

(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
2022年4月14日 (14.04.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/073518 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 31/0224 (2006.01) *H01L 51/48* (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/122897
- (22) 国际申请日: 2021年10月9日 (09.10.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202011073513.7 2020年10月9日 (09.10.2020) 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: 徐琛 (XU, Chen); 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

(54) Title: LAMINATED BATTERY AND METHOD FOR FABRICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种叠层电池及其制作方法

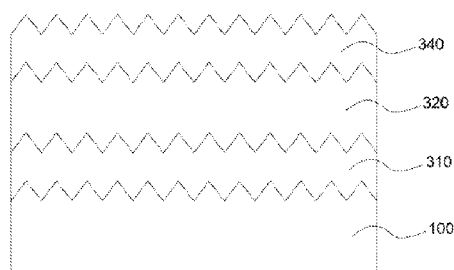


图 1

(57) Abstract: Disclosed by the present application are a laminated battery and method for fabrication thereof, relating to the technical field of photo-voltaics, intended to improve the hole transport performance of a laminated battery. The laminated battery comprises a bottom cell, a hole transport layer formed on the bottom cell, a perovskite absorber layer formed on the hole transport layer, and a transparent conductive layer formed on top of the perovskite absorber layer. The material of the hole transport layer comprises a semiconductor material having a p-type copper ferrite structure, the top energy level of the valence band of the hole transport layer gradually decreases in the direction facing away from the bottom cell, and the dual functions of carrier transporting and carrier compounding are achieved, enabling a simplified battery structure and optimized photoelectric conversion efficiency. The laminated battery and method for fabrication thereof provided by the present application are used for the manufacture of laminated batteries.

(57) 摘要: 本申请公开一种叠层电池及其制作方法, 涉及光伏技术领域, 以提高叠层电池的空穴传输性能。该叠层电池包括底电池、形成在底电池上的空穴传输层、形成在空穴传输层上的钙钛矿吸收层以及形成在钙钛矿吸收层上方的透明导电层。空穴传输层的材料包括p型铜铁矿结构的半导体材料, 在背离底电池的方向上, 空穴传输层的价带顶能级逐渐降低, 兼具载流子传输和载流子复合双重功能, 以实现简化的电池结构和优化光电转换效率的功能。本申请提供的叠层电池及其制作方法用于叠层电池的生产制造。



WO 2022/073518 A1

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))。

一种叠层电池及其制作方法

相关申请的交叉引用

5 本公开要求在 2020 年 10 月 9 日提交中国专利局、申请号为 202011073513.7、名称为“一种叠层电池及其制作方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

10 本申请涉及光伏技术领域，尤其涉及一种叠层电池及其制作方法。

背景技术

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池作为新型高效率、低成本太阳能电池在全世界范围内被广泛关注。短短几年时间里，钙钛矿电池的光电转换效率从
15 2009 年的 3.8% 迅速攀升到超过 25% 以上，已接近商业化硅基太阳能电池的效率。

为了进一步提高光伏电池转换效率，可以将多个不同带隙的太阳能电池通过隧穿复合层串联起来。钙钛矿太阳能电池具有较宽的带隙，可以作为叠层电池的顶电池。当钙钛矿太阳能电池与具有绒面结构的底电池层叠在一起时，
20 如何提高空穴传输层的空穴传输性能，进而提高叠层电池的填充因子和转换效率，成为叠层电池的一个重点。

发明内容

本申请的目的在于提供一种叠层电池，以提高叠层电池的空穴传输性能。

25 第一方面，本申请提供一种叠层电池。该叠层电池包括底电池、形成在底电池上的空穴传输层、形成在空穴传输层上的钙钛矿吸收层以及形成在钙钛矿吸收层上方的透明导电层。该空穴传输层的材料包括 p 型铜铁矿结构的半导体材料，在背离底电池的方向上，空穴传输层的价带顶能级逐渐降低。

采用上述技术方案时，形成在底电池上的空穴传输层，其材料包括 p 型
30 铜铁矿结构的半导体材料。与此同时，在背离底电池的方向上，空穴传输层的

价带顶能级逐渐降低,此时,空穴传输层靠近底电池的表面价带顶能级与底电池表面导带能级较接近,可以替代隧穿复合层的 p 型重掺杂层与底电池上的 n 型重掺杂层构成隧穿复合界面,从而省略叠层电池的隧穿复合层,简化叠层电池的工艺,降低工艺难度,且和隧穿复合层的结构相比,减少了空穴传输层和隧穿复合层的接触界面,减少了载流子的界面复合。此外,空穴传输层的梯度能级有利于空穴载流子的传输,从而提高了太阳能电池的光电转换效率。

在一些可能的实现方式中,上述 p 型铜铁矿结构的半导体材料的化学通式为 $AB_{\alpha}C_x$,包括 Cu^{+} 、 Ag^{+} 、 Pd^{+} 、 Sr^{+} 、 Pt^{+} 中的一种或多种,B包括 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 及三价稀土阳离子中的一种或多种, α 在 0.9-1.1 之间,C为氧族元素,包括 O、S、Se、Te 中的一种或多种,x 在 1.95-2.6 之间, α 在 0.9-1.1 之间。

采用上述技术方案时,上述 A 离子的可极化程度与形成钙钛矿吸收层的钙钛矿材料中的卤素离子的可极化性较接近,从而具有较强的配位作用力,能够降低空穴传输层与钙钛矿吸收层之间的界面接触缺陷,提高界面接触性能,进而提高叠层电池的空穴传输能力和光电转换效率。

在一些可能的实现方式中,上述空穴传输层中 B 元素的含量从背离所述钙钛矿吸收层到靠近所述钙钛矿的吸收层的方向上依次增加,空穴传输层的价带顶能级逐渐降低。

在一些可能的实现方式中,上述空穴传输层的厚度为 5 nm~100nm。

在一些可能的实现方式中,上述空穴传输层的价带顶能级变化范围为 -4.5 eV ~ -5.4 eV。

在一些可能的实现方式中,上述底电池的顶层为 n 型重掺杂层。n 型重掺杂层与空穴传输层接触而形成载流子复合界面。该底电池可以为 n 型电池或 p 型电池。此时,一方面,n 型重掺杂层与其下方的钝化层、底电池构成钝化电池结构,可以钝化接触,降低载流子的不利复合,提高底电池的光电转换效率;另一方面,n 型重掺杂层与空穴传输层靠近底电池的表面构成隧穿复合界面,实现底电池和顶电池之间载流子的隧穿复合。

在一些可能的实现方式中,上述叠层电池还包括位于底电池和 n 型重掺杂层之间的钝化层。此时,钝化层能够起到较好的钝化底电池的作用,抑制不利的载流子复合。

在一些可能的实现方式中，上述底电池为晶体硅底电池、多晶硅底电池、铸锭单晶硅底电池、铜铟镓硒底电池、钙钛矿底电池、砷化镓底电池、有机光伏底电池中的任一种。

5 采用上述技术方案时，由于空穴传输层和钙钛矿吸收层均具有可调整的带隙，因此，可以与上述的多种底电池电流匹配，从而获得高转换效率的叠层电池。

第二方面，本申请还提供一种上述叠层电池的制作方法。该叠层电池的制作方法包括：

提供一底电池；

10 采用真空沉积工艺在底电池上形成空穴传输层，空穴传输层的材料包括p型铜铁矿结构的半导体材料，在背离底电池的方向上，空穴传输层的价带顶能级逐渐降低；

在空穴传输层上形成钙钛矿吸收层；

在钙钛矿吸收层上形成电子传输层和透明导电层。

15 在一些可能的实现方式中，上述真空沉积工艺为磁控溅射工艺、激光脉冲沉积工艺或热蒸发镀膜工艺。

在一些可能的实现方式中，在空穴传输层上形成钙钛矿吸收层包括：

采用共蒸法在空穴传输层上形成碘化铅和溴化铯；

20 在碘化铅和溴化铯上涂布甲脒氢碘酸盐及甲脒氢溴酸盐混合溶液，形成钙钛矿材料薄膜；

对钙钛矿材料薄膜进行退火处理，形成钙钛矿吸收层。

第二方面或第二方面任一可能的实现方式所提供的叠层电池的制作方法的有益效果，可以参考第一方面或第一方面任一可能的实现方式所描述的叠层电池的有益效果，在此不做赘述。

25

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：

30 图1为本申请实施例提供的叠层电池结构示意图；

图 2a 和图 2b 为本申请实施例中 p 型铜铁矿结构的半导体材料晶体结构示意图，其中，a 为 p 型铜铁矿结构的半导体材料的晶体结构一，b 为 p 型铜铁矿结构的半导体材料的晶体结构二；

