



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109273612 A

(43)申请公布日 2019.01.25

(21)申请号 201811334914.6

(22)申请日 2018.11.10

(71)申请人 济南大学

地址 250022 山东省济南市南辛庄西路336号

申请人 济南汇喆新能源科技有限公司

(72)发明人 李宸 于焕芹 曹丙强

(74)专利代理机构 北京汇捷知识产权代理事务所(普通合伙) 11531

代理人 于鹏

(51)Int.Cl.

H01L 51/48(2006.01)

H01L 51/42(2006.01)

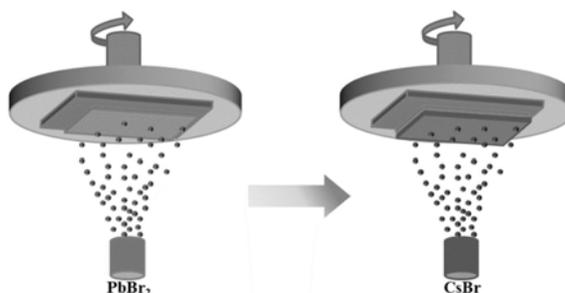
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿电池的连续气相沉积制备方法

(57)摘要

本发明属于半导体光电子技术领域,具体为一种化学气相沉积制备方法钙钛矿太阳能电池的组装技术,该电池结构在FTO导电玻璃的FTO薄膜所在面上沉积致密层NiO<sub>2</sub>薄膜或PEDOT:PSS薄膜作为空穴传输层;在空穴传输层上通过连续化学气相沉积法制备钙钛矿光吸收层薄膜;在钙钛矿吸收层薄膜上制备电子传输层;最后在电子传输层上蒸镀Ag电极作为顶电极。从而提高了钙钛矿光吸收层薄膜质量、衬底覆盖性、稳定性及重复性,减少载流子复合。同时,这种制备方法简单,成本低廉,为钙钛矿太阳能电池的商业化应用提供了新的思路。



1. 一种钙钛矿太阳能电池,其特征在于,该电池结构从下至上依次为电极基板、空穴传输层、吸光层、电子传输层、顶电极,所述吸光层为 $ABX_3$ 型钙钛矿材料,其中A选自 $Cs^-$ ,B选自 $Pb^+$ ,X选自 $Br^-$ ,使用两步连续气相沉积技术,首先将 $PbBr_2$ 沉积在上涂有 $NiO_x$ 或PEDOT:PSS的FTO基板,再将 $CsBr$ 按顺序逐层沉积在薄膜的顶部。

2. 如权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述第电极基板为ITO、FTO等透明导电电极,空穴传输层为 $MoO_3$ 、 $NiO_x$ 或PEDOT:PSS等半导体材料。

3. 如权利要求1或2所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述电子传输层为无机 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 或有机PCBM,顶电极为金属Ag。

4. 关于一种半透明钙钛矿太阳能电池的组装技术具体步骤如下:

(1) 将FTO透明导电玻璃切成1.5cm的长条,接着贴上1cm宽的胶带,然后用锌粉和浓盐酸与水体积比为1:3的稀盐酸刻蚀15分钟,用稀盐酸清洗残余的锌粉,把刻蚀好的玻璃切成 $1.5 \times 1.5$ cm正方形,用碱液超声清洗30-45min,再用酒精超声清洗30min,最后用去离子水超声清洗30min,然后放入烘干箱干燥得到FTO透明电极基板;

(2) 在上述第一透明电极基板表面旋涂空穴传输层前驱液,并在快速退火炉中进行退火处理,获得表面涂覆空穴传输层的透明电极基板;

(3) 在步骤(2)所得基板转移至真空蒸发镀膜仪腔室内,蒸镀沉积 $PbBr_2$ 薄膜,厚度200nm,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/s$ ;再改变蒸发源,蒸镀 $CsBr$ 薄膜,厚度350nm,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/s$ ,再进行退火处理,得到钙钛矿吸光层。

