PC₆₁BM 和一层 BCP，最后蒸镀 100nm 银作为电极层。

下面基于上述制备方法，通过如下实施例对本发明作进一步的详述：

实施例 1：

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后，用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后，用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的 PEDOT:PSS层，140°C下烘烤15分钟后取出。将苯乙胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于N,N-二甲基甲酰胺中，碘化铅与N,N-二甲基甲酰胺的配比为M毫克:1 毫升，苯乙胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:2:3$, $x = 0.01$ ，搅拌过夜，获得前驱体溶液；采用溶液旋涂的方法，取25°C的前驱体溶液在25°C 的ITO玻璃基底表面PEDOT:PSS层上旋涂成膜，70°C退火5分钟，得到一定厚度的二维杂化钙钛矿厚膜材料，作为电池的光吸收层。接着在光吸收层上依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP，最后蒸镀 100nm银电极层，得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。

图1的SEM图像表明二维杂化钙钛矿厚膜材料由沿着厚度方向取向生长的大晶粒所构成。本实施例中,为了体现二维杂化钙钛矿厚膜材料与膜厚的关系,设置了4组不同的光吸收层厚度,分别为500nm、600nm、700nm和800nm,而光吸收层厚度的调控是通过改变碘化铅与N,N-二甲基甲酰胺的配比实现的。500nm、600nm、700nm和800nm厚度的光吸收层中, M 的取值分别为250、300、350和400。对不同膜厚的太阳能电池的光电转换效率PCE进行测定,图2表明随着二维杂化钙钛矿厚膜材料的厚度的增加,太阳能电池的光电转换效率基本保持恒定:在500nm、600nm、700nm和800nm厚度下,光电转换效率依次为15.7%、16.26%、16%、15.83%,波动低于5%,表明器件性能对厚度不敏感。

实施例 2

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后,用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后,用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的PEDOT:PSS层,140°C下烘烤15分钟后取出。将正丁胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于甲酰胺中,正丁胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:4:5$, $x = 0.3$,搅拌过夜,获得前驱体溶液;采用溶液旋涂的方法,取150°C的前驱体溶液在150°C 的ITO玻璃基底表面PEDOT:PSS层上旋涂成膜,150°C退火20分钟,得到厚度超过500nm的二维杂化钙钛矿厚膜材料,考察薄膜的横截面形貌,得到的扫描电镜(SEM)照片与图1相类似。接着依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP,最后蒸镀100nm银电极层,得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳能电池。本实施例中,也通过改变碘化铅与甲酰胺的配比来调整不同的膜厚,厚度与配比关系与实施例1相同。其光电转换效率随厚膜材料厚度增加的变化情况与图2相类似,表明电池效率对厚膜材料的厚度不敏感。

实施例 3:

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后，用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后，用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的PEDOT:PSS层，140°C下烘烤15分钟后取出。将叔丁胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于二甲基亚砷中，叔丁胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:3:4$ ， $x = 0.2$ ，搅拌过夜，获得前驱体溶液；采用溶液旋涂的方法，取70°C的前驱体溶液在70°C的ITO玻璃基底表面 PEDOT:PSS层上旋涂成膜，100°C退火15分钟，得到厚度超过500nm的二维杂化钙钛矿厚膜材料，考察薄膜的横截面形貌，得到的扫描电镜(SEM)照片与图1相类似。接着依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP，最后蒸镀100nm银电极层，得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。本实施例中，也通过改变碘化铅与二甲基亚砷的配比来调整不同的膜厚，厚度与配比关系与实施例1相同。其光电转换效率随厚膜材料厚度增加的变化情况与图2相类似，表明电池效率对厚膜材料的厚度不敏感。

实施例 4:

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后，用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后，用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的PEDOT:PSS层，140°C下烘烤15分钟后取出。将异丁胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于N,N-二甲基甲酰胺/二甲基亚砷中，异丁胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:4:5$ ， $x = 0.1$ ，搅拌过夜，获得前驱体溶液；采用溶液旋涂的方法，取80°C的前驱体溶液在80°C 的ITO玻璃基底表面PEDOT:PSS层上旋涂成膜，90°C退火10分钟，得到厚度超过500nm的二维杂化钙钛矿厚膜材料，考察薄膜的横截面形貌，得到的扫描电镜(SEM)照片与图1相类似。接着依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP，最后蒸镀100nm银电极层，得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。本实施例中，也通过改变碘化铅与N,N-二甲基甲酰胺/二甲基亚砷的配比来调整不同的膜厚，厚度与配比关系与实施例1相同。其光电转换效率随厚膜材料厚度增加的变化情况与图2相类似，表明电池效率对厚膜材料的厚度不

