



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113106552 B

(45) 授权公告日 2024.01.02

(21) 申请号 202010033022.3

H10K 85/50 (2023.01)

(22) 申请日 2020.01.13

H10K 30/50 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H10K 30/40 (2023.01)

申请公布号 CN 113106552 A

H10K 71/12 (2023.01)

H10K 71/40 (2023.01)

(43) 申请公布日 2021.07.13

H10K 71/60 (2023.01)

(73) 专利权人 吉林大学

(56) 对比文件

地址 130012 吉林省长春市高新区前进大街2699号

CN 106328813 A, 2017.01.11

CN 107316942 A, 2017.11.03

(72) 发明人 董庆锋 宋益龙 毕伟辉

CN 108987583 A, 2018.12.11

CN 109065720 A, 2018.12.21

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

KR 102011869 B1, 2019.08.19

专利代理师 王卫彬 倪丽红

US 2018194786 A1, 2018.07.12

US 2018342630 A1, 2018.11.29

(51) Int. Cl.

WO 2019141044 A1, 2019.07.25

G30B 29/54 (2006.01)

CN 106953016 A, 2017.07.14

G30B 7/14 (2006.01)

王蕾等. 界面钝化策略: 提高钙钛矿太阳能电池的稳定性. 化学进展. 2019, 第32卷(第1期), 119-132.

G30B 33/02 (2006.01)

G23C 14/04 (2006.01)

G23C 14/18 (2006.01)

G23C 14/24 (2006.01)

G23C 14/06 (2006.01)

审查员 吴平

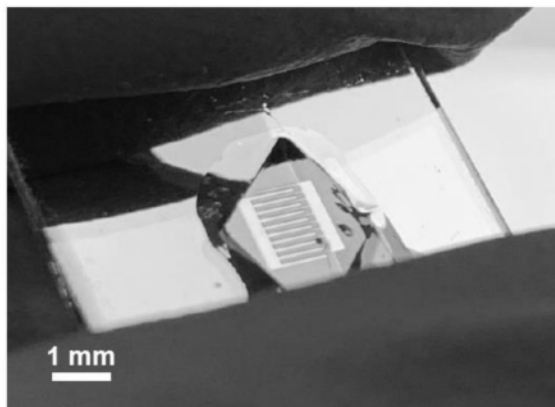
权利要求书4页 说明书16页 附图11页

(54) 发明名称

表面掺杂改性钙钛矿单晶、制备方法、应用、太阳能电池

(57) 摘要

本发明公开了一种表面掺杂改性钙钛矿单晶、制备方法、应用、太阳能电池。该表面掺杂改性钙钛矿单晶从内到外依次包括钙钛矿单晶和 A^1X^1 层;其中:所述 A^1X^1 层中的部分 A^1X^1 钝化所述钙钛矿单晶的表面缺陷层形成钝化层。本发明中的表面掺杂改性钙钛矿单晶与阳极接触良好,能够制备得到工作稳定性良好的背接触单晶钙钛矿太阳能电池。本发明中的背接触单晶钙钛矿太阳能电池能够在不使用空穴传输层的前提下提高器件效率,且能够实现大面积制备,这是本领域内首次成功制备得到单晶钙钛矿背接触电极大面积器件。



1. 一种表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述表面掺杂改性钙钛矿单晶从内到外依次包括钙钛矿单晶和 A^1X^1 层;其中:

所述钙钛矿单晶为三维钙钛矿、分子式为 $CH_3NH_3PbI_3$;

所述 A^1X^1 层中的部分 A^1X^1 钝化所述钙钛矿单晶的表面缺陷层形成钝化层;

所述 A^1 为甲胺阳离子 $CH_3NH_3^+$;

所述 X^1 为碘离子 I^- 。

2. 如权利要求1所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述钝化层的厚度为0.1-3nm;

和/或,所述 A^1X^1 层的厚度为0.1-10nm。

3. 如权利要求1或2所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述钙钛矿单晶采用高温烧结法、气相沉积法、反溶剂法、溶液升温法或溶液降温法制得。

4. 如权利要求3所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述钙钛矿单晶采用空间限域升温结晶法制得。

5. 如权利要求4所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述空间限域升温结晶法按下述步骤进行:将依次包括第二疏水基底层、钙钛矿前驱体溶液层和第一疏水基底层的结构经热处理A,即得所述钙钛矿单晶;所述结构采用下述方法制得:将钙钛矿前驱体溶液滴于第一疏水基底,将第二疏水基底盖于所述钙钛矿前驱体溶液上,即可。

6. 如权利要求5所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述钙钛矿前驱体溶液采用下述方法制得:将“可生成钙钛矿前驱体的溶质”和溶剂混合,经搅拌,即得;

和/或,所述第一疏水基底和所述第二疏水基底为涂覆有疏水试剂的玻璃基底;

和/或,所述钙钛矿前驱体溶液滴于第一疏水基底之前,将所述第一疏水基底经预处理;

和/或,所述空间限域升温结晶法中,所述热处理A的温度为70-120°C;

和/或,所述空间限域升温结晶法中,所述热处理A的时间为5-20h。

7. 如权利要求6所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述搅拌的温度为25-80°C;

和/或,所述搅拌的时间为2-24h;

和/或,所述可生成钙钛矿前驱体的溶质中包括“ AX 和 BX_2 ”,所述A为甲胺阳离子 $CH_3NH_3^+$,所述B为铅离子 Pb^{2+} ,所述X为碘离子 I^- ;

和/或,所述钙钛矿前驱体溶液中,所述钙钛矿前驱体的浓度为 $1-2.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

和/或,所述钙钛矿前驱体溶液中的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酯和二甲基亚砜中的一种或多种。

8. 如权利要求7所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述搅拌的温度为70°C;

和/或,所述搅拌的时间为2h;

和/或,所述钙钛矿前驱体溶液中,所述钙钛矿前驱体的浓度为 $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

和/或,所述钙钛矿前驱体溶液中的溶剂为 γ -丁内酯。

9. 如权利要求6所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述疏水试剂为1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲

基苯基)胺]、三氟丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、全(十七)氟癸基三甲氧基硅烷、全(十七)氟癸基三乙氧基硅烷、全(十三)氟辛基三甲氧基硅烷和全(十三)氟辛基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

10. 如权利要求9所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述疏水试剂为1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯硅烷。

11. 如权利要求6所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述预热处理的温度为25-80℃;

和/或,所述空间限域升温结晶法中,所述热处理A的温度为120℃;

和/或,所述空间限域升温结晶法中,所述热处理A的时间为10h。

12. 如权利要求11所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶,其特征在于,所述预热处理的温度为75℃。

13. 一种表面掺杂改性钙钛矿单晶的制备方法,其特征在于,其包括下述步骤,将含有 A^1X^1 的溶液涂布于钙钛矿单晶的表面,即可;

所述含有 A^1X^1 的溶液中,所述 A^1X^1 的浓度为 $<5\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

所述 A^1X^1 同权利要求1或2中所述的 A^1X^1 ;

所述钙钛矿单晶同权利要求1中所述的所述钙钛矿单晶;

所述钙钛矿单晶的表面存在缺陷层。

14. 如权利要求13所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶的制备方法,其特征在于,所述钙钛矿单晶的制备方法同权利要求3-12中任一项所述的钙钛矿单晶的制备方法;

和/或,所述涂布的方法为旋涂;

和/或,所述含有 A^1X^1 的溶液中的溶剂为异丙醇、甲醇和仲丁醇中的一种或多种;

和/或,所述含有 A^1X^1 的溶液中,所述 A^1X^1 的浓度为 $0.01-5\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

和/或,所述涂布后,还对所述表面掺杂改性钙钛矿单晶进行退火处理。

15. 如权利要求14所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶的制备方法,其特征在于,所述旋涂的转速为2000-5000rpm;

和/或,所述旋涂的时间为20-60s;

和/或,所述含有 A^1X^1 的溶液中的溶剂为异丙醇;

和/或,所述含有 A^1X^1 的溶液中,所述 A^1X^1 的浓度为 $0.01-1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

和/或,所述退火处理的温度为40-200℃;

和/或,所述退火处理的时间为1s-30min。

16. 如权利要求15所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶的制备方法,其特征在于,所述旋涂的转速为3000rpm;

和/或,所述旋涂的时间为30s;

和/或,所述含有 A^1X^1 的溶液中,所述 A^1X^1 的浓度为 $0.5\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

和/或,所述退火处理的温度为50℃;

和/或,所述退火处理的时间为10min。

17. 如权利要求14所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶的制备方法,其特征在于,当所述含有 A^1X^1 的溶液的浓度 $<0.01\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,所述含有 A^1X^1 的溶液涂布于所述钙钛矿单晶的表面的次数 ≥ 2 次。

18. 一种如权利要求13-17中任一项所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶的制备方法制得的表面掺杂改性钙钛矿单晶。

19. 一种如权利要求1-12和18中任一项所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶在“三明治结构”的太阳能电池或背接触太阳能电池中作为吸光层的应用。

20. 一种背接触单晶钙钛矿太阳能电池,其特征在於,其包括吸光层、正电极层和负电极层,其中:

所述吸光层为如权利要求1-12和18中任一项所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶;

所述正电极层和所述负电极层在所述吸光层的同一侧,所述正电极层和所述负电极层不直接接触。

21. 如权利要求20所述的背接触单晶钙钛矿太阳能电池,其特征在於,所述正电极层的材料和/或所述负电极层的材料为金属;

和/或,所述正电极层的厚度为10nm-150 μ m;

和/或,所述负电极层的厚度为10nm-150 μ m;

和/或,所述正电极层直接与所述吸光层接触;或者,所述正电极层和所述吸光层之间还包括空穴传输层;

和/或,所述负电极层和所述吸光层之间还包括电子传输层和阻挡层。

22. 如权利要求21所述的背接触单晶钙钛矿太阳能电池,其特征在於,所述正电极层的材料和/或所述负电极层的材料为Cu、Au、Ag或Al;

和/或,所述正电极层的厚度为65nm;

和/或,所述负电极层的厚度为65nm;

和/或,所述电子传输层的材料为极性聚合物、小分子聚合物、PFN、PFN衍生物、C₆₀、C₆₀羧基化衍生物、C₆₀氨基化衍生物、C₆₀羟基化衍生物、SnO₂、ZnO和PCBM中的一种或多种;

和/或,所述电子传输层的厚度为10-50nm;

和/或,所述阻挡层的材料为BCP;

和/或,所述阻挡层的厚度为1-10nm。

23. 如权利要求22所述的背接触单晶钙钛矿太阳能电池,其特征在於,所述电子传输层的材料为C₆₀;

和/或,所述电子传输层的厚度为20nm;

