(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115768917 A
(43)申请公布日 2023.03.07

(21)申请号 202180041385.4
(22)申请日 2021.05.27
(30)优先权数据
63/036,068 2020.06.08 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2021/054618 2021.05.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/250499 EN 2021.12.16
(71)申请人 学校法人冲绳科学技术大学院大学学园
地址 日本冲绳县
(72)发明人 戚亚冰 丘龙斌 何思斯 大野路易斯勝也
(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
专利代理师 肖善强
(51)Int.Cl.
C23C 16/30(2006.01)
C23C 16/448(2006.01)
C23C 16/46(2006.01)
C23C 16/48(2006.01)
C23C 16/56(2006.01)
C30B 25/02(2006.01)
C30B 29/12(2006.01)
H01L 33/00(2010.01)
H10K 71/10(2023.01)

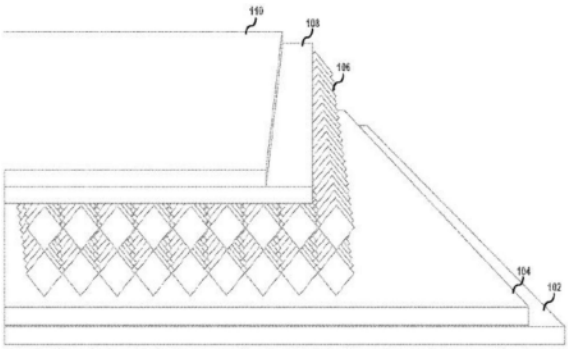
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

用于钙钛矿太阳能模块的快速混合化学气相沉积

(57)摘要

本文描述了用于执行快速混合化学气相沉积的系统和方法。在一个实施方式中，将第一类型的前体材料沉积在基板上。基板被放置在加热装置的接受器中，该加热装置被配置为向该接受器的至少一部分提供热量。将第二类型的前体材料放置在该加热装置的该接受器中，使得该有机化合物比该基板更靠近该加热装置的气源。创建通过该加热装置的该接受器的气流。该加热部件用于导致包括该基板和该第二类型的前体材料的该接受器的一部分被加热。在该加热过程期间，该第二类型的前体材料的至少一部分被沉积在该第一类型的前体材料的至少一部分上。



CN 115768917 A

1.一种制造钙钛矿太阳能电池的方法,所述方法包括:

在基板上沉积第一类型的前体材料;

将所述基板放置在加热装置的接受器中,所述加热装置包括:加热部件,所述加热部件被配置为向所述接受器的至少一部分提供热量;

将第二类型的前体材料放置在所述加热装置的所述接受器中,使得所述第二类型的前体材料比所述基板更靠近所述加热装置的气源;

创建通过所述加热装置的所述接受器的气流;

使用所述加热部件,导致所述包括所述基板和所述第二类型的前体材料的接受器的一部分被加热;

其中在加热过程期间,所述第二类型的前体材料的至少一部分被沉积在所述基板上的所述第一类型的前体材料的至少一部分上。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述加热装置包括冷却部件,其中所述方法进一步包括在完成所述加热过程之后,使用所述冷却部件,导致所包括所述基板的述接受器的一部分被冷却。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述冷却部件包括一个或多个风扇、干冰或经冷却的干燥空气流。

4.根据权利要求2或3所述的方法,其中所述冷却部件可相对于所述接受器机械地移动,并且其中导致所述接受器的包括所述基板的所述部分被冷却,包括将所述冷却部件移动到启动所述冷却部件的位置,导致所述接受器的包括所述基板的所述部分被冷却。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所述加热部件包括红外加热部件。

6.根据权利要求1或5所述的方法,其中所述加热部件可相对于所述接受器机械地移动,并且其中导致所述接受器的包括所述基板和所述第二类型的前体材料的所述部分被加热,包括将所述加热部件移动到启动所述加热部件的位置,导致所述接受器的包括所述基板和所述第二类型的前体材料的所述部分被加热。

7.根据权利要求1所述的方法,其中所述第二类型的前体材料包括碘化甲脒、甲基碘化铵、甲基溴化铵或溴化甲脒。

8.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一类型的前体材料包括CsI层、PbI_2层、$PbBr_2$层或CsBr层中的一者或多者。

9.根据权利要求1所述的方法,其中所述第一类型的材料包括包含CsI和PbI_2的层,并且其中所述包含CsI和PbI_2层的层是通过共蒸发、喷涂、刮涂或旋涂沉积的。

