

(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
2024 年 4 月 4 日 (04.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/066474 A1

- (51) 国际专利分类号:
H10K 39/15 (2023.01) **H10K 71/60** (2023.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/099522
- (22) 国际申请日: 2023 年 6 月 9 日 (09.06.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211194077.8 2022年9月28日 (28.09.2022) CN
- (71) 申请人: 隆基绿能科技股份有限公司 (**LONGI GREEN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。
- (72) 发明人: 顾小兵(**GU, Xiaobing**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。丁蕾(**DING, Lei**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。王永磊(**WANG, Yonglei**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。何永才(**HE, Yongcai**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。董鑫(**DONG, Xin**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。何博(**HE, Bo**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。李勃超(**LI, Bochao**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。

710100 (CN)。李巧艳(**LI, Qiaoyan**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。张富(**ZHANG, Fu**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。徐希翔(**XU, Xixiang**); 中国陕西省西安市长安区航天中路388号, Shaanxi 710100 (CN)。

- (74) 代理人: 北京润泽恒知识产权代理有限公司(**BEIJING RUN ZEHENG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM**); 中国北京市海淀区中关村南大街甲18号北京国际C座6层606, Beijing 100081 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,

(54) **Title:** PEROVSKITE SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND TANDEM SOLAR CELL

(54) 发明名称: 一种钙钛矿太阳能电池及其制造方法、叠层太阳能电池

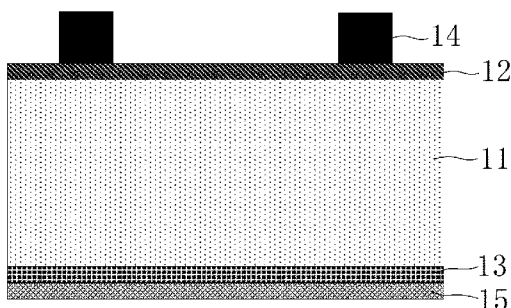


图 1

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of solar cells, and discloses a perovskite solar cell and a manufacturing method therefor, and a tandem solar cell, for use in enhancing the electron transport capability of an electron transport layer, and facilitating the improvement of the photoelectric conversion efficiency of a perovskite solar cell comprising the electron transport layer. The perovskite solar cell comprises: a light absorption layer, a hole transport layer, and an electron transport layer. The hole transport layer is formed at one side of the light absorption layer. The electron transport layer is formed at the side of the light absorption layer facing away from the hole transport layer. The materials of the electron transport layer comprise tin dioxide and a tin oxide. The stoichiometric ratio of the tin element to the oxygen element in the tin oxide is greater than 1:2 and less than or equal to 1:1. The manufacturing method for a perovskite solar cell is used for manufacturing the perovskite solar cell. A top cell comprised in the tandem solar cell is the perovskite solar cell.



BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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))。

(57) 摘要: 本申请公开了一种钙钛矿太阳能电池及其制造方法、叠层太阳能电池, 涉及太阳能电池技术领域, 用于增强电子传输层具有的电子传输能力, 利于提升包括该电子传输层的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。所述钙钛矿太阳能电池包括: 光吸收层、空穴传输层和电子传输层。上述空穴传输层形成在光吸收层的一侧。电子传输层形成在光吸收层背离空穴传输层的一侧。电子传输层的材料包括氧化锡和锡氧化物。该锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比大于1:2, 且小于等于1:1。所述钙钛矿太阳能电池的制造方法用于制造所述钙钛矿太阳能电池。所述叠层太阳能电池包括的顶电池为所述钙钛矿太阳能电池。

一种钙钛矿太阳能电池及其制造方法、叠层太阳能电池

本申请要求在 2022 年 9 月 28 日提交中国专利局、申请号为 202211194077.8、名称为“一种钙钛矿太阳能电池及其制造方法、叠层太阳能电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请
5 中。

技术领域

本申请涉及太阳能电池技术领域，尤其涉及一种钙钛矿太阳能电池及其制造方法、叠层太阳能电池。

10

背景技术

钙钛矿太阳能电池属于第三代太阳能电池，也称作新概念太阳能电池。因为其采用的钙钛矿材料具有吸光系数高、载流子迁移率高和扩散长度大、带隙可调节等一系列优点，故在太阳能电池领域受到了广泛的关注。

15 但是，现有的钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层的材料为氧化锡（化学式为 SnO_2 ，也可以称为二氧化锡），导致电子传输层具有的电子传输能力不佳，不利于提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

发明内容

20 本申请的目的在于提供一种钙钛矿太阳能电池及其制造方法、叠层太阳能电池，用于增强电子传输层具有的电子传输能力，利于提升包括该电子传输层的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

第一方面，本申请提供了一种钙钛矿太阳能电池，该钙钛矿太阳能电池包括：光吸收层、空穴传输层和电子传输层。上述空穴传输层形成在光吸收层的一侧。电子传输层形成在光吸收层背离空穴传输层的一侧。电子传输层的材料包括氧化锡和锡氧化物。该锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比
25 大于 1:2，且小于等于 1:1。

采用上述技术方案的情况下，本申请提供的钙钛矿太阳能电池包括光吸收层、以及分别形成在光吸收层具有的相对两侧的空穴传输层和电子传输层。

基于此，在实际的工作过程中，光吸收层吸收光子后会产生电子和空穴对。其中，未发生复合的空穴沿着靠近空穴传输层的方向运动，并经由空穴传输层传导至相应电极。未发生复合的电子沿着靠近电子传输层的方向运动，并经由电子传输层传导至相应电极，从而形成光电流。其中，上述电子传输层的材料包括氧化锡和锡氧化物。因氧化锡中锡的化合价为+4价、氧的化合价为-2价，故氧化锡中锡元素和氧元素的化学计量比为1:2。另外，上述锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比大于1:2，且小于等于1:1。可以理解的是，上述锡氧化物中氧元素的比例低于氧化锡中氧元素的比例，因此与现有技术中单纯采用氧化锡材料制成的电子传输层相比，在本申请提供的钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层的材料不仅包括氧化锡，还包括上述锡氧化物的情况下，可以使得本申请中的电子传输层内Sn/O比例增大，从而增加了电子传输层内的氧空位浓度。基于此，因上述电子传输层的导电原理是锡元素的外层电子与氧元素的外层电子形成化学键，当电子传输层中缺少氧的时候，锡元素的外层电子就形成了自由电子，实现导电。在上述情况下，当本申请提供的钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层内的氧空位浓度增大时，电子传输层内形成的自由电子越多，从而提高电子传输层具有的电子传输能力，加速了电子和空穴对在光吸收层和电子传输层相接触的界面分离，降低了电子的界面复合损耗，进而利于提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

作为一种可能的实现方式，上述锡氧化物包括氧化亚锡(化学式为 SnO)。

采用上述技术方案的情况下，氧化亚锡内锡的化合价为+2价、氧的化合价为-2价。基于此，在锡氧化物包括氧化亚锡的情况下，可以实现在氧化锡中掺杂 Sn^{2+} ，从而制造出混合价态的电子传输层，利于增加电子传输层内氧空位的浓度。并且，与锡氧化物包括锡和氧的化学计量比的数值包括小数相比，氧化亚锡中锡元素的比例和氧元素的比例相同，便于对制造氧化亚锡的锡源和氧源的比例进行调整，降低锡氧化物的制造难度。另外，氧化亚锡在常温常压下的化学性质较为稳定，可以提高包括该电子传输层的钙钛矿太阳能电池的工作稳定性。

在一种示例中，上述电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的范

围为：5:1 至 50:1。

采用上述技术方案的情况下，可以理解的是，电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的比值越大，电子传输层内氧化锡的含量越高，其内的氧化亚锡的含量越低。相应的，电子传输层内的氧空位的浓度越小。相反的，
5 电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的比值越小，电子传输层内氧空位的浓度越大。在上述情况下，当电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的范围为 5:1 至 50:1 时，电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比值大小适中，可以防止因上述化学计量比值较大而导致电子传输层内的氧空位浓度较低，确保电子传输层具有适当的电子传输能力。同时，还可以防
10 止因上述化学计量比值较小使得电子传输层成为 P 型氧化物半导体层而导致光吸收层产生的电子在电子传输层内的复合速率增大，确保钙钛矿太阳能电池具有较高的光电转换效率。

作为一种可能的实现方式，沿着光吸收层的厚度方向，上述电子传输层包括交替层叠的第一含锡氧化物层和第二含锡氧化物层。第一含锡氧化物层
15 的材料为氧化锡。第二含锡氧化物层的材料为锡氧化物。

采用上述技术方案的情况下，与材料为氧化锡的第一含锡氧化物层相比，材料为锡氧化物的第二含锡氧化物层内具有较高浓度的氧空位，因此相比于第一含锡氧化物层，第二含锡氧化物层的电子传输能力更高。基于此，沿着光吸收层的厚度方向，材料为氧化锡的第一含锡氧化物层与材料为锡氧化物的第二含锡氧化物层交替层叠设置，利于使得电子传输层内的氧空位可以沿
20 着垂直于电子传输层的厚度方向均匀分布，进而利于使得电子传输层沿垂直于其厚度的方向的各部分具有的电子传输能力大致相同，防止电子传输层沿垂直于厚度方向的各部分对电子的传输速率不一致现象的发生，确保光吸收层沿垂直于厚度方向的各部分产生的电子均能够被电子传输层有效传输，进
25 一步提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

作为另一种可能的实现方式，上述电子传输层为氧化锡和锡氧化物混合而成的混合材料层。此时，利于使得电子传输层沿厚度方向的各部分具有的电子传输能力大致相同，防止电子传输层沿厚度方向的各部分对电子的传输速率不一致现象的发生，降低光吸收层产生的电子在电子传输层内与氧空位

发生复合的速率，进一步提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。另外，还可以为氧化锡和锡氧化物在电子传输层内的分布提供了更多的实现方案，提高了本申请提供的钙钛矿太阳能电池在不同应用场景下的适用性。

作为一种可能的实现方式，上述电子传输层的厚度为 10nm 至 200nm。

- 5 此时，电子传输层的厚度范围较大，可以在确保将光吸收层产生、且未发生复合的电子传导至相应电极的前提下，可以降低为制造固定厚度的电子传输层而严格控制电子传输层的形成时间等形成条件，降低电子传输层的制造难度。

第二方面，本申请还提供了一种叠层太阳能电池。该叠层太阳能电池包
10 括底电池、以及位于底电池上的顶电池。顶电池为上述第一方面及其各种实现方式提供的钙钛矿太阳能电池。