和/或,所述阻挡层的厚度为7.5nm。

24. 一种如权利要求21-23中任一项所述的背接触单晶钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在於,其包括下述步骤:

(1) 在被掩膜版A部分覆盖的所述吸光层上沉积或印刷所述正电极层的材料,撤去所述掩膜版A;

当所述正电极层和所述吸光层之间还包括空穴传输层时,在被掩膜版A部分覆盖的所述的吸光层上先沉积或印刷所述空穴传输层的材料,再沉积或印刷所述正电极层的材料,最后撤去所述掩膜版A;

(2) 将步骤(1)中所述正电极层用掩膜版B完全覆盖,在步骤(1)中所述正电极层的同侧,在所述的吸光层上沉积或印刷所述负电极层的材料,撤去所述掩膜版B,即得;

当所述负电极层和所述吸光层之间还包括电子传输层和阻挡层时,将步骤(1)中所述

正电极层用掩膜版B完全覆盖或部分覆盖后,在所述的吸光层上先沉积或印刷所述电子传输层的材料和所述阻挡层的材料,再沉积或印刷所述负电极层的材料,最后撤去所述掩膜版B,即得。

25. 如权利要求24所述的背接触单晶钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,当所述的掩膜版B不为梳状掩膜版时将步骤(1)中所述正电极层用所述掩膜版B完全覆盖或部分覆盖后,在所述的吸光层上沉积或印刷所述电子传输层的材料和所述阻挡层的材料后,撤去所述掩膜版B,覆盖梳状掩膜版,沉积或印刷所述负电极层的材料,最后撤去所述梳状掩膜版,即得。

表面掺杂改性钙钛矿单晶、制备方法、应用、太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明属于钙钛矿太阳能电池技术领域,具体涉及一种表面掺杂改性钙钛矿单晶、制备方法、应用、太阳能电池。

背景技术

[0002] 近几年有机铅卤钙钛矿材料在太阳能电池领域发展非常迅速。在过去10年的发展过程中,多晶薄膜效率已经高达25.2%,接近单晶硅太阳能电池的26.7%的效率。所以钙钛矿材料在光伏上有巨大潜力,但由于多晶薄膜存在大量晶界、具有更低的热分解温度以及超快的离子移动,导致多晶薄膜太阳能电池器件在工作状态下不够稳定。

[0003] 钙钛矿单晶由于无晶界所以具有更好的光电性质,比如迁移率更高、载流子扩散更长以及更少的缺陷。同时单晶的热分解温度为240°C,高于多晶的热分解温度150°C,单晶还具有更长时间的储存稳定性。所以单晶器件有可能是同时提升器件的效率以及器件稳定性的有效途径。

[0004] 尽管近年来钙钛矿单晶太阳能电池效率提升很快,但是单晶器件的发展仍然受到很多限制,尤其是在器件结构方面,比如采用传统多晶薄膜三明治器件结构,由于单晶与玻璃基底存在较大的热膨胀系数,在器件工作时界面处稳定性会大大降低。所以至今能够持续工作且稳定性良好的单晶器件还未被报道。而单晶钙钛矿太阳能电池另一个有潜力且可行的结构就是横向结构,这种结构是硅太阳能电池中很重要的一种结构,优势是:无电极遮挡,减少正面遮光损失。

[0005] 然而,目前在钙钛矿单晶横向结构中效率仍然比较低,其限制在于:1.这种电池结构为表面吸光,表面缺陷对其效率的影响非常大;2.同时缺乏更加高效的器件结构,最早通过电极化手段制造p-i-n结构,但是极化过程制造出晶界破坏单晶结构,损失器件性能。通过在负极添加电子传输层可以在保持单晶结构的同时实现效率的提高,但是在正极仍然存在很大的问题,比如能级不匹配,限制了器件性能的提升,目前仍没有有效的手段去提高正极与钙钛矿单晶的匹配度。

发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的不足,本发明提供了一种表面掺杂改性钙钛矿单晶、制备方法、应用、太阳能电池。本发明中的表面掺杂改性钙钛矿单晶与阳极接触良好,能够制备得到工作稳定性良好的背接触单晶钙钛矿太阳能电池。本发明中的背接触单晶钙钛矿太阳能电池能够在不使用空穴传输层的前提下提高器件效率,且能够实现大面积制备,这是本领域内首次成功制备得到单晶钙钛矿背接触电极大面积器件。

[0007] 本发明提供了一种表面掺杂改性钙钛矿单晶,所述表面掺杂改性钙钛矿单晶从内到外依次包括钙钛矿单晶和 A^1X^1 层;其中:

[0008] 所述 A^1X^1 层中的部分 A^1X^1 钝化所述钙钛矿单晶的表面缺陷层形成钝化层;

[0009] 所述 A^1 为甲胺阳离子 $CH_3NH_3^+$ 、甲脒阳离子 $HC(NH_2)_2^+$ 、铯离子 Cs^+ 、铷离子 Rb^+ 、丙胺阳

离子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ 、丁胺阳离子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ 、己二胺阳离子 $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^{2+}$ 和金刚烷胺阳离子 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}^+$ 中的一种或多种；

[0010] 所述 X^1 为卤离子。

[0011] 对于本领域常规的钙钛矿单晶而言，其表面一般会存在缺陷层，其原因在于：当钙钛矿单晶生长结束从所生长的母液中取出时，温度变化以及溶液扰动会导致晶体表面被重新溶解，当表面物质溶解速度不一时，就容易形成空位缺陷，例如当所述钙钛矿单晶为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 时，钙钛矿单晶表面的碘甲胺与碘化铅的溶解性以及溶解速度差别较大，碘甲胺溶解得更多、更快，导致单晶表面出现碘甲胺的缺失，形成甲胺空位以及未成键的金属铅。

[0012] 本发明中，所述钝化一般是指消除钙钛矿单晶表面缺陷或悬空键。

[0013] 本发明中，所述钝化层一般是指消除所述钙钛矿单晶的表面缺陷后所形成的结构。

[0014] 本发明中，所述钝化层的厚度可为0.1-3nm。

[0015] 本发明中，所述 A^1X^1 层的厚度可为0.1-10nm。

[0016] 本发明中，所述 A^1 优选为甲胺阳离子 CH_3NH_3^+ 、甲脒阳离子 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ 、铯离子 Cs^+ 和铷离子 Rb^+ 中的一种或多种，更优选为甲胺阳离子 CH_3NH_3^+ 。

[0017] 本发明中，所述卤离子可为氟离子 F^- 、碘离子 I^- 、溴离子 Br^- 或氯离子 Cl^- 。优选地，所述 X^1 为碘离子 I^- 、溴离子 Br^- 和氯离子 Cl^- 中的一种或多种，例如碘离子 I^- 。

[0018] 本发明中，所述 A^1X^1 优选为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 。

[0019] 本发明中，相比于本领域常规的钙钛矿单晶，所述表面掺杂改性钙钛矿单晶的表面电势可提高约80meV。

[0020] 本发明中，所述钙钛矿单晶可为三维钙钛矿、二维钙钛矿、或者、二维三维混合钙钛矿。所述三维钙钛矿的分子式为 ABX_3 。所述二维钙钛矿和所述二维三维混合钙钛矿的分子式为 $\text{M}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ 。

[0021] 其中，所述A优选为甲胺阳离子 CH_3NH_3^+ 、甲脒阳离子 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ 、铯离子 Cs^+ 和铷离子 Rb^+ 中的一种或多种，例如甲胺阳离子 CH_3NH_3^+ 。

[0022] 其中，所述B优选为铅离子 Pb^{2+} 、锡离子 Sn^{2+} 和锗离子 Ge^{2+} 中的一种或多种，例如铅离子 Pb^{2+} 。

[0023] 其中，所述X优选为碘离子 I^- 、溴离子 Br^- 和氯离子 Cl^- 中的一种或多种，例如碘离子 I^- 。

[0024] 其中，所述M优选为苯乙胺阳离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 、乙胺阳离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 、丙胺阳离子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ 、丁胺阳离子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ 、己二胺阳离子 $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^{2+}$ 和金刚烷胺阳离子 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}^+$ 中的一种或多种。

[0025] 其中，所述n一般为正整数。

[0026] 本发明中，所述钙钛矿单晶的分子式优选为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。

[0027] 本发明中，当所述钙钛矿单晶为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 时，所述 A^1X^1 优选为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 。

[0028] 本发明中，所述表面掺杂改性钙钛矿单晶中，所述钙钛矿单晶可按本领域常规的方法制得，例如高温烧结法、气相沉积法、反溶剂法、溶液升温法或溶液降温法，优选地，可使用空间限域升温结晶法制得。

[0029] 其中，所述空间限域升温结晶法可按下述步骤进行：将依次包括第二疏水基底层、

钙钛矿前驱体溶液层和第一疏水基底层的结构经热处理A,即得所述钙钛矿单晶。所述结构可采用下述方法制得:将钙钛矿前驱体溶液滴于第一疏水基底,将第二疏水基底盖于所述钙钛矿前驱体溶液上,即可。

[0030] 所述钙钛矿前驱体溶液可按本领域常规的方法制得,例如将“可生成钙钛矿前驱体的溶质”和溶剂混合,经搅拌,即得。所述搅拌的温度可为25-80℃,例如70℃。所述搅拌的时间可为2-24h,例如2h。

[0031] 所述可生成钙钛矿前驱体的溶质中可包括“AX和BX₂”或“AX、MX和BX₂”。

[0032] 所述A的定义如前所述。

[0033] 所述B的定义如前所述。

[0034] 所述X的定义如前所述。

[0035] 所述M的定义如前所述。

[0036] 当所述可生成钙钛矿前驱体的溶质中包括“AX和BX₂”时,所述AX和BX₂的摩尔比可根据所述钙钛矿单晶的分子式确定,例如1:1。

[0037] 当所述可生成钙钛矿前驱体的溶质中包括“AX、MX和BX₂”时,所述AX、所述MX和所述BX₂的摩尔比可根据所述钙钛矿单晶的分子式确定,例如2:1:1。

[0038] 所述钙钛矿前驱体溶液中,所述钙钛矿前驱体的浓度可为1-2.5mol·L⁻¹,例如1.5mol·L⁻¹。

[0039] 所述钙钛矿前驱体溶液中的溶剂可为本领域常规的溶剂,例如N,N-二甲基甲酰胺、γ-丁内酯和二甲基亚砷中的一种或多种,再例如γ-丁内酯。

[0040] 所述第一疏水基底和所述第二疏水基底可为本领域常规的可用于制备所述钙钛矿单晶的疏水基底,例如涂覆有疏水试剂的玻璃基底。所述疏水试剂可为1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷、1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]、三氟丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、全(十七)氟癸基三甲氧基硅烷、全(十七)氟癸基三乙氧基硅烷、全(十三)氟辛基三甲氧基硅烷和全(十三)氟辛基三乙氧基硅烷中的一种或多种,例如1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷。