10.根据权利要求1所述的方法,其中所述加热装置进一步包括真空泵和真空计,并且其中所述方法进一步包括使用所述真空泵和所述真空计在所述加热过程期间控制所述接受器的真空水平。

11.一种加热装置,所述加热装置包括:

接受器,所述接受器被配置为将无机前体材料保持在基板和有机化合物上;

加热部件,所述加热部件被配置为加热所述包括所述基板和所述有机化合物的接受器的至少一部分,以导致在所述基板上创建钙钛矿层;

真空计,所述真空计被配置为测量所述接受器的真空水平;以及

真空泵,所述真空泵被配置为在所述接受器中创建至少部分真空。

12.根据权利要求11所述的加热装置,其中所述加热部件包括红外线加热部件。

13.根据权利要求11或12所述的加热装置,其中所述加热部件可相对于所述接受器机械地移动。

14.根据权利要求11所述的加热装置,所述加热装置进一步包括冷却部件,所述冷却部件被配置为导致在所述基板上创建所述钙钛矿层之后所述接受器的包括所述基板的部分被冷却。

15.根据权利要求14所述的加热装置,其中所述冷却部件包括风扇、干冰或提供经冷却的干燥空气流的器具中的一者或多者。

16.根据权利要求14或15所述的加热装置,其中所述冷却部件可相对于所述接受器机械地移动。

用于钙钛矿太阳能模块的快速混合化学气相沉积

技术领域

[0001] 本公开涉及用于制造钙钛矿太阳能电池的化学气相沉积技术。

背景技术

[0002] 本部分中所描述的方法是可以采用的方法,但不一定是先前设想或采用的方法。因此,除非另外指明,否则不应假定本部分中描述的任何方法仅仅因为它们包含在本部分中就有作为现有技术的资格。进一步,不应假定本部分中所描述的任何方法仅仅因为它们包含在本部分中就是已被充分理解、惯例或常规的。

[0003] 钙钛矿作为一种低成本材料,将小面积(0.09cm^2)单结太阳能电池的性能提高了高达25.2%,并且当假设1m2模块具有20%的效率和>15年的使用寿命时,预计均化发电成本(levelized cost of electricity,LCOE)低至3.5美分/kWh(相比之下,电网电力的LCOE为7.04-11.90美分/kWh并且c-Si太阳能电池的LCOE为9.78-19.33美分/kWh),并且这超过了美国能源部(US Department of Energy)2030年住宅太阳能5美分/kWh的目标。最近,越来越多的工作专注于钙钛矿太阳能模块(perovskite solar module,PSM)的可扩展制造,以将所需性能从小面积电池转移至大面积模块。然而,小面积电池与大面积模块之间仍存在较大差距。

[0004] 为了实现可扩展制造,关键指标是按比例放大时的性能衰减率。对于成熟的光伏技术(例如,结晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池、CdTe太阳能电池),绝对性能衰减率为约0.8%/数十面积增加。如果钙钛矿光伏技术可以实现相同的衰减率,则面积为约1000cm^2的模块当从最先进的小面积电池(25.2% PCE,电池面积为0.0937cm^2)按比例放大时的功率转换效率(power conversion efficiency,PCE)将预计为约22%。目前报告的此类大尺寸PSM的最高PCE是在指定面积为802cm^2时为16.1%。为了减少小面积电池与大面积模块之间的巨大PCE差距,需要用于钙钛矿和其他功能层(例如,电子传输层(electron transport layer,ETL)、空穴传输层(hole transport layer,HTL)、电极和界面改性)的可扩展制造方法。对于钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cell,PSC)的可扩展制造,已经报道了基于溶液的方法和基于蒸汽的方法,所述方法包括刮涂、狭缝式涂布、喷涂、热蒸发和混合化学气相沉积(hybrid chemical vapor deposition,HCVD)。

[0005] 与基于溶液的方法相比,HCVD因为其诸如在大面积上的均匀沉积、低成本、无溶剂以及易于与其他薄膜太阳能技术(例如,薄膜硅太阳能电池)以形成串联太阳能电池集成的优点而是一种有前途的方法。目前,小面积电池与大面积模块之间的衰减率为1.3%/数十面积增加,此正在接近其他成熟的光伏技术。HCVD是一种两步沉积方法。在第一步骤中,通过热蒸发、喷涂或旋涂来沉积无机前体材料(例如,PbI2、PbCl2、CsI等)。在第二步骤中,将有机前体材料(例如,FAI、MAI、MABr等,其中FA是甲脒并且MA是甲铵)在CVD管式炉的第一加热区中升华,随后由气流(例如,N2、Ar、或干燥空气)朝向第二加热区驱动,在该第二加热区中有机前体蒸汽与预沉积在基板上的无机前体发生反应,从而导致钙钛矿膜生长。基于压力和区域温度,可以开发各种HCVD技术来制造钙钛矿膜,包括常压HCVD、低压HCVD、单区