本申请中第二方面及其各种实现方式的有益效果，可以参考第一方面及其各种实现方式中的有益效果分析，此处不再赘述。

第三方面，本申请还提供了一种钙钛矿太阳能电池的制造方法，该钙钛
15 矿太阳能电池的制造方法包括：

提供一基底。

在基底上依次形成空穴传输层、光吸收层和电子传输层。或，在基底上依次形成电子传输层、光吸收层和空穴传输层。其中，

电子传输层的材料包括氧化锡和锡氧化物。锡氧化物内锡元素和氧元素
20 的化学计量比大于 1:2，且小于等于 1:1。

本申请中第三方面具有的有益效果，可以参考第一方面及其各种实现方式中的有益效果分析，此处不再赘述。

作为一种可能的实现方式，形成电子传输层包括以下步骤：

向反应腔室内 X 次交替通入锡源和第一氧源。X 为大于或等于 1 的正整
25 数。锡源内锡的化合价为+2 价。第一氧源包括水和醇中的至少一种。

向反应腔室内 Y 次交替通入上述锡源和第二氧源。Y 为大于或等于 1 的正整数。第二氧源包括氧气、臭氧和双氧水中的至少一种。

循环 Z 次上述操作，直至形成具有目标厚度的电子传输层。Z 为大于或等于 1 的正整数。

采用上述技术方案的情况下,向反应腔室内 X 次交替通入上述锡源和第一氧源,可以形成一层具有一定厚度的含锡的氧化物层。另外,向反应腔室内 Y 次交替通入上述锡源和第二氧源,可以在其上形成另一层含锡的氧化物层。可以理解的是,因这两次操作中的锡源为+2 价锡源、且第一氧源和第二氧源的氧化性不同,同时第一氧源与+2 价锡源反应可以形成氧化亚锡,第二氧源可以将+2 价锡氧化为更高的+4 价锡等,故上述两层含锡的氧化物层的材料不同。基于此,在循环 Z 此上述操作后,可以获得由上述两层含锡的氧化层交替层叠 Z 次设置的电子传输层。其中,该情况下具有的有益效果可以参考前文所述的电子传输层包括交替层叠设置的第一含锡氧化物层和第二含锡氧化物层的有益效果分析,此处不再赘述。

作为一种可能的实现方式,形成电子传输层包括步骤:向反应腔室内交替通入锡源、以及由第一氧源和第二氧源组成的混合物,直至形成具有目标厚度的电子传输层;其中,锡源内锡的化合价为+2 价。第一氧源包括水和醇中的至少一种。第二氧源包括氧气、臭氧和双氧水中的至少一种。

采用上述技术方案的情况下,以先向反应腔室内通入锡源为例对电子传输层包括的其中一子层的形成过程进行说明:向反应腔室内通入+2 价的锡源后,向该反应腔室内通入了第一氧源和第二氧源的混合物。此时,因第一氧源的氧化性较弱、且第二氧源的氧化性较强,故如前文所述,+2 价的锡源与氧化性不同的第一氧源和第二氧源所形成的每一子层的材料不仅包括氧化锡,还包括锡氧化物。基于此,通过该方式形成的电子传输层为氧化锡和锡氧化物混合而成的混合材料层。相应的,该情况下具有的有益效果可以参考前文所述的电子传输层为氧化锡和锡氧化物混合而成的混合材料层的有益效果分析,此处不再赘述。

作为一种可能的实现方式,形成电子传输层包括以下步骤:

向反应腔室内 X 次交替通入第一锡源和氧源。X 为大于或等于 1 的正整数。第一锡源内锡的化合价为+2 价。氧源包括水和醇中的至少一种。

向反应腔室内 Y 次交替通入第二锡源和上述氧源。Y 为大于或等于 1 的正整数。第二锡源内锡的化合价为+4 价。

循环 Z 次上述操作,直至形成具有目标厚度的电子传输层。Z 为大于或

等于 1 的正整数。

采用上述技术方案的情况下,向反应腔室内 X 次交替通入上述第一锡源和氧源,可以形成一层具有一定厚度的含锡的氧化物层。另外,向反应腔室内 Y 次交替通入上述第二锡源和氧源,可以在其上形成另一层含锡的氧化物层。可以理解的是,因这两次操作中的氧源为氧化性较弱的氧源、且第一锡源和第二锡源内锡的化合价不同,同时在不采用等离子体等方式辅助反应的情况下第一锡源和第二锡源与氧化性较弱的氧源反应所获得的材料内锡的化合价基本不变,故上述两层含锡的氧化物层的材料不同。基于此,在循环 Z 此上述操作后,可以获得由上述两层含锡的氧化层交替层叠 Z 次设置的电子传输层。其中,该情况下具有的有益效果可以参考前文所述的电子传输层包括交替层叠设置的第一含锡氧化物层和第二含锡氧化物层的有益效果分析,此处不再赘述。

示例性的,在上述两种情况下, $1 \leq X \leq 10$, $30 \leq Y \leq 50$ 。

采用上述技术方案的情况下,如前文所述,在第一种情况中,+2 价锡源与第一氧源反应所形成的材料为氧化亚锡。而在+2 价锡源与第二氧源反应所形成的材料中锡的化合价高于+2 价、且小于等于+4 价。另外,在第二种情况中,+2 价第一锡源与氧化性较弱的氧源反应形成的材料为氧化亚锡。而+4 价第二锡源与上述氧源反应所形成的材料中锡的化合价高于+2 价、且小于等于+4 价。基于此,上述材料中锡的化合价大于等于+2 价、且小于+4 价的一者为锡氧化物。因此当 $1 \leq X \leq 10$, $30 \leq Y \leq 50$ 时,电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比的范围为 5:1 至 50:1,该情况下具有的有益效果可以参考前文所述的电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的范围为 5:1 至 50:1 具有的有益效果分析,此处不再赘述。相应的,当第一氧源为氧化性较强的氧源、且第二氧源为氧化性较弱的氧源时, $1 \leq X \leq 10$ 、且 $30 \leq Y \leq 50$ 对应的有益效果与上述有益效果相同,此处不再赘述。

作为一种可能的实现方式,形成电子传输层包括步骤:向反应腔室内交替通入由第一锡源和第二锡源组成的混合物、以及氧源,直至形成具有目标厚度的电子传输层。其中,第一锡源内锡的化合价为+2 价。第二锡源内锡的化合价为+4 价。氧源包括水和醇中的至少一种。该情况下具有的有益效

果可以参考前文所述的向反应腔室内交替通入锡源、以及由第一氧源和第二氧源组成的混合物的有益效果分析，此处不再赘述。

作为一种可能的实现方式，形成电子传输层包括步骤：向反应腔室内 Z 次交替通入锡源和氧源，直至形成具有目标厚度的电子传输层。其中，在 X 次交替通入过程中，向反应腔室内通入锡源的同时进行等离子体放电。Z 为大于 1 的正整数。X 为小于 Z、且大于等于 1 的正整数。其中，锡源中锡的化合价为+2 价。氧源包括水和醇中的至少一种。

采用上述技术方案的情况下，在向反应腔室内通入+2 价锡源的同时进行等离子体放电，可以通过等离子体的引入，产生大量活性自由基，增强了+2 价锡源的反应活性。此时，即使再向反应腔室内通入氧化性较弱的氧源，也可以将+2 价锡源中的锡氧化为具有更高价态的锡，从而可以使得一次交替后所形成的子层的材料包括氧化锡等锡的化合价大于+2 价、且小于等于+4 价的含锡的氧化物。而在反应腔室内通入锡源时不进行等离子体放电的情况，再向反应腔室内通入氧化性较弱的氧源，可以形成氧化亚锡，从而制造出材料包括锡混合价态的电子传输层，为形成电子传输层提供了更多的实现方案，提高了本申请提供的制造方法在不同应用场景下的适用性。

作为一种可能的实现方式，向反应腔室内通入锡源前，钙钛矿太阳能电池的制造方法还包括：采用保护气体吹扫反应腔室。在此情况下，可以将反应腔室内多余的氧源吹扫至反应腔室外，确保一次交替反应中锡源和氧源的比例满足预设方案的要求，提高制造精度。同时，还可以在第一次交替后，将反应腔室内多余的反应副产物吹扫至反应腔室外，防止反应副产物影响所制造的电子传输层的成膜质量，进一步提高电子传输层具有的电子传输能力。

作为一种可能的实现方式，向反应腔室内通入氧源前，钙钛矿太阳能电池的制造方法还包括：采用保护气体吹扫反应腔室。在此情况下，可以将反应腔室内多余的锡源吹扫至反应腔室外，确保一次交替反应中锡源和氧源的比例满足预设方案的要求，提高制造精度。同时，还可以在第一次交替后，将反应腔室内多余的反应副产物吹扫至反应腔室外，防止反应副产物影响所制造的电子传输层的成膜质量，进一步提高电子传输层具有的电子传输能力。

作为一种可能的实现方式，形成电子传输层的反应温度为 50℃至 250℃。

在此情况下，形成电子传输层的反应温度大小适中，防止因反应温度较小而导致锡源和氧源反应不完全影响电子传输层的形成质量，还可以防止因反应温度较低使得反应速率较小而导致电子传输层的制造效率较低，提高钙钛矿太阳能电池的良率和速率。此外，还可以防止因反应温度较大而导致电子传输层与光吸收层之间的兼容性变差，确保上述电子传输层在钙钛矿太阳能电池中具有较高的可应用性。

应当理解的是，以上的一般描述和后文的细节描述仅是示例性和解释性的，并不能限制本申请。

10 附图说明

此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解，构成本申请的一部分，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。在附图中：

图1为本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的第一种结构的纵向剖视示意图；

图2为本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的第二种结构的纵向剖视示意图；

图3为本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的第三种结构的纵向剖视示意图；

20 图4为本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的第四种结构的纵向剖视示意图；

图5为本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层的一种结构剖视示意图；

25 图6为本申请实施例提供的叠层太阳能电池的一种结构的纵向剖视示意图；

图7为本申请实施例提供的叠层太阳能电池的另一种结构的纵向剖视示意图；

图8为本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的制造方法流程图。

附图标记：11 为光吸收层，12 为空穴传输层，13 为电子传输层，131

为第一含锡氧化物层，132 为第二含锡氧化物层，14 为第一电极，15 为第一透明导电层，16 为钝化减反层，17 为硅衬底，18 为第一本征硅层，19 为 P 型掺杂硅层，20 为第二本征硅层，21 为 N 型掺杂硅层，22 为第二透明导电层，23 为第三透明导电层，24 为第二电极，25 为第三电极。

5

具体实施例

以下，将参照附图来描述本申请的实施例。但是应该理解，这些描述只是示例性的，而并非要限制本申请的范围。此外，在以下说明中，省略了对公知结构和技术的描述，以避免不必要地混淆本申请的概念。

10 在附图中示出了根据本申请实施例的各种结构示意图。这些图并非是按比例绘制的，其中为了清楚表达的目的，放大了某些细节，并且可能省略了某些细节。图中所示出的各种区域、层的形状以及它们之间的相对大小、位置关系仅是示例性的，实际中可能由于制造公差或技术限制而有所偏差，并且本领域技术人员根据实际所需可以另外设计具有不同形状、大小、相对位置
15 的区域/层。

在本申请的上下文中，当将一层/元件称作位于另一层/元件“上”时，该层/元件可以直接位于该另一层/元件上，或者它们之间可以存在居中层/元件。另外，如果在一种朝向中一层/元件位于另一层/元件“上”，那么当调转朝向时，该层/元件可以位于该另一层/元件“下”。为了使本申请所要解决的技术
20 问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、
25 “第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本申请的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。“若干”的含义是一个或一个以上，除非另有明确具体的限定。