敏感。

实施例 5:

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后,用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后,用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的PEDOT:PSS层,140°C下烘烤15分钟后取出。将异丁胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于N,N-二甲基甲酰胺/甲酰胺中,异丁胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:3:4$, $x = 0.05$,搅拌过夜,获得前驱体溶液;采用溶液旋涂的方法,取50°C的前驱体溶液在50°C的ITO玻璃基底表面PEDOT:PSS层上旋涂成膜,120°C退火12分钟,得到厚度超过500nm的二维杂化钙钛矿厚膜材料,考察薄膜的横截面形貌,得到的扫描电镜(SEM)照片与图1相类似。接着依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP,最后蒸镀100nm银电极层,得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。本实施例中,也通过改变碘化铅与N,N-二甲基甲酰胺/甲酰胺的配比来调整不同的膜厚,厚度与配比关系与实施例1相同。其光电转换效率随厚膜材料厚度增加的变化情况与图2相类似,表明电池效率对厚膜材料的厚度不敏感。

实施例 6:

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后,用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后,用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的PEDOT:PSS层,140°C下烘烤15分钟后取出。将苯甲胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于二甲基亚砷/甲酰胺中,苯甲胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:2:3$, $x = 0.25$,搅拌过夜,获得前驱体溶液;采用溶液旋涂的方法,取120°C的前驱体溶液在120°C的ITO玻璃基底表面 PEDOT:PSS层上旋涂成膜,130°C退火10分钟,得到厚度超过500nm的二维杂化钙钛矿厚膜材料,考察薄膜的横截面形貌,得到的扫描电镜(SEM)照片与图1相类似。接着依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP,最后蒸镀100nm银电

极层，得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。本实施例中，也通过改变碘化铅与二甲基亚砷/甲酰胺的配比来调整不同的膜厚，厚度与配比关系与实施例1相同。其光电转换效率随厚膜材料厚度增加的变化情况与图2相类似，表明电池效率对厚膜材料的厚度不敏感。

实施例 7:

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后，用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后，用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的PEDOT:PSS层，140°C下烘烤15分钟后取出。将叔丁胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于N,N-二甲基甲酰胺/二甲基亚砷/甲酰胺中，叔丁胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:4:5$ ， $x = 0.2$ ，搅拌过夜，获得前驱体溶液；采用溶液旋涂的方法，取40°C的前驱体溶液在40°C的ITO玻璃基底表面PEDOT:PSS层上旋涂成膜，140°C退火20分钟，得到厚度超过500nm的二维杂化钙钛矿厚膜材料，考察薄膜的横截面形貌，得到的扫描电镜(SEM)照片与图1相类似。接着依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP，最后蒸镀100nm银电极层，得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。本实施例中，也通过改变碘化铅与N,N-二甲基甲酰胺/二甲基亚砷/甲酰胺的配比来调整不同的膜厚，厚度与配比关系与实施例1相同。其光电转换效率随厚膜材料厚度增加的变化情况与图2相类似，表明电池效率对厚膜材料的厚度不敏感。

实施例 8:

将ITO玻璃基底依次用洗涤剂、丙酮、异丙醇、乙醇各超声洗涤5分钟后，用去离子水漂洗并烘干。将烘干的ITO玻璃基底经紫外-臭氧处理后，用旋涂的方法制备厚度约为25 nm的PEDOT:PSS层，140°C下烘烤15分钟后取出。将叔丁胺氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、甲胺氢碘酸盐、碘化铅混合溶解于N,N-二甲基甲酰胺中，叔丁胺氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅(摩尔比)为 $(2-2x):x:3:4$ ， $x = 0.15$ ，搅拌过夜，获得前驱体溶液；采用溶液旋涂的方法，取100°C的前驱体溶液在100°C的ITO玻璃基底表面 PEDOT:PSS层上旋涂成膜，150°C退火15