图 3 为本申请实施例提供的一种 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池结构示意图；

图 4 至图 16 为本申请实施例提供的 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池的制作过程的各个阶段状态示意图；

图 17a 为图 3 所示的 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池正面示意图；

图 17b 为图 3 所示的 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池背面示意图；

图 18 为本申请实施例一所制备的叠层电池的表面形貌 SEM 图；

图 19 为本申请实施例一所制备的叠层电池截面 SEM 图；

图 20 为本申请实施例一、对比例一及对比例二所制备的叠层电池的 I-V 曲线；

图 21 为对比一和对比例二提供的叠层电池能带示意图；

图 22 为本申请实施例提供的叠层电池的能带示意图。

附图标记：

100-底电池，101-n 型单晶硅基底，102-第一钝化层，103-第二钝化层，104-n 型掺杂层，105-p 型掺杂层，106-第一透明导电层，210-钝化层，220-n 型重掺杂层，310-空穴传输层，320-钙钛矿吸收层，331-电子传输界面层，332-漏电修复层，333-电子传输层，340-透明导电层，341-第二透明导电层，400-电极。

具体实施例

为了便于清楚描述本申请实施例的技术方案，在本申请的实施例中，采用了“第一”、“第二”等字样对功能和作用基本相同的相同项或相似项进行区分。本领域技术人员可以理解“第一”、“第二”等字样并不对数量和执行次序进行限定，并且“第一”、“第二”等字样也并不限定一定不同。

在本申请的描述中，需要理解的是，术语“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特

定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请的限制。

需要说明的是，本申请中，“示例性的”或者“例如”等词用于表示作例子、例证或说明。本申请中被描述为“示例性的”或者“例如”的任何实施例或设计方案不应被解释为比其他实施例或设计方案更优选或更具优势。确切而言，使用
5 “示例性的”或者“例如”等词旨在以具体方式呈现相关概念。

本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 的情况，其中 A，B 可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。
10 “以下至少一项（个）”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项（个）或复数项（个）的任意组合。例如，a，b 或 c 中的至少一项（个），可以表示：a，b，c，a 和 b 的结合，a 和 c 的结合，b 和 c 的结合，或 a、b 和 c 的结合，其中 a，b，c 可以是单个，也可以是多个。

目前，晶体硅电池作为光伏领域的主流产品，是一种高效率晶硅光伏电池
15 技术，其电池效率（26.7%）已经接近其理论极限效率（29.4%）。随着光伏技术的不断发展，叠层电池技术被证实是突破传统晶硅光伏电池效率的有效途径。

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池作为新型高效率、低成本太阳能电池在全世界范围内被广泛关注。短短几年时间里，钙钛矿电池的光电转换效率从
20 2009 年的 3.8% 迅速攀升到超过 25% 以上，已接近商业化硅基太阳能电池的效率。钙钛矿电池可以通过调整组份配方在 1.5 eV-1.8 eV 范围内调控钙钛矿电池的吸收光谱带隙，使得钙钛矿电池可以成为理想的叠层顶电池。钙钛矿电池与晶体硅电池结合的晶体硅-钙钛矿叠层电池，有望实现 30% 以上的光电转换效率。目前，有文献证实晶体硅-钙钛矿叠层电池转换效率可以达到 25% 以上。

晶体硅-钙钛矿叠层电池以晶体硅电池作为底电池吸收 800nm-1200nm 波
25 长的太阳光的能量，以钙钛矿电池作为顶电池吸收 300nm-800nm 波长的太阳光的能量。底电池与顶电池通过隧穿复合层连接形成两端串联电池，叠层电池的整体开路电压为顶电池和底电池的电压叠加。

底电池与顶电池之间的内部串联需要同时满足降低光学吸收和欧姆接触
30 两个条件，现有技术中一般在顶电池和底电池之间设置隧穿结来增强载流子

的复合,但隧穿结的厚度、生长质量、杂质扩散等都会对隧穿结性能有极大影响,制备条件苛刻。此外,顶层钙钛矿太阳能电池的空穴传输层采用有机材料时,空穴传输层和隧道结以及钙钛矿层的兼容性较差,不易形成结晶度较好的钙钛矿薄膜,影响叠层电池的填充因子和转换效率。

5 为了解决上述技术问题,本申请实施例提供一种叠层电池。该叠层电池不仅适用于以晶体硅电池为底电池的叠层电池,也适用于以多晶硅电池、铸锭单晶硅电池、铜铟镓硒电池、钙钛矿电池、砷化镓电池、有机光伏电池中的任一种为底电池的叠层电池,且不仅限于此。

10 如图1所示,本申请实施例提供的叠层电池包括层叠的底电池100、空穴传输层310、钙钛矿吸收层320以及透明导电层340。

上述底电池100具有绒面。该底电池100可以为上述底电池100中的任一种,且不仅限于此。该绒面可以是金字塔形貌的绒面,也可以是倒金字塔形貌的绒面等。

15 上述底电池100上可以形成有钝化层210。钝化层210的材料可以为二氧化硅等。此时,钝化层210能够起到较好的钝化底电池100的作用,抑制不利的载流子复合。在实际应用中,钝化层210也可以省略。

20 上述底电池100的顶层为n型重掺杂层220,n型重掺杂层220位于钝化层210上,并与下述的空穴传输层310接触。n型重掺杂层220与空穴传输层310接触而形成载流子复合界面。底电池100可以为n型电池,也可以为p型电池。此时,一方面,n型重掺杂层220与其下方的钝化层210、底电池100构成钝化的电池结构,可以钝化接触,降低载流子的不利复合,提高底电池100的光电转换效率;另一方面,n型重掺杂层220与空穴传输层310靠近底电池100的表面构成隧穿复合界面,实现底电池100和顶电池之间载流子的隧穿复合。具体的,n型重掺杂层可以为掺杂有磷、砷、锑、铋等第VA族原子的微晶硅层。

上述空穴传输层310形成在n型重掺杂层220上,在背离底电池100的方向上,空穴传输层310的价带顶能级逐渐降低。空穴传输层310的价带顶能级变化范围为-4.5 eV~-5.4 eV。

30 在实际应用中,可以使空穴传输层中B元素的含量从背离所述钙钛矿吸收层到靠近所述钙钛矿的吸收层的方向上依次增加,空穴传输层的价带顶能

级逐渐降低。

具体的，可以通过调控空穴传输层所含有的元素，也可以调控空穴传输层所含有的元素的分布，以及化学配比，从而制作价带顶能级逐渐降低的空穴传输层。

5 例如，制作空穴传输层时，可以根据实际情况选择 p 型铜铁矿结构的半导体材料 $AB_{\alpha}C_x$ 中 A、B 及 C 具体为何种元素，以及 α 和 x 的数值。当然，也可以在制作过程中，调控材料的分布情况，从而制作价带顶能级逐渐降低的空穴传输层。

具体的，通过溅射沉积三个子层 p 型铜铁矿薄膜，每一子层使用含有不同 B 含量的 p 型铜铁矿靶材，例如，第一子层使用组成为 $AB_{0.9}O_2$ 的靶材，第二子层使用组成为 ABO_2 的靶材，第三子层使用组成为 $AB_{1.1}O_2$ 的靶材，其中，第一子层为背离底电池方向上的第一子层，第二子层背离底电池方向设置在第一子层上，第三子层为背离底电池方向上设置在第二子层上，也就是各子层 B 元素含量从背离所述钙钛矿吸收层到靠近所述钙钛矿的吸收层的方向上依次增加。

空穴传输层 310 的材料包括 p 型铜铁矿结构的半导体材料，上述钙钛矿吸收层 320 形成在空穴传输层 310 上，钙钛矿吸收层 320 的材料为钙钛矿结构的半导体材料。

20 鉴于形成在底电池 100 上的空穴传输层 310，其材料包括 p 型铜铁矿结构的半导体材料。此时，从钙钛矿吸收层 320、空穴传输层 310 到底电池 100，三个膜层间能级为递变关系，从而可以降低空穴传输壁垒，降低电荷损耗，进而提高叠层电池的空穴传输性能和填充因子。

25 与此同时，在背离底电池 100 的方向上，空穴传输层 310 的价带顶能级逐渐降低，此时，空穴传输层 310 靠近底电池 100 的表面价带顶能级与底电池 100 表面导带能级接近，可以与底电池 100 上的 n 型重掺杂层 220 形成隧穿复合界面，从而省略叠层电池的隧穿复合层，简化叠层电池的工艺，降低工艺难度。另外，空穴传输层 310 的能带结构渐变，有利于驱动空穴载流子的传输。

30 此外，由于 p 型铜铁矿结构的半导体材料是一种无机半导体材料，因此，p 型铜铁矿结构的半导体材料制成的空穴传输层 310 和无机材料制备的 n 型

重掺杂层 220 具有良好的兼容性和适配性，可以提高叠层电池的各项性能参数及光电转换效率。并且，与 Spiro-OMeTAD 或 PTAA 等价格昂贵、合成复杂且引入掺杂剂后稳定性较差的空穴传输材料相比，p 型铜铁矿结构的半导体材料制作方法成熟，且价格低廉，可以大大降低叠层电池的制作成本。

5 上述 p 型铜铁矿结构的半导体材料是一种高迁移率的 p 型半导体材料。该 p 型铜铁矿结构的半导体材料的化学通式为 $AB_{\alpha}C_x$ ，其中，A 为一价软酸阳离子，B 为三价阳离子，C 为氧族元素。其中 α 在 0.9-1.1 之间，x 在 1.95-2.6 之间。例如， α 可以为 0.9、1.0、1.1；x 可以为 1.95、2.0、2.05、2.1、2.14、2.3、2.4、2.5 或 2.6。上述钙钛矿结构的半导体材料的化学通式为 SDY_3 ；其中，S 为一价有机阳离子，D 为二价软酸阳离子，Y 为一价软碱阴离子。

10 根据软酸软碱容易稳定结合的原理，一方面，钙钛矿吸收层 320 含有的 Y 离子与空穴传输层 310 含有的 A 离子之间存在较强的相互作用力，使得含有 A 离子的空穴传输层 310 能够在其上诱导钙钛矿材料结晶生长，进而容易形成有序度较高、结晶度较高的钙钛矿吸收层 320，提高光电转换效率。与此同时，在空穴传输层 310 与钙钛矿吸收层 320 的界面处，p 型铜铁矿结构的半导体材料的软酸阳离子，可以与钙钛矿材料的 Y 离子（软碱离子）进行软酸软碱配位，从而可以钝化钙钛矿吸收层 320 的界面缺陷，减少叠层电池的载流子复合，提高光电转换效率。另外，由于 A 离子与钙钛矿吸收层 320 中的 Y 离子之间的软酸软碱配位作用力，使得空穴传输层 310 与钙钛矿吸收层 320 之间的接触界面晶格匹配度高，从而可以提高空穴传输层 310 的空穴抽取性能。另一方面，钙钛矿吸收层 320 含有的 Y 离子与软酸阳离子 D 之间，也存在较强的相互作用力，可以进行软酸软碱配位，从而可以依靠两者间的作用力形成结晶度较高的薄膜，提高钙钛矿吸收层 320 吸收太阳光、生成载流子的性能，进而提高叠层电池的光电转换效率。

25 上述 p 型铜铁矿结构的半导体材料中，A 可以包括 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Pd^+ 、 Sr^+ 、 Pt^+ 中的一种或多种，常常以一价态存在。B 可以包括 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 及三价稀土阳离子中的一种或多种，常常以三价态存在， α 在 0.9-1.1 之间。C 为氧族元素，包括 O、S、Se、Te 中的一种或多种，x 在 1.95-2.6 之间。这些 A 离子的极化程度与形成钙钛矿吸收层 320 的钙钛矿材料中的 Y 离子的可极化性较接近，从而具有较强的配位作用力，可以进一步提高叠层

电池的空穴传输能力和光电转换效率。

p 型铜铁矿结构的半导体材料的晶体结构空间群为 R3m(空间群 NO. 166)。如图 2a 和图 2b 所示, 当 C 为 O 元素, x 为 2 时, 在其晶体结构中, 一个 B 原子可以与 6 个 O 原子形成 BO_6 共棱八配位, 一个 A 原子分别与相邻 BO_6 层中的两个 O 原子线性配位, 且 A 原子形成 A 原子层。A 原子层与 BO_6 层形成交替晶体结构并通过 O-A-O 离子键层叠。在八配位 BO_6 结构中, B 原子的离子半径可以在 $0.5 \text{ \AA} \sim 1 \text{ \AA}$ 的范围内变化。可见, p 型铜铁矿结构对于 B 原子具有宽泛的容忍度, 即 B 原子具有较宽泛的选择空间。鉴于 B 原子的离子半径不同, 会导致 p 型铜铁矿结构的半导体材料的光学、电学和磁学性质不同, 使得 p 型铜铁矿结构的半导体材料可以在较宽的范围内实现光学、电学和磁学性质的调控。此时, 空穴传输层 310 的带隙可以通过组分调控在 $1.3 \text{ eV} \sim 3.5 \text{ eV}$ 范围内调节。与此同时, 可以调节空穴传输层 310 的带隙与钙钛矿吸收层 320、底电池 100 的带隙不同, 从而避免空穴传输层 310 对叠层电池可吸收波段太阳能的吸收。

以 AgGaO_2 为例, 其带隙为 3.1 eV , 价带顶能级为 -5.20 eV , 导带底能级为 -2.10 eV 。一方面, AgGaO_2 的价带顶能级接近钙钛矿吸收层 320 的 HOMO 能级 (-5.30 eV 左右), 有利于空穴电荷的收集; 另一方面, 其导带低能级远离钙钛矿吸收层 320 的 LUMO 能级 (-3.90 eV 左右), 可以有效阻挡电子的扩散。

上述空穴传输层 310 可以掺杂有金属或非金属元素。金属可以为 Mg, 非金属可以为 N。此时, 可以通过掺杂的方式调节空穴传输层 310 的带隙宽度, 使得空穴传输层 310 更容易与 n 型重掺杂层 220、钙钛矿吸收层 320 的能级进行匹配。

示例性的, 制作空穴传输层 310 的 p 型铜铁矿结构的半导体材料中可以掺杂 Mg、Ga、Sr 中的一种或多种。此时, 由于掺杂了金属元素, 会导致空穴传输层 310 的价带顶能级发生较小的变化。例如, 当制作空穴传输层 310 的材料 CuCrO_2 中掺杂 Ga 时, 空穴传输层 310 的价带顶能级会降低 0.05 eV 。

上述空穴传输层 310 可以采用真空沉积工艺形成在 n 型重掺杂层 220 上。所形成的空穴传输层 310 的厚度为 $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 。示例性的, 空穴传输层 310 的厚度可以为 5 nm 、 18 nm 、 20 nm 、 30 nm 、 40 nm 、 47 nm 、 50 nm 、 60 nm 、

70 nm、77 nm、85nm、90nm、95 nm 或 100 nm 等。

当真空沉积 p 型铜铁矿结构的半导体材料形成空穴传输层 310 时，可以降低杂质对 p 型铜铁矿结构的半导体材料的污染，进而形成结晶度高、纯度高且致密性好、结合强度好的空穴传输层 310，从而进一步提高空穴传输层 310 的空穴传输效率及其与 n 型重掺杂层 220 的结合性能，增大叠层电池的填充因子和光电转换效率。

上述钙钛矿吸收层 320 所包含的钙钛矿结构的半导体材料 SDY_3 中，S 为 CH_3NH_3 阳离子、 $C_4H_9NH_3$ 阳离子、 $NH_2=CHNH_2$ 阳离子、Cs 阳离子中的一种或多种；D 为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 中的一种或两种的组合；Y 为 I、Cl、Br 中的一种或多种。钙钛矿吸收层 320 可以采用先共蒸形成阳离子锚定层，后旋涂阴离子盐并退火的方法制作。

上述透明导电层 340 形成在钙钛矿吸收层 320 的上方。当然，钙钛矿吸收层 320 和透明导电层 340 之间还可以包括电子传输层 333，透明导电层 340 和底电池 100 上还形成有电极 400。

本申请实施例还提供一种叠层电池的制作方法。以制作图 3 所示的 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池为例，其制作方法具体如下所述。

如图 4 所示，提供一 n 型晶体硅片。该 n 型晶体硅片可以选择电阻率为 $1\Omega\cdot\text{cm}$ - $10\Omega\cdot\text{cm}$ ，厚度为 $50\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$ 的商业级 M2 硅片。n 型晶体硅片依次经过抛光、制绒及清洗处理，形成具有绒面的 n 型单晶硅基底 101。

如图 5 所示，在 n 型单晶硅基底 101 双侧沉积本征非晶硅钝化层，形成位于 n 型单晶硅基底 101 正面的第一钝化层 102，位于 n 型单晶硅基底 101 背面的第二钝化层 103。在实际应用中，可以采用等离子体化学气相沉积(PECVD)工艺、热丝化学气相沉积工艺或催化化学气相沉积工艺制作本征非晶硅钝化层。本征非晶硅钝化层的厚度可以为 1 nm-20 nm。

如图 6 所示，在第一钝化层 102 上沉积 n 型掺杂层 104，形成前场结构。n 型掺杂层 104 的材料为非晶硅或微晶硅。在实际应用中，可以采用 PECVD 工艺、热丝化学气相沉积工艺或催化化学气相沉积工艺制作 n 型掺杂层 104。n 型掺杂层 104 的厚度可以为 1 nm-30 nm。

如图 7 所示，在第二钝化层 103 上沉积 p 型掺杂层 105，形成背面发射极。p 型掺杂层的材料为非晶硅或微晶硅。在实际应用中，可以采用 PECVD

工艺、热丝化学气相沉积工艺或催化化学气相沉积工艺制作 p 型掺杂层 105。p 型掺杂层 105 的厚度可以为 1 nm-30 nm。

如图 8 所示，在 p 型掺杂层 105 上形成第一透明导电层 106，实现光生载流子的收集和传输。在实际应用中，可以采用磁控溅射工艺制作该第一透明导电层 106。具体的，第一透明导电层 106 的材料可以为氧化铟锡 (ITO)、掺钨氧化铟 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{W}$ ，缩写为 IWO)、氧化铟锌 (IZO)、掺钛氧化铟薄 (ITiO) 中的一种或多种。第一透明导电层 106 的厚度可以为 30 nm-120 nm。所获得结构定义为底电池 100，该底电池 100 具有绒面。

应理解，作为叠层电池的工艺起始步骤，可以是以提供一 n 型晶体硅片为工艺起点进行电池制作，也可以是以本申请定义的底电池 100 为工艺起点进行叠层电池制作。

如图 9 所示，在 n 型掺杂层 104 上形成钝化层 210，以实现接触钝化。在实际应用中，可以采用磁控溅射工艺、化学气相沉积等工艺制作钝化层 210。

如图 10 所示，在硅钝化层 210 上形成 n 型重掺杂层 220。n 型重掺杂层和下述的空穴传输层 310 靠近底电池的 100 的表面构成隧穿复合界面，实现光生载流子的隧穿复合收集。示例性的，n 型重掺杂层 220 可以是磷掺杂的微晶硅薄膜。可以采用 PECVD 工艺、热丝化学气相沉积工艺或催化化学气相沉积工艺制作 n 型重掺杂层 220。

如图 11 所示，在 n 型重掺杂层 220 上形成 p 型铜铁矿结构的半导体材料空穴传输层 310。在背离底电池 100 的方向上，空穴传输层 310 的价带顶能级逐渐降低，且价带顶能级的变化范围为 $-4.5\text{ eV} \sim -5.4\text{ eV}$ 。在实际应用中，可以采用真空沉积工艺制作空穴传输层 310。具体的，真空沉积工艺可以为磁控溅射工艺、激光脉冲沉积工艺或热蒸发镀膜工艺。

举例说明，当采用磁控溅射工艺制作空穴传输层 310 时，形成厚度为 5 nm-100 nm 空穴传输层。

如图 12 所示，在空穴传输层 310 上形成钙钛矿吸收层 320。具体包括：采用共蒸法在空穴传输层 310 上形成碘化铅和溴化铯，总厚度 250 nm-1000 nm。

在碘化铅和溴化铯上涂布甲脒氢碘酸盐 (FAI) 及甲脒氢溴酸盐 (FABr)

混合溶液, FAI 及 FABr 的混合溶液与碘化铅和溴化铯发生反应可以形成钙钛矿材料薄膜。FAI 和 FABr 的摩尔浓度比可以为 (2~4) :1, FAI 及 FABr 的混合溶液的溶剂可以为乙醇或异丙醇。

对钙钛矿材料薄膜进行退火处理, 形成钙钛矿吸收层 320。退火温度可以为 100°C-200°C, 退火时间可以为 5 min-30 min, 钙钛矿吸收层 320 的厚度可以为 100 nm-1000 nm。钙钛矿吸收层 320 的材料组分为 $Cs_xFA_{1-x}Pb(Br_yI_{1-y})_3$ 。

采用上述方法制作钙钛矿吸收层 320 时, 由于阳离子盐迅速与底层碘化铅反应形成钙钛矿薄膜, 过量未反应的阳离子盐溶液随旋涂过程被甩离加工界面, 从而避免了堆积在金字塔型绒面谷底, 因此, 可以保形的在绒面上随形沉积均匀的钙钛矿薄膜。

如图 13 所示, 在钙钛矿吸收层 320 上依次形成电子传输界面层 331 和漏电修复层 332。在实际应用中, 电子传输界面层 331 可以为 LiF 薄膜层, 漏电修复层 332 可以为 C60、富勒烯衍生物 (PCBM) 薄膜层。LiF 薄膜层和 C60 薄膜层可以采用热蒸镀的方式制作, 电子传输界面层 331 的厚度可以为 0.1 nm-10 nm, 漏电修复层 332 的厚度可以为 1 nm-20 nm。在实际应用中电子传输界面层 331 和漏电修复层 332, 可以省略其中一个, 也可以全部省略。

如图 14 所示, 在电子传输界面层 331 上形成电子传输层 333。在实际应用中, 电子传输层 333 的材料可以为 SnO_2 , 层厚可以为 1 nm-30 nm, 制作工艺可以为原子层沉积工艺 (ALD)、化学气相沉积工艺、物理气相沉积工艺、溶液涂布工艺中的任一种。

如图 15 所示, 在电子传输层 333 上形成第二透明导电层 341, 用以收集光生载流子。第二透明导电层 341 的材料、厚度及形成工艺可以参考第一透明导电层 106。

如图 16 所示, 在第一透明导电层 106 和第二透明导电层 341 上形成电极 400, 以汇集电流。在实际应用中, 可以采用丝网印刷或掩膜蒸镀的方式制作电极 400 栅线。电极 400 的厚度可以为 100 nm-500 nm, 电极 400 的材料可以为银、铜、铝等导电性能较好的金属。图 17a 示出 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池正面示意图, 图 17b 示出 n 型硅异质结-钙钛矿叠层背面示意图。如图 17a 和图 17b 所示, 电极 400 形成于第一透明导电层 106 和第二透明导电层 341 上。

为了验证本申请实施例提供的叠层电池的制作方法制作的叠层电池的性能，下面以实施例和对比例相互比较的方式进行说明。

实施例一

本申请实施例提供的 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池的制作方法，具体如下所述：

第一步，提供一电阻率为 $4\Omega\cdot\text{cm}$ ，厚度为 $180\mu\text{m}$ 的 n 型 M2 硅片。对该硅片进行抛光、制绒及清洗处理，形成具有绒面的 n 型单晶硅基底。

第二步，利用 PECVD 设备在 n 型单晶硅基底双侧沉积本征非晶硅钝化层（厚度 5nm ），形成位于 n 型单晶硅基底正面的第一钝化层，位于 n 型单晶硅基底背面的第二钝化层。

第三步，利用 PECVD 设备在第一钝化层上沉积磷掺杂（掺杂浓度 10^{20}cm^{-3} ）的 N 型非晶硅层（厚度 10nm ），形成前场结构。

第四步，利用 PECVD 设备第二钝化层上沉积硼掺杂（掺杂浓度 10^{19}cm^{-3} ）的 P 型非晶硅层（厚度 10nm ），形成背场发射极。

第五步，采用磁控溅射工艺在 P 型非晶硅层上制备 ITO 材质的第一透明导电层（厚度 100nm ）。

第六步，采用磁控溅射工艺在 n 型非晶硅层上形成钝化层。

第七步，利用 PECVD 设备在钝化层上形成磷掺杂的 n 型重掺杂层。

第八步，采用磁控溅射工艺在 n 型重掺杂层上制作 AgGa_xO_2 材质的空穴传输层。通过使用三种组成不同的 AgGa_xO_2 靶材制备三层复合型空穴传输材料，具体的，第一层采用组成为 $\text{AgGa}_{0.9}\text{O}_2$ 的靶材，第二层采用组成为 AgGaO_2 的靶材，第三层采用组成为 $\text{AgGa}_{1.1}\text{O}_2$ 的靶材。每一层空穴传输层厚度为 5nm ，空穴传输层总厚度为 15nm 。

第九步，采用共蒸法在空穴传输层上形成碘化铅和溴化铯，总厚度 350nm 。

配置 FAI 及 FABr 混合溶液，FAI 和 FABr 的摩尔浓度比为 3:1，溶剂为乙醇。取 $100\mu\text{L}$ 的 FAI 及 FABr 混合溶液旋涂在碘化铅及溴化铯层上并发生反应，形成钙钛矿材料薄膜。

在 150°C 的温度下，对钙钛矿材料薄膜退火 30min ，形成致密均匀的钙钛矿吸收层（厚度 500nm ），该吸收层材料组分为 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{Pb}(\text{Br}_y\text{I}_{1-y})_3$ 。

第十步，采用热蒸镀工艺在钙钛矿吸收层上形成 LiF 薄膜层（厚度 1nm ）

和 C60 薄膜层（厚度 10 nm）。

第十一步，采用原子层沉积（ALD）工艺制作 SnO₂ 材质的电子传输层（厚度 10 nm）。

第十二步，采用磁控溅射工艺在电子传输层上形成 ITO 材质的第二透明导电层（厚度 100 nm）。

第十三步，采用丝网印刷工艺在第一透明导电层和第二透明导电层上形成银电极栅线。

实施例二

本申请实施例提供的 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池的制作方法，具体如下所述：

第一步，提供一电阻率为 1Ω.cm，厚度为 50μm 的 n 型硅片。对该硅片进行抛光、制绒及清洗处理，形成具有绒面的 n 型单晶硅基底。

第二步，利用 PECVD 设备在 n 型单晶硅基底双侧沉积本征非晶硅钝化层（厚度 1 nm），形成位于 n 型单晶硅基底正面的第一钝化层，位于 n 型单晶硅基底背面的第二钝化层。

第三步，利用 PECVD 设备在第一钝化层上沉积磷掺杂（掺杂浓度 10²⁰ cm⁻³）的 N 型非晶硅层（厚度 1 nm），形成前场结构。

第四步，利用 PECVD 设备第二钝化层上沉积硼掺杂（掺杂浓度 10¹⁹ cm⁻³）的 P 型非晶硅层（厚度 1nm），形成背场发射极。

第五步，采用磁控溅射工艺在 P 型非晶硅层上制备 ITO 材质的第一透明导电层（厚度 30nm）。

第六步，采用磁控溅射工艺在 n 型非晶硅层上形成钝化层。

第七步，利用 PECVD 设备在钝化层上形成磷掺杂的 n 型重掺杂层。

第八步，采用激光脉冲沉积工艺在 n 型重掺杂层上制作 AgCr_xO₂ 材质的空穴传输层。通过使用三种组成不同的 AgCr_xO₂ 靶材制备三层复合型空穴传输材料，具体的，第一层采用组成为 AgCr_{0.95}O₂ 的靶材，第二层采用组成为 AgCrO₂ 的靶材，第三层采用组成为 AgCr_{1.05}O₂ 的靶材。每一层空穴传输层厚度为 5 nm，空穴传输层总厚度为 15 nm。在背离底电池的方向上，空穴传输层的价带顶能级逐渐降低，且价带顶能级的变化范围为 -4.5 eV ~ -5.4 eV。

第九步，采用共蒸法在空穴传输层上形成碘化铅和溴化铯，总厚度 250 nm。

配置 FAI 及 FABr 混合溶液，FAI 和 FABr 的摩尔浓度比为 2:1，溶剂为乙醇。取 100 μL 的 FAI 及 FABr 混合溶液旋涂在碘化铅及溴化铯层上并发生反应，形成钙钛矿材料薄膜。

在 100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下，对钙钛矿材料薄膜退火 5 min，形成致密均匀的钙钛矿吸收层（厚度 100nm），该吸收层材料组分为 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{Pb}(\text{Br}_y\text{I}_{1-y})_3$ 。

第十步，采用热蒸镀工艺在钙钛矿吸收层上形成 LiF 薄膜层（厚度 0.1 nm）和 C60 薄膜层（厚度 1 nm）。

第十一步，采用原子层沉积（ALD）工艺制作 SnO_2 材质的电子传输层（厚度 1 nm）。

第十二步，采用磁控溅射工艺在电子传输层上形成 ITO 材质的第二透明导电层（厚度 30 nm）。

第十三步，采用丝网印刷工艺在第一透明导电层和第二透明导电层上形成银电极栅线。

实施例三

本申请实施例提供的 n 型硅异质结-钙钛矿叠层电池的制作方法，具体如下所述：

第一步，提供一电阻率为 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ ，厚度为 200 μm 的 n 型硅片。对该硅片进行抛光、制绒及清洗处理，形成具有绒面的 n 型单晶硅基底。

第二步，利用 PECVD 设备在 n 型单晶硅基底双侧沉积本征非晶硅钝化层（厚度 20 nm），形成位于 n 型单晶硅基底正面的第一钝化层，位于 n 型单晶硅基底背面的第二钝化层。

第三步，利用 PECVD 设备在第一钝化层上沉积磷掺杂（掺杂浓度 10^{20} cm^{-3} ）的 N 型非晶硅层（厚度 30 nm），形成前场结构。

第四步，利用 PECVD 设备第二钝化层上沉积硼掺杂（掺杂浓度 10^{19} cm^{-3} ）的 P 型非晶硅层（厚度 30nm），形成背场发射极。

第五步，采用磁控溅射工艺在 P 型非晶硅层上制备 ITO 材质的第一透明导电层（厚度 120nm）。

第六步，采用磁控溅射工艺在 n 型非晶硅层上形成钝化层。

第七步，利用 PECVD 设备在钝化层上形成磷掺杂的 n 型重掺杂层。

第八步，采用激光脉冲沉积工艺在 n 型重掺杂层上制作 AgGa_xO_2 材质的

空穴传输层。通过使用三种组成不同的 AgGa_xO_2 靶材制备三层复合型空穴传输材料，具体的，第一层采用组成为 $\text{AgGa}_{0.95}\text{O}_2$ 的靶材，第二层采用组成为 AgGaO_2 的靶材，第三层采用组成为 $\text{AgGa}_{1.05}\text{O}_2$ 的靶材。每一层空穴传输层厚度为 25 nm，空穴传输层总厚度为 75 nm。在背离底电池的方向上，空穴传输层的价带顶能级逐渐降低，且价带顶能级的变化范围为 -4.5 eV ~ -5.4 eV。

第九步，采用共蒸法在空穴传输层上形成碘化铅和溴化铯，总厚度 1000nm。

配置 FAI 及 FABr 混合溶液，FAI 和 FABr 的摩尔浓度比为 4:1，溶剂为乙醇。取 100 μL 的 FAI 及 FABr 混合溶液旋涂在碘化铅及溴化铯层上并发生反应，形成钙钛矿材料薄膜。

10 在 200°C 的温度下，对钙钛矿材料薄膜退火 30 min，形成致密均匀的钙钛矿吸收层（厚度 1000nm），该吸收层材料组分为 $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{Pb}(\text{Br}_y\text{I}_{1-y})_3$ 。

第十步，采用热蒸镀工艺在钙钛矿吸收层上形成 LiF 薄膜层（厚度 10 nm）和 C60 薄膜层（厚度 20 nm）。

15 第十一步，采用原子层沉积（ALD）工艺制作 SnO_2 材质的电子传输层（厚度 30 nm）。

第十二步，采用磁控溅射工艺在电子传输层上形成 ITO 材质的第二透明导电层（厚度 120 nm）。

第十三步，采用丝网印刷工艺在第一透明导电层和第二透明导电层上形成银电极栅线。

20 对比例一

本对比例提供的叠层电池的制作方法与所述实施例一记载的方法基本相同，区别仅在于：空穴传输层的材质为 Spiro-TTB，空穴传输层的制备工艺为热蒸发工艺。空穴传输层中各处的价带顶能级相同，且钝化层与空穴传输层之间具有 p 型重掺杂层。

25 对比例二

本对比例提供的叠层电池的制作方法与所述实施例一记载的方法基本相同，区别仅在于：空穴传输层的材质为氧化镍。空穴传输层中各处的价带顶能级相同，且钝化层与空穴传输层之间具有 p 型重掺杂层。

30 为验证叠层电池的性能，对实施例一、对比例一和对比例二所制备的器件进行扫描电子显微镜（SEM）和 I-V 测试，并对比各器件的光电转换效率、填

充因子、开路电压、短路电流等性能参数（表 1）。

图 18 示出实施例一所制备的叠层电池的表面形貌 SEM 图。图 19 示出实施例一所制备的叠层电池截面的 SEM 图像。从图 18 可以看出，实施例一所制备的叠层电池的表面为金字塔绒面。从图 19 可以看出钙钛矿吸收层的下表面与空穴传输层紧密贴合，未有观察到金字塔尖的缺陷或塔间谷底的累积。并且钙钛矿吸收层未有观察到界面空洞和剥离现象，钙钛矿薄膜生长均匀，未观察到明显的晶界缺陷，可见钙钛矿吸收层结晶度较高。可见，实施例一所制备的叠层电池的顶电池各功能层能够沿着底电池金字塔绒面起伏随形分布，且空穴传输层与钙钛矿吸收层界面接触较好，钙钛矿吸收层成膜质量较好。

图 20 示出实施例一、对比例一及对比例二所制备的叠层电池在 AM1.5G 太阳光强射下的 I-V 曲线。由图 20 可知，实施例一制备的叠层电池的短路电流 J_{sc} 为 20.2 mA/cm^2 ，开路电压 V_{oc} 为 1.69 V ，填充因子 FF 为 77%，最终电池转换效率为 26.3%。图 21 示出对比例一和对比例二提供的叠层电池能带示意图；图 22 示出实施例一至三的叠层电池的能带示意图。对比图 21 和图 22 可知，本申请实施例采用价带顶能级逐渐降低的空穴传输层代替 p 型重掺杂层（省略 p 型重掺杂）后，空穴传输层的价带顶能级比较接近钙钛矿吸收层的价带能级，空穴传输层的导带低能级接近 n 型重掺杂层的导带能级，使得接触势垒较小，可以提高空穴传输效率，且载流子复合效率较高。

实施例一所制备的叠层电池的各项器件性能参数，明显优于传统叠层电池。表 1 示出各实施例和对比例所制备的叠层电池的性能参数。

表 1 不同叠层电池的性能参数对比表

编号	有效面积 (cm^2)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	光电转换效率
实施例一	1.21	1.69	20.2	0.77	26.3%
实施例二	1.21	1.62	19.3	0.78	24.4%
实施例三	1.21	1.67	20.2	0.76	26.2%

对 比 例一	1.21	1.64	19.9	0.75	24.5%
对 比 例二	1.21	1.65	19.2	0.70	22.2%

由图 20 及表 1 可知，实施例一制备的叠层电池的短路电流 J_{sc} 为 20.2 mA/cm²，开路电压 V_{oc} 为 1.69 V，填充因子 FF 为 77%，最终电池转换效率为 26.3%。实施例一所制备的叠层电池的各项器件性能参数，明显优于对比例一和对比例 2 的传统叠层电池。对比实施例一和实施例二可知，调整空穴传输层的材料，可以对叠层电池的填充因子进行精细调控。对比实施例一和实施例三可知，采用不同的真空沉积工艺，均可以获得较好的叠层电池的性能。

尽管在此结合各实施例对本申请进行了描述，然而，在实施所要求保护的
本申请过程中，本领域技术人员通过查看附图、公开内容、以及所附权利要求书，可理解并实现公开实施例的其他变化。在权利要求中，“包括”(comprising) 一词不排除其他组成部分或步骤，“一”或“一个”不排除多个的情况。相互不同的从属权利要求中记载了某些措施，但这并不表示这些措施不能组合起来产生良好的效果。

尽管结合具体特征及其实施例对本申请进行了描述，显而易见的，在不脱离本申请的精神和范围的情况下，可对其进行各种修改和组合。相应地，本说明书和附图仅仅是所附权利要求所界定的本申请的示例性说明，且视为已覆盖本申请范围内的任意和所有修改、变化、组合或等同物。显然，本领域的技术人员可以对本申请进行各种改动和变型而不脱离本申请的精神和范围。这样，倘若本申请的这些修改和变型属于本申请权利要求及其等同技术的范围之内，则本申请也意图包括这些改动和变型在内。

权 利 要 求

- 1、一种叠层电池，其特征在于，包括：
底电池；
- 5 形成在所述底电池上的空穴传输层，所述空穴传输层的材料包括 p 型铜铁矿结构的半导体材料，在背离所述底电池的方向上，所述空穴传输层的价带顶能级逐渐降低；
形成在所述空穴传输层上的钙钛矿吸收层；
以及形成在所述钙钛矿吸收层上方的透明导电层。
- 10 2、根据权利要求 1 所述的叠层电池，其特征在于，所述 p 型铜铁矿结构的半导体材料的化学通式为 ABC_x ，其中，A 包括 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Pd^+ 、 Sr^+ 、 Pt^+ 中的一种或多种，B 包括 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 及三价稀土阳离子中的一种或多种，C 为氧族元素，包括 O、S、Se、Te 中的一种或多种，x 在 1.95~2.6 之间。
- 15 3、根据权利要求 1 所述的叠层电池，其特征在于，所述空穴传输层在厚度方向上具有多个子层，所述各子层 B 元素含量从背离所述钙钛矿吸收层到靠近所述钙钛矿的吸收层的方向上依次增加。
- 4、根据权利要求 1 所述的叠层电池，其特征在于，所述空穴传输层的厚度为 5 nm ~100 nm；和/或，
- 20 所述空穴传输层的价带顶能级的变化范围为 -4.5 eV ~-5.4 eV。
- 5、根据权利要求 1-4 任一项所述的叠层电池，其特征在于，所述底电池的顶层为 n 型重掺杂层，所述 n 型重掺杂层与所述空穴传输层接触而形成载流子复合界面。
- 6、根据权利要求 5 所述的叠层电池，其特征在于，所述叠层电池还包括位于所述底电池和所述 n 型重掺杂层之间的钝化层。
- 25 7、根据权利要求 1~4 任一项所述的叠层电池，其特征在于，所述底电池为晶体硅底电池、多晶硅底电池、铸锭单晶硅底电池、铜铟镓硒底电池、钙钛矿底电池、砷化镓底电池、有机光伏底电池中的任一种。
- 8、一种权利要求 1~7 任一项所述的叠层电池的制作方法，其特征在于，
- 30 包括：
提供一底电池；
采用真空沉积工艺在所述底电池上形成空穴传输层，所述空穴传输层

的材料包括 p 型铜铁矿结构的半导体材料，在背离所述底电池的方向上，所述空穴传输层的价带顶能级逐渐降低；

在所述空穴传输层上形成钙钛矿吸收层；

在所述钙钛矿吸收层上形成电子传输层和透明导电层。

- 5 9、根据权利要求 8 所述的叠层电池的制作方法，其特征在于，所述真空沉积工艺为磁控溅射工艺、激光脉冲沉积工艺或热蒸发镀膜工艺。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的叠层电池的制作方法，其特征在于，在所述空穴传输层上形成钙钛矿吸收层包括：

采用共蒸法在所述空穴传输层上形成碘化铅和溴化铯，

- 10 在碘化铅和溴化铯上涂布甲脒氢碘酸盐及甲脒氢溴酸盐混合溶液，形成钙钛矿材料薄膜；

对钙钛矿材料薄膜进行退火处理，形成钙钛矿吸收层。

11、一种叠层电池，其特征在于，包括：

底电池；

- 15 形成在所述底电池上的空穴传输层，所述空穴传输层的材料包括 p 型铜铁矿结构的半导体材料，在背离所述底电池的方向上，所述空穴传输层的价带顶能级逐渐降低；

形成在所述空穴传输层上的钙钛矿吸收层；

以及形成在所述钙钛矿吸收层上方的透明导电层。

- 20 12、根据权利要求 11 所述的叠层电池，其特征在于，所述 p 型铜铁矿结构的半导体材料的化学通式为 $AB_{\alpha}C_x$ ，其中，A 包括 Cu^{+} 、 Ag^{+} 、 Pd^{+} 、 Sr^{+} 、 Pt^{+} 中的一种或多种，B 包括 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 及三价稀土阳离子中的一种或多种，C 为氧族元素，包括 O、S、Se、Te 中的一种或多种，x 在 1.95~2.6 之间， α 在 0.9-1.1 之间。

- 25 13、根据权利要求 12 所述的叠层电池，其特征在于，所述空穴传输层中 B 元素的含量从背离所述钙钛矿吸收层到靠近所述钙钛矿的吸收层的方向上依次增加。

- 30 14、根据权利要求 11 所述的叠层电池，其特征在于，所述空穴传输层的厚度为 5 nm~100 nm；和/或，所述空穴传输层的价带顶能级的变化范围为 -4.5 eV~-5.4 eV。

15、根据权利要求 11-14 任一项所述的叠层电池，其特征在于，所述底电池的顶层为 n 型重掺杂层，所述 n 型重掺杂层与所述空穴传输层接触而

形成载流子复合界面。

16、根据权利要求 15 所述的叠层电池，其特征在于，所述叠层电池还包括位于所述底电池和所述 n 型重掺杂层之间的钝化层。

17、根据权利要求 11~14 任一项所述的叠层电池，其特征在于，所述底电池为晶体硅底电池、多晶硅底电池、铸锭单晶硅底电池、铜铟镓硒底电池、钙钛矿底电池、砷化镓底电池、有机光伏底电池中的任一种。

18、一种权利要求 11~17 任一项所述的叠层电池的制作方法，其特征在于，包括：

提供一底电池；

10 采用真空沉积工艺在所述底电池上形成空穴传输层，所述空穴传输层的材料包括 p 型铜铁矿结构的半导体材料，在背离所述底电池的方向上，所述空穴传输层的价带顶能级逐渐降低；

在所述空穴传输层上形成钙钛矿吸收层；

在所述钙钛矿吸收层上形成电子传输层和透明导电层。

15 19、根据权利要求 18 所述的叠层电池的制作方法，其特征在于，所述真空沉积工艺为磁控溅射工艺、激光脉冲沉积工艺或热蒸发镀膜工艺。

20、根据权利要求 18 或 19 所述的叠层电池的制作方法，其特征在于，在所述空穴传输层上形成钙钛矿吸收层包括：

采用共蒸法在所述空穴传输层上形成碘化铅和溴化铯，

20 在碘化铅和溴化铯上涂布甲脒氢碘酸盐及甲脒氢溴酸盐混合溶液，形成钙钛矿材料薄膜；

对钙钛矿材料薄膜进行退火处理，形成钙钛矿吸收层。

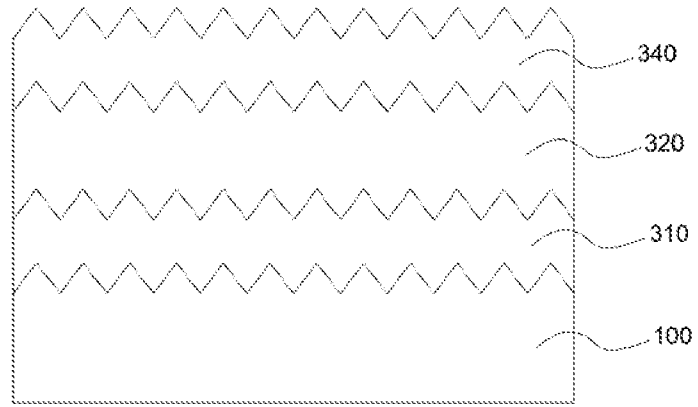


图 1

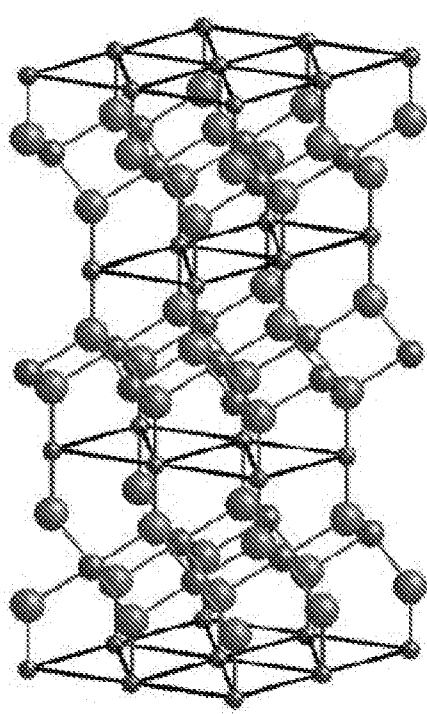


图 2a

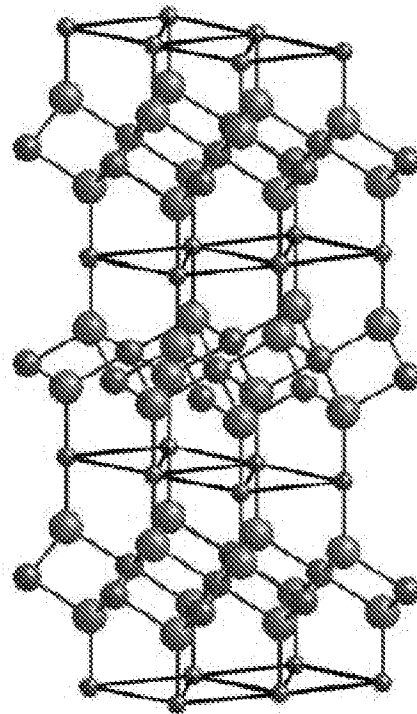
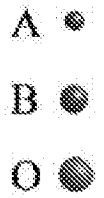


图 2b



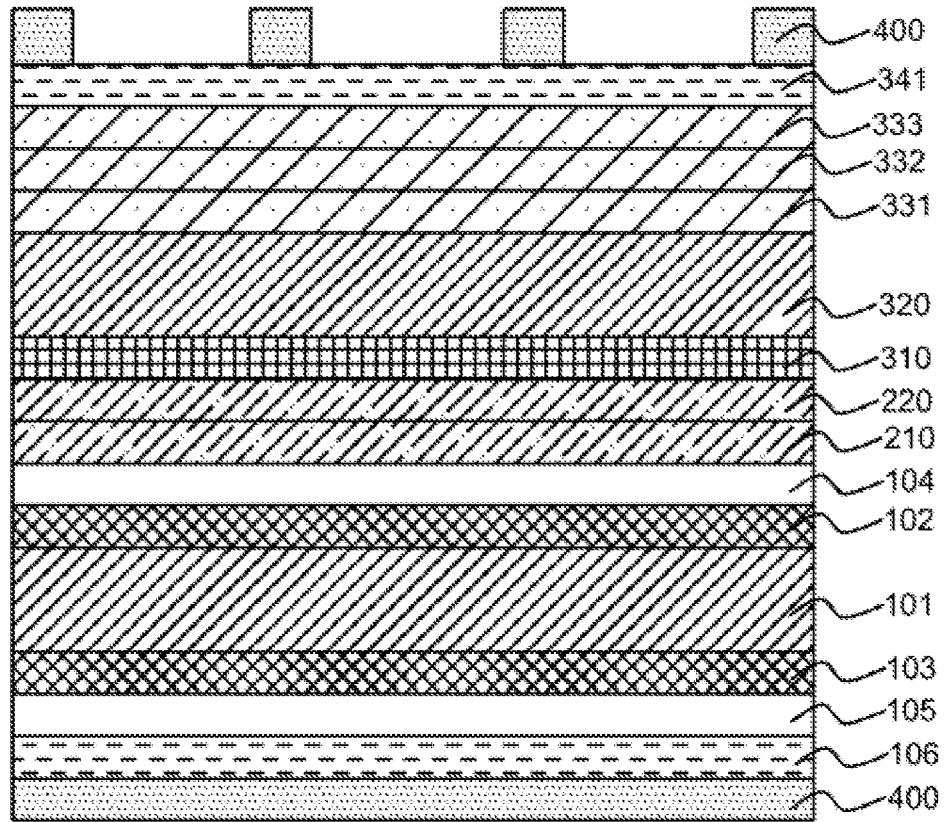


图 3



图 4

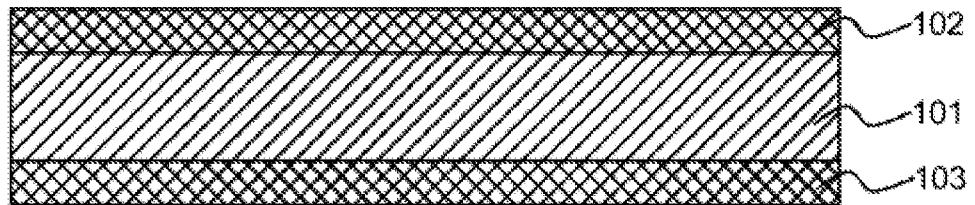


图 5

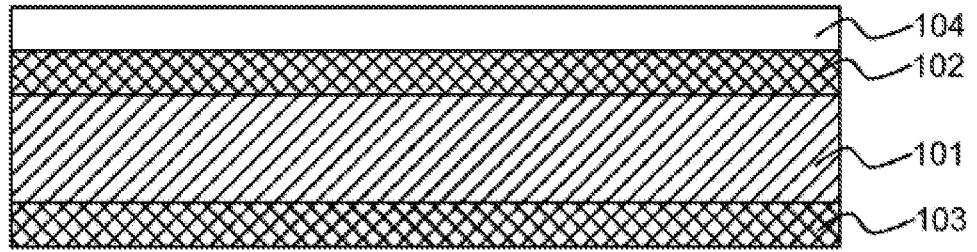


图 6

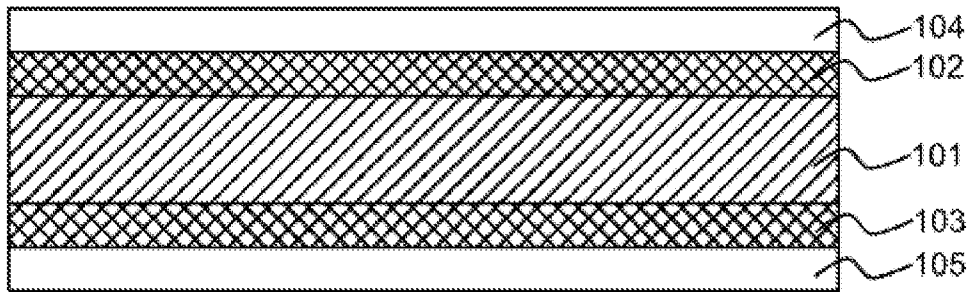


图 7

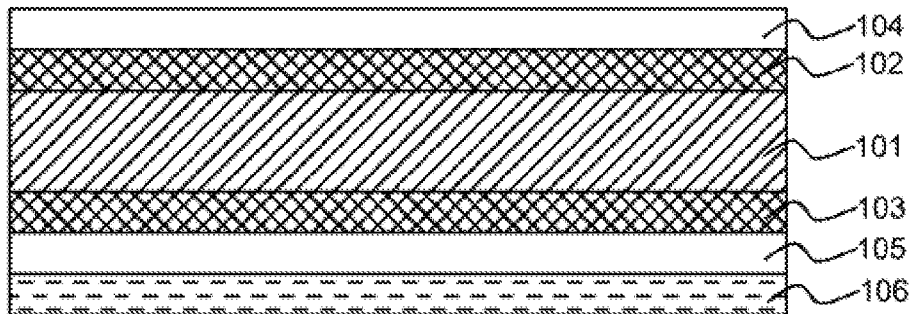


图 8

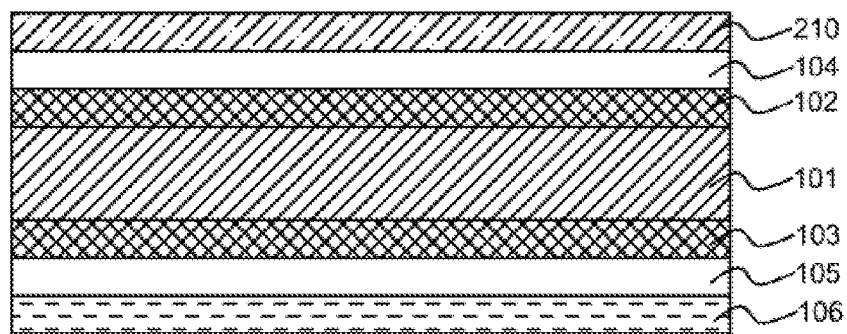


图 9

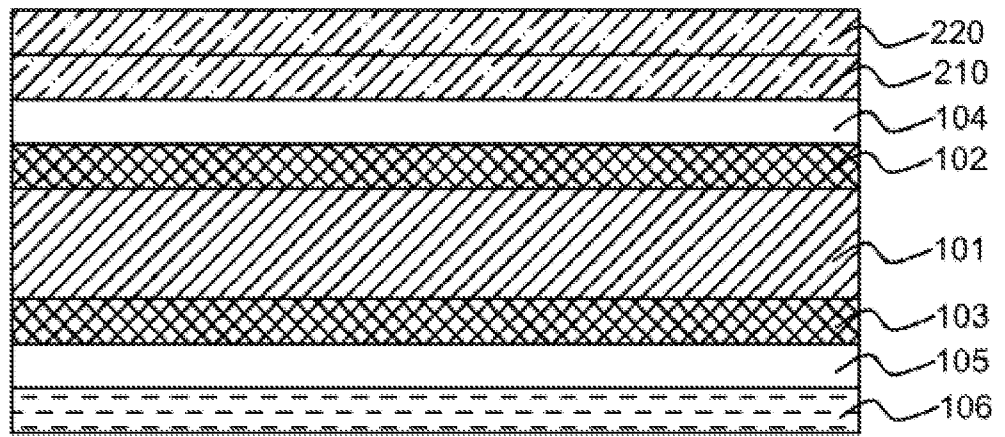


图 10

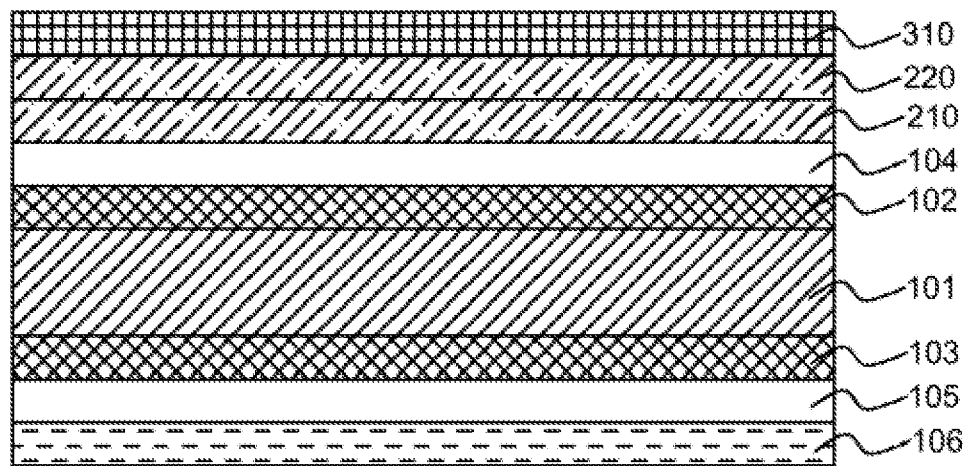


图 11