(4) 将步骤(3)所得基板转移至手套箱内,旋涂电子传输层。

(5) 取出步骤(4)制备的基板再转移至真空蒸发镀膜仪腔室内,用真空热蒸发镀膜仪蒸镀Ag电极,厚度60nm,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/s$ ,作为导电层。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述空穴传输层为 $MoO_3$ 、 $NiO_x$ 或PEDOT:PSS等半导体材料。在步骤(3)中,所述 $BX_2$ 和 $AX$ 的摩尔比为1:1,所述退火处理温度为 $200^\circ\text{C}$ - $350^\circ\text{C}$ ,退火时间为30min~60min;在步骤(4)中,所述电子传输层为无机 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 或有机PCBM,退火处理温度为 $80^\circ\text{C}$ ~ $120^\circ\text{C}$ ,退火时间为20min~50min。

## CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿电池的连续气相沉积制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于薄膜太阳能电池制备的技术领域,特别涉及一种连续气相沉积制备钙钛矿吸光层及其电池组装技术。

### 背景技术

[0002] 随着人类文明的不断进步和社会经济的飞速发展,人类对能源的需求量不断增长。同时,石油、煤、天然气等化石燃料都是不可再生资源并且储备量有限,因此对于新能源的研究尤其是对太阳能的研究成了世界关注的焦点。然而硅基和薄膜太阳能电池的高成本,有机太阳能电池的低效率,染料敏化太阳电池的不稳定性使得太阳能电池的发展前景不容乐观。钙钛矿太阳能电池自2009年第一次报道以来,能量转换效率日新月异,由最初的3.8%提升到了23.3%。钙钛矿太阳能电池的横空出世为太阳能电池的发展带来了新希望。

[0003] 在钙钛矿电池的研究热潮之中,主要报道了两大类制备工艺:真空热蒸发工艺和溶液法工艺。溶液法工艺因超快的反应速率而导致薄膜粗糙、多孔及未完全覆盖等问题。同时,薄膜质量较差的钙钛矿薄膜材料一般在空气中很不稳定,因而需要在手套箱或超低湿度的环境下进行操作,因而进一步限制了钙钛矿太阳电池的工业化大面积应用。相比较而言,连续气相沉积技术更可靠,即使设备相对复杂和昂贵,但这仍然是增加钙钛矿薄膜大规模工业应用的一个有前途的候选。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现存的技术不足,利用连续气相沉积技术制备钙钛矿吸光层。技术本身旨在发明一种新的钙钛矿电池制备技术,区别于过去的溶液法制备。

[0005] 本发明公开了一种钙钛矿太阳能电池吸光层的制备技术,该电池结构从下至上依次为第一透明电极基板、空穴传输层、吸光层、电子传输层、顶电极。

[0006] 上述吸光层由ABX<sub>3</sub>型钙钛矿材料形成,其中A选自Cs<sup>+</sup>,B选自Pb<sup>2+</sup>,X选自Br<sup>-</sup>,由连续气相沉积法制备。

[0007] 上述第一透明电极基板为ITO、FTO等透明导电电极,穴传输层为MoO<sub>3</sub>、NiO或CuI等半导体材料,厚度为10nm。

[0008] 上述电子传输层为无机TiO<sub>2</sub>、ZnO或有机PCBM等;顶电极为Ag电极,厚度为50nm。

[0009] 本发明采用全新的连续气相沉积技术,摒弃了原溶液法薄膜粗糙、多孔的不足,其简单的工艺,优化的性能和稳定的结构为钙钛矿太阳能电池的商业化应用提供了新的思路。

[0010] 本发明还提供了一种半透明钙钛矿太阳能电池的组装技术,具体步骤如下:

[0011] (1) 将FTO透明导电玻璃切成1.5cm的长条,接着贴上1cm宽的胶带,然后用锌粉和浓盐酸与水体积比为1:3的稀盐酸刻蚀15分钟,用稀盐酸清洗残余的锌粉,把刻蚀好的玻璃切成1.5×1.5cm长方形,用碱液超声清洗30-40min,再用酒精超声清洗30min,最后用去离子水超声清洗30min,然后放入烘干箱干燥得到第一透明电极基板;

[0012] (2) 在上述第一透明电极基板表面旋涂空穴传输层前驱液,并在快速退火炉中进行退火处理,获得表面涂覆空穴传输层的透明电极基板;

[0013] (3) 在步骤(2)所得基板转移至真空蒸发镀膜仪腔室内,蒸镀沉积 $\text{PbBr}_2$ 薄膜,厚度200nm,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ ;再改变蒸发源,蒸镀 $\text{CsBr}$ 薄膜,厚度350nm,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ ,再进行退火处理,得到钙钛矿吸光层。

[0014] (4) 将步骤(3)所得基板转移至手套箱内,旋涂电子传输层。

[0015] (5) 取出步骤(4)制备的基板再转移至真空蒸发镀膜仪腔室内,用真空热蒸发镀膜仪蒸镀 $\text{Ag}$ 电极,厚度50nm,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ ,作为导电层;

[0016] 更进一步地,在步骤(2)中,所述空穴传输层前驱液为 $\text{NiO}_x$ 溶液或有机PEDOT:PSS溶液,所述退火处理温度为 $100\text{--}450^\circ\text{C}$ ,退火时间为 $15\text{--}70\text{min}$ ;

[0017] 更进一步地,在步骤(4)中,所述电子传输层前驱液为PCBM溶液,浓度为 $20\text{mg}/\text{ml}$ ,所述退火处理温度为 $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ ,退火时间为 $20\text{min}\sim 50\text{min}$ ;

[0018] 本发明属于半导体光电子技术领域,具体为一种钙钛矿吸光层的制备技术和钙钛矿太阳能电池组装技术,该电池结构从下至上依次为第一透明电极基板、空穴传输层、钙钛矿吸光层、电子传输层、顶电极,其中钙钛矿吸光层采用连续气相沉积技术,提高薄膜的致密性,减少了载流子的复合,降低了电池整体的串联电阻,进而提高电池的光电转换效率、稳定性等。同时,摒弃了溶液法制备钙钛矿吸光层,其简单的工艺,优化的性能和稳定的结构为钙钛矿太阳能电池的商业化应用提供了新的思路。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明提供连续气相沉积法制备钙钛矿吸光层薄膜示意图。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明的内容作进一步详细说明,但本发明不限于以下列举的特定例子:

### [0021] 实施例1

[0022] (1) 将FTO透明导电玻璃切成 $1.5\text{cm}$ 的长条,接着贴上 $1\text{cm}$ 宽的胶带,然后用锌粉和浓盐酸与水体积比为 $1:3$ 的稀盐酸刻蚀 $15\text{min}$ ,用稀盐酸清洗残余的锌粉,把刻蚀好的玻璃切成 $1.5\times 1.5\text{cm}$ 长方形,用碱液超声清洗 $30\text{--}40\text{min}$ ,再用酒精超声清洗 $30\text{min}$ ,最后用去离子水超声清洗 $30\text{min}$ ,然后放入烘干箱干燥得到第一透明电极基板;

[0023] (2) 在上述第一透明电极基板表面旋涂 $\text{NiO}_x$ 前驱液,并在快速退火炉中进行 $400^\circ\text{C}$ 退火,退火时间为 $60\text{min}$ ,获得表面涂覆 $\text{NiO}_x$ 空穴传输薄膜的第一透明电极基板;

[0024] (3) 把在步骤(2)所得基板转移至真空蒸发镀膜仪腔室内,取摩尔比为 $1:1$ 的 $\text{PbBr}_2$ 和 $\text{CsBr}$ 固体粉末分别置于两组蒸发坩舟中,进行分步气相沉积;首先,沉积 $\text{PbBr}_2$ 薄膜,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ ,膜厚 $200\text{nm}$ ;改变蒸发源,沉积 $\text{CsBr}$ 薄膜,蒸发速率为 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ ,膜厚为 $350\text{nm}$ ,镀膜结束后,将基板转移至手套箱中,进行 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 的退火处理。得到表面通过连续气相沉积技术的 $\text{ABX}_3$ 的吸光层基板。

[0025] (4) 把PCBM溶于氯苯中搅拌十二个小时得到PCBM前驱液,浓度为 $20\text{mg}/\text{ml}$ ,在手套

箱中将步骤(3)所得基板表面旋涂BCPM溶液作为电子传输层,转速为3000rpm/s,时间为30s。

[0026] (5)用真空热蒸发镀膜仪蒸镀Ag电极,厚度50nm,蒸发速率为 $0.5\text{Å/s}$ ,作为导电层,完成钙钛矿太阳能电池的制备。

[0027] 实施例2

[0028] (1)本实施例与实施例1相同,不同之处在于步骤(2)把PEDOT:PSS旋涂于上述透明电极基板表面,转速为4000rpm/s,时间为40s,空气中135℃退火,退火时间为15min,获得表面涂覆PEDOT:PSS空穴传输薄膜的第一透明电极基板。

[0029] 3)把在步骤(2)所得基板转移至真空蒸发镀膜仪腔室内,取摩尔比为1:1的 $\text{PbBr}_2$ 和CsBr固体粉末分别置于两组蒸发坩舟中,进行分步气相沉积;首先,沉积 $\text{PbBr}_2$ 薄膜,蒸发速率为 $0.5\text{Å/s}$ ,膜厚200nm;改变蒸发源,沉积CsBr薄膜,蒸发速率为 $0.5\text{Å/s}$ ,膜厚为350nm,镀膜结束后,将基板转移至手套箱中,进行200-300℃的退火处理。得到表面通过连续气相沉积技术的 $\text{ABX}_3$ 的吸光层基板。

[0030] (4)把PCBM溶于氯苯中搅拌十二个小时得到PCBM前驱液,浓度为20mg/ml,在手套箱中将步骤(3)所得基板表面旋涂BCPM溶液作为电子传输层,转速为3000rpm/s,时间为30s。

[0031] (5)用真空热蒸发镀膜仪蒸镀Ag电极,厚度50nm,蒸发速率为 $0.5\text{Å/s}$ ,作为导电层,完成钙钛矿太阳能电池的制备。

[0032] 实施例3

[0033] 本实施例与实施例1相同,不同之处在于步骤(4)将步骤(3)所得基板转移至真空蒸发镀膜仪腔室内,蒸镀空穴电子传输层PCBM,厚度10nm,蒸发速率为 $0.1-0.3\text{Å/s}$ ;

[0034] (5)改变蒸发源,用真空热蒸发镀膜仪蒸镀Ag电极,厚度50nm,蒸发速率为 $0.5\text{Å/s}$ ,作为导电层,完成钙钛矿太阳能电池的制备。

[0035] 最后阐述个人观点,以上实例仅为本发明的较佳实例,并不用于限制本发明,但凡是本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

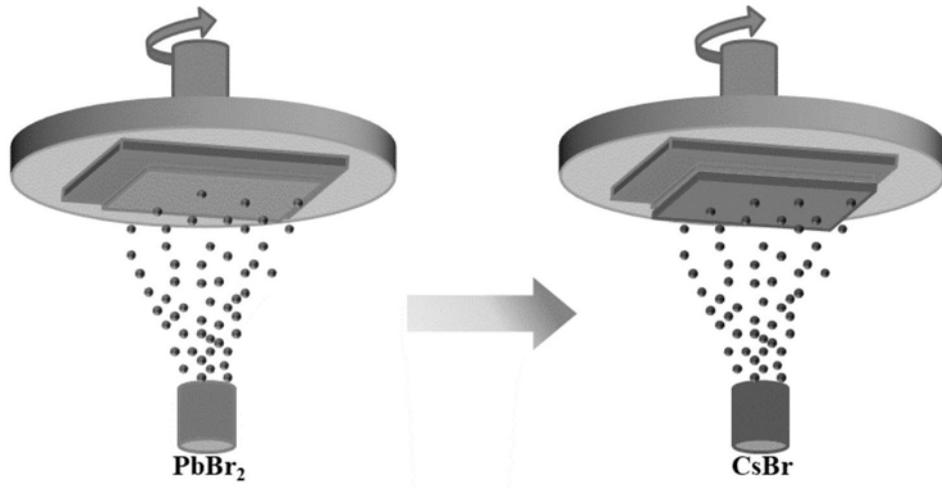


图1