HCVD和双区HCVD。然而，所有的HCVD方法通常都需要相对较长的处理时间(2～3小时)，这严重限制了大面积太阳能电池制造的大规模生产能力。如何缩短沉积时间是HCVD进一步发展所需要解决的挑战之一。此外，已经发现较长的沉积时间对诸如SnO2和TiO2的ETL具有不利影响，这会降低太阳能模块的性能。此外，还观察到这种ETL层与钙钛矿层之间的未优化界面的滞后行为。附加的缓冲层例如C60的使用通过减少真空退火对ETL的负面影响而提高了经HCVD处理的太阳能电池的性能。然而，这个附加的层增加了沉积过程的成本和复杂性。

发明内容

[0006] 所附权利要求书可用作本公开的发明内容。

附图说明

[0007] 图1描绘了平面钙钛矿太阳能电池的示例性结构。

[0008] 图2描绘了用于生成钙钛矿膜的示例性装置。

[0009] 图3描绘了示例性快速混合化学气相沉积方法。

具体实施方式

[0010] 在以下描述中，出于解释的目的，阐述了许多具体细节以提供对本发明的透彻理解。然而，将明显的是可以在没有这些具体细节的情况下实践本发明。在其他情况下，众所周知的结构和装置以框图形式示出以避免不必要地模糊本发明。

[0011] 总体概述

[0012] 在一个实施方式中，一种用于制造钙钛矿膜的方法包括：在基板上沉积第一类型的前体材料；将该基板放置在加热装置的接受器中，该加热装置包括被配置为向该接受器的至少一部分提供热量的加热部件；将第二类型的前体材料放置在该加热装置的该接受器中，使得该第二类型的前体材料比该基板更靠近该加热装置的气源；创建穿过该加热装置的该接受器的气流；使用该加热部件，导致包括该基板和该第二类型的前体材料的该接受器的一部分被加热；其中在加热过程期间，该第二类型的前体材料的至少一部分被沉积在该基板上的该第一类型的前体材料的至少一部分上。

[0013] 在一个实施方式中，该加热装置包括冷却部件，并且该方法进一步包括，在完成该加热过程之后，使用该冷却部件，导致包括该基板的该接受器的一部分被冷却。在一个实施方式中，该冷却部件包括风扇、干冰或提供经冷却的干燥空气流的方法中的一者或多者。在一个实施方式中，该加热部件包括红外加热部件。在一个实施方式中，该加热部件或该冷却部件中的一者或多者可相对于该接受器机械移动并且移动到分别导致加热或冷却性能的位置。

[0014] 在一个实施方式中，该第二类型的前体材料包括碘化甲脒、甲基碘化铵、甲基溴化铵或溴化甲脒。在一个实施方式中，无机前体材料包括包含CsI和PbI_2的层。在一个实施方式中，包含CsI和PbI_2的层是通过共蒸发、喷涂、刮涂或旋涂沉积的。在一个实施方式中，加热装置进一步包括真空泵和真空计，并且其中该方法进一步包括使用真空泵和真空计在加热过程期间控制接受器的真空水平。

[0015] 在一个实施方式中，加热装置包括接受器，该接受器被配置为将无机前体材料保

持在基板和有机化合物上;加热部件,该加热部件被配置为加热包括该基板和该有机化合物的该接受器的至少一部分以导致在该基板上产生钙钛矿层;真空计,该真空计被配置为测量该接受器的真空水平;和真空泵,该真空泵被配置为在该接受器中创建至少部分真空。在一个实施方式中,该加热部件包括红外加热部件。在一个实施方式中,该加热部件可相对于该接受器机械地移动。在一个实施方式中,该加热装置进一步包括冷却部件,该冷却部件被配置为导致在基板上创建钙钛矿层之后该接受器的包括该基板的部分被冷却。在一个实施方式中,该冷却部件包括风扇、干冰或提供经冷却的干燥空气流的器具中的一者或多者。在一个实施方式中,该冷却部件可相对于该接受器机械地移动。

