



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114086238 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 25

(21) 申请号 202111296672.8

H01L 51/46 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.03

(71) 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市长春高新技术  
产业开发区前进大街2699号

(72) 发明人 刘喜哲 张洁静

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任  
公司 22201

代理人 王恩远

(51) Int. Cl.

C30B 7/10 (2006.01)

C30B 7/14 (2006.01)

C30B 28/04 (2006.01)

C30B 29/16 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

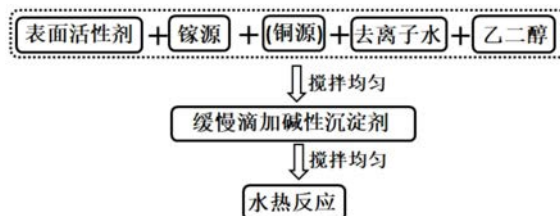
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶及其  
制备方法和用途

(57) 摘要

本发明的一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳  
米晶及其制备方法和用途属于纳米材料合成和  
光伏器件技术领域。制备方法包括将镓源、铜源  
和表面活性剂混合加入去离子水搅拌均匀形成均  
匀混合溶液,加入乙二醇,加入沉淀剂,进行水热反  
应,清洗,离心等步骤;制备的纳米晶作为空穴传  
输层,制备钙钛矿太阳能电池。本发明首次利用低  
温水热法制备出  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳  
米晶,并首次将其用于钙钛矿太阳能电池的空穴传  
输层中,有望促进超宽带隙半导体材料Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在光  
伏器件领域的发展。



1. 一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将反应物置于烧杯中,向烧杯中加入去离子水,搅拌形成均匀混合溶液,所述反应物包括镓源、铜源和表面活性剂;其中镓源和铜源按Ga<sup>3+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的摩尔比为1:0~0.12,每3mmol Ga<sup>3+</sup>使用0.4克表面活性剂;

(2) 在搅拌条件下向步骤(1)得到的溶液中加入乙二醇,搅拌形成均匀混合溶液,每3mmol Ga<sup>3+</sup>使用7mL乙二醇;

(3) 向步骤(2)中处于搅拌中的混合溶液中缓慢加入沉淀剂,再次搅拌至均匀混合溶液;

(4) 搅拌结束后,将步骤(3)得到的混合溶液转移至反应釜中进行;

(5) 水热反应结束且反应釜冷却后,对产物进行清洗,离心去除上清液得到  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶产物。

2. 根据权利要求1所述的一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的镓源是硝酸镓或其他含Ga<sup>3+</sup>的化合物,所述的铜源是硝酸铜或其他含Cu<sup>2+</sup>的化合物,所述的表面活性剂是P<sub>123</sub>或聚乙二醇。

3. 根据权利要求1所述的一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述的沉淀剂是氢氧化钾、氢氧化钠、氨水或乙二胺。

4. 根据权利要求1所述的一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述的水热反应,是在210℃反应70分钟。

5. 根据权利要求1所述的一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的制备方法,其特征在于,步骤(5)中所述产物的清洗方法为:采用稀氨水、去离子水和异丙醇分别对反应产物进行3次清洗并离心去除上清液。

6. 一种权利要求1制备的  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的用途,其特征在于,以  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶作为空穴传输层,制备钙钛矿太阳电池,包括步骤如下:

1) 刻蚀FTO,用激光打标机在1.5cm×1.5cm的FTO表面刻蚀一条宽度为4mm的痕迹,所述的FTO是掺杂氟的SnO<sub>2</sub>透明导电玻璃;

2) 清洗FTO,将刻蚀好的FTO依次置于清洁剂、去离子水、无水乙醇中超声15分钟,然后用气流吹干,再进行紫外臭氧处理15分钟;

3) 制备空穴传输层,将  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶按5mg/mL的浓度分散在体积比为1:1的二甲基亚砷和异丙醇混合溶剂中备用;取50μL上述分散液滴加在步骤2)处理好的FTO上,旋涂并干燥得到空穴传输层;

4) 制备钙钛矿层,以体积比为4:1的二甲基甲酰胺和二甲基亚砷作为混合溶剂,按照每1mL溶剂使用66mg碘化铯、187mg碘甲脒、12mg溴甲胺、568mg碘化铅、80mg溴化铅配制混合溶液,再加入总溶液体积比1%的丙烯酸羟乙酯,得到钙钛矿前驱溶液,取50μL的钙钛矿前驱溶液滴加到步骤3)制备的空穴传输层上,先以500r的转数旋涂5s,再以5000r的转数旋涂45s,5000r旋过15s时滴加100μL的氯苯做反溶剂,旋涂结束后立即放到100℃加热板上加热10分钟即得到钙钛矿层;