在本申请的描述中，需要说明的是，除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是

可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。

5 钙钛矿太阳能电池属于第三代太阳能电池，也称作新概念太阳能电池。因为其采用的钙钛矿材料具有吸光系数高、载流子迁移率高和扩散长度大、带隙可调节等一系列优点，故在太阳能电池领域受到了广泛的关注。目前，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经突破 25.5%，已与成熟的薄膜太阳能电池性能相当。更重要的是，钙钛矿太阳能电池还可以进行低温处理，这就
10 使得它在需要解决可拉伸问题的下一代低成本光伏工艺中，具有很大的竞争优势。并且，可低温加工性也使得钙钛矿太阳能电池与柔性可穿戴电子设备兼容。

有效的钙钛矿太阳能电池结构一般包括空穴传输层、光吸收层、电子传输层、透明导电层和电极。其中，光吸收层的材料为钙钛矿材料。另外，从
15 载流子的角度看，上述电子传输层和空穴传输层分别选择性地将电子和空穴传输到透明导电层或电极上。基于此，在实际的应用过程中，钙钛矿太阳能电池接受太阳光照射时，光吸收层首先吸收光子产生电子-空穴对。其中，未复合的电子和空穴分别被电子传输层和空穴传输层收集，即电子从光吸收层传输到电子传输层，最后被电极收集。而空穴从光吸收层传输到空穴传输
20 层，最后被电极收集，产生光电流。

具体的，上述电子传输层的材料、以及电子传输层的制造方式一直以来都是钙钛矿太阳能电池的研究热点。现有的电子传输层的材料通常为 TiO_2 和 SnO_2 。其中，致密的介孔 TiO_2 电子传输层能够有效的提取电子，使其受到了绝大多数研究者的青睐。但是，致密的介孔 TiO_2 电子传输层的制造温
25 度超过 400°C ，使得其难以与具有低温加工特性的钙钛矿太阳能电池所兼容。并且致密的介孔 TiO_2 电子传输层具有光催化特性，降低了光吸收层对光的利用率，进而限制了其在钙钛矿太阳能电池上的应用。而对于上述 SnO_2 来说， SnO_2 的电子迁移率高、其制造温度低于 180°C 、且其对应的 -4.0eV 的导带底能够与钙钛矿材料的光吸收层实现能级匹配，使得其成为了最具潜力的

备选电子传输材料。但是， SnO_2 材料制造形成的电子传输层具有的电子传输能力不佳，不利于提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

为了解决上述技术问题，本申请实施例提供了一种钙钛矿太阳能电池。如图 1 所示，该钙钛矿太阳能电池包括：光吸收层 11、空穴传输层 12 和电子传输层 13。上述空穴传输层 12 形成在光吸收层 11 的一侧。电子传输层 13 形成在光吸收层 11 背离空穴传输层 12 的一侧。电子传输层 13 的材料包括氧化锡和锡氧化物。该锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比大于 1:2，且小于等于 1:1。

具体来说，从材料方面来讲，在一些示例中，上述光吸收层的材料的分子通式为 ABX_3 。其中，A、B 为大小不同的阳离子，X 是与两者键合的阴离子。并且，阳离子 B 与阴离子 X 配位组成正八面体对称结构，而阳离子 A 位于八个正八面体的中心位置，阳离子 B 位于正八面体的中心位置。具体的，光吸收层的材料可以为无机钙钛矿材料，也可以为有机钙钛矿材料，还可以为有机-无机杂化钙钛矿材料。例如：光吸收层的材料可以为 CsPbI_2Br 、 MAPbBr_3 、 FAPbI_3 或 $\text{Cs}_{1-y-z}\text{FA}_y\text{MA}_z\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ （其中，FA 为甲醚，MA 为甲胺， $0 \leq x \leq 3$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ，且 $0 \leq y+z \leq 1$ ）等。

从结构方面来讲，光吸收层的厚度可以根据实际需求进行设置，此处不做具体限定。此外，如图 1 所示，光吸收层 11 的两个相对的表面可以为平坦的抛光面。或者，光吸收层与受光面相对的一面为绒面，其与背光面相对的一面为抛光面。在此情况下，绒面结构具有陷光作用，因此当光吸收层的表面为绒面时，可以使得更多的光线折射至光吸收层内。并且，因抛光面具有相对良好的反射特性，因此在光线达到光吸收层与背光面相对的一面后可以至少部分被反射回光吸收层内，被光吸收层重新利用，从而提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。又或者，如图 2 所示，光吸收层 11 的两个相对的表面也可以均为绒面。此时，如图 6 和图 7 所示，在将本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池作为叠层太阳能电池包括的顶电池时，光吸收层 11 与底电池相接触的一面为绒面，可以使得更多的光线折射至底电池内，提高底电池的光电转换效率。

对于上述空穴传输层来说，空穴传输层的材料可以为有机空穴传输材料

(例如: 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(可缩写为 Sprio-OMeTAD)、2,2,7,7-四(N,N-二对甲苯基)氨基-9,9'-螺二芴(可缩写为 spiro-TTB)、三氟甘露糖(可缩写为 TATM)、(2-(3,6-二甲氧基-9H-吡唑-9-基)乙基)膦(可缩写为 MeO-2PACz)、[4-(3,6-二甲基-9H-吡唑-9-基)丁基]磷酸(可缩写为 Me-4PACz)或(2-(9H-吡唑-9-基)乙基)膦酸(可缩写为 2PACz)等),也可以为无机空穴传输材料(例如:氧化钼、氧化镍或氧化亚铜等)。空穴传输层的厚度可以根据实际应用场景设置,只要能够应用至本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池中均可。

对于上述电子传输层来说,从规格方面来讲,电子传输层的厚度可以根据实际需求进行设置。示例性的,电子传输层的厚度可以为 10nm 至 200nm。此时,电子传输层的厚度范围较大,可以在确保将光吸收层产生、且未发生复合的电子传导至相应电极的前提下,可以降低为制造固定厚度的电子传输层而严格控制电子传输层的形成时间等形成条件,降低电子传输层的制造难度。

从材料方面来讲,电子传输层的材料包括氧化锡和锡氧化物。其中,锡氧化物内锡元素和氧元素的具体化学计量比、电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比、以及氧化锡和锡氧化物在电子传输层内的分布方式,可以根据实际需求进行设置,只要能够应用至本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池中均可。

需要说明的是,如图 3 所示,本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池可以为反式结构,即上述空穴传输层 12、光吸收层 11 和电子传输层 13 自上而下依次层叠设置。或者,如图 4 所示,本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池也可以为正式结构,即上述电子传输层 13、光吸收层 11 和空穴传输层 12 自上而下依次层叠设置。

在一些情况下,如图 1 所示,本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池还包括第一电极 14 和第一透明导电层 15。其中,第一电极 14 形成在空穴传输层 12 背离光吸收层 11 的一侧,用于导出空穴传输层收集的空穴。第一透明导电层 15 形成在电子传输层 13 背离光吸收层 11 的一侧,用于导出电子传输层收集的电子。

具体的，上述第一电极的材料可以为铝、金、银、铜、钨等导电材料。上述第一透明导电层的材料可以为氧化铟锡、掺氟氧化锡、掺铟氧化锌、氧化铟钨、掺铝氧化锌或掺硼氧化锌中的任意一种或至少两种的组合。第一透明导电层的厚度可以根据实际需求进行设置，此处不做具体限定。

5 如图 1 所示，本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池在实际的工作过程中，光吸收层 11 吸收光子后会产生电子和空穴对。其中，未发生复合的空穴沿着靠近空穴传输层 12 的方向运动，并经由空穴传输层 12 传导至相应电极。未发生复合的电子沿着靠近电子传输层 13 的方向运动，并经由电子传输层 13 传导至相应电极，从而形成光电流。在此情况下，上述电子传输层
10 13 的材料包括氧化锡和锡氧化物。因氧化锡中锡的化合价为+4 价、氧的化合价为-2 价，故氧化锡中锡元素和氧元素的化学计量比为 1:2。另外，上述锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比大于 1:2，且小于等于 1:1。可以理解的是，上述锡氧化物中氧元素的比例低于氧化锡中氧元素的比例，因此与现有技术中单纯采用氧化锡材料制成的电子传输层相比，在本申请实施例提
15 供的钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层 13 的材料不仅包括氧化锡，还包括上述锡氧化物的情况下，可以使得本申请实施例中的电子传输层 13 内 Sn/O 比例增大，从而增加了电子传输层 13 内的氧空位浓度。基于此，因上述电子传输层 13 的导电原理是锡元素的外层电子与氧元素的外层电子形成化学键，当电子传输层 13 中缺少氧的时候，锡元素的外层电子就形成了自由
20 电子，实现导电。在上述情况下，当本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层 13 内的氧空位浓度增大时，电子传输层 13 内形成的自由电子越多，从而可以提高电子传输层 13 具有的电子传输能力，加速了电子和空穴对在光吸收层 11 和电子传输层 13 相接触的界面分离，降低了电子的界面复合损耗，进而利于提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

25 可以理解的是，上述锡氧化物的具体种类与锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比的大小相关。其中，可以根据锡氧化物内锡元素和氧元素的具体化学计量比将锡氧化物的具体种类分为以下两种情况进行说明：

第一种：锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比可以为 1:1。此时，锡氧化物为氧化亚锡、且电子传输层的材料包括氧化锡和氧化亚锡。

第二种：锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比可以为大于 1:2，且小于 1:1 的小数。此时，锡氧化物内一部分锡的化合价可以为+4 价，另一部分锡的化合价可以为+2 价。例如：锡氧化物为四氧化三锡或六氧化五锡等。

又例如：锡氧化物包括氧化亚锡和四氧化三锡。

- 5 值得注意的是，氧化亚锡内锡的化合价为+2 价、氧的化合价为-2 价。基于此，在锡氧化物包括氧化亚锡的情况下，可以实现在氧化锡中掺杂 Sn^{2+} ，从而制造出混合价态的电子传输层，利于增加电子传输层内氧空位的浓度。并且，与锡氧化物包括锡和氧的化学计量比的数值包括小数相比，氧化亚锡中锡元素的比例和氧元素的比例相同，便于对制造氧化亚锡的锡源和氧源的比例进行调整，降低锡氧化物的制造难度。另外，氧化亚锡在常温常压下的化学性质较为稳定，可以提高包括该电子传输层的钙钛矿太阳能电池的工作稳定性。
- 10

- 具体的，在锡氧化物包括氧化亚锡的情况下，电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的具体化学计量比，可以根据实际需求进行设置。例如：上述电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的范围可以为：5:1 至 50:1。可以理解的是，电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的比值越大，电子传输层内氧化锡的含量越高，其内的氧化亚锡的含量越低。相应的，电子传输层内的氧空位的浓度越小。相反的，电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的比值越小，电子传输层内氧空位的浓度越大。在上述情况下，当电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的范围为 5:1 至 50:1 时，电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比值大小适中，可以防止因上述化学计量比值较大而导致电子传输层内的氧空位浓度较低，确保电子传输层具有适当的电子传输能力。同时，还可以防止因上述化学计量比值较小使得电子传输层成为 P 型氧化物半导体层而导致光吸收层产生的电子在电子传输层内的复合速率增大，确保钙钛矿太阳能电池具有较高的光电转换效率。
- 15
- 20
- 25