[0016] 钙钛矿太阳能电池结构

[0017] 在一个实施方式中,n-i-p平面钙钛矿太阳能电池(planar perovskite solar cell,PSC)结构配置有夹在电子传输层(electron transport layer,ETL)与空穴传输层(hole transport layer HTL)之间的钙钛矿层。在一个实施方式中,PSC结构不包括介孔结构(mesoporous structure),从而避免了对生成PSC结构的高温步骤的需要。

[0018] 图1描绘了平面钙钛矿太阳能电池的示例性结构。在一个实施方式中,平面钙钛矿太阳能电池100包括底层102,该底层包括铟掺杂的氧化锡(indium-doped tin oxide,ITO)基板,该基板对应于透明导电氧化物(transparent conductive oxide,TCO)。ITO基板可以最初依次用蒸馏水、丙酮和异丙醇洗涤,并用N_2气干燥。第二层104可以包括二氧化锡(SnO_2)纳米晶体层。SnO_2层可以以3000rpm的速率旋涂到ITO层上达30秒,然后干燥,诸如于150℃的温度干燥30钟。虽然TCO和ETL在图4中被描绘为分别包括ITO层和SnO_2层,但是其他实施方式可以包括适用于本文所述的快速混合化学气相沉积(RHCVD)方法的任何TCO和ETL。

[0019] 钙钛矿层106包括使用本文所述的系统和方法沉积到ETL上的无机前体材料和有机前体材料的层。在一个实施方式中,钙钛矿层106包含碘化铯、甲脒(FA)和碘化铅的组合。其他实施方式可以包括有机前体材料和无机前体材料的不同组合,例如用于无机材料的氯化铅或用于有机材料的甲基铵。钙钛矿层的示例性组成是$Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$。

[0020] 空穴传输层108包含坐置于钙钛矿层106顶上的空穴传输材料。可以将空穴传输层108旋涂在钙钛矿层106的顶部上,例如以300rpm的旋转速度旋涂30秒。在一个实施方式中,空穴传输层108包含螺环-MeOTAD、磷酸三丁酯(tributyl phosphate,TBP)和双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(LiTFSI)在氯化苯中的溶液。作为实际示例,该溶液可包含在0.4mL氯化苯中20mg的螺环-MeOTAD、11.5μL的TBP和7μL的LiTFSI。顶层110可包括背接触电极,例如厚度为100-120nm的金层。

[0021] 快速混合化学气相沉积装置

[0022] 图2描绘了用于生成钙钛矿太阳能模块的示例性装置。在一个实施方式中,装置200包括快速热退火(rapid-thermal annealing,RTA)管式炉。装置200包括单区或多区管202。管202可包含能够被加热到所需温度并将热量传递到内部物体的任何材料。示例性管202可以是石英管。

[0023] 输入部204包括开口,在该开口中可以将气体泵入管202中。输入部204还可包括可以放置真空计(未示出)以测量管202内的压力的位置。输出部206包括开口,该开口可附接到真空泵(未示出)以降低管202内的压力。输出部206可以另外提供开口,气体可以通过该开口流出管202。

[0024] 加热系统208包括一个或多个加热设备，该一个或多个加热设备被配置为向管202的某一区段提供热量。在一个实施方式中，加热系统208包括红外加热系统。加热系统208可以相对于管202机械地自由移动和/或附接到一个或多个轨道，该一个或多个轨道允许加热系统208沿着管202的水平轴自由移动。加热系统的移动可以机械地控制，或者可以由计算装置自动控制。

[0025] 冷却系统210包括一个或多个冷却设备，该一个或多个冷却设备被配置为冷却管202的某一区段。在一个实施方式中，冷却设备210包括一个或多个风扇。冷却系统210可以相对于管202机械地自由移动和/或附接到一个或多个轨道，该一个或多个轨道允许冷却系统210沿管202的水平轴线自由移动。冷却系统210的移动可以机械地控制，或者可以由计算装置自动控制。在一个实施方式中，冷却系统210和加热系统208被附接，使得移动加热系统208导致冷却系统210的移动。

[0026] 基板212包括一个或多个太阳能模块基板，钙钛矿膜将使用本文所述的方法沉积到该一个或多个太阳能模块基板上。在一个实施方式中，基板212放置在装置200内的平台上。在一个实施方式中，该平台是可控的，从而允许在执行如本文进一步所述的方法期间在装置200内移动基板。在一个实施方式中，基板212预涂有无机前体材料，例如CsI和PbI_2的混合物。