5) 制备电子传输层,取40μL浓度为10mg/mL的PCB<sub>61</sub>M的氯苯溶液滴加在钙钛矿层上,以3000r的转数旋涂30s,用C<sub>60</sub>作蒸发材料,蒸镀厚度30nm,再用BCP作蒸发材料,蒸镀厚度8nm,得到电子传输层,所述的PCB<sub>61</sub>M是[6,6]-苯基C61丁酸甲酯,所述的C<sub>60</sub>是富勒烯C<sub>60</sub>,所述的

BCP是浴铜灵；

6) 镀电极,用银作蒸发材料,使用蒸发镀膜机在电子传输层表面蒸镀一层厚度80nm的银电极,获得基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池。

7. 根据权利要求6所述的一种 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的用途,其特征在于,在步骤3) 制备空穴传输层时,使用Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶,掺杂量为按摩尔比Cu<sup>2+</sup>:Ga<sup>3+</sup>=3:50;所述的旋涂并干燥,每次以4000r转速旋涂60s,共旋涂5次,干燥条件为100℃干燥10分钟。

## 一种 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料合成和光伏器件技术领域,特别涉及了一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的制备方法及其作为空穴传输材料的钙钛矿太阳电池的制备方法。

### 背景技术

[0002] 太阳能光伏技术是解决目前化石能源危机和环境污染严重的有效方案。钙钛矿太阳电池的光电转化效率由2009年的3.8%迅速攀升到目前报道的25.5%,表现出广阔的发展前景。钙钛矿太阳电池通常由透明电极、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层、金属背电极几部分组成。其中,空穴传输层起到收集和传输空穴的作用,同时可以阻挡光生电子,其性能是影响钙钛矿太阳电池光电转化效率的关键因素之一。在钙钛矿太阳电池的结构设计中,通常要求空穴传输材料的最高占据分子轨道(HOMO)或价带最大值稍高于钙钛矿材料的价带最大值以便于空穴传输。

[0003] 目前在正向结构钙钛矿太阳电池中最常使用的空穴传输材料是有机物spiro-OMeTAD。虽然基于spiro-OMeTAD的钙钛矿太阳电池获得了较高的光电转化效率,但由于这些含三苯胺的材料共轭部分不共面,在空间上难以有序堆叠,导致其空穴迁移率差,因此有必要引入添加剂来提高性能,如Li-TFSI和4-叔丁基吡啶。然而,这类添加剂不仅增加了器件的制造成本,而且由于这些添加剂对湿度和温度敏感,在高湿度或高温条件下会损坏邻近的钙钛矿层,进一步加速器件性能的退化。在倒置结构钙钛矿太阳电池中最常使用的空穴传输材料是有机物PTAA和PEDOT:PSS。但PTAA不仅价格昂贵,空穴迁移率低,且表面疏水,在其上制备的钙钛矿膜通常覆盖较差,需要额外的后续处理,使得器件的重复性受到挑战。价格相对低的PEDOT:PSS兼具酸性和亲水性,而且由于其价带位置与钙钛矿材料间存在一定的空穴转移势垒,也会导致器件性能不佳,稳定性差。针对以上有机空穴传输材料的缺点,目前已经探索并研究了多种无机氧化物空穴传输材料。与有机材料相比,无机氧化物材料成本低,稳定性好,是钙钛矿太阳电池中很有前景的空穴传输材料。在目前报道的基于无机氧化物空穴传输材料的钙钛矿太阳电池中,基于NiO<sub>x</sub>的器件实现了最高的光电转化效率23.07%。但NiO<sub>x</sub>膜导电性低,与钙钛矿界面相互作用较差导致钙钛矿的结晶质量差,且NiO<sub>x</sub>膜和钙钛矿膜之间的能级排列尚有待优化。一些二元金属氧化物同样具有合适作为空穴传输材料的价带位置。据报道,水热法合成的具有铜铁矿结构的ABO<sub>2</sub>型氧化物可作为钙钛矿太阳电池的空穴传输层,以CuCrO<sub>2</sub>作为空穴传输层的倒置器件实现了19.0%的最佳光电转换效率。除作为致密空穴传输层外,这些铜铁矿氧化物还可以作为介孔空穴传输层来提高NiO<sub>x</sub>空穴传输层的性能。但这些铜铁矿材料也有一定的缺点,例如水热合成CuCrO<sub>2</sub>通常需要反应时间长达60小时,且晶粒尺寸很难小于10nm,而CuGaO<sub>2</sub>合成小尺寸颗粒困难,且实验重复性不高。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶及制备方法,该制