[0041] 采用表面疏水的基底有利于钙钛矿单晶生长过程中钙钛矿前驱体溶液的微流动。

[0042] 优选地,所述钙钛矿前驱体溶液滴于第一疏水基底之前,将所述第一疏水基底经预热处理。所述预热处理的温度可为25-80℃,例如75℃。

[0043] 所述空间限域升温结晶法中,所述热处理A的温度优选为70-120℃,例如120℃。

[0044] 所述空间限域升温结晶法中,所述热处理A的时间优选为5-20h,例如10h。

[0045] 本发明还提供了一种表面掺杂改性钙钛矿单晶的制备方法,其包括下述步骤,将含有A¹X¹的溶液涂布于钙钛矿单晶表面,即可;

[0046] 所述含有A¹X¹的溶液中,所述A¹X¹的浓度为<5mg·mL⁻¹;

[0047] 所述A¹X¹如前所述;

[0048] 所述钙钛矿单晶的表面存在缺陷层。

[0049] 其中,所述钙钛矿单晶的表面的缺陷层的解释如前所述。

[0050] 其中,所述钙钛矿单晶的分子式、制备方法如前所述。

[0051] 其中,所述涂布的方法可为旋涂。所述旋涂的转速可为2000-5000rpm,例如3000rpm。所述旋涂的时间可为20-60s,例如30s。

[0052] 其中,所述含有 A^1X^1 的溶液中一般含有溶剂。所述溶剂可为异丙醇、甲醇和仲丁醇中的一种或多种,例如异丙醇。

[0053] 其中,所述含有 A^1X^1 的溶液中,所述 A^1X^1 的浓度优选为 $0.01-5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,更优选为 $0.01-1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,例如 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

[0054] 其中,优选地,当所述含有 A^1X^1 的溶液的浓度 $<0.01\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,将所述含有 A^1X^1 的溶液多次涂布于所述钙钛矿单晶表面。所述多次一般是指 ≥ 2 次。

[0055] 本发明中,所述涂布后,还可按本领域常规操作对所述表面掺杂改性钙钛矿单晶进行退火处理。所述退火处理的温度可为 $40-200^\circ\text{C}$,例如 50°C 。所述退火处理的时间可为 $1\text{s}-30\text{min}$,例如 10min 。

[0056] 本发明还提供了一种采用上述方法制得的表面掺杂改性钙钛矿单晶。

[0057] 本发明还提供了一种所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶在“三明治结构”的太阳能电池或背接触太阳能电池中作为吸光层的应用。

[0058] 其中,所述“三明治结构”太阳能电池一般是指包括溅射氧化铟锡(ITO)导电玻璃/电子(空穴)传输层/吸光活性层/空穴(电子)传输层/金属电极等结构的太阳能电池。

[0059] 其中,所述背接触太阳能电池一般是指正电极层和负电极层在光活性层的同一侧的太阳能电池。

[0060] 本发明还提供了一种背接触单晶钙钛矿太阳能电池,其包括吸光层、正电极层和负电极层,其中:

[0061] 所述吸光层为所述的表面掺杂改性钙钛矿单晶;

[0062] 所述正电极层和所述负电极层在所述吸光层的同一侧,所述正电极层和所述负电极层不直接接触。

[0063] 本发明中,所述正电极层的材料和/或所述负电极层的材料可为本领域常规的电极材料,例如金属,再例如Cu、Au、Ag或Al。

[0064] 本发明中,所述正电极层的厚度可为本领域常规的厚度,例如 $10\text{nm}-150\mu\text{m}$,再例如 65nm 。

[0065] 本发明中,所述负电极层的厚度可为本领域常规的厚度,例如 $10\text{nm}-150\mu\text{m}$,再例如 65nm 。

[0066] 本发明中,所述正电极层可直接与所述吸光层接触。

[0067] 本发明中,所述正电极层和所述吸光层之间还可包括空穴传输层。

[0068] 本发明中,所述负电极层和所述吸光层之间一般还包括电子传输层和阻挡层。

[0069] 其中,所述电子传输层的材料可为极性聚合物、小分子聚合物、PFN、PFN衍生物、 C_{60} 、 C_{60} 羧基化衍生物、 C_{60} 氨基化衍生物、 C_{60} 羟基化衍生物、 SnO_2 、ZnO和PCBM中的一种或多种,优选为 C_{60} 。

[0070] 其中,所述电子传输层的厚度可为本领域常规的厚度,例如 $10-50\text{nm}$,再例如 20nm 。

[0071] 其中,所述阻挡层的材料一般为宽带隙材料,优选为BCP(二苯基-1,10菲罗啉)。

[0072] 其中,所述阻挡层的厚度可为本领域常规的厚度,例如 $1-10\text{nm}$,再例如 7.5nm 。

[0073] 本发明中,所述背接触单晶钙钛矿太阳能电池的效率可达 12.7% ,该效率比目前所报导的同结构的钙钛矿太阳能电池的效率都要高。

[0074] 本发明还提供了一种所述背接触单晶钙钛矿太阳能电池的制备方法,其包括下述

步骤:

[0075] (1) 在被掩膜版A部分覆盖的所述吸光层上沉积或印刷所述正电极层的材料,撤去所述掩膜版A;

[0076] 当所述正电极层和所述吸光层之间还包括空穴传输层时,在被掩膜版A部分覆盖的所述的吸光层上先沉积或印刷所述空穴传输层的材料,再沉积或印刷所述正电极层的材料,最后撤去所述掩膜版A;

[0077] (2) 将步骤(1)中所述正电极层用掩膜版B完全覆盖,在步骤(1)中所述正电极层的同侧,在所述的吸光层上沉积或印刷所述负电极层的材料,撤去所述掩膜版B,即得;

[0078] 当所述负电极层和所述吸光层之间还包括电子传输层和阻挡层时,将步骤(1)中所述正电极层用掩膜版B完全覆盖或部分覆盖后,在所述的吸光层上先沉积或印刷所述电子传输层的材料和所述阻挡层的材料,再沉积或印刷所述负电极层的材料,最后撤去所述掩膜版B,即得。

[0079] 本发明中,所述背接触单晶钙钛矿太阳能电池的形状结构可根据步骤(1)中的掩膜版A、步骤(2)中的掩膜版B的形状确定,具体形状结构可根据具体需要进行选择。

[0080] 例如,当所述背接触单晶钙钛矿太阳能电池中所述正电极层和所述负电极层平行设置时,所述掩膜版A、所述掩膜版B可为设有一等宽沟道的掩膜版。

[0081] 例如,当所述背接触单晶钙钛矿太阳能电池中的电极为叉指电极时,所述掩膜版A、所述掩膜版B可为梳状掩膜版。

[0082] 步骤(1)中,所述掩膜版A可为梳状掩膜版或设有一等宽沟道的掩膜版。

[0083] 步骤(2)中,所述掩膜版B可为梳状掩膜版或设有一等宽沟道的掩膜版。

[0084] 步骤(1)中,所述正电极层的材料的沉积速度可为 $0.1-5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

[0085] 步骤(2)中,所述电子传输层的材料的沉积速度可为 $0.1-5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

[0086] 步骤(2)中,所述阻挡层的材料的沉积速度可为 $0.1-5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

[0087] 步骤(2)中,所述负电极层的材料的沉积速度可为 $0.1-5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

[0088] 步骤(2)中,当所述的掩膜版B不为梳状掩膜版时,优选地,将步骤(1)中所述正电极层用所述掩膜版B完全覆盖或部分覆盖后,在所述的吸光层上沉积或印刷所述电子传输层的材料和所述阻挡层的材料后,撤去所述掩膜版B,覆盖梳状掩膜版,沉积或印刷所述负电极层的材料,最后撤去所述梳状掩膜版。该制备方法制得的单晶器件为多节器件,能够成功制备得到单晶钙钛矿背接触电极大面积器件。

[0089] 步骤(1)和步骤(2)中,所述沉积可在真空镀膜机中进行。

[0090] 步骤(1)和步骤(2)中,所述沉积的方法可为本领域常规的沉积方法,例如真空热蒸发沉积法、热蒸镀法或磁控溅射法。

[0091] 步骤(1)和步骤(2)中,所述印刷的方法可为本领域常规的印刷方法,例如丝网印刷法。

[0092] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0093] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0094] 本发明的积极进步效果在于:

[0095] 本发明通过非常简单的、在晶体表面引入一层有机卤化物和/或无机卤化物(A^1X^1)

的方法,在不破坏晶体表面的情况下实现了钝化与自掺杂,提高了单晶钙钛矿表面电势,使钙钛矿单晶表面能级更向p型移动,实现了阳极和钙钛矿的能级匹配,改善了阳极的电荷收集;并且提高表面的导电率,使电荷在横向传输过程中更加顺畅;实现了电压和填充因子的提升,以及得到了更高效率和非常稳定的器件,同时也实现了大面积单晶器件的制备。

附图说明

- [0096] 图1为实施例1的器件结构示意图。
- [0097] 图2为实施例2的器件制备过程示意图。
- [0098] 图3为实施例1和实施例2中生长的钙钛矿单晶照片。
- [0099] 图4为实施例2中的太阳能电池器件的实物图。
- [0100] 图5为实施例2中的太阳能电池器件的细节图。
- [0101] 图6为实施例1中生长的钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后的XRD图。
- [0102] 图7为实施例1中生长的钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后的扫描电镜图,其中,A图为钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前的扫描电镜图,B图为钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 后的扫描电镜图。
- [0103] 图8为实施例1和对比例1中钙钛矿单晶表面缺陷浓度测试器件暗态下的电流电压线性拟合图。
- [0104] 图9为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后和Au、Cu的表面电势差。
- [0105] 图10为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后晶体表面稳态荧光光谱的变化图。
- [0106] 图11为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后晶体表面瞬态荧光光谱的变化图。
- [0107] 图12为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后晶体傅里叶红外光谱的变化图。
- [0108] 图13为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后表面Pb元素的变化图。
- [0109] 图14为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后表面C元素的变化图。
- [0110] 图15为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后表面I元素的变化图。
- [0111] 图16为实施例1中钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后Pb、I、甲胺各物质的深度和二次离子强度之间的变化规律图。
- [0112] 图17为实施例1和对比例1中太阳能器件的电流电压曲线图。
- [0113] 图18为实施例2中的太阳能器件的电流电压曲线图。
- [0114] 图19为对比例3中的太阳能器件的电流电压曲线图。
- [0115] 图20为实施例1和对比例1中太阳能电池器件在不同光强条件下的短路电流密度曲线。
- [0116] 图21为实施例1和对比例1中太阳能电池器件在不同光强条件下的开路电压曲线。
- [0117] 图22为实施例1中的太阳能器件在连续光照最大功率点持续输出的条件下稳定性测试曲线。