[0027] 沉积材料214包括放置在装置200中用于升华的有机前体材料。该有机前体材料可包括碘化甲脒、甲基碘化铵、甲基溴化铵，或任何其他合适的有机前体材料。有机前体材料可以放置在基板212的相对于将被驱动通过装置200的气流的上游位置。在一个实施方式中，沉积材料213放置在装置200内的平台上。在一个实施方式中，平台是可控的，从而允许在执行如本文进一步所述的方法期间在装置200内移动沉积材料。

[0028] 快速混合化学气相沉积

[0029] 图3描绘了示例性快速混合化学气相沉积方法。图3的示例包括本文所述的快速混合化学气相沉积方法的一种实施方案。替代示例可包括不同材料、不同类型的加热或冷却系统、不同类型的移动系统、多区管和/或其他变体。

[0030] 在步骤302处，将太阳能基板模块和沉积材料放置在腔室中。该腔室可包括含适用于本文所述的真空压力和加热方法的任何材料的腔室。虽然腔室在图3中被描绘为圆柱形管，但是也可采用其他形状，例如长方体或六棱柱。此外，虽然圆柱形管被列为由石英制成，但是也可以使用其他材料。

[0031] 太阳能基板模块可以包括涂有SnO_2层的铟掺杂的氧化锡。沉积材料可以包括粉末形式的有机前体材料，例如用于5cm×5cm基板模块的0.1g碘化甲脒。沉积材料可经放置为使得该沉积材料相对于气流位于太阳能基板模块的上游。例如，如果通过使用真空泵来将气体抽吸通过装置，则沉积材料可以放置得比太阳能基板模块更靠近气体源，使得气流将在到达太阳能基板模块之前到达沉积材料。

[0032] 在步骤304处，创建通过腔室的载气流。该载气可以是用于创建气流的任何合适的气体，例如N_2、Ar、空气、O_2或其他气体。该流可以使用任何合适的用于提供气流的手段来创建。真空泵可用于在腔室内生成压力。在一个实施方式中，真空计用于控制腔室的压力水平。作为示例，可以通过使用真空泵来调节真空水平以保持在处于或接近10托。

[0033] 在步骤306处，加热系统开始加热太阳能基板模块和沉积材料。例如，可移动的红

外加热系统可以移动到某一位置，使得热量将被直接施加到太阳能基板模块和沉积材料两者。另外地或替代地，可以启动已经就位以加热太阳能基板模块和沉积材料的加热系统以开始加热过程。另外地或替代地，太阳能基板模块和沉积材料可以被移动到将被加热系统加热的位置，例如通过腔室内的移动平台移动到将被加热系统加热的位置。虽然图3将加热系统描绘为红外加热系统，但是其他系统也可用于加热太阳能基板模块和沉积材料两者。

[0034] 在一个实施方式中，加热系统和冷却系统被配置为一起移动。例如，加热系统和冷却系统可以沿着轨道彼此附接，使得这两个系统可以沿着腔室的水平轴移动。在其他实施方式中，加热和冷却系统是固定的，而太阳能基板模块和沉积材料沿着腔室的水平轴移动。

[0035] 在一个实施方式中，步骤306的加热可以执行达介于一分钟与二十分钟之间的任何时间。降低的温度可能对应于更高的钙钛矿转化时间。例如，可以施加170℃的温度两到三分钟，而施加160℃的温度五到六分钟。

[0036] 在步骤308处，加热系统停止加热太阳能基板模块和沉积材料，并且冷却系统开始冷却太阳能基板模块。例如，可以关闭加热系统，并且可以将冷却系统移动到为至少太阳能基板模块提供冷却的位置。另外地或可替代地，可以将太阳能基板模块移动到冷却系统能够冷却该太阳能基板模块的位置，例如通过可移动平台移动。该冷却系统可包括一个或多个风扇或任何其他冷却系统。

[0037] 虽然已经关于用于太阳能基板模块和沉积材料的可移动加热和冷却系统和/或可移动平台描述了实施方式，但是其他实施方式可以包括具有固定元件的腔室。例如，冷却系统和加热系统可以被配置为都以腔室的相同部分为目标。在步骤306处，可以启动加热系统，从而将热量施加到太阳能基板模块和沉积材料。然后，在步骤308处，可以停用加热系统并且可以启动冷却系统。

[0038] 在执行快速混合化学沉积方法(例如图3所描绘的方法)之后，可以洗涤和加热钙钛矿膜以去除任何残留的碘化甲脒。可以将空穴传输材料旋涂在钙钛矿层的顶部上。在空穴传输层被沉积在钙钛矿的顶部上之后，可以将背接触电极(例如120nm的金层)添加到空穴传输层上。