作为一种可能的实现方式，如图 5 所示，沿着光吸收层 11 的厚度方向，上述电子传输层 13 包括交替层叠的第一含锡氧化物层 131 和第二含锡氧化物层 132。第一含锡氧化物层 131 的材料为氧化锡。第二含锡氧化物层 132 的材料为锡氧化物。

具体的，电子传输层中与光吸收层相接触的膜层可以为第一含锡氧化物层、也可以为第二含锡氧化物层。电子传输层与第一电极相接触的膜层可以为第一含锡氧化物层、也可以为第二含锡氧化物层。另外，电子传输层包括的第一含锡氧化物层和第二含锡氧化物层的层数和厚度可以根据电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比、电子传输层的总厚度、以及实际需求进行确定，此处不做具体限定。

例如：在锡氧化物包括氧化亚锡、且电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的范围为：5:1 至 50:1 的情况下，第一含锡氧化物层的层数可以大于等于 30 层、且小于等于 50 层。第二含锡氧化物层的层数可以大于等于 1 层、且小于等于 10 层。

采用上述技术方案的情况下，与材料为氧化锡的第一含锡氧化物层相比，材料为锡氧化物的第二含锡氧化物层内具有较高浓度的氧空位，因此相比于第一含锡氧化物层，第二含锡氧化物层的电子传输能力更高。基于此，沿着光吸收层的厚度方向，材料为氧化锡的第一含锡氧化物层与材料为锡氧化物的第二含锡氧化物层交替层叠设置，利于使得电子传输层内的氧空位可以沿着垂直于电子传输层的厚度方向均匀分布，进而利于使得电子传输层沿垂直于其厚度的方向的各部分具有的电子传输能力大致相同，防止电子传输层沿垂直于厚度方向的各部分对电子的传输速率不一致现象的发生，确保光吸收层沿垂直于厚度方向的各部分产生的电子均能够被电子传输层有效传输，进一步提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

作为另一种可能的实现方式，上述电子传输层为氧化锡和锡氧化物混合而成的混合材料层。此时，利于使得电子传输层沿厚度方向的各部分具有的电子传输能力大致相同，防止电子传输层沿厚度方向的各部分对电子的传输速率不一致现象的发生，降低光吸收层产生的电子在电子传输层内与氧空位发生复合的速率，进一步提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。另外，还可以为氧化锡和锡氧化物在电子传输层内的分布提供了更多的实现方案，提高了本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池在不同应用场景下的适用性。

作为一种可能的实现方式，如图 3 和图 4 所示，本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池还包括钝化减反层 16，以对钙钛矿太阳能电池的受光面进行

钝化，降低载流子在受光面一侧的复合速率，提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。此外，钝化减反层 16 还可以使得更多的光线由钙钛矿太阳能电池的受光面折射至电池内部，提高钙钛矿太阳能电池对光能的利用率。其中，上述钝化减反层 16 的形成位置根据钙钛矿太阳能电池的具体结构相关。例如：如前文所述，如图 3 所示，当钙钛矿太阳能电池为反式结构时，钝化减反层 16 形成在空穴传输层 12 背离光吸收层 11 的一侧。又例如：如图 4 所示，当钙钛矿太阳能电池为正式结构时，钝化减反层 16 形成在电子传输层 13 背离光吸收层 11 的一侧。

具体的，钝化减反层的材质可以为氟化镁、氮化硅、氧化硅或氟化锂等材料。钝化减反层的厚度可以根据实际需求进行设置，此处不做具体限定。

本申请实施例还提供了一种叠层太阳能电池。该叠层太阳能电池包括底电池、以及位于底电池上的顶电池。顶电池为上述实施例提供的钙钛矿太阳能电池。

具体的，上述底电池可以为异质结电池、钝化发射极背面电池、隧穿氧化层钝化接触电池、交叉指式背接触电池或交叉指式背接触异质结电池等。此外，可以理解的是，叠层太阳能电池中的底电池和顶电池串联。其中，如图 6 所示，可以通过将钙钛矿太阳能电池包括的空穴传输层 12 设置在底电池的上方。此时，通过顶电池的正极与底电池的负极耦合，以实现二者串联。或者，如图 7 所示，也可以通过将钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层 13 设置在底电池的上方。此时，通过顶电池的负极与底电池的正极耦合，以实现二者串联。

如图 6 和图 7 所示，以底电池为硅异质结电池为例对叠层太阳能电池的具体结构进行说明。其中，底电池可以包括硅衬底 17、第一本征硅层 18、P 型掺杂硅层 19、第二本征硅层 20 和 N 型掺杂硅层 21。

具体的，如图 6 所示，若通过将钙钛矿太阳能电池包括的空穴传输层 12 设置在底电池的上方，则沿远离硅衬底 17 的方向，第二本征硅层 20 和 N 型掺杂硅层 21 依次层叠设置在硅衬底 17 的受光面上。沿远离硅衬底 17 的方向，第一本征硅层 18 和 P 型掺杂硅层 19 依次层叠设置在硅衬底 17 的背光面上。

或者，如图 7 所示，若通过将钙钛矿太阳能电池包括的电子传输层 13 设置在底电池的上方，则沿远离硅衬底 17 的方向，第一本征硅层 18 和 P 型掺杂硅层 19 依次层叠设置在硅衬底 17 的受光面上。沿远离硅衬底 17 的方向，第二本征硅层 20 和 N 型掺杂硅层 21 依次层叠设置在硅衬底 17 的背光面上。

在一些情况下，如图 6 和图 7 所示，叠层太阳能电池还包括第二电极 24、第三电极 25、第二透明导电层 22 和第三透明导电层 23。其中，第二透明导电层 22 形成在空穴传输层 12 背离光吸收层 11 的一侧。第三透明导电层 23 形成在底电池的背光面一侧。第二电极 24 形成在钙钛矿太阳能电池的受光面一侧。第三电极 25 形成在第三透明导电层 23 上。具体的，第二电极 24 和第三电极 25 的材料可以参考前文所述的第一电极的材料。第二透明导电层 22 和第三透明导电层 23 的材料可以参考前文所述的第一透明导电层的材料。

与现有技术相比，本申请实施例提供的叠层太阳能电池的有益效果，可以参考上述实施例提供的钙钛矿太阳能电池的有益效果分析，此处不再赘述。

如图 8 所示，本申请实施例还提供了一种钙钛矿太阳能电池的制造方法，该钙钛矿太阳能电池的制造方法包括以下步骤：

首先，提供一基底。该基底可以为其上未形成有其它结构的透明导电基底。例如：该基底可以为氧化锡透明导电玻璃基底。或者，该基底还可以为其上形成有一些膜层的基底。在此情况下，形成有一些膜层的基底的具体结构可以根据实际应用场景设置，只要能够应用至本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的制造方法中均可。例如：如图 6 和图 7 所示，上述形成有一些膜层的基底可以为前文所述的底电池。

如图 4 所示，在基底上依次形成空穴传输层 12、光吸收层 11 和电子传输层 13。或者，如图 3 所示，在基底上依次形成电子传输层 13、光吸收层 11 和空穴传输层 12。其中，上述电子传输层 13 的材料包括氧化锡和锡氧化物。锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比大于 1:2，且小于等于 1:1。

具体的，可以根据所制造的钙钛矿太阳能电池为正式结构还是反式结构确定钙钛矿太阳能电池所包括的各膜层的制造顺序。

例如：在钙钛矿太阳能电池为反式结构的情况下，可以在基底上依次形成电子传输层、光吸收层和空穴传输层，从而使得空穴传输层靠近钙钛矿太阳能电池的受光面。

又例如：在钙钛矿太阳能电池为正式结构的情况下，可以在基底上依次形成空穴传输层、光吸收层和电子传输层，从而使得电子传输层靠近钙钛矿太阳能电池的受光面。

与现有技术相比，本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的制造方法的有益效果，可以参考上述实施例提供的钙钛矿太阳能电池的有益效果分析，此处不再赘述。

在实际的应用过程中，以在基底上依次形成电子传输层、光吸收层和空穴传输层为例对制造钙钛矿太阳能电池的制造过程进行说明。首先，可以采用原子层沉积、通过等离子辅助的原子层沉积等工艺在基底上形成电子传输层。接着可以采用溶液法等工艺在电子传输层上形成光吸收层。最后，可以采用旋转涂覆等工艺在光吸收层上形成空穴传输层。其中，上述空穴传输层、光吸收层和电子传输层的材料等信息可以参考前文，此处不再赘述。

具体的，因原子层沉积工艺是一种在气相中使用连续化学反应的薄膜形成工艺，其可以将物质以单原子膜形式一层一层的镀在基底表面，故采用原子层沉积工艺制造电子传输层可以使得所形成的电子传输层的厚度均匀。另外，原子层沉积工艺具有自限制机制，可以在提高电子传输层的厚度精度的同时，便于控制电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比，确保电子传输层具有较高电子传输能力。基于此，本申请实施例提供的钙钛矿太阳能电池的制造方法优选采用原子层沉积工艺制造电子传输层。在此情况下，在实际制造时，需要向原子层沉积设备的反应腔室内交替通入锡源和氧源，直至形成目标厚度的电子传输层。

可以理解的是，在上述锡源内锡的化合价不同、以及氧源的氧化性强弱的不同，所形成的含锡的氧化物中锡元素和氧元素的化学计量比也不相同。基于此，可以将采用原子层沉积工艺形成电子传输层时，反应原材料包括的锡源和氧源至少分为以下三种情况进行说明：

第一种：锡源内锡的化合价为+2 价。氧源包括第一氧源和第二氧源。

第一氧源包括水和醇中的至少一种。第二氧源包括氧气、臭氧和双氧水中的至少一种。在此情况下，上述水和醇的氧化性较弱，而氧气、臭氧和双氧水的氧化性较强。基于此，在锡源内锡的化合价为+2价时，第一氧源与+2价锡源反应可以形成氧化亚锡。第二氧源可以将+2价锡氧化为更高的+4价锡等，从而可以制造出材料包括锡混合价态的电子传输层。

具体的，在锡源内锡的化合价为+2价的情况下，该锡源可以为二甲基氨基-2-甲基-2-丙氧基锡(II)、双(N-乙氧基-2,2-二甲基丙酰胺基)锡(II)或双(叔戊氧基)-锡(II)等。

另外，上述第一氧源可以仅为水，也可以仅为醇，还可以是水和醇的混合溶液。其中，当第一氧源为水和醇的混合溶液时，混合溶液中水和醇的比例可以根据实际需求进行设置，此处不做具体限定。上述醇可以是乙醇、丙醇等。

上述第二氧源可以仅包括氧气、臭氧和双氧水中的任一种。或者，第二氧源可以包括氧气、臭氧和双氧水中的任意两种。又或者，第二氧源可以包括氧气、臭氧和双氧水。其中，当第二氧源包括氧气、臭氧和双氧水中的至少两种时，第二氧源中各成分的比例可以根据实际需求进行设置，此处不做具体限定。

在实际的应用过程中，当锡源和氧源为上述第一种情况限定的锡源、第一氧源和第二氧源时，可以根据电子传输层内氧化锡和锡氧化物的分布情况确定向反应腔室内通入锡源、第一氧源和第二氧源的方式。