分钟，得到厚度超过500nm的二维杂化钙钛矿厚膜材料，考察薄膜的横截面形貌，得到的扫描电镜(SEM)照片与图1相类似。接着依次旋涂一层PC₆₁BM和一层BCP，最后蒸镀100nm银电极层，得到反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池。本实施例中，也通过改变碘化铅与N,N-二甲基甲酰胺的配比来调整不同的膜厚，厚度与配比关系与实施例1相同。其光电转换效率随厚膜材料厚度增加的变化情况与图2相类似，表明电池效率对厚膜材料的厚度不敏感。

权 利 要 求 书

1. 一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于：该太阳电池的光吸收层是从前驱体溶液中沉积获得的二维杂化钙钛矿厚膜材料，所述前驱体溶液为甲胺氢碘酸盐、间隔阳离子氢碘酸盐、胍氢碘酸盐、碘化铅与有机溶剂的混合物，所述的间隔阳离子氢碘酸盐为正丁胺、苯乙胺、苯甲胺、叔丁胺或异丁胺中一种的氢碘酸盐；所述二维杂化钙钛矿厚膜材料在 500-800nm 厚度范围内；电池效率波动范围小于 5%。
2. 根据权利要求 1 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于所述的有机溶剂为甲酰胺、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺中一种或多种的混合物。
3. 根据权利要求 1 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于所述的前驱体溶液中，碘化铅与有机溶剂的配比为 250-400 毫克:1 毫升。
4. 根据权利要求 1 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于所述的前驱体溶液中，以摩尔比计，间隔阳离子氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅为 $(2-2x):x:2:3$ 或 $(2-2x):x:3:4$ 或 $(2-2x):x:4:5$ ， $x = 0.01 \sim 0.3$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于所述沉积的具体方法为：将所述前驱体溶液旋涂于基底上成膜，并退火。
6. 根据权利要求 5 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于旋涂时，基底的温度为 25-150 °C，所述前驱体溶液的温度与基底相同。
7. 根据权利要求 5 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于退火温度范围为 70-150 °C，退火时间范围为 5-20 分钟。
8. 根据权利要求 5 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于所述的基底是覆盖有 PEDOT:PSS 的 ITO 玻璃。
9. 根据权利要求 1 所述的一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池，其特征在于太阳电池为多层结构，从下至上依次为 ITO 玻璃、PEDOT:PSS 层、所述光吸收层、PC₆₁BM

层、BCP 层和银电极层。

10. 一种膜厚不敏感的反型厚膜二维杂化钙钛矿太阳电池的制备方法，其特征在于，步骤如下：

首先，制备表面旋涂 PEDOT:PSS 层的 ITO 玻璃基底；

然后，将甲胺氢碘酸盐、间隔阳离子氢碘酸盐、胍胺氢碘酸盐、碘化铅与有机溶剂混合制备前驱体溶液；所述的间隔阳离子氢碘酸盐为正丁胺、苯乙胺、苯甲胺、叔丁胺或者异丁胺中一种的氢碘酸盐；所述有机溶剂为甲酰胺、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺中一种或多种的混合物；所述前驱体溶液中，以摩尔比计，间隔阳离子氢碘酸盐:胍氢碘酸盐:甲胺氢碘酸盐:碘化铅为 $(2-2x):x:2:3$ 或 $(2-2x):x:3:4$ 或 $(2-2x):x:4:5$ ， $x = 0.01 \sim 0.3$ ；碘化铅与有机溶剂的配比为 250-400 毫克:1 毫升；

接着，将所述前驱体溶液旋涂于 ITO 玻璃基底上成膜，并退火得到光吸收层；旋涂时，基底的温度为 25-150 °C，用于旋涂的前驱体溶液的温度与基底温度相同；退火温度范围为 70-150 °C，退火时间范围为 5-20 分钟；