[0039] 实施方式的有益效果

[0040] 本文所述的系统和方法改进了混合化学气相沉积方法以生成钙钛矿太阳能模块。快速混合化学气相沉积方法的使用将钙钛矿层的沉积时间从几个小时缩短到10分钟以内。该方法还可以按比例缩放以一次生产更多数量的钙钛矿太阳能模块，而不会显著降低效率并且具有最小的滞后。此外，由于红外(IR)加热具有促进钙钛矿形成以及均匀加热经转化的钙钛矿膜以提高其结晶度的双重功能，所以与通过传统方法后退火的钙钛矿膜相比，使用红外加热系统导致更好的钙钛矿膜品质。

[0041] 此外，CVD管式炉内的较短处理时间缩短了玻璃/ITO/SnO2电子传输层基板在真空中的暴露时间，这有助于维持具有带隙态密度的SnO2电子传输层的高品质。指定面积为22.4cm^2的PSM经证明效率为12.3％。这些PSM在连续光照下以稳态功率输出操作超过800h后，其性能维持其初始值的90％。

[0042] 由于缺乏介孔结构，所以使用在ETL于HTL之间具有钙钛矿层的n-i-p平面PSC结构消除了对高温方法的需要。少量Cs阳离子的使用提高了钙钛矿膜的稳定性。