在一种示例中，在第一种情况下，形成电子传输层包括以下步骤：首先，向反应腔室内X次交替通入锡源和第一氧源。X为大于或等于1的正整数。接着，向反应腔室内Y次交替通入锡源和第二氧源。Y为大于或等于1的正整数。然后循环Z次上述操作，直至形成具有目标厚度的电子传输层。Z为大于或等于1的正整数。

在此情况下，向反应腔室内X次交替通入上述锡源和第一氧源，可以形成一层具有一定厚度的含锡的氧化物层。另外，向反应腔室内Y次交替通入上述锡源和第二氧源，可以在其上形成另一层含锡的氧化物层。可以理解的是，因这两次操作中的锡源为+2价锡源、且第一氧源和第二氧源的氧化性

不同，同时第一氧源与+2 价锡源反应可以形成氧化亚锡，第二氧源可以将+2 价锡氧化为更高的+4 价锡等，故上述两层含锡的氧化物层的材料不同。基于此，在循环 Z 此上述操作后，可以获得由上述两层含锡的氧化层交替层叠 Z 次设置的电子传输层。其中，该情况下具有的有益效果可以参考前文所述

5 所述的电子传输层包括交替层叠设置的第一含锡氧化物层和第二含锡氧化物层的有益效果分析，此处不再赘述。

具体的，当进行上述第一步操作时，向反应腔室内通入一次锡源，并通入一次第一氧源为一次交替。其中，可以是先向反应腔室内通入一定时间的第一氧源，并在停止通第一氧源后，再向反应腔室内通入一定时间的锡源。

10 或者，也可以是先向反应腔室内通入一定时间的锡源，并在停止通锡源后，再向反应腔室内通入一定时间的第一氧源。

当进行上述第二步操作时，锡源和第二氧源的通入顺序可以参考前文所述的第一步操作时锡源和第一氧源的通入顺序。此处不再赘述。

执行上述第一步操作时每次交替中锡源和第一氧源的通入时间、以及第二步操作时每次交替中锡源和第二氧源的通入时间可以根据实际应用场景设置。例如：第一步操作时每次交替中锡源的通入时间可以为 10s 至 20s，第一氧源的通入时间可以为 10s 至 20s。第二步操作时每次交替中锡源的通入时间可以为 10s 至 20s，第二氧源的通入时间可以为 10s 至 20s。

15

另外，上述 X、Y 的具体数值可以根据电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比进行确定。示例性的， $1 \leq X \leq 10$ ， $30 \leq Y \leq 50$ 。在此情况下，如前文所述，在+2 价锡源与第一氧源反应所形成的材料为氧化亚锡。而在+2 价锡源与第二氧源反应所形成的材料中锡的化合价高于+2 价、且小于等于+4 价。并且，上述材料中锡的化合价大于等于+2 价、且小于+4 价的一者为锡氧化物。基于此，当第一氧源为氧化性较弱的氧源、且第二氧源为氧化性较强的氧源时， $1 \leq X \leq 10$ 、且 $30 \leq Y \leq 50$ 时，电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比的范围为 5:1 至 50:1，该情况下具有的有益效果可以参考前文所述的电子传输层内氧化锡和氧化亚锡的化学计量比的范围为 5:1 至 50:1 具有的有益效果分析，此处不再赘述。

20

25

再者，Z 的具体数值可以根据电子传输层的目标厚度进行确定。例如：

在电子传输层的目标厚度为 30nm 的情况下，Z 可以等于 230。

需要说明的是，该示例中，也可以是先向反应腔室内 Y 次交替通入锡源和第二氧源。接着再向反应腔室内 X 次交替通入锡源和第一氧源。然后循环 Z 次上述操作，直至形成具有目标厚度的电子传输层。换句话说，该示例中，

5 向反应腔室内 X 次交替通入锡源和第一氧源的操作步骤，与向反应腔室内 Y 次交替通入锡源和第二氧源的操作步骤的执行先后顺序可以互换。

在另一种示例中，在上述第一种情况下，形成电子传输层包括步骤：向反应腔室内交替通入锡源、以及由第一氧源和第二氧源组成的混合物，直至形成具有目标厚度的电子传输层。其中，向反应腔室内通入一次锡源，并通

10 入一次第一氧源和第二氧源组成的混合物为一次交替。另外，每次交替中，可以先通入锡源，再通入上述混合物。或者，每次交替中，可以先通入上述混合物，再通入锡源。再者，每次交替中，锡源和上述混合物的通入时间、以及混合物中第一氧源和第二氧源的比例可以根据锡氧化物中锡元素和氧元素的化学计量比、以及电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比进行

15 确定，此处不做具体限定。

采用上述技术方案的情况下，以先向反应腔室内通入锡源为例对电子传输层包括的其中一子层的形成过程进行说明：向反应腔室内通入+2 价的锡源后，向该反应腔室内通入了第一氧源和第二氧源的混合物。此时，因第一氧源氧化性较弱、且第二氧源的氧化性较强，故如前文所述，+2 价的锡源

20 与氧化性不同的第一氧源和第二氧源所形成的每一子层的材料不仅包括氧化锡，还包括锡氧化物。基于此，通过该方式形成的电子传输层为氧化锡和锡氧化物混合而成的混合材料层。相应的，该情况下具有的有益效果可以参考前文所述的电子传输层为氧化锡和锡氧化物混合而成的混合材料层的有益效果分析，此处不再赘述。

25 第二种：上述锡源包括第一锡源和第二锡源。第一锡源内锡的化合价为+2 价，第二锡源内锡的化合价为+4 价。氧源包括水和醇中的至少一种。此时，可以制造出材料包括锡混合价态的电子传输层，为形成电子传输层提供了更多的实现方案，提高了本申请实施例提供的制造方法在不同应用场景下的适用性。

具体的，+2 价的锡源的种类可以参考前文。+4 价的锡源可以为四(二甲氨基)锡等。

在实际的应用过程中，当锡源和氧源为上述第二种情况限定的第一锡源、第二锡源和氧源时，同样也可以根据电子传输层内氧化锡和锡氧化物的分布情况确定向反应腔室内通入第一锡源、第二锡源和氧源的方式。

在一种示例中，在上述第二种情况下，形成电子传输层包括以下步骤：首先，向反应腔室内 X 次交替通入第一锡源和氧源。X 为大于或等于 1 的正整数。接着，向反应腔室内 Y 次交替通入第二锡源和氧源。Y 为大于或等于 1 的正整数。然后循环 Z 次上述操作，直至形成具有目标厚度的电子传输层。Z 为大于或等于 1 的正整数。在此情况下，向反应腔室内 X 次交替通入上述第一锡源和氧源，可以形成一层具有一定厚度的含锡的氧化物层。另外，向反应腔室内 Y 次交替通入上述第二锡源和氧源，可以在其上形成另一层含锡的氧化物层。可以理解的是，因这两次操作中的氧源为氧化性较弱的氧源、且第一锡源和第二锡源内锡的化合价不同，同时在不采用等离子体等方式辅助反应的情况下第一锡源和第二锡源与氧化性较弱的氧源反应所获得的材料内锡的化合价基本不变，故上述两层含锡的氧化物层的材料不同。基于此，在循环 Z 此上述操作后，可以获得由上述两层含锡的氧化层交替层叠 Z 次设置的电子传输层。其中，该情况下具有的有益效果可以参考前文所述的电子传输层包括交替层叠设置的第一含锡氧化物层和第二含锡氧化物层的有益效果分析，此处不再赘述。

具体的，当进行上述第一步操作时，向反应腔室内通入一次第一锡源，并通入一次氧源为一次交替。其中，可以是先向反应腔室内通入一定时间的氧源，并在停止通氧源后，再向反应腔室内通入一定时间的第一锡源。或者，也可以是先向反应腔室内通入一定时间的第一锡源，并在停止通第一锡源后，再向反应腔室内通入一定时间的氧源。

当进行上述第二步操作时，第二锡源和氧源的通入顺序可以参考前文所述的第一步操作时第一锡源和氧源的通入顺序。此处不再赘述。

执行上述第一步操作时每次交替中第一锡源和氧源的通入时间、以及第二步操作时每次交替中第二锡源和氧源的通入时间可以根据实际应用场景

设置。例如：第一步操作时每次交替中第一锡源的通入时间可以为 10s 至 20s，氧源的通入时间可以为 10s 至 30s。第二步操作时每次交替中第二锡源的通入时间可以为 10s 至 20s，氧源的通入时间可以为 10s 至 30s。

另外，上述 X、Y 的具体数值可以根据电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比进行确定。示例性的， $1 \leq X \leq 10$ ， $30 \leq Y \leq 50$ 。该情况下具有的有益效果可以参考前文，此处不再赘述。

再者，Z 的具体数值可以根据电子传输层的目标厚度进行确定。例如：在电子传输层的目标厚度为 50nm 的情况下，Z 可以等于 380。

需要说明的是，该示例中，也可以是先向反应腔室内 Y 次交替通入第二锡源和氧源。接着再向反应腔室内 X 次交替通入第一锡源和氧源。然后循环 Z 次上述操作，直至形成具有目标厚度的电子传输层。换句话说，该示例中，向反应腔室内 X 次交替通入第一锡源和氧源的操作步骤，与向反应腔室内 Y 次交替通入第二锡源和氧源的操作步骤的执行先后顺序可以互换。

在另一种示例中，在上述第二种情况下，形成电子传输层包括步骤：向反应腔室内交替通入由第一锡源和第二锡源组成的混合物、以及氧源，直至形成具有目标厚度的电子传输层。

其中，向反应腔室内通入一次第一锡源和第二锡源组成的混合物，并通入一次氧源为一次交替。另外，每次交替中，可以先通入上述混合物，再通入氧源。或者，每次交替中，可以先通入氧源，再通入上述混合物。再者，每次交替中，上述混合物和氧源的通入时间、以及混合物中第一锡源和第二锡源的比例可以根据锡氧化物中锡元素和氧元素的化学计量比、以及电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比进行确定，此处不做具体限定。

第三种：上述锡源中内锡的化合价为+2 价。氧源包括水和醇中的至少一种。在上述情况下，形成电子传输层包括步骤：向反应腔室内 Z 次交替通入锡源和氧源，直至形成具有目标厚度的电子传输层。其中，在 X 次交替通入过程中，向反应腔室内通入锡源的同时进行等离子体放电。Z 为大于 1 的正整数。X 为小于 Z、且大于等于 1 的正整数。

在实际的制造过程中，在向反应腔室内通入+2 价锡源的同时进行等离子体放电，可以通过等离子体的引入，产生大量活性自由基，增强了+2 价

锡源的反应活性。此时，即使再向反应腔室内通入氧化性较弱的氧源，也可以将+2 价锡源中的锡氧化为具有更高价态的锡，从而可以使得一次交替后所形成的子层的材料包括氧化锡等锡的化合价大于+2 价、且小于等于+4 价的含锡的氧化物。而在反应腔室内通入锡源时不进行等离子放电的情况，再
5 向反应腔室内通入氧化性较弱的氧源，可以形成氧化亚锡，从而制造出材料包括锡混合价态的电子传输层。在上述情况下，上述 X 和 Z 的大小可以根据电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比、以及电子传输层的目标厚度进行确定。例如：在电子传输层内氧化锡和锡氧化物的化学计量比为 50:1、且 Z 等于 8250 的情况下，X 等于 165。