具体实施方式

[0118] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0119] 实施例1

[0120] 本实施例以甲氨基铅碘钙钛矿单晶为例,制备小面积横向单晶钙钛矿太阳能电池,图1为横向钙钛矿单晶电池结构示意图。具体步骤为:

[0121] 1.称取等物质的量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbI_2 ,加入溶剂 γ -丁内酯,配置成 $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的前驱体溶液,70℃下搅拌2h,将疏水玻璃基底在75℃热台上预热;将前驱体溶液快速的滴在疏水玻璃基底上(涂覆的疏水试剂为1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷),同时将另一疏水玻璃基底盖在上面;热台温度逐渐升温至120℃,并生长10h,得到如图3所示的单晶。

[0122] 2.通过晶体胶将所获得的单晶固定在硬的玻璃基底上,在晶体表面旋涂 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的IPA(异丙醇)溶液,旋涂条件为3000rpm,30s,并在50℃热台上退火10min。

[0123] 3.将步骤2中的晶体转移到真空镀膜机中,遮住晶体的一部分,通过真空热蒸发将65nm金沉积(沉积速度为 $0.1\text{-}5\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$) 在晶体上,作为正极;再将正极全部遮挡起来,将剩余部分通过真空热蒸发将20nm的 C_{60} (沉积速度为 $0.1\text{-}5\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$) 和7.5nm的BCP(沉积速度为 $0.1\text{-}5\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$) 沉积在晶体上;然后将一个50 μm 宽,1mm长的掩膜版覆盖在 C_{60} /BCP与金的边缘,通过真空热蒸发将65nm金沉积(沉积速度为 $0.1\text{-}5\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$),作为负极。制得的单晶器件的面积为50微米*1毫米。

[0124] 实施例2

[0125] 本实施例以甲氨基铅碘钙钛矿单晶为例。图2为本实施例中背接触单晶钙钛矿太阳能电池的制备过程示意图。具体步骤为:

[0126] 1.为配置 $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前驱体溶液,称取等物质的量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbI_2 ,溶剂采用 γ -丁内酯,70℃搅拌2h;将疏水玻璃基底在75℃热台上预热;将前驱体溶液快速的滴在疏水玻璃基底上(涂覆的疏水试剂为1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷),同时将另一疏水玻璃基底盖在上面;热台温度逐渐升温至120℃,并生长10h,得到如图3所示的单晶。

[0127] 2.通过晶体胶将所获得的单晶固定在硬的玻璃基底上,在晶体表面旋涂 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的IPA溶液,旋涂条件为3000rpm,30s,并在50℃热台上退火10min。

[0128] 3.将步骤2中的晶体转移到真空镀膜机中,并覆盖梳状掩膜版,通过真空热蒸发将65nm金沉积在晶体上,作为正极;再覆盖部分金,将剩余部分通过真空热蒸发将20nm的 C_{60} 和7.5nm的BCP沉积在晶体上;再一次把梳状掩膜版覆盖在晶体上,通过真空热蒸发将65nm金沉积在正极梳状中间,作为负极。制得的单晶器件的面积为65微米*1.5*毫米*19。

[0129] 图4、图5为本实施例中的太阳能电池器件图,其中图4为实物图,图5为细节图。

[0130] 对比例1

[0131] 钙钛矿单晶表面未旋涂 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的IPA溶液,其余同实施例1。

[0132] 对比例2

[0133] 钙钛矿单晶表面未旋涂 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的IPA溶液,其余同实施例2。

[0134] 对比例3

[0135] 钙钛矿单晶表面旋涂 $0.5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$ 的IPA溶液,其余同实施例1。

[0136] 效果实施例1

[0137] (1) 钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后的表面形貌

[0138] ①取实施例1中的钙钛矿单晶,检测其旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后的XRD图(如图6所示)。根据图6可知,实施例1中的钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后,单晶的高结晶度未发生变化。

[0139] 其中,使用X射线衍射仪(Empyrean)获得XRD光谱,具体地:在40kV、30mA的条件下,

通过Cu管衍射获得XRD光谱。

[0140] ②取实施例1中的钙钛矿单晶,比较其旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后的扫描电镜图(如图7(A)、图7(B)所示)。根据图7(A)、图7(B)可知,实施例1中的钙钛矿单晶旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后,其形貌未发生明显变化,表明旋涂未破坏单晶结构。

[0141] ③取实施例1步骤2中所制得的表面掺杂改性的钙钛矿单晶、对比例1中的钙钛矿单晶,比较其空间电荷限制电流(space-charge-limited current, SCLC)。其具体检测方法为:分别在经 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理与未经 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理的单晶表面蒸镀C60(20nm)/BCP(7.5nm),然后再蒸镀间距为 $50\mu\text{m}$ 的对称金电极,在暗态下测电流对电压曲线。

[0142] 具体数据可见下表1。

[0143] 表1

电压 (V)	电流 (A)	
	w/o MAI	with MAI
0.1	3.2075E-10	8.53597E-11
0.2	6.6551E-10	1.71283E-10
0.3	9.30381E-10	2.53011E-10
0.4	1.1721E-9	3.44811E-10
0.5	1.45773E-9	4.53852E-10
0.6	1.67274E-9	4.83627E-10
0.7	1.97628E-9	5.70644E-10
0.8	2.25088E-9	7.22201E-10
0.9	2.48925E-9	7.74537E-10
1.0	2.74757E-9	1.04784E-9
1.1	3.03073E-9	1.46057E-9
1.2	3.44213E-9	2.10396E-9

[0144]

[0145]

1.3	3.83948E-9	3.05574E-9
1.4	4.47381E-9	4.40625E-9
1.5	5.17658E-9	6.22033E-9
1.6	6.06974E-9	8.52011E-9
1.7	7.24258E-9	1.12905E-8
1.8	8.65144E-9	1.45871E-8
1.9	1.0337E-8	1.83341E-8
2.0	1.21162E-8	2.24408E-8
2.1	1.42208E-8	2.70355E-8
2.2	1.65309E-8	3.15217E-8
2.3	1.89626E-8	3.64162E-8
2.4	2.1662E-8	4.13683E-8
2.5	2.43597E-8	4.72148E-8
2.6	2.70646E-8	5.24782E-8
2.7	3.02298E-8	5.86441E-8
2.8	3.31717E-8	6.38436E-8
2.9	3.64566E-8	7.00092E-8
3.0	3.96442E-8	7.55718E-8
3.1	4.28062E-8	8.07504E-8
3.2	4.60434E-8	8.57467E-8
3.3	4.93365E-8	9.14212E-8
3.4	5.26732E-8	9.65118E-8
3.5	5.56202E-8	1.01274E-7
3.6	5.92087E-8	1.05963E-7
3.7	6.23992E-8	1.10123E-7
3.8	6.56574E-8	1.18109E-7
3.9	6.8636E-8	1.20179E-7
4.0	7.16369E-8	1.29303E-7
4.1	7.43499E-8	1.34662E-7
4.2	7.76026E-8	1.39561E-7
4.3	8.06294E-8	1.42061E-7

[0146]

4.4	8.35908E-8	1.48125E-7
4.5	8.66163E-8	1.52583E-7
4.6	8.94371E-8	1.59986E-7
4.7	9.29936E-8	1.70965E-7
4.8	9.61536E-8	1.78705E-7
4.9	9.86792E-8	1.86389E-7
5.0	1.02108E-7	1.90226E-7
5.1	1.06033E-7	1.98774E-7
5.2	1.07844E-7	2.12432E-7
5.3	1.11392E-7	2.24402E-7
5.4	1.14385E-7	2.36754E-7
5.5	1.16653E-7	2.47742E-7
5.6	1.20709E-7	2.51304E-7
5.7	1.22211E-7	2.61765E-7
5.8	1.26869E-7	2.74348E-7
5.9	1.29544E-7	2.76484E-7
6.0	1.31949E-7	2.7814E-7
6.1	1.35299E-7	2.98498E-7
6.2	1.38979E-7	3.21373E-7
6.3	1.41807E-7	3.42529E-7
6.4	1.43884E-7	3.61236E-7
6.5	1.48047E-7	3.65307E-7
6.6	1.50885E-7	3.75752E-7
6.7	1.54414E-7	3.88013E-7
6.8	1.58854E-7	3.8763E-7
6.9	1.62616E-7	3.90473E-7
7.0	1.65462E-7	4.09033E-7

[0147] 表1中数据的线性拟合图可见图8。

[0148] 根据表1、图8可知,经 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理的钙钛矿单晶电流电压斜率发生变化的电压 $V_{\text{TFL}} = 0.9\text{V}$,而未经 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理的钙钛矿单晶电流电压斜率发生变化的电压 $V_{\text{TFL}} = 1.4\text{V}$ 。一般地,转变点电压之后的区域称作陷阱填充限制区域(trap filling limit region),转变点电压越低,代表单晶表面缺陷越少,经过计算, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理前后单晶的表面缺陷分别为 $6.67 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$, $4.51 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ 。由此可见,经 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理的钙钛矿单晶表面缺陷显著减少。

[0149] (2) 钙钛矿单晶旋涂前后的表面电势

[0150] 取实施例1步骤2中所制备得到的表面掺杂改性的钙钛矿单晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{SC}$), 实施例1步骤1中所制备得到的未进行表面掺杂改性的钙钛矿单晶 (SC), 测定其表面电势 (通过KPFM(开尔文探针力显微镜) 测量表面电势)。

[0151] 钙钛矿单晶和Au或Cu的表面电势差可见表2、图9。

[0152] 表2

测试次数	SC-Au (meV)	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{SC}$ - Au(meV)	SC-Cu(meV)	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{SC}$ - Cu(meV)
1	250	150	420	290
2	200	125	430	325
3	150	75	400	275
4	200	100	450	300
5	200	125	415	315
平均值	200	115	423	301

[0154] 注:表中电势是指电势差,例如SC-Au表示的是单晶表面电势减去金的电势。

[0155] 由表2、图9可知,经表面掺杂后钙钛矿单晶表面电势与正极材料的电势的差值变小,两者更加匹配,可见,表面掺杂提高了单晶钙钛矿表面电势,使钙钛矿单晶表面能级更向p型移动,实现了阳极和钙钛矿的能级匹配。

[0156] 效果实施例2

[0157] (1) 器件光致发光谱检测

[0158] 取实施例1步骤2中所制备得到的表面掺杂改性的钙钛矿单晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{SC}$), 实施例1步骤1中所制备得到的未进行表面掺杂改性的钙钛矿单晶 (SC) 分别检测其光致发光谱。

[0159] 其中:时间分辨的荧光光谱通过FLS920时间校正的单光子计数系统获得;XPS数据通过ESCALAB 250Xi X射线光电子能谱仪获得;TOF-SIMS是通过IONTOF V获得;FTIR光谱通过VERTEX 80V (Brucker) 获得的。

[0160] 图10为PL图,表示旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后晶体表面稳态荧光光谱的变化,图10说明旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 后晶体表面荧光光谱蓝移,表示使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理后钝化了晶体表面缺陷。

[0161] 图11为TRPL图,表示旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后晶体表面瞬态荧光光谱的变化,图11说明旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 后晶体表面荧光寿命变长,表示使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理后后晶体表面复合减少,表面缺陷更少。

[0162] 图12为FTIR图,表示旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后晶体傅里叶红外光谱的变化,图12说明旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 后晶体出现了更强的N-H键的振动峰。

[0163] 图13、图14、图15为XPS图,表示旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后晶体表面Pb元素、C元素、I元素的变化。图13、图14、图15说明:在未处理的晶体表面存在金属铅缺陷,而当使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理以后金属铅消失,且在拟合的碳元素中当使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理后检测到了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的出现,表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在晶体表面形成薄层,而碘元素在相应的处理中未发生明显变化。

[0164] 图16为TOF-SIMS图,表示旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 前后Pb、I、甲胺各物质的深度和二次离子强

度之间的变化规律,图16说明在晶体表面到5nm深度处有强的二次离子强度,表示表面的结晶性较低。

[0165] (2) 器件导电性能检测

[0166] ①取实施例1 (with MAI)、对比例1 (w/o MAI) 中太阳能电池器件,检测其导电性能。

[0167] 下表3为太阳能电池器件暗电流检测结果,检测方法为:在完全黑暗的真空探针台中测器件的电流对电压曲线。

[0168] 表3

电压 (V)	电流 (mA cm ⁻²)	
	w/o MAI	with MAI
-15	0.0171	0.0182
-12	0.0163	0.00969
-9	0.00912	0.00609
-6	0.0037	0.00286
-3	0.00193	0.00207
0	0.0016	0.00179
0.25	0.000153	0.00186
0.55	0.00564	0.000454
1.0	0.0532	0.368
3.0	0.478	13.4
6.0	1.49	50.4
9.0	2.74	100.6
12.0	3.78	159.5
15.0	3.89	218.3

[0171] 根据表3可知,经过旋涂CH₃NH₃I后,器件表现出更低的反向暗电流,且晶体表面导电性提升,更利于电荷的横向传输和收集,提高了器件的整流比,实现了填充因子的大幅提升。

[0172] ②取实施例1步骤2中所制备得到的表面掺杂改性的钙钛矿单晶 (with MAI)、对比例1中未经表面掺杂改性的钙钛矿单晶 (w/o MAI),在其表面蒸镀间距为50μm的对称金电极,检测其导电性能。

[0173] 下表4为上述对称金电极上的横向太阳能器件光电流、暗电流的检测结果。其中,光电流的检测方法为:器件在真空探针台中,并在器件正上方用光照射,光强为0.25个标准太阳光光强,测量器件电流对电压的曲线;暗电流的检测方法为:器件在真空探针台中,在完全黑暗的条件下,测量器件电流对电压的曲线。

[0174] 具体数据可见下表4。

[0175] 表4

电压 (V)	光电流 (mA cm^{-2})		暗电流 (mA cm^{-2})	
	w/o MAI	with MAI	w/o MAI	with MAI
0.1	0.43	1.49	0.000197	0.000344
0.5	1.74	5.51	0.00123	0.00526
1.0	3.31	9.28	0.00267	0.0167
1.5	4.61	12.41	0.00303	0.0278
2.0	5.58	15.08	0.00376	0.0378
2.5	6.38	17.14	0.00398	0.0462
3.0	7.11	19.39	0.00478	0.0551
3.5	7.65	21.23	0.00469	0.0625
4.0	8.21	22.61	0.00557	0.0694
4.5	8.64	24.35	0.00548	0.0761
5.0	8.99	25.91	0.00619	0.0828

[0178] 根据表4可知,晶体经过 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理后在光态和暗态下横向传输的导电性都有很大提高,更利于电荷的横向传输和收集,提高了器件的整流比,实现了填充因子的大幅提升。

[0179] 效果实施例3

[0180] (1) 取实施例1、实施例2、对比例1-3制得的横向单晶钙钛矿太阳能电池,测定其电流电压曲线。

[0181] 测定条件为:电流电压曲线在真空探针台中测试,两个探针分别压在电池的正负极,探针台内真空度约1Pa左右,光照强度为 25mW cm^{-2} ,测试时使用掩膜版将暴露的晶体全部遮挡;数据采集使用吉时利2400数字原表。

[0182] 测定结果如下表5、图17、图18和图19所示。

[0183] 表5

编号	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	PCE (%)	FF (%)
实施例1	0.81	6.13	12.27	61.8
实施例2	0.77	4.87	6.30	42.0
对比例1	0.63	5.05	5.29	41.6
对比例2	0.43	2.97	1.54	30.1
对比例3	0.51	4.39	2.77	30.9

[0185] 由表5、图17、图18和图19可知,以甲胺铅碘钙钛矿单晶制备的横向背接触太阳能电池,在使用碘甲胺对晶体表面进行处理后,电池的电压与填充因子有了很高的提升,这主要是因为碘甲胺的掺杂使得晶体表面与正极更加匹配,减少了电压损失,同时还提升了横向的导电率,使得电流在横向上传导更加顺畅。

[0186] (2) 取实施例1、对比例1制得的横向单晶钙钛矿太阳能电池,测定电池性能。

[0187] ①图20为太阳能电池器件在不同光强条件下的短路电流密度曲线。

[0188] 检测方法为:在手套箱中,采用AAA级氙灯太阳光模拟器,通过滤光片调整不同光强,在不同光强下测J-V曲线,取其中不同光强下的短路电流密度值。

[0189] 具体数据可见表6。

[0190] 由图20、表6可知,在不同光强下,未使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理的器件(w/o MAI)在电流密度上呈现出两段分布,在弱光下复合参数 β 为0.940,在高光强下下降到了0.818,而使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理后的器件(with MAI)在这一段光强下只有一段分布,复合参数为0.948,说明未经过 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理的器件性能与光强所成线性关系差,尤其在高光强下电流的损失较大,而在经过 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理后的器件在不同光强范围内都可以保持很好的线性关系,表示表面复合减少。

[0191] 表6

w/o MAI		with MAI	
光照强度(mW cm^{-2})	光电流密度(mA cm^{-2})	光照强度(mW cm^{-2})	光电流密度(mA cm^{-2})
0.03454	0.0125	0.03724	0.0136
0.10437	0.0325	0.24079	0.075
0.23079	0.0675	0.34737	0.1
2.33553	0.57	2.25	0.6
5.01316	1.06	4.89474	1.28
11.64474	2.38	10	2.56
17.11842	3.48	11.44737	2.94
25	5.06	25	6.19
30.55263	6.02	31.11842	7.42
40.56579	8.02	41.97368	9.87
44.80263	8.74	50.06579	12.36
50.01316	9.23	54.53947	13.27
59.42105	10.7	70.72368	16.69
65.53947	11.3	72.69737	17.2
77.30263	13.12	88.22368	20.47
93.27632	14.99	92.40789	21.38
100	16.32	100	22.49

[0192] ②图21为太阳能电池器件在不同光强条件下的开路电压曲线。

[0194] 检测方法为:在手套箱中,采用AAA级氙灯太阳光模拟器,通过滤光片调整不同光强,在不同光强下测J-V曲线,取其中不同光强下的开路电压值。

[0195] 具体数据可见表7。

[0196] 由图21、表7可知,当使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理表面的晶体(with MAI)时,使器件的理想因

子n从未处理的器件(w/o MAI)的3.1下降到了2.3,说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的使用钝化了晶体表面。

[0197] 表7

w/o MAI		with MAI	
光照强度 (mW cm^{-2})	光电压 (V)	光照强度 (mW cm^{-2})	光电压 (V)
0.03454	0.21	0.03724	0.47
0.10437	0.22	0.24079	0.55
0.23079	0.27	0.34737	0.61
2.33553	0.46	2.25	0.74
5.01316	0.5	4.89474	0.78
11.64474	0.55	10	0.82
17.11842	0.59	11.44737	0.83
25	0.62	25	0.88
30.55263	0.64	31.11842	0.9
40.56579	0.66	41.97368	0.91
44.80263	0.67	50.06579	0.92
50.01316	0.69	54.53947	0.92
59.42105	0.72	70.72368	0.92
65.53947	0.72	72.69737	0.92
77.30263	0.75	88.22368	0.93
93.27632	0.73	92.40789	0.93
100	0.76	100	0.93

[0198]

[0199] ③太阳能电池器件不同光强下J-V曲线(0.05-1.5个太阳的强度)。

[0200] 检测方法为:在手套箱中,采用AAA级氙灯太阳光模拟器,通过滤光片调整不同光强,在不同光强下测J-V曲线。具体数据可见表8。

[0201] 由下表8可知,相比于未使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理的器件(w/o MAI),经过 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理过的器件(with MAI)得到了更高的光电转换效率,在一个太阳强度下达到了11.52%,在0.5个太阳强度下达到了最高的12.76%。

[0202] 表8

光照强度	PCE(%)	
	with MAI	w/o MAI
0.05 太阳强度	11.20	4.00
0.1 太阳强度	11.50	4.04
[0203] 0.25 太阳强度	11.64	4.52
0.5 太阳强度	12.76	4.24
0.75 太阳强度	12.10	4.31
1 太阳强度	11.52	4.03
1.5 太阳强度	9.53	3.67

[0204] 注:1太阳强度光照的光照强度为 100mW cm^{-2} 。

[0205] ④太阳能电池器件性能统计(0.25个太阳的强度)。

[0206] 检测方法为:器件在真空探针台中,并在器件正上方用光照射,光强为0.25个标准太阳光光强,测量器件电流对电压的曲线。具体数据可见表9。

[0207] 由下表9可知,在各项统计上使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 处理过的器件都有很大的提升,从而达到了光电转换效率的提升。

[0208] 表9

编号	V_{oc} (V)/Mean \pm SD	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)/Mean \pm SD	PCE (%) /Mean \pm SD	FF (%) /Mean \pm SD
实施例1	0.77 ± 0.05	5.20 ± 0.59	9.27 ± 1.76	56.91 ± 4.57
对比例1	0.47 ± 0.08	3.90 ± 0.44	2.99 ± 1.38	35.81 ± 4.93

[0210] 效果实施例4

[0211] 取实施例1制得的横向单晶钙钛矿太阳能电池,测试其连续光照最大功率点持续输出的稳定性。

[0212] 测定条件为:在氮气手套箱内,在持续的光照0.25个太阳下,对器件连续施加最大功率点处(电压在0.61V处)的电压,通过吉时利2400数字源表采集实时电流,并在一定间隔时间记录电流值。

[0213] 测定结果如下表10、图22所示。

[0214] 表10

时间(h)	0	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
标准化PCE	1	1.044	1.039	0.991	1.006	1.013	1.002	0.975	0.946	0.929

[0216] 由上表可知,在连续光照最大功率点持续工作下,本发明电池具有非常好的工作稳定性,连续工作1000小时还保持有初始效率的约93%。

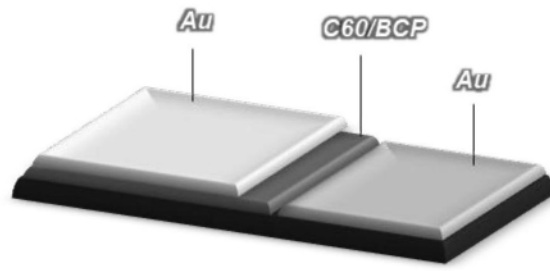


图1

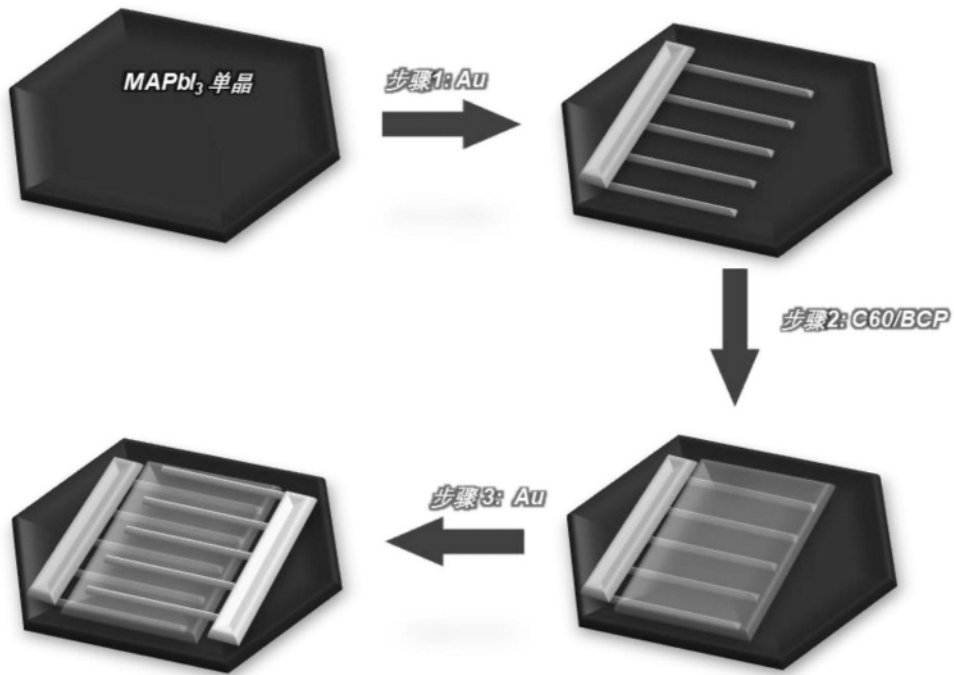


图2

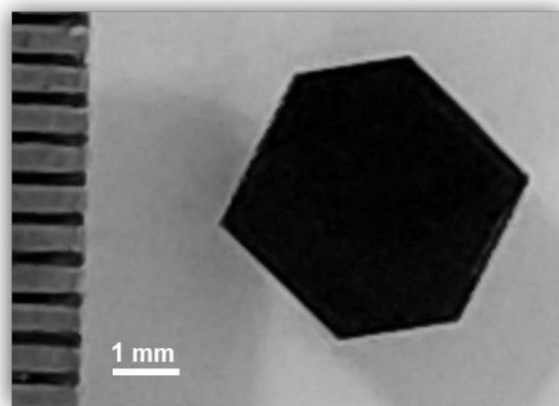


图3

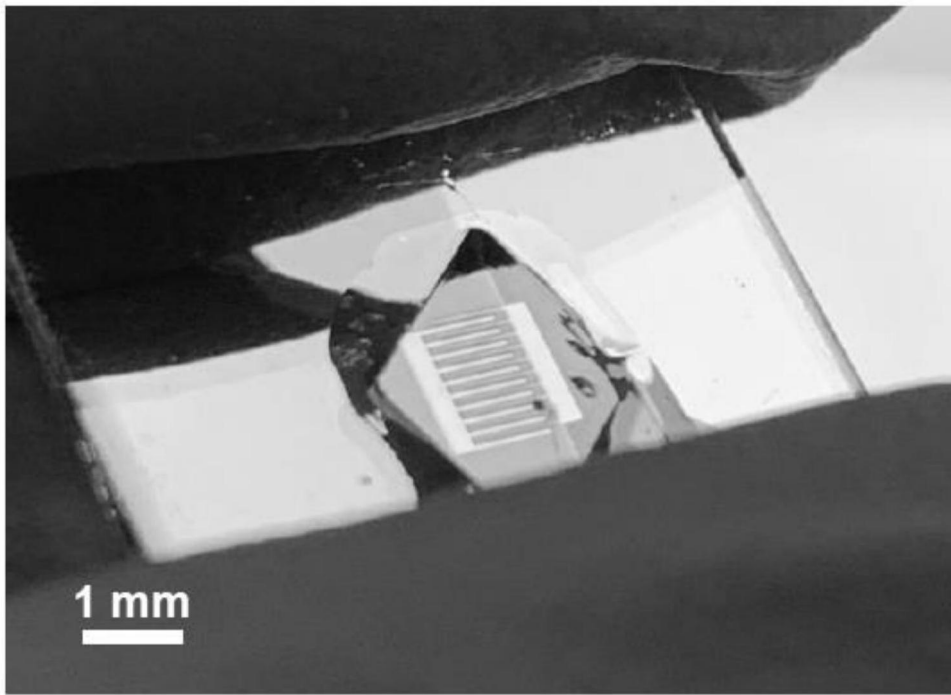


图4

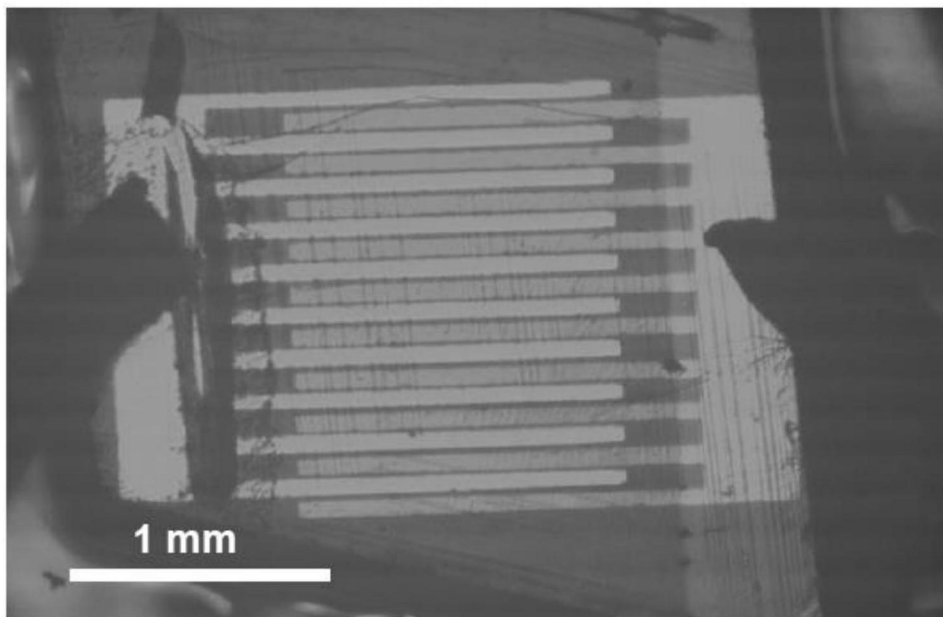


图5

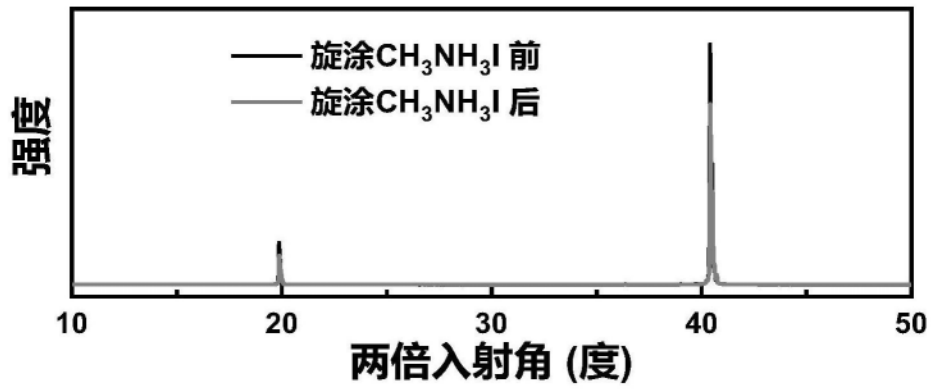


图6

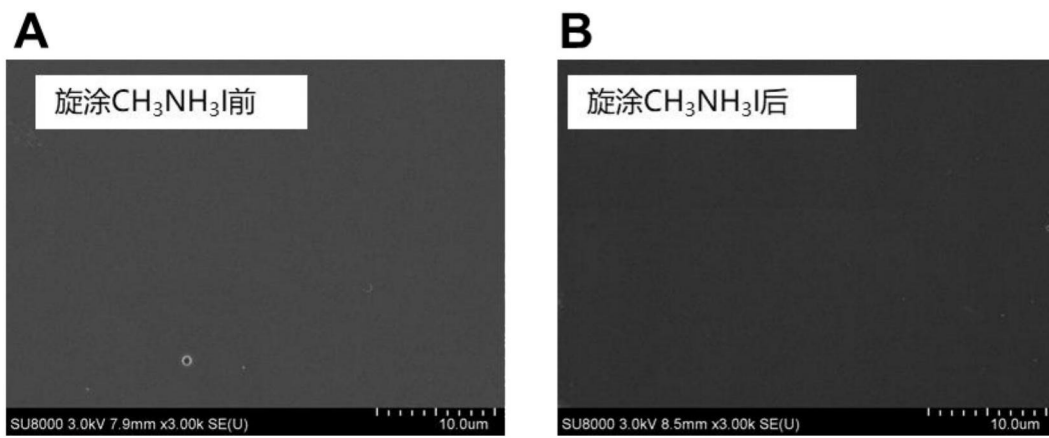


图7

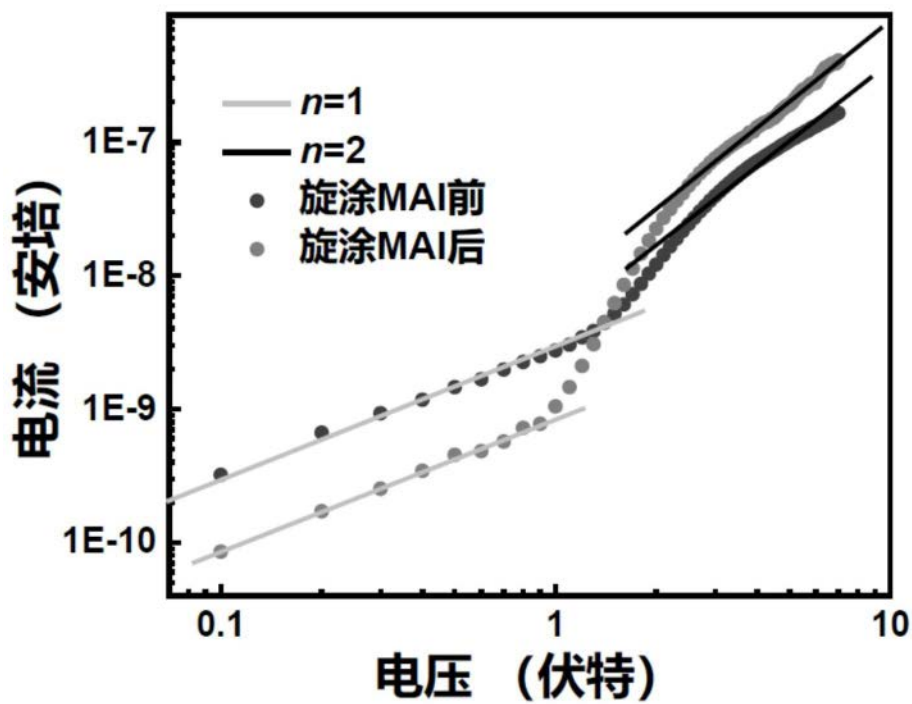


图8

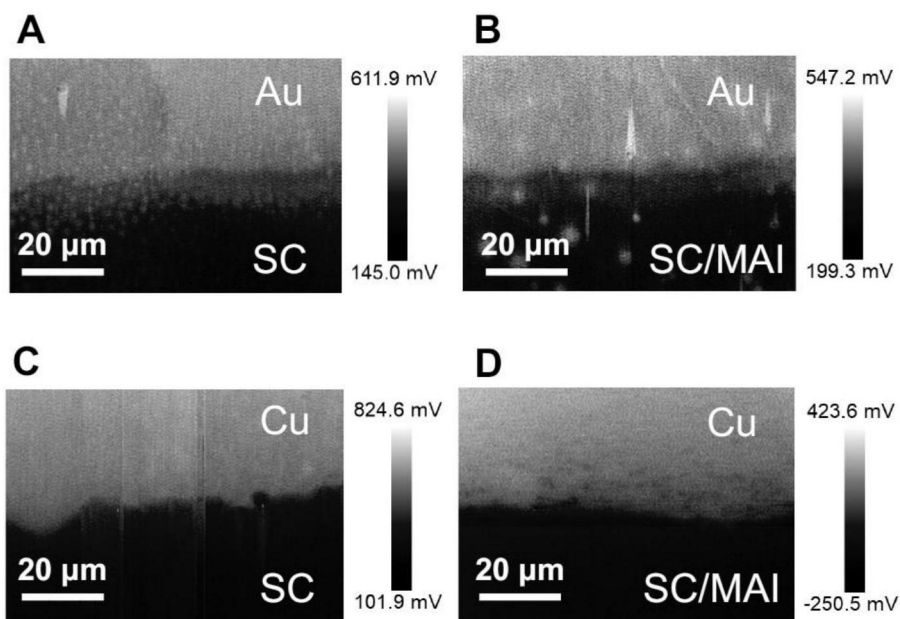


图9

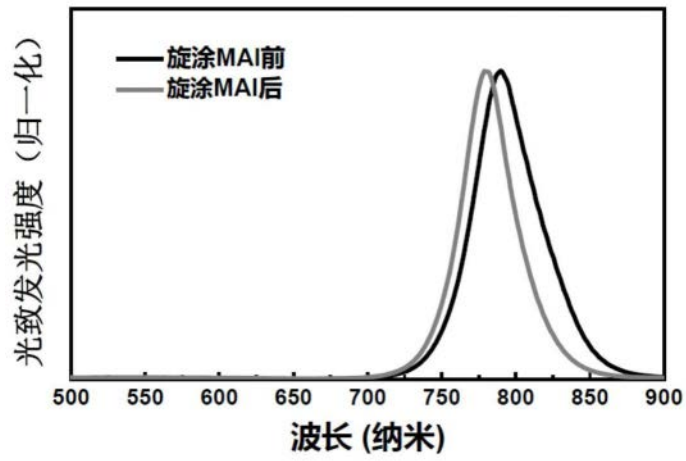


图10

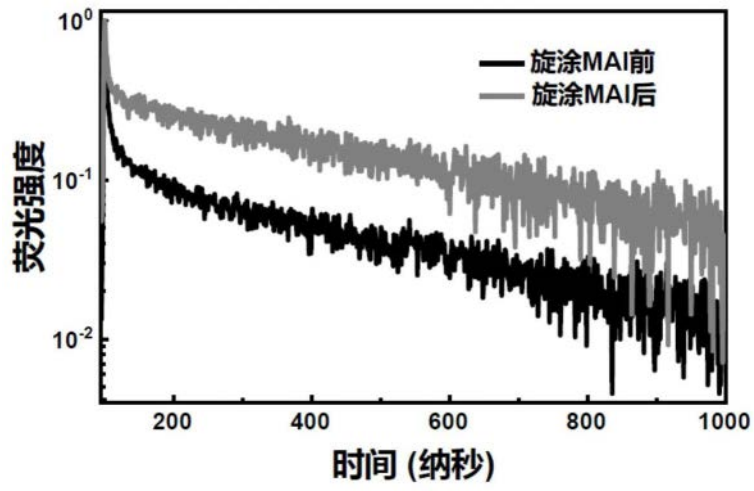


图11

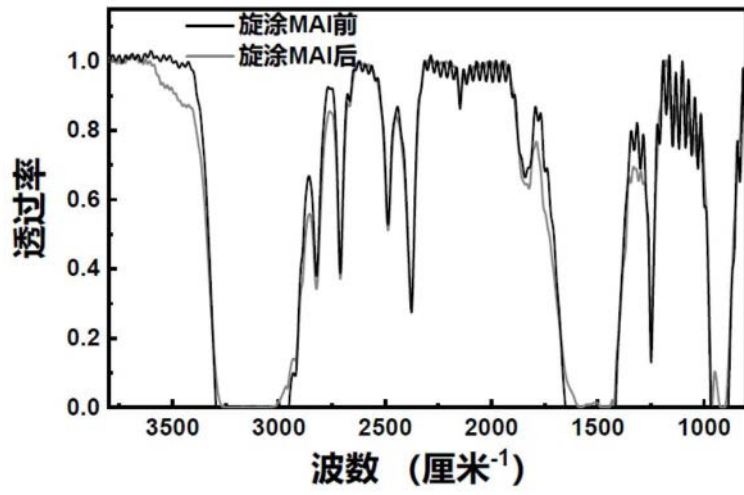


图12

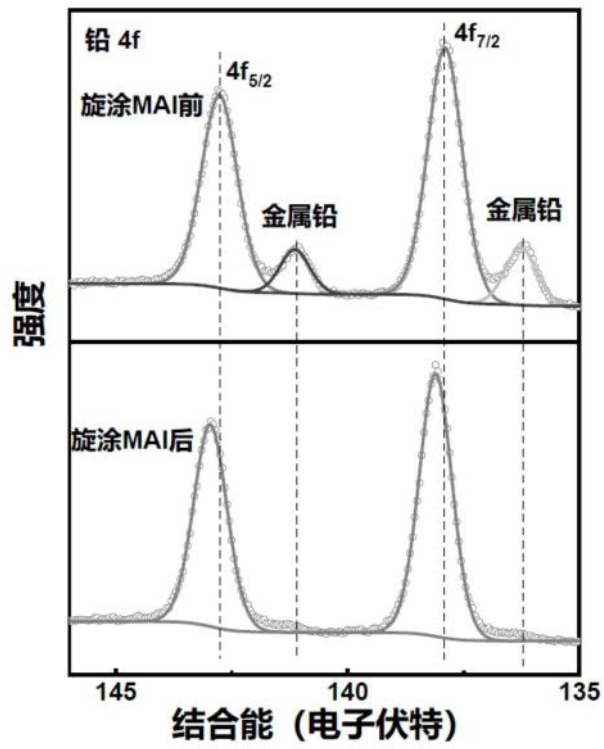


图13

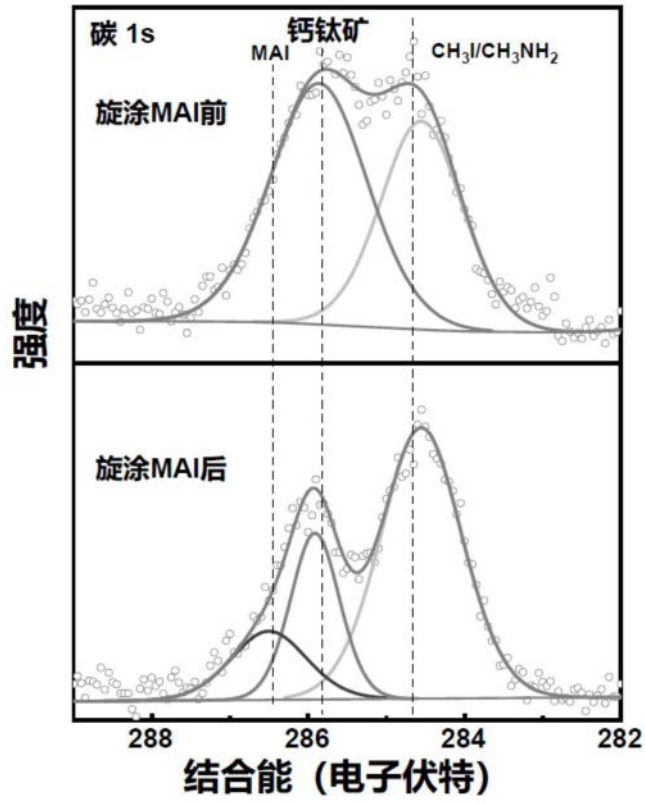


图14

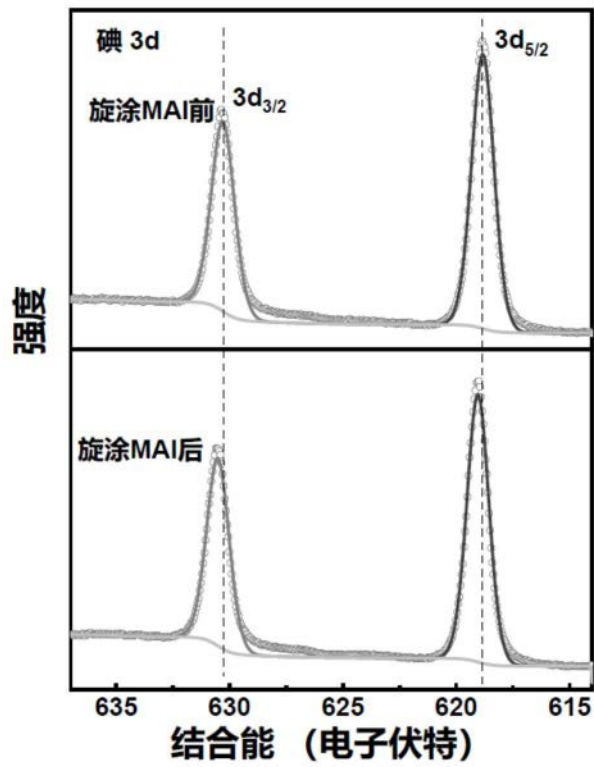


图15

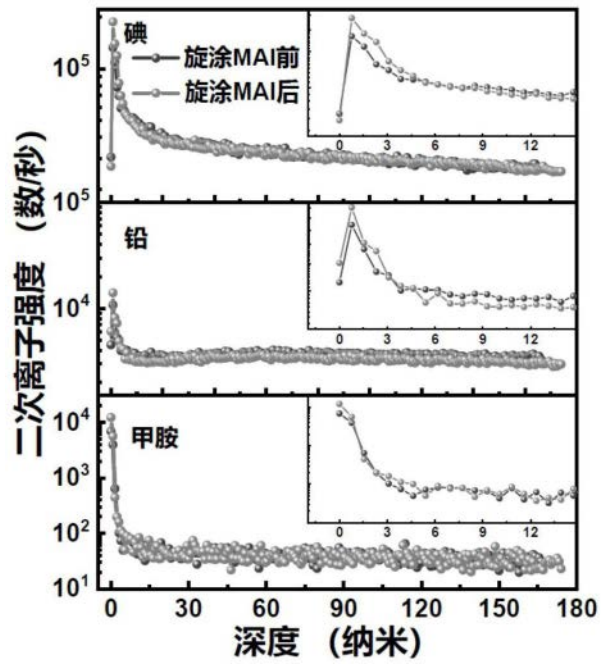


图16

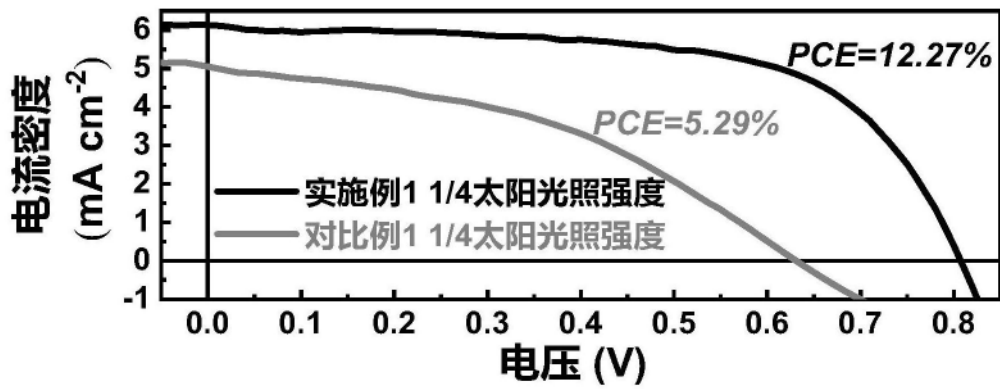


图17

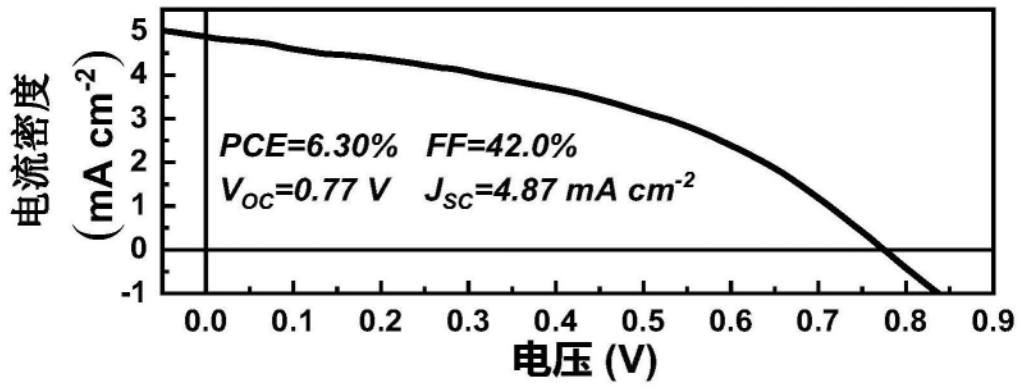


图18

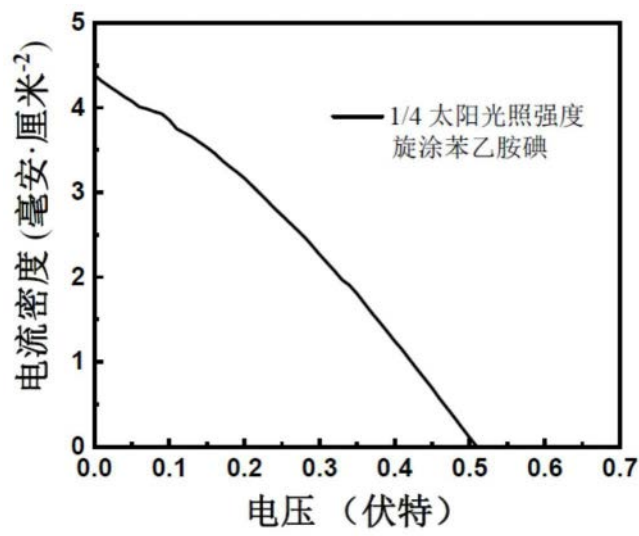


图19

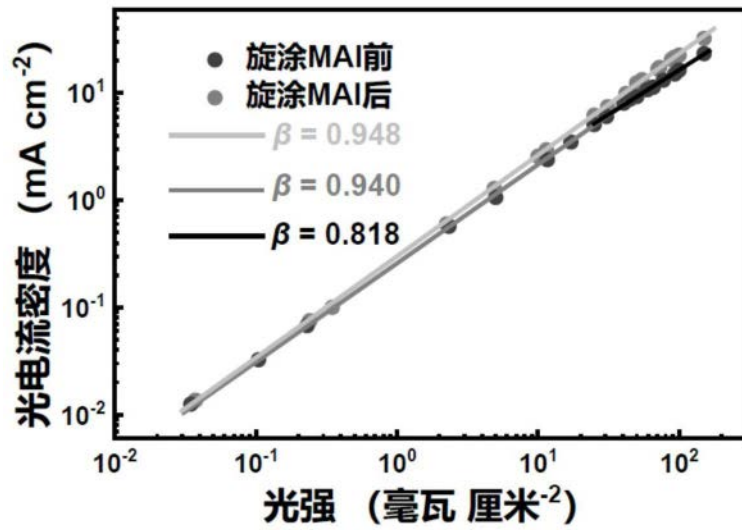


图20

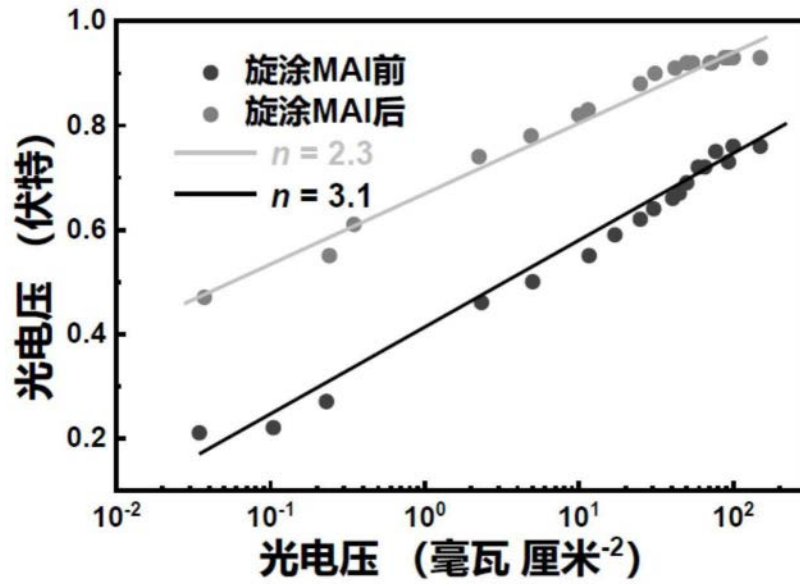


图21

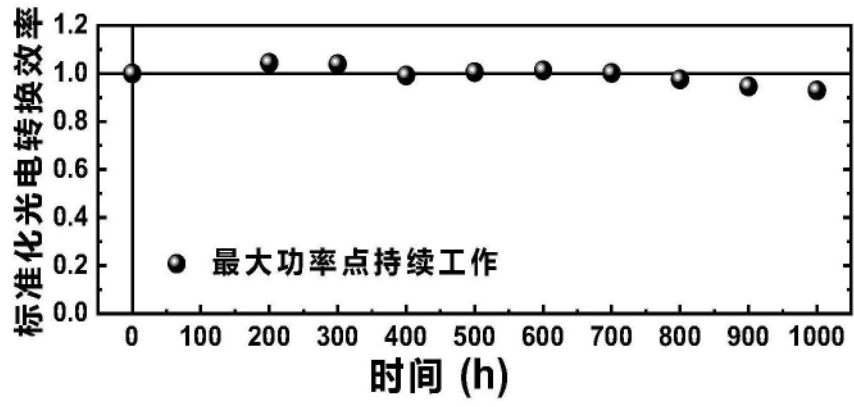


图22