备方法具有低温,晶粒尺寸可调节的特点。

[0005] 本发明的第二目的在于提供一种以Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为空穴传输层在制备钙钛矿太阳能电池方面的应用。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将反应物置于烧杯中,向烧杯中加入去离子水,搅拌形成均匀混合溶液,所述反应物包括镓源、铜源和表面活性剂;其中镓源和铜源按Ga<sup>3+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的摩尔比为1:0~0.12,每3mmol Ga<sup>3+</sup>使用0.4克表面活性剂;

[0009] (2) 在搅拌条件下向步骤(1)得到的溶液中加入乙二醇,搅拌形成均匀混合溶液,每3mmol Ga<sup>3+</sup>使用7mL乙二醇;

[0010] (3) 向步骤(2)中处于搅拌中的混合溶液中缓慢加入沉淀剂,再次搅拌至均匀混合溶液;

[0011] (4) 搅拌结束后,将步骤(3)得到的混合溶液转移至反应釜中进行;

[0012] (5) 水热反应结束且反应釜冷却后,对产物进行清洗,离心去除上清液得到 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶产物。

[0013] 进一步地,步骤(1)中所述的镓源优选硝酸镓或其他含Ga<sup>3+</sup>的化合物,所述的铜源包括硝酸铜或其他含Cu<sup>2+</sup>的化合物,所述的表面活性剂优选P<sub>123</sub>、聚乙二醇或其他高分子聚合物。

[0014] 进一步地,步骤(3)中所述的沉淀剂包括氢氧化钾、氢氧化钠、氨水或乙二胺等其他碱性溶液。

[0015] 进一步地,步骤(4)中所述的水热反应,优选在210℃反应70分钟。

[0016] 进一步地,步骤(5)中所述产物的清洗方法为:采用稀氨水、去离子水和异丙醇分别对反应产物进行3次清洗并离心去除上清液。

[0017] 一种 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的用途,其特征在于,以 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶作为空穴传输层,制备钙钛矿太阳能电池,包括步骤如下:

[0018] 1) 刻蚀FTO,用激光打标机在1.5cm×1.5cm的FTO表面刻蚀一条宽度为4mm的痕迹,所述的FTO是掺杂氟的SnO<sub>2</sub>透明导电玻璃;

[0019] 2) 清洗FTO,将刻蚀好的FTO依次置于清洁剂、去离子水、无水乙醇中超声15分钟,然后用气流吹干,再进行紫外臭氧处理15分钟;

[0020] 3) 制备空穴传输层,将 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶按5mg/mL的浓度分散在体积比为1:1的二甲基亚砷和异丙醇混合溶剂中备用;取50 $\mu$ L上述分散液滴加在步骤2)处理好的FTO上,旋涂并干燥得到空穴传输层;

[0021] 4) 制备钙钛矿层,以体积比为4:1的二甲基甲酰胺和二甲基亚砷作为混合溶剂,按照每1mL溶剂使用66mg碘化铯、187mg碘甲脒、12mg溴甲胺、568mg碘化铅、80mg溴化铅配制混合溶液,再加入总溶液体积比1%的丙烯酸羟乙酯,得到钙钛矿前驱溶液,取50 $\mu$ L的钙钛矿前驱溶液滴加到步骤3)制备的空穴传输层上,先以500r的转数旋涂5s,再以5000r的转数旋涂45s,5000r旋过15s时滴加100 $\mu$ L的氯苯做反溶剂,旋涂结束后立即放到100℃加热板上加热10分钟即得到钙钛矿层;

[0022] 5) 制备电子传输层,取40 $\mu$ L浓度为10mg/mL的PCB<sub>61</sub>M的氯苯溶液滴加在钙钛矿层

上,以3000r的转数旋涂30s,用C<sub>60</sub>作蒸发材料,蒸镀厚度30nm,再用BCP作蒸发材料,蒸镀厚度8nm,得到电子传输层,所述的PCB<sub>61</sub>M是[6,6]-苯基C61丁酸甲酯,所述的C<sub>60</sub>是富勒烯C<sub>60</sub>,所述的BCP是浴铜灵;