10 另外，在 X 为大于等于 2 的正整数的情况下，具体是在哪一次通入锡源时进行等离子体放电辅助，可以根据电子传输层内氧化锡和锡氧化物的分布进行确定，此处不做具体限定。

作为一种可能的实现方式，向反应腔室内通入锡源前，钙钛矿太阳能电池的制造方法还包括：采用保护气体吹扫反应腔室。在此情况下，可以将反
15 应腔室内多余的氧源吹扫至反应腔室外，确保一次交替反应中锡源和氧源的比例满足预设方案的要求，提高制造精度。同时，还可以在第一次交替后，将反应腔室内多余的反应副产物吹扫至反应腔室外，防止反应副产物影响所制造的电子传输层的成膜质量，进一步提高电子传输层具有的电子传输能力。

作为一种可能的实现方式，向反应腔室内通入氧源前，钙钛矿太阳能电池的制造方法还包括：采用保护气体吹扫反应腔室。在此情况下，可以将反
20 应腔室内多余的锡源吹扫至反应腔室外，确保一次交替反应中锡源和氧源的比例满足预设方案的要求，提高制造精度。同时，还可以在第一次交替后，将反应腔室内多余的反应副产物吹扫至反应腔室外，防止反应副产物影响所制造的电子传输层的成膜质量，进一步提高电子传输层具有的电子传输能力。

25 具体的，上述向反应腔室内通入锡源前采用保护气体吹扫反应腔室的吹扫时间、以及上述向反应腔室内通入氧源前采用保护气体吹扫反应腔室的吹扫时间可以根据实际应用场景设置，此处不做具体限定。例如：吹扫时间可以为 10s 至 30s。另外，上述保护气体可以为氮气、氦气和氩气等。

作为一种可能的实现方式，形成电子传输层的反应温度为 50℃至 250℃。

在此情况下，形成电子传输层的反应温度大小适中，防止因反应温度较小而导致锡源和氧源反应不完全影响电子传输层的形成质量，还可以防止因反应温度较低使得反应速率较小而导致电子传输层的制造效率较低，提高钙钛矿太阳能电池的良率和速率。此外，还可以防止因反应温度较大而导致电子传输层与光吸收层之间的兼容性变差，确保上述电子传输层在钙钛矿太阳能电池中具有较高的可应用性。

当然，也可以根据不同的实际应用场景将电子传输层的反应温度设置为其它合适数值，此处不做具体限定。

本申请还提供了以下具体实施例来进一步说明本申请所述钙钛矿太阳能电池的制造方法，具体操作步骤如下：

实施例 1：

采用透明导电玻璃作为基底。将洁净后的基底放入原子层沉积设备的反应腔室中，真空抽至 0.1Pa。并将反应腔室内的温度保持在 100℃，通入 50sccm N_2 作为锡源载气。采用二甲基氨基-2-甲基-2-丙氧基锡 (II) 作为锡源，并使得锡源保持 80℃。第一氧源和第二氧源分为 H_2O 源和 O_3 源，并且第一氧源和第二氧源保持室温。先向反应腔室内通入锡源 12s，接着采用 N_2 吹扫 15s。再向反应腔室内通入 O_3 源 12s，接着采用 N_2 吹扫 15s，以此作为一个第一循环。并在执行 40 次上述第一循环后，改为先向反应腔室内通入锡源 12s，接着采用 N_2 吹扫 15s。再向反应腔室内通入 H_2O 源 12s，接着采用 N_2 吹扫 15s，以此作为一个第二循环。并执行 5 次上述第二循环。通过交替执行上述第一循环和第二循环 230 次，可以形成目标厚度为 30nm 的电子传输层。

然后，在电子传输层上形成材料为 $(FAPbI_3)_{0.87}(MAPbI_3)_{0.13}$ 、厚度为 800nm 的光吸收层。接着，在光吸收层上形成材料为 spiro-MeOTAD、且厚度为 150nm 的空穴传输层。最后在空穴传输层上形成了材料为金、且厚度为 100nm 的第一电极，获得钙钛矿太阳能电池。

实施例 2：

采用透明导电玻璃作为基底。将洁净后的基底放入原子层沉积设备的反应腔室中，真空抽至 0.1Pa。并将反应腔室内的温度保持在 120℃，通入 50sccm N_2 作为锡源载气。采用温度均为 80℃的四(二甲氨基)锡 (IV) 和二甲基氨基

-2-甲基-2-丙氧基锡(II) 分别作为第一锡源和第二锡源。采用温度为室温的 H_2O 作为氧源。基于此, 先向反应腔室内通入四(二甲氨基)锡(IV) 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s。再向反应腔室内通入 H_2O 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s, 以此作为一个第一循环。并在执行 30 次上述第一循环后, 改为先向反
5 应腔室内通入二甲基氨基-2-甲基-2-丙氧基锡(II) 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s。再向反应腔室内通入 H_2O 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s, 以此作为一个第二循环。并执行 3 次上述第二循环。通过交替执行上述第一循环和第二循环 380 次, 可以形成目标厚度为 50nm 的电子传输层。

然后, 在电子传输层上形成材料为 $CS_{0.05}FA_{0.8}MA_{0.15}PbI_3$ 、且厚度为
10 1000nm 的光吸收层。接着, 在光吸收层上形成材料为 spiro-MeOTAD、且厚度为 50nm 的空穴传输层。最后在空穴传输层上形成了材料为金、且厚度为 100nm 的第一电极, 获得钙钛矿太阳能电池。

实施例 3:

采用透明导电玻璃作为基底。将洁净后的基底放入原子层沉积设备的反
15 应腔室中, 真空抽至 0.1Pa。并将反应腔室内的温度保持在 $120^{\circ}C$, 通入 50sccm N_2 作为锡源载气。采用二甲基氨基-2-甲基-2-丙氧基锡(II) 作为锡源, 并使得锡源保持 $80^{\circ}C$ 。采用温度为室温的 H_2O 作为氧源。基于此, 先向反应腔室内通入二甲基氨基-2-甲基-2-丙氧基锡(II) 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s, 再向反应腔室内通入 H_2O 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s。同时, 设置好等离
20 体子系统跟随锡源通入时间使脉冲调制射频放电, 以此作为一个第一循环。并在执行 50 次上述第一循环后, 改为先向反应腔室内通入二甲基氨基-2-甲基-2-丙氧基锡(II) 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s, 再向反应腔室内通入 H_2O 源 10s, 接着采用 N_2 吹扫 12s。同时设置脉冲调制射频不再放电, 以此作为一个第二循环。并执行 5 次第二循环。通过交替执行上述第一循环和第二循
25 环 150 次, 可以形成目标厚度为 20nm 的电子传输层。

然后, 在电子传输层上形成材料为 $CS_{0.05}FA_{0.8}MA_{0.15}PbI_3$ 、且厚度为 1000nm 的光吸收层。接着, 在光吸收层上形成材料为 spiro-MeOTAD、且厚度为 50nm 的空穴传输层。最后在空穴传输层上形成了材料为金、且厚度为 100nm 的第一电极, 获得钙钛矿太阳能电池。

进一步地，本申请还提供了如下对比例制造钙钛矿太阳能电池，具体操作步骤如下：

对比例 1：

采用透明导电玻璃作为基底。将洁净后的基底放入原子层沉积设备的反应腔室中，真空抽至 0.1Pa。并将反应腔室内的温度保持在 120℃，通入 50sccm N₂ 作为锡源载气。采用原子层沉积工艺，以四(二甲氨基)锡（IV）为锡源，并以 H₂O 或 O₃ 为氧源。在 80℃至 150℃的反应温度下，先向反应腔室内通入锡源 10s 至 20s，接着采用 N₂ 吹扫 10s 至 50s。再向反应腔室内通入氧源 10s 至 20s，并采用 N₂ 吹扫时间 10s 至 50s。如此循环 160 次，可以形成目标厚度为 20nm 的电子传输层。

然后，在电子传输层上形成材料为 Cs_{0.05}FA_{0.8}MA_{0.15}PbI₃、且厚度为 1000nm 的光吸收层。接着，在光吸收层上形成材料为 spiro-MeOTAD、且厚度为 50nm 的空穴传输层。最后在空穴传输层上形成了材料为金、且厚度为 100nm 的第一电极，获得钙钛矿太阳能电池。

其中，表 1 对通过上述实施例 1、实施例 2、实施例 3 和对比例所制造的钙钛矿太阳能电池进行测试，并对上述四种钙钛矿太阳能电池的参数进行比较。

表 1：实施例 1、实施例 2、实施例 3 和对比例所制造的钙钛矿太阳能电池各项参数比较

	效率 Eff (%) 平均值	开路电压 Voc (V) 平均值	短路电流密度 Jsc (mA/cm ²) 平均值	填充因子 FF (%) 平均值
实施例 1	22.62	1.21	24.35	76.78
实施例 2	23.76	1.23	24.51	78.82
实施例 3	22.67	1.20	23.59	80.08
对比例 1	16.34	1.04	22.4	70.14

由表 1 中示出的各项数据可以看出，实施例 1、实施例 2 和实施例 3 制造的钙钛矿太阳能电池的效率、开路电压、短路电流密度和填充因子的平均值均分别高于通过对比例制造的钙钛矿太阳能电池对应的效率、开路电压、

短路电流密度和填充因子的平均值，即实施例 1 至 3 制造的钙钛矿太阳能电池的钝化品质优于对比例制造的钙钛矿太阳能电池。

在以上的描述中，对于各层的构图、刻蚀等技术细节并没有做出详细的说明。但是本领域技术人员应当理解，可以通过各种技术手段，来形成所需
5 形状的层、区域等。另外，为了形成同一结构，本领域技术人员还可以设计出与以上描述的方法并不完全相同的方法。另外，尽管在以上分别描述了各实施例，但是这并不意味着各个实施例中的措施不能有利地结合使用。

以上对本申请的实施例进行了描述。但是，这些实施例仅仅是为了说明的目的，而并非为了限制本申请的范围。本申请的范围由所附权利要求及其
10 等价物限定。不脱离本申请的范围，本领域技术人员可以做出多种替代和修改，这些替代和修改都应落在本申请的范围之内。

权 利 要 求

1、一种钙钛矿太阳能电池，其中，包括：光吸收层；

空穴传输层，形成在所述光吸收层的一侧；

电子传输层，形成在所述光吸收层背离所述空穴传输层的一侧；所述电

5 子传输层的材料包括氧化锡和锡氧化物；所述锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比大于 1:2，且小于等于 1:1。

2、根据权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池，其中，所述锡氧化物包括氧化亚锡。

3、根据权利要求 2 所述的钙钛矿太阳能电池，其中，所述电子传输层
10 内所述氧化锡和所述氧化亚锡的化学计量比的范围为：5:1 至 50:1。

4、根据权利要求 1 所述的钙钛矿太阳能电池，其中，沿着所述光吸收层的厚度方向，所述电子传输层包括交替层叠的第一含锡氧化物层和第二含锡氧化物层；所述第一含锡氧化物层的材料为所述氧化锡；所述第二含锡氧化物层的材料为所述锡氧化物；或，