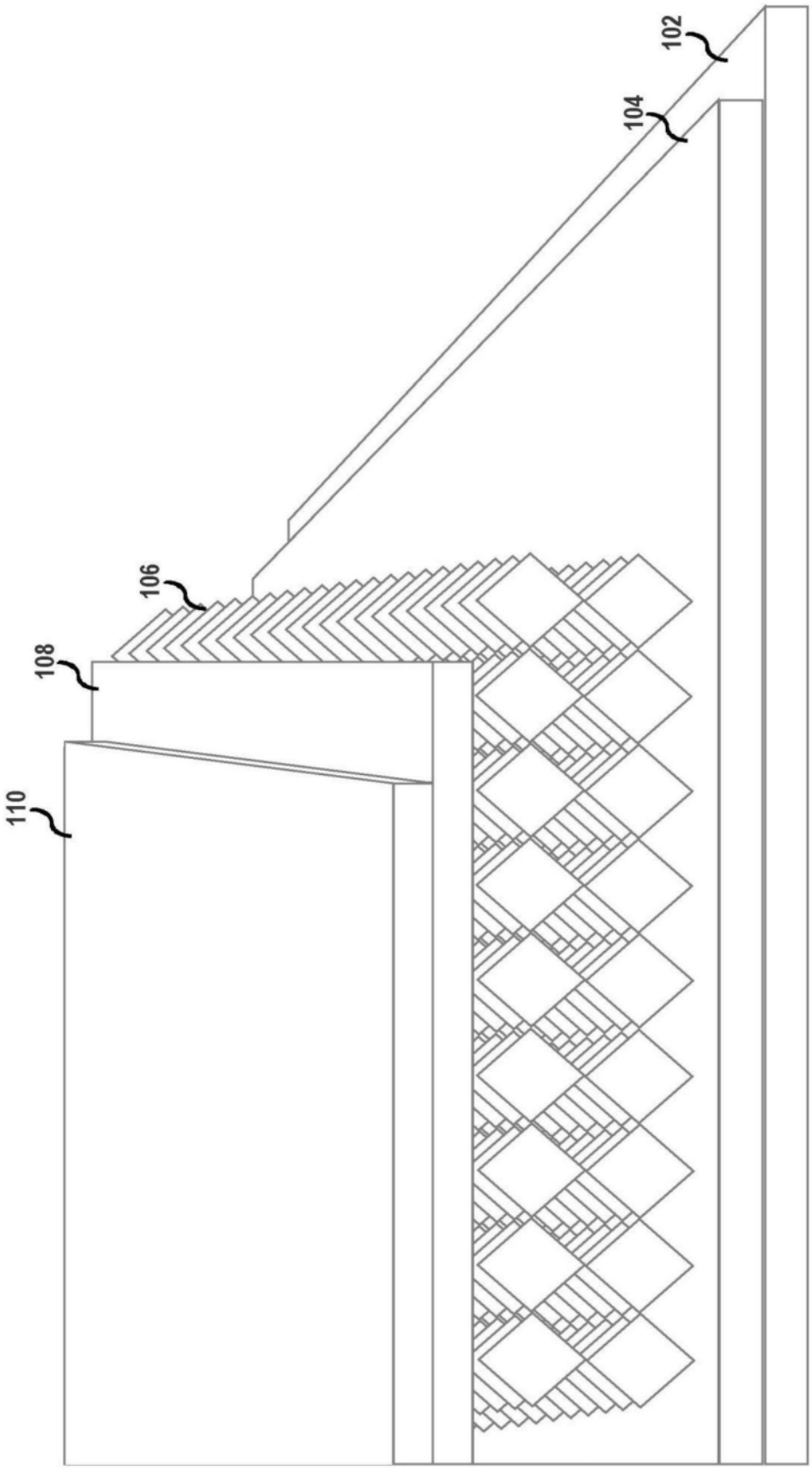


图1

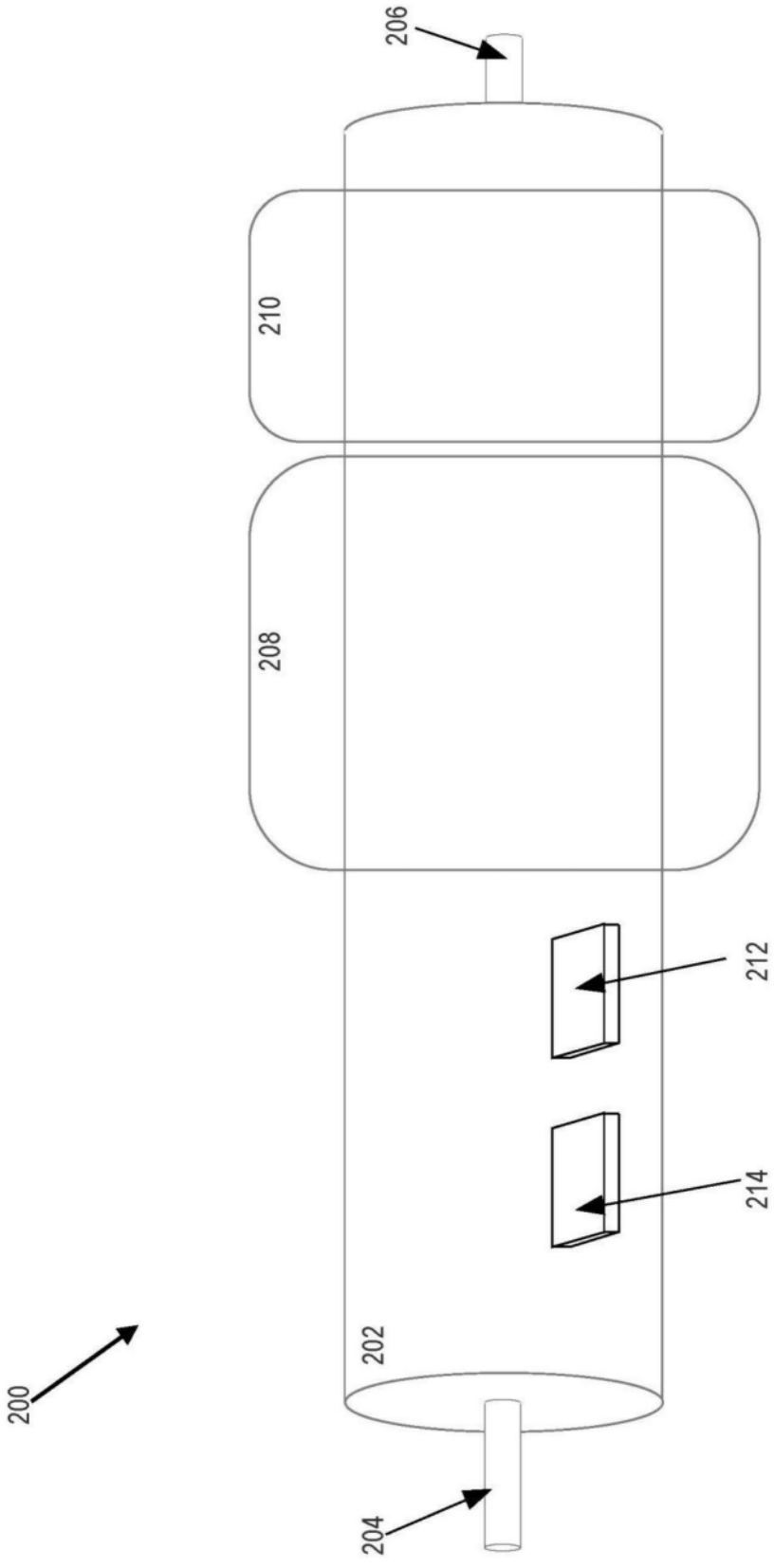


图2

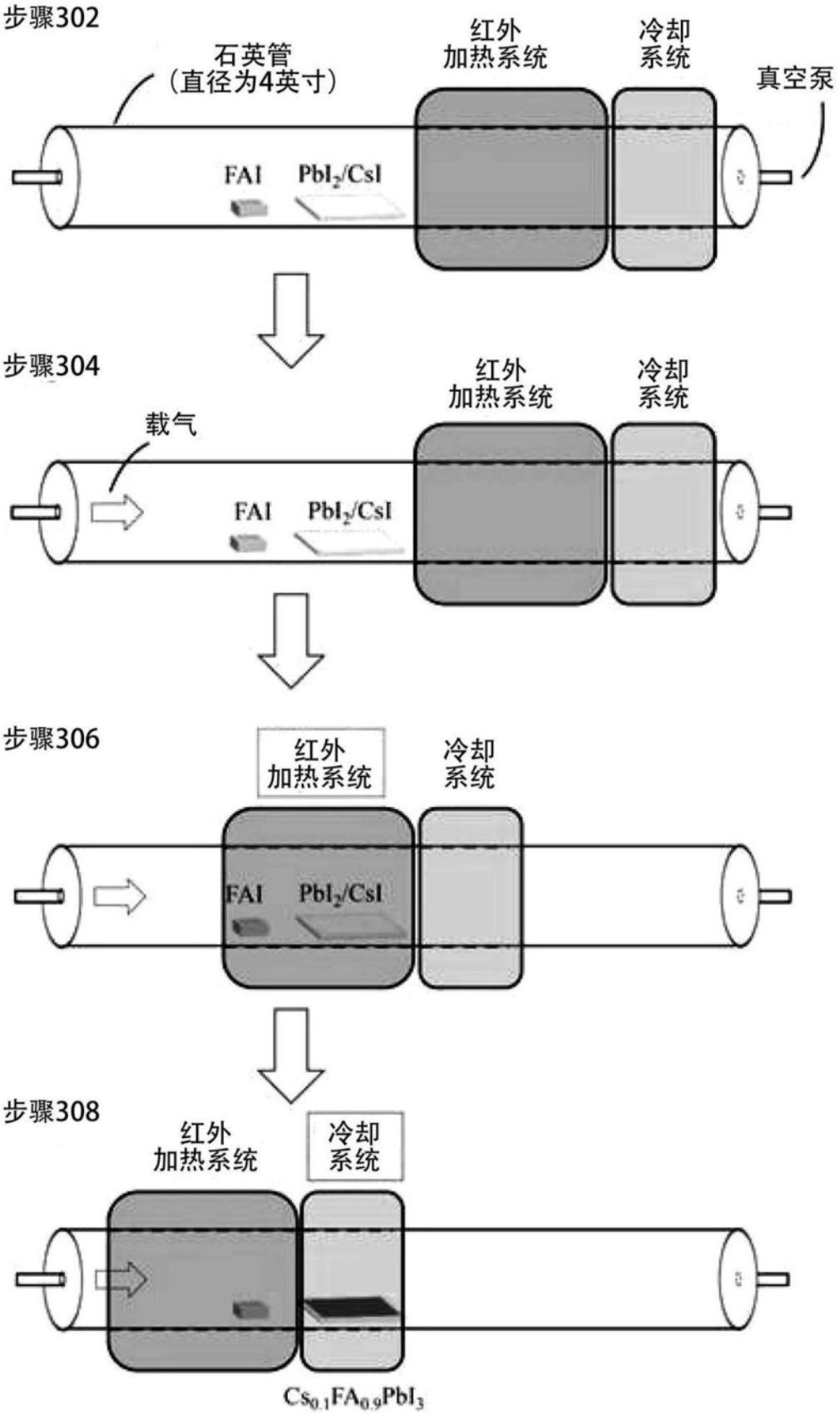

步骤302
石英管
（直径为4英寸）
红外
加热系统
冷却
系统
真空泵
FAI
PbI_2/CsI
步骤304
载气
红外
加热系统
冷却
系统
FAI
PbI_2/CsI
步骤306
红外
加热系统
冷却
系统
FAI
PbI_2/CsI
步骤308
红外
加热系统
冷却
系统
$Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$

图3