[0023] 6) 镀电极,用银作蒸发材料,使用蒸发镀膜机在电子传输层表面蒸镀一层厚度80nm的银电极,获得基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳能电池。

[0024] 进一步地,在步骤3) 制备空穴传输层时,优选使用Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶,掺杂量为Cu<sup>2+</sup>:Ga<sup>3+</sup>=3:50;所述的旋涂并干燥,优选每次以4000r转速旋涂60s,共旋涂5次,优选的干燥条件为100℃干燥10分钟。

[0025] 有益效果:

[0026] 本发明提供一种纳米级 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备方法,首次利用低温水热法制备出 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶,并首次将其用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输层中,有望促进超宽带隙半导体材料Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在光伏器件领域的发展。还具有如下特点:

[0027] 1、本发明的 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备方法工艺简单、掺杂量易于控制,晶粒尺寸可调节、实验重复性好。

[0028] 2、本发明的 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备方法使用的反应原材料价格低廉、来源广泛。

[0029] 3、本发明的方法提出一种空穴传输材料的新的设计方案;

[0030] 4、本发明的方法通过向 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中掺入Cu,提高了以 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为钙钛矿太阳能电池空穴传输层的器件的性能。

## 附图说明

[0031] 图1为本发明所述的一种 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的低温制备方法流程图;

[0032] 图2为实施例1所制备的 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的透射电镜图,纳米晶平均尺寸在5nm以下;

[0033] 图3为实施例3所制备的Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的透射电镜图,纳米晶平均尺寸在5nm以下;

[0034] 图4为实施例3所制备的Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输材料的X射线光电子能谱,证实Cu的存在;

[0035] 图5为实施例9中所制备的Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的扫描电镜图;

[0036] 图6为实施例7、8、9和10所制备的钙钛矿太阳能电池的J-V曲线。

## 具体实施方式

[0037] 本说明书中公开的所有特征,除了互相排斥的特征和/或步骤外,均可以任何方式组合。

[0038] 本发明通过水热反应制备出 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶,使用的化学药品主要包括硝酸镓,硝酸铜,P123,乙二醇,去离子水,氢氧化钾,氨水,二甲基亚砷,异丙醇等。并将 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>应用到钙钛矿太阳能电池的空穴传输层中。

[0039] 下面通过实施例对本发明作详细的描述,其目的在于更好地理解本发明的内容,

所举之例不限于本发明的保护范围。

[0040] 实施例1

[0041] 一种 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的低温制备方法,包括以下步骤:

[0042] 将0.2g P123溶于4mL去离子水中搅拌至均匀溶液,向上述均匀溶液中加入1.5mmol硝酸镓,搅拌均匀,向搅拌中的上述均匀溶液中缓慢加入3.5mL乙二醇,在搅拌条件下向上述溶液中缓慢滴加0.5M的氢氧化钾溶液,继续搅拌1小时以上,将搅拌均匀的溶液转移至反应釜中,填充率为70%,密封反应釜后将其置于210度预热的烘箱中,反应时间为70分钟,待反应结束且反应釜冷却至室温后,打开反应釜取出反应产物,将产物依次用稀氨水、去离子水、异丙醇清洗3次后离心,得到 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶,其透射电镜图如图2所示。

[0043] 实施例2

[0044] 一种Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的低温制备方法,包括以下步骤:

[0045] 将0.2g P123溶于4mL去离子水中搅拌至均匀溶液,向上述均匀溶液中加入1.5mmol硝酸镓和0.045mmol硝酸铜,搅拌均匀,向搅拌中的上述均匀溶液中缓慢加入3.5mL乙二醇,在搅拌条件下向上述溶液中缓慢滴加0.5M的氢氧化钾溶液,继续搅拌1小时以上,将搅拌均匀的溶液转移至反应釜中,填充率为70%,密封反应釜后将其置于210度预热的烘箱中,反应时间为70分钟,待反应结束且反应釜冷却至室温后,打开反应釜取出反应产物,将产物依次用稀氨水、去离子水、异丙醇清洗3次后离心,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶。

[0046] 实施例3

[0047] 一种Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的低温制备方法,包括以下步骤:

[0048] 将0.2g P123溶于4mL去离子水中搅拌至均匀溶液,向上述均匀溶液中加入1.5mmol硝酸镓和0.09mmol硝酸铜,搅拌均匀,向搅拌中的上述均匀溶液中缓慢加入3.5mL乙二醇,在搅拌条件下向上述溶液中缓慢滴加0.5M的氢氧化钾溶液,继续搅拌1小时以上,将搅拌均匀的溶液转移至反应釜中,填充率为70%,密封反应釜后将其置于210度预热的烘箱中,反应时间为70分钟,待反应结束且反应釜冷却至室温后,打开反应釜取出反应产物,将产物依次用稀氨水、去离子水、异丙醇清洗3次后离心,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶,其透射电镜图如图3所示,X射线光电子能谱如图4所示。

[0049] 实施例4

[0050] 一种Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的低温制备方法,包括以下步骤:

[0051] 将0.2g P123溶于4mL去离子水中搅拌至均匀溶液,向上述均匀溶液中加入1.5mmol硝酸镓和0.18mmol硝酸铜,搅拌均匀,向搅拌中的上述均匀溶液中缓慢加入3.5mL乙二醇,在搅拌条件下向上述溶液中缓慢滴加0.5M的氢氧化钾溶液,继续搅拌1小时以上,将搅拌均匀的溶液转移至反应釜中,填充率为70%,密封反应釜后将其置于210度预热的烘箱中,反应时间为70分钟,待反应结束且反应釜冷却至室温后,打开反应釜取出反应产物,将产物依次用稀氨水、去离子水、异丙醇清洗3次后离心,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶。

[0052] 实施例5

[0053] 一种Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的低温制备方法,包括以下步骤:

[0054] 将0.2g P123溶于4mL去离子水中搅拌至均匀溶液,向上述均匀溶液中加入1.5mmol硝酸镓和0.09mmol硫酸铜,搅拌均匀,向搅拌中的上述均匀溶液中缓慢加入3.5mL乙二醇,在搅拌条件下向上述溶液中缓慢滴加0.5M的氢氧化钾溶液,继续搅拌1小时以上,

将搅拌均匀的溶液转移至反应釜中,填充率为70%,密封反应釜后将其置于210度预热的烘箱中,反应时间为70分钟,待反应结束且反应釜冷却至室温后,打开反应釜取出反应产物,将产物依次用稀氨水、去离子水、异丙醇清洗3次后离心,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶。

[0055] 实施例6

[0056] 一种Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶的低温制备方法,包括以下步骤:

[0057] 将0.2g P123溶于4mL去离子水中搅拌至均匀溶液,向上述均匀溶液中加入1.5mmol硝酸镓和0.09mmol硝酸铜,搅拌均匀,向搅拌中的上述均匀溶液中缓慢加入3.5mL乙二醇,在搅拌条件下向上述溶液中缓慢滴加0.5M的氢氧化钠溶液,继续搅拌1小时以上,将搅拌均匀的溶液转移至反应釜中,填充率为70%,密封反应釜后将其置于210度预热的烘箱中,反应时间为70分钟,待反应结束且反应釜冷却至室温后,打开反应釜取出反应产物,将产物依次用稀氨水、去离子水、异丙醇清洗3次后离心,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶。

[0058] 实施例7

[0059] 一种基于 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备方法,包括以下步骤:

[0060] 在1.5cm×1.5cm的FTO基底表面刻蚀掉1.5cm×0.4cm的痕迹,将FTO依次置于清洁剂、去离子水、无水乙醇中超声15分钟,将清洗干净的FTO进行紫外臭氧处理15分钟,将实例1中所制备的 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶以5mg/mL均匀分散在体积比为1:1的异丙醇与二甲基亚砜的混合溶液中,制备成空穴传输层前驱溶液,取上述溶液50 $\mu$ L滴加在FTO上,以4000r的转数旋涂60s,重复该步骤5次,随后将FTO放到加热板上100度干燥10分钟,得到 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层。将66mg碘化铯,187mg碘甲脒,12mg溴甲胺,568mg碘化铅,80mg溴化铅溶于1mL体积比为4:1的二甲基甲酰胺和二甲基亚砜的混合溶液中,再加入总溶液体积比1%的丙烯酸羟乙酯制备成钙钛矿前驱液,取50 $\mu$ L钙钛矿前驱液滴加到空穴传输层上,先以500r的转数旋涂5s再以5000r的转数旋涂45s,5000r旋过15s时滴加100 $\mu$ L的氯苯做反溶剂,旋涂结束后立即放到100度加热板上加热10分钟。配制10mg/mL的PCB<sub>61</sub>M的氯苯溶液,将其以3000r的转数旋涂30s制备在钙钛矿层上,用C<sub>60</sub>和BCP作为蒸镀材料,分别蒸镀约30nm和8nm。最后用银做蒸发材料,在电子输层表面蒸镀一层厚度约为80nm的银电极,随即完成基于 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备。

[0061] 在光照强度为100mW cm<sup>-2</sup>的AM 1.5模拟太阳光照射下,测试该器件的电流密度-电压曲线,从中得到器件开路电压为0.98V,短路电流密度为14.9mA cm<sup>-2</sup>,填充因子为0.52,光电转化效率为7.6%,其J-V曲线在图6中。

[0062] 实施例8

[0063] 一种基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备方法,包括以下步骤:

[0064] 在1.5cm×1.5cm的FTO基底表面刻蚀掉1.5cm×0.4cm的痕迹,将FTO依次置于清洁剂、去离子水、无水乙醇中超声15分钟,将清洗干净的FTO进行紫外臭氧处理15分钟,将实例2中所制备的Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶以5mg/mL均匀分散在体积比为1:1的异丙醇与二甲基亚砜的混合溶液中,制备成空穴传输层前驱溶液,取上述溶液50 $\mu$ L滴加在FTO上,以4000r的转数旋涂60s,重复该步骤5次,随后将FTO放到加热板上100度干燥10分钟,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层,其扫描电镜图如图5所示。将66mg碘化铯,187mg碘甲脒,12mg溴甲胺,568mg碘化铅,80mg溴化铅溶于1mL体积比为4:1的二甲基甲酰胺和二甲基亚砜的混合溶液



中,再加入总溶液体积比1%的丙烯酸羟乙酯制备成钙钛矿前驱液,取50 $\mu$ L钙钛矿前驱溶液滴加到空穴传输层上,先以500r的转数旋涂5s再以5000r的转数旋涂45s,5000r旋过15s时滴加100 $\mu$ L的氯苯做反溶剂,旋涂结束后立即放到100度加热板上加热10分钟。配制10mg/mL的PCB<sub>61</sub>M的氯苯溶液,将其以3000r的转数旋涂30s制备在钙钛矿层上,用C<sub>60</sub>和BCP作为蒸镀材料,分别蒸镀约30nm和8nm。最后用银做蒸发材料,在电子输层表面蒸镀一层厚度约为80nm的银电极,随即完成基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备。

[0065] 在光照强度为100mW cm<sup>-2</sup>的AM 1.5模拟太阳光照射下,测试该器件的电流密度-电压曲线,从中得到器件开路电压为1.06V,短路电流密度为21.8mA cm<sup>-2</sup>,填充因子为0.69,光电转化效率为15.9%,其J-V曲线在图6中。

[0066] 实施例9

[0067] 一种基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备方法,包括以下步骤:

[0068] 在1.5cm $\times$ 1.5cm的FTO基底表面刻蚀掉1.5cm $\times$ 0.4cm的痕迹,将FTO依次置于清洁剂、去离子水、无水乙醇中超声15分钟,将清洗干净的FTO进行紫外臭氧处理15分钟,将实例3中所制备的Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶以5mg/mL均匀分散在体积比为1:1的异丙醇与二甲基亚砷的混合溶液中,制备成空穴传输层前驱溶液,取上述溶液50 $\mu$ L滴加在FTO上,以4000r的转数旋涂60s,重复该步骤5次,随后将FTO放到加热板上100度干燥10分钟,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层。将66mg碘化铯,187mg碘甲脒,12mg溴甲胺,568mg碘化铅,80mg溴化铅溶于1mL体积比为4:1的二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的混合溶液中,再加入总溶液体积比1%的丙烯酸羟乙酯制备成钙钛矿前驱液,取50 $\mu$ L钙钛矿前驱溶液滴加到空穴传输层上,先以500r的转数旋涂5s再以5000r的转数旋涂45s,5000r旋过15s时滴加100 $\mu$ L的氯苯做反溶剂,旋涂结束后立即放到100度加热板上加热10分钟。配制10mg/mL的PCB<sub>61</sub>M的氯苯溶液,将其以3000r的转数旋涂30s制备在钙钛矿层上,用C<sub>60</sub>和BCP作为蒸镀材料,分别蒸镀约30nm和8nm。最后用银做蒸发材料,在电子输层表面蒸镀一层厚度约为80nm的银电极,随即完成基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备。

[0069] 在光照强度为100mW cm<sup>-2</sup>的AM 1.5模拟太阳光照射下,测试该器件的电流密度-电压曲线,从中得到器件开路电压为1.12V,短路电流密度为22.9mA cm<sup>-2</sup>,填充因子为0.76,光电转化效率为19.5%,其J-V曲线在图6中。

[0070] 实施例10

[0071] 一种基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备方法,包括以下步骤:

[0072] 在1.5cm $\times$ 1.5cm的FTO基底表面刻蚀掉1.5cm $\times$ 0.4cm的痕迹,将FTO依次置于清洁剂、去离子水、无水乙醇中超声15分钟,将清洗干净的FTO进行紫外臭氧处理15分钟,将实例4中所制备的Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米晶以5mg/mL均匀分散在体积比为1:1的异丙醇与二甲基亚砷的混合溶液中,制备成空穴传输层前驱溶液,取上述溶液50 $\mu$ L滴加在FTO上,以4000r的转数旋涂60s,重复该步骤5次,随后将FTO放到加热板上100度干燥10分钟,得到Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层。将66mg碘化铯,187mg碘甲脒,12mg溴甲胺,568mg碘化铅,80mg溴化铅溶于1mL体积比为4:1的二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的混合溶液中,再加入总溶液体积比1%的丙烯酸羟乙酯制备成钙钛矿前驱液,取50 $\mu$ L钙钛矿前驱溶液滴加到空穴传输层上,先以

500r的转数旋涂5s再以5000r的转数旋涂45s,5000r旋过15s时滴加100uL的氯苯做反溶剂,旋涂结束后立即放到100度加热板上加热10分钟。配制10mg/mL的PCB<sub>61</sub>M的氯苯溶液,将其以3000r的转数旋涂30s制备在钙钛矿层上,用C<sub>60</sub>和BCP作为蒸镀材料,分别蒸镀约30nm和8nm。最后用银做蒸发材料,在电子输层表面蒸镀一层厚度约为80nm的银电极,随即完成基于Cu掺杂 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空穴传输层的钙钛矿太阳电池的制备。

[0073] 在光照强度为100mW cm<sup>-2</sup>的AM 1.5模拟太阳光照射下,测试该器件的电流密度-电压曲线,从中得到器件开路电压为0.99V,短路电流密度为21.3mA cm<sup>-2</sup>,填充因子为0.59,光电转化效率为12.4%,其J-V曲线在图6中。

[0074] 表1实施例7~10中所制备的钙钛矿太阳电池的各项参数

	电流密度 (mA cm <sup>-2</sup> )	电压 (V)	填充因子	效率 (%)
实施例 7	14.9	0.98	0.52	7.6
[0075] 实施例 8	21.8	1.06	0.69	15.9
实施例 9	22.9	1.12	0.76	19.5
实施例 10	21.3	0.99	0.59	12.4

[0076] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何不经创造性劳动想到的变化或替换都应涵盖在本发明的保护范围以内。因此本发明的保护范围应该以权利要求书所限定的保护范围为准。

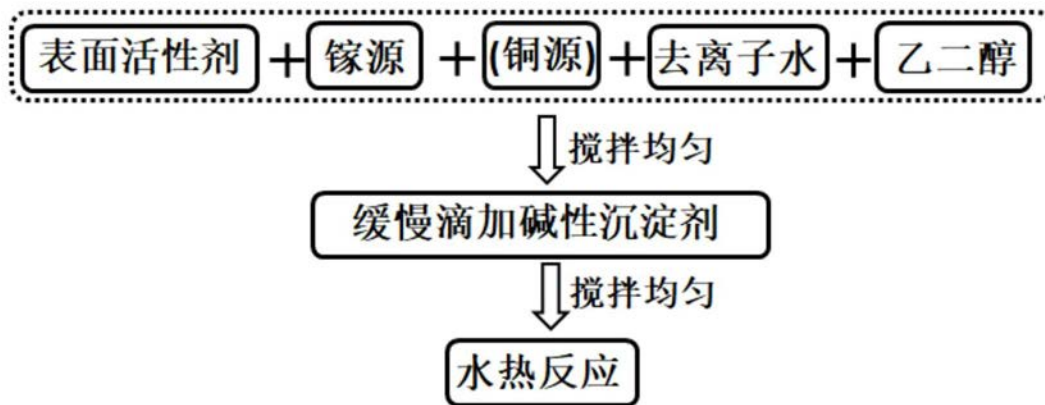


图1

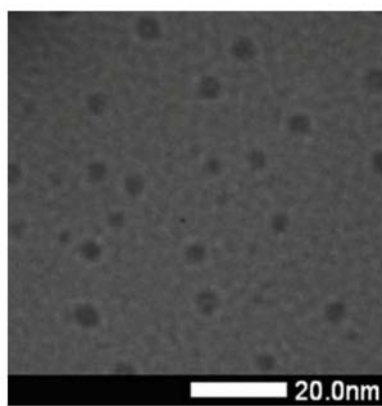


图2

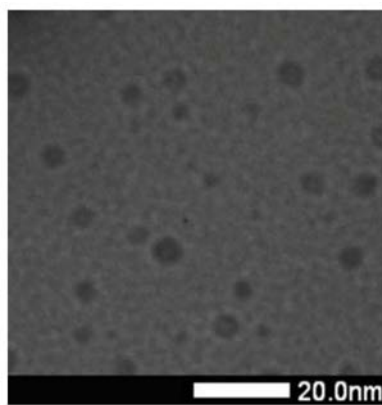


图3

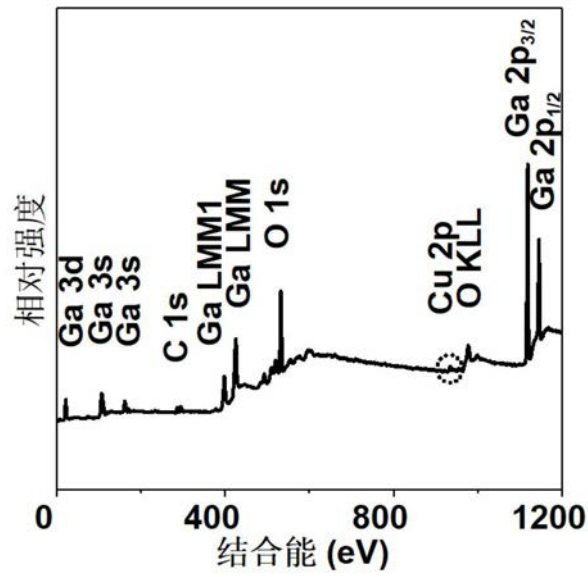


图4

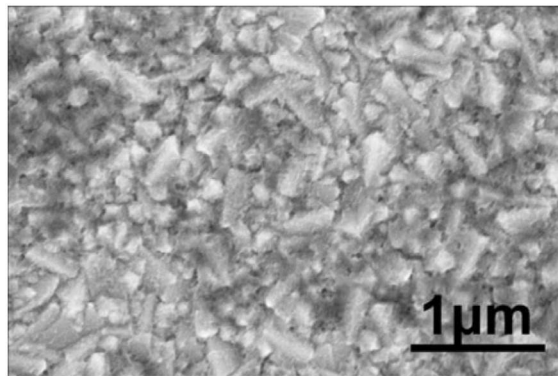


图5

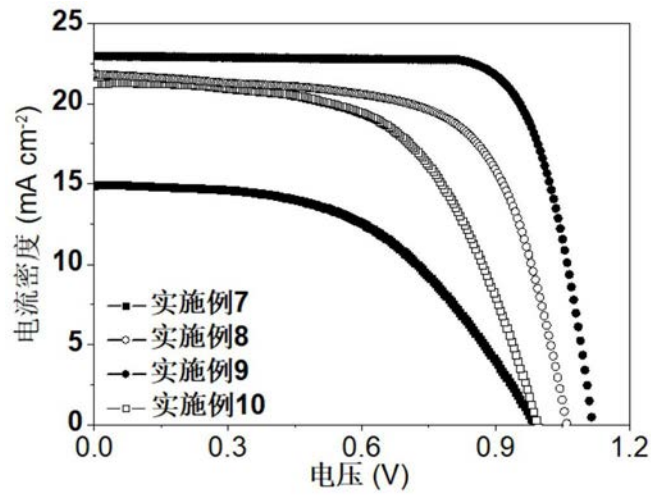


图6