15 所述电子传输层为所述氧化锡和所述锡氧化物混合而成的混合材料层。

5、根据权利要求 1~4 任一项所述的钙钛矿太阳能电池，其中，所述电子传输层的厚度为 10nm 至 200nm。

6、一种叠层太阳能电池，其中，所述叠层太阳能电池包括底电池、以及位于所述底电池上的顶电池；

20 所述顶电池为权利要求 1~5 任一项所述的钙钛矿太阳能电池。

7、一种钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中，

提供一基底；

在所述基底上依次形成空穴传输层、光吸收层和电子传输层；或，在所述基底上依次形成电子传输层、光吸收层和空穴传输层；其中，

25 所述电子传输层的材料包括氧化锡和锡氧化物；所述锡氧化物内锡元素和氧元素的化学计量比大于 1:2，且小于等于 1:1。

8、根据权利要求 7 所述的钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中，形成所述电子传输层包括：

向反应腔室内 X 次交替通入锡源和第一氧源；其中，X 为大于或等于 1
30 的正整数，所述锡源内锡的化合价为+2 价，所述第一氧源包括水和醇中的

至少一种；

向所述反应腔室内 Y 次交替通入所述锡源和第二氧源；其中，Y 为大于或等于 1 的正整数，所述第二氧源包括氧气、臭氧和双氧水中的至少一种；

循环 Z 次上述操作，直至形成具有目标厚度的所述电子传输层；Z 为大
5 于或等于 1 的正整数。

9、根据权利要求 7 所述的钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中，形成所述电子传输层包括：

向反应腔室内交替通入锡源、以及由第一氧源和第二氧源组成的混合物，直至形成具有目标厚度的所述电子传输层；

10 其中，所述锡源内锡的化合价为+2 价，所述第一氧源包括水和醇中的至少一种，上述第二氧源包括氧气、臭氧和双氧水中的至少一种。

10、根据权利要求 7 所述的钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中，形成所述电子传输层包括：

向反应腔室内 X 次交替通入第一锡源和氧源；其中，Y 为大于或等于 1
15 的正整数，所述第一锡源内锡的化合价为+2 价，所述氧源包括水和醇中的至少一种；

向所述反应腔室内 Y 次交替通入第二锡源和所述氧源；其中，X 为大于或等于 1 的正整数，所述第二锡源内锡的化合价为+4 价；

循环 Z 次上述操作，直至形成具有目标厚度的所述电子传输层；Z 为大
20 于或等于 1 的正整数。

11、根据权利要求 8 或 10 所述的钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中， $1 \leq X \leq 10$ ， $30 \leq Y \leq 50$ 。

12、根据权利要求 7 所述的钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中，形成所述电子传输层包括：

25 向反应腔室内交替通入由第一锡源和第二锡源组成的混合物、以及氧源，直至形成具有目标厚度的所述电子传输层；

其中，所述第一锡源内锡的化合价为+2 价，所述第二锡源内锡的化合价为+4 价，所述氧源包括水和醇中的至少一种。

13、根据权利要求 7 所述的钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中，形成
30 所述电子传输层包括：

向反应腔室内 Z 次交替通入锡源和氧源，直至形成具有目标厚度的所述电子传输层；其中，在 X 次交替通入过程中，向所述反应腔室内通入所述锡源的同时进行等离子体放电；Z 为大于 1 的正整数；X 为小于 Z、且大于等于 1 的正整数；所述锡源中内锡的化合价为+2 价；所述氧源包括水和醇中的至少一种。