最后，在光吸收层表面依次旋涂 PC₆₁BM 层和 BCP 层，最后蒸镀一层银作为电极层。

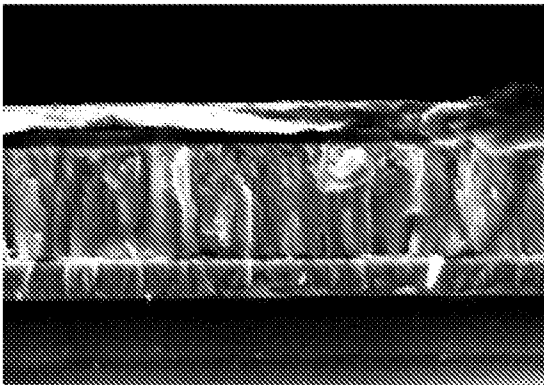


图 1

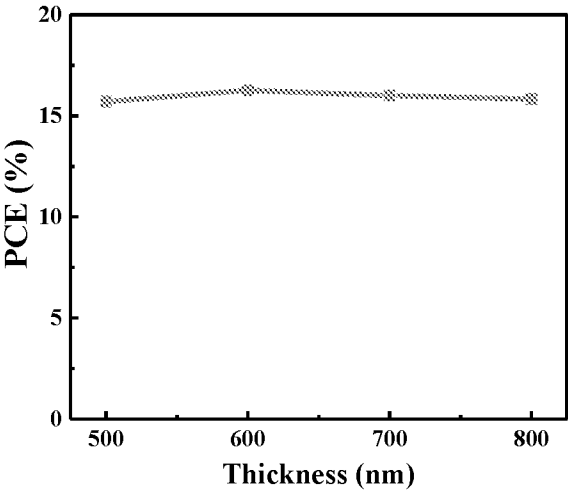


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/098048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/42(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE: 有机无机, 钙钛矿, 太阳能电池, 甲胺氢碘酸盐, 甲基碘化胺, 胍氢碘酸盐, 胍碘化物, 碘化胍, organic, inorganic, perovskite, solar, cells, methylamine, hydroiodide, guanidine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106816532 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 09 June 2017 (2017-06-09) description, paragraphs [0005]-[0019]	1-10
A	CN 106784325 A (TIANJIN VOCATIONAL INSTITUTE) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-10
A	CN 106803538 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 06 June 2017 (2017-06-06) entire document	1-10
A	US 2017244057 A1 (ALLIANCE SUSTAINABLE ENERGY et al.) 24 August 2017 (2017-08-24) entire document	1-10
A	季庚午 (JI, Gengwu). "钙钛矿太阳能电池中界面电子结构的研究 (Non-official translation: Study on Interface Electronic Structure in Perovskite Solar Cells)" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技II辑 (China Doctoral Dissertations Full-Text Database, Engineering Science and Technology II), No. 07, 15 July 2017 (2017-07-15), ISSN: 1674-022X, C042-54	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2019

Date of mailing of the international search report

03 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/098048

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106816532	A	09 June 2017	CN	106816532	B	27 August 2019
CN	106784325	A	31 May 2017	CN	106784325	B	27 November 2018
CN	106803538	A	06 June 2017	CN	106803538	B	23 August 2019
US	2017244057	A1	24 August 2017	EP	3420598	A1	02 January 2019
				US	10411209	B2	10 September 2019
				WO	2017147048	A1	31 August 2017
				CN	108886067	A	23 November 2018
				EP	3420598	A4	25 September 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/098048

A. 主题的分类

H01L 51/42 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, GOOGLE: 有机无机, 钙钛矿, 太阳能电池, 甲胺氢碘酸盐, 甲基碘化胺, 胍氢碘酸盐, 胍碘化物, 碘化胍, organic, inorganic, perovskite, solar, cells, methylamine, hydroiodide, guanidine

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106816532 A (浙江大学) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 说明书第[0005]-[0019]段	1-10
A	CN 106784325 A (天津市职业大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-10
A	CN 106803538 A (浙江大学) 2017年 6月 6日 (2017 - 06 - 06) 全文	1-10
A	US 2017244057 A1 (ALLIANCE SUSTAINABLE ENERGY 等) 2017年 8月 24日 (2017 - 08 - 24) 全文	1-10
A	季庚午. “钙钛矿太阳能电池中界面电子结构的研究” 中国博士学位论文全文数据库 工程科技 II 辑, 第07期, 2017年 7月 15日 (2017 - 07 - 15), ISSN: 1674-022X, C042-54	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 11月 20日

国际检索报告邮寄日期

2020年 1月 3日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

见姬

电话号码 86-(10)-53961479

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/098048

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106816532	A	2017年 6月 9日	CN	106816532	B	2019年 8月 27日
CN	106784325	A	2017年 5月 31日	CN	106784325	B	2018年 11月 27日
CN	106803538	A	2017年 6月 6日	CN	106803538	B	2019年 8月 23日
US	2017244057	A1	2017年 8月 24日	EP	3420598	A1	2019年 1月 2日
				US	10411209	B2	2019年 9月 10日
				WO	2017147048	A1	2017年 8月 31日
				CN	108886067	A	2018年 11月 23日
				EP	3420598	A4	2019年 9月 25日