5

14、根据权利要求 7~10、12、13 任一项所述的钙钛矿太阳能电池的制造方法，其中，形成所述电子传输层的反应温度为 50°C 至 250°C。

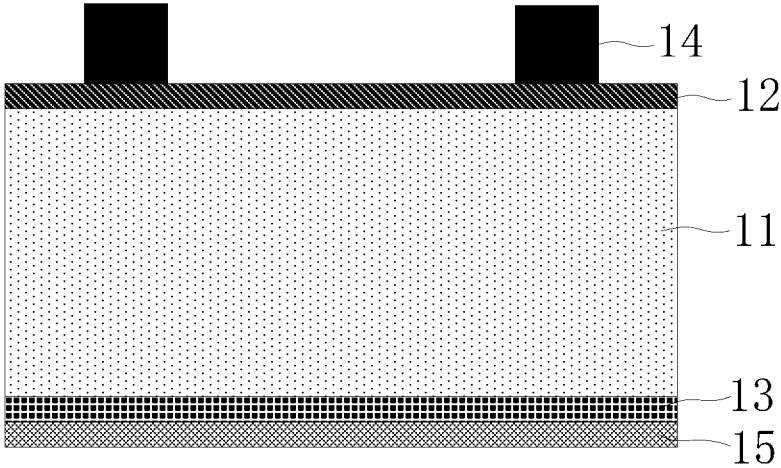


图 1

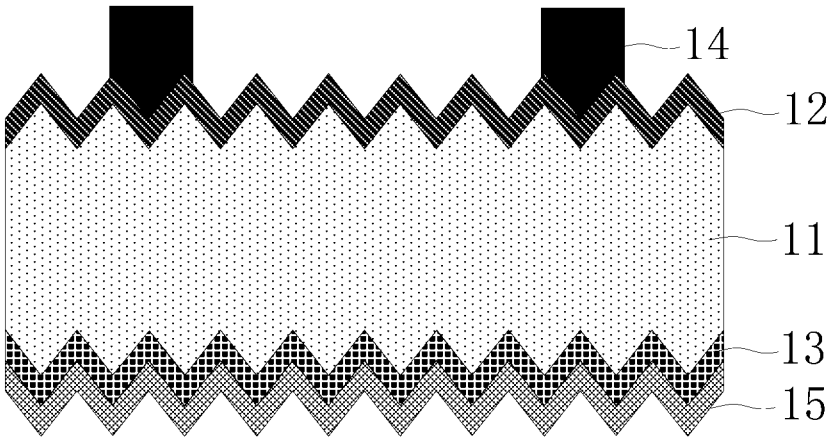


图 2

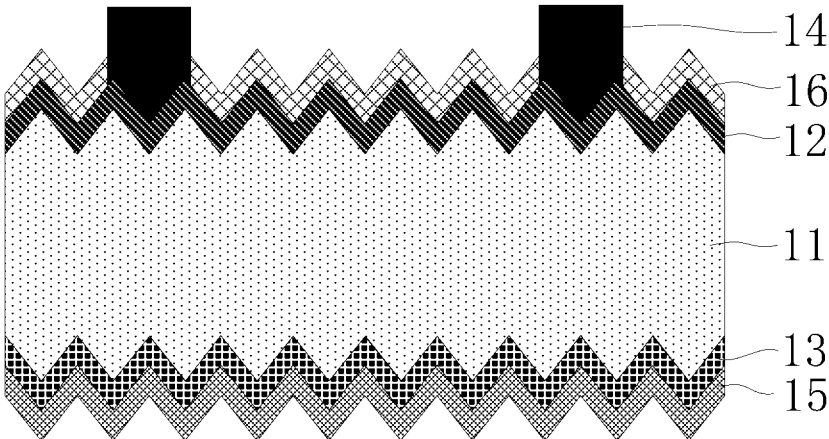


图 3

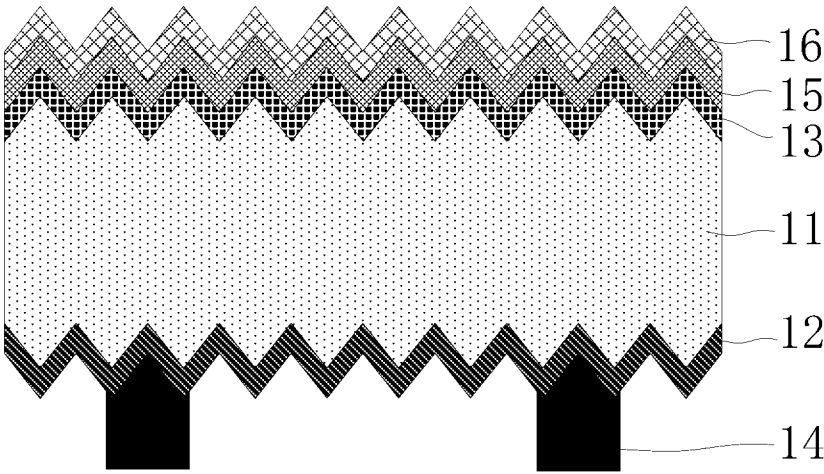


图 4

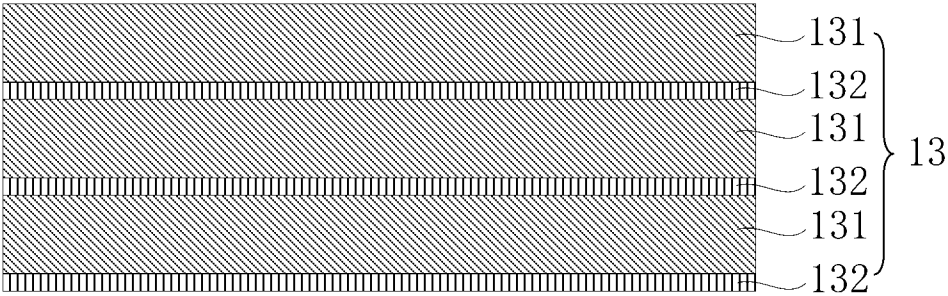


图 5

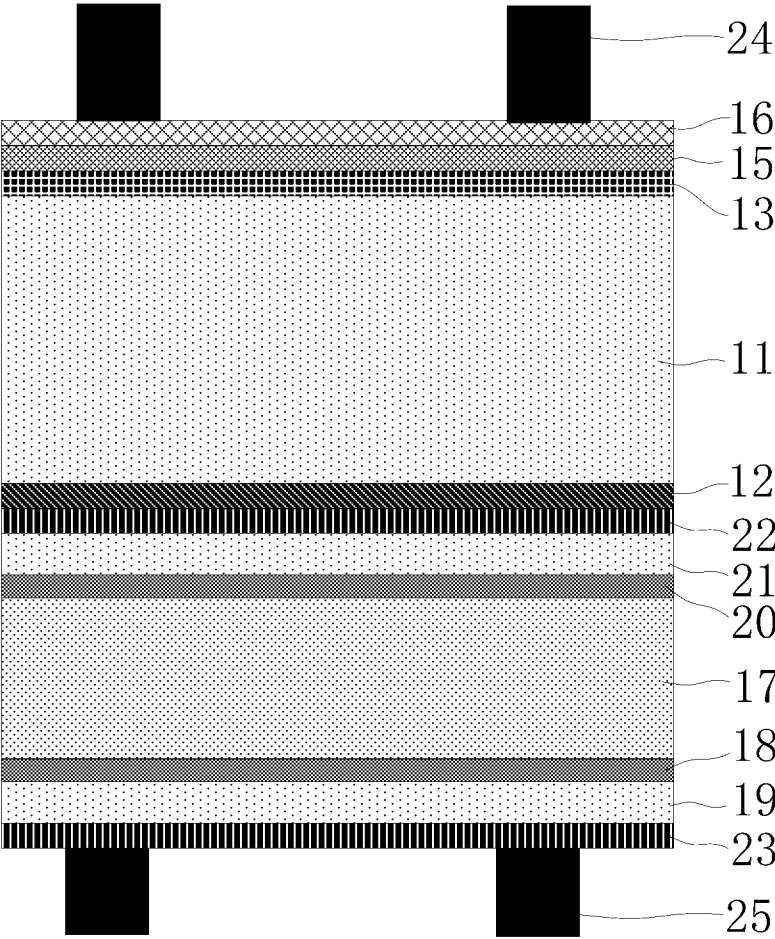


图 6

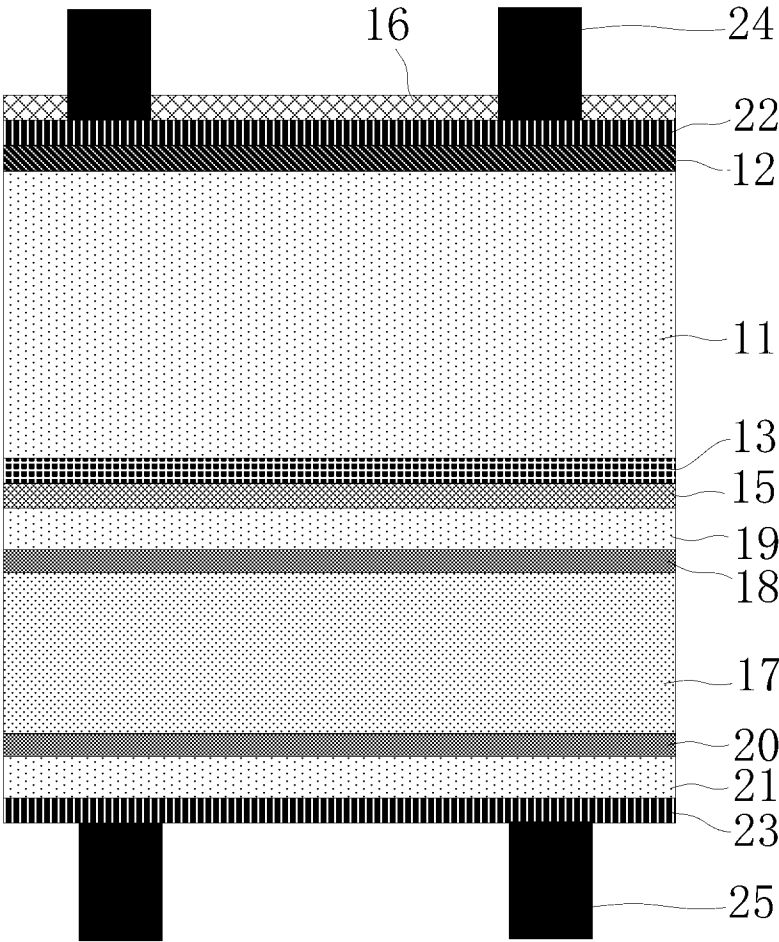


图 7

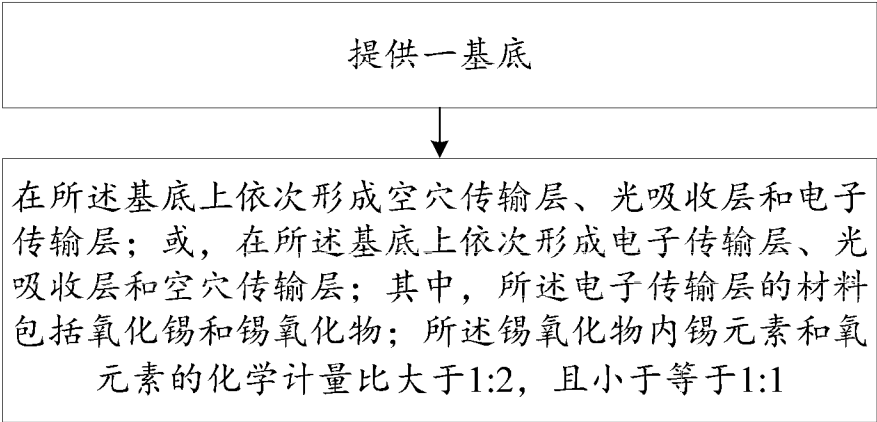


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/099522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K39/15(2023.01)i; H10K71/60(2023.01)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)

IPC: H10K

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)

CNABS; CNTXT; CNKI; GOOGLE; VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT; 钙钛矿, 不同, 多种, 混合, 价, 电子传输, 二价, 四价, 非化学计量, 锡, 氧, 原子层沉积, perovskite, Sn+O+, tin, oxide, "IV", "II", valenc+, "2+", "4+", mix+, electr+, transport+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115440890 A (LONGI GREEN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 December 2022 (2022-12-06) claims 1-14, and description, paragraphs [0002]-[0152], and figures 1-8	1-14
X	CN 113481485 A (SOUTHERN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 October 2021 (2021-10-08) description, paragraphs [0002]-[0154], and figures 1-2	1-14
X	LI, Sheng et al. "van der Waals Mixed Valence Tin Oxides for Perovskite Solar Cells as UV-Stable Electron Transport Materials" <i>Nano Letters</i> , Vol. 20, 30 October 2020 (2020-10-30), pp. 8178-8184 & Supporting Information ISSN: 1530-6992, pp. 8178-8184 & Supporting Information	1-14
A	CN 101967008 A (MITSUI MINING & SMELTING CO. LTD.) 09 February 2011 (2011-02-09) entire document	1-14



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

"D" document cited by the applicant in the international application

"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

12 July 2023

Date of mailing of the international search report

03 August 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/099522**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 113206123 A (NANJING UNIVERSITY) 03 August 2021 (2021-08-03) entire document	1-14
A	CN 115020596 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 06 September 2022 (2022-09-06) entire document	1-14
A	WO 2022025074 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 03 February 2022 (2022-02-03) entire document	1-14
A	WO 2022192711 A1 (THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL) 15 September 2022 (2022-09-15) entire document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/099522

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115440890	A	06 December 2022	None			
CN	113481485	A	08 October 2021	None			
CN	101967008	A	09 February 2011	KR	20110011548	A	08 February 2011
				JP	2011026172	A	10 February 2011
				JP	5330918	B2	30 October 2013
				TW	201114689	A	01 May 2011
CN	113206123	A	03 August 2021	None			
CN	115020596	A	06 September 2022	None			
WO	2022025074	A1	03 February 2022	KR	20230047082	A	06 April 2023
				TW	202216727	A	01 May 2022
				EP	4190788	A1	07 June 2023
				CN	116157406	A	23 May 2023
WO	2022192711	A1	15 September 2022	None			

A. 主题的分类 H10K39/15 (2023.01) i; H10K71/60 (2023.01) 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) IPC: H10K 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)) CNABS; CNTXT; CNKI; GOOGLE; VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT: 钙钛矿, 不同, 多种, 混合, 价, 电子传输, 二价, 四价, 非化学计量, 锡, 氧, 原子层沉积, perovskite, Sn⁰⁺, tin, oxide, "IV", "II", valenc+, "2+", "4+", mix+, electr+, transport+																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 115440890 A (隆基绿能科技股份有限公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 权利要求1-14、说明书第[0002]-[0152]段, 图1-8</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113481485 A (南方科技大学) 2021年10月8日 (2021 - 10 - 08) 说明书第[0002]-[0154]段, 图1-2</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Sheng Li, et al. "van der Waals Mixed Valence Tin Oxides for Perovskite Solar Cells as UV-Stable Electron Transport Materials" Nano Letters, 第20卷, 2020年10月30日 (2020 - 10 - 30), pp 8178-8184 & Supporting Information ISSN: 1530-6992, pp 8178-8184 & Supporting Information</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101967008 A (三井金属矿业株式会社) 2011年2月9日 (2011 - 02 - 09) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113206123 A (南京大学) 2021年8月3日 (2021 - 08 - 03) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 115440890 A (隆基绿能科技股份有限公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 权利要求1-14、说明书第[0002]-[0152]段, 图1-8	1-14	X	CN 113481485 A (南方科技大学) 2021年10月8日 (2021 - 10 - 08) 说明书第[0002]-[0154]段, 图1-2	1-14	X	Sheng Li, et al. "van der Waals Mixed Valence Tin Oxides for Perovskite Solar Cells as UV-Stable Electron Transport Materials" Nano Letters, 第20卷, 2020年10月30日 (2020 - 10 - 30), pp 8178-8184 & Supporting Information ISSN: 1530-6992, pp 8178-8184 & Supporting Information	1-14	A	CN 101967008 A (三井金属矿业株式会社) 2011年2月9日 (2011 - 02 - 09) 全文	1-14	A	CN 113206123 A (南京大学) 2021年8月3日 (2021 - 08 - 03) 全文	1-14
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 115440890 A (隆基绿能科技股份有限公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 权利要求1-14、说明书第[0002]-[0152]段, 图1-8	1-14																		
X	CN 113481485 A (南方科技大学) 2021年10月8日 (2021 - 10 - 08) 说明书第[0002]-[0154]段, 图1-2	1-14																		
X	Sheng Li, et al. "van der Waals Mixed Valence Tin Oxides for Perovskite Solar Cells as UV-Stable Electron Transport Materials" Nano Letters, 第20卷, 2020年10月30日 (2020 - 10 - 30), pp 8178-8184 & Supporting Information ISSN: 1530-6992, pp 8178-8184 & Supporting Information	1-14																		
A	CN 101967008 A (三井金属矿业株式会社) 2011年2月9日 (2011 - 02 - 09) 全文	1-14																		
A	CN 113206123 A (南京大学) 2021年8月3日 (2021 - 08 - 03) 全文	1-14																		
☒ 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 "D" 申请人在国际申请中引证的文件 "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 2023年7月12日		国际检索报告邮寄日期 2023年8月3日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 韩婷 电话号码 (+86) 0512-88995849																		

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 115020596 A (南京工业大学) 2022年9月6日 (2022 - 09 - 06) 全文	1-14
A	W0 2022025074 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO LTD) 2022年2月3日 (2022 - 02 - 03) 全文	1-14
A	W0 2022192711 A1 (UNIV NORTH CAROLINA CHAPEL HILL) 2022年9月15日 (2022 - 09 - 15) 全文	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/099522

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	115440890	A	2022年12月6日	无			
CN	113481485	A	2021年10月8日	无			
CN	101967008	A	2011年2月9日	KR	20110011548	A	2011年2月8日
				JP	2011026172	A	2011年2月10日
				JP	5330918	B2	2013年10月30日
				TW	201114689	A	2011年5月1日
CN	113206123	A	2021年8月3日	无			
CN	115020596	A	2022年9月6日	无			
WO	2022025074	A1	2022年2月3日	KR	20230047082	A	2023年4月6日
				TW	202216727	A	2022年5月1日
				EP	4190788	A1	2023年6月7日
				CN	116157406	A	2023年5月23日
WO	2022192711	A1	2022年9月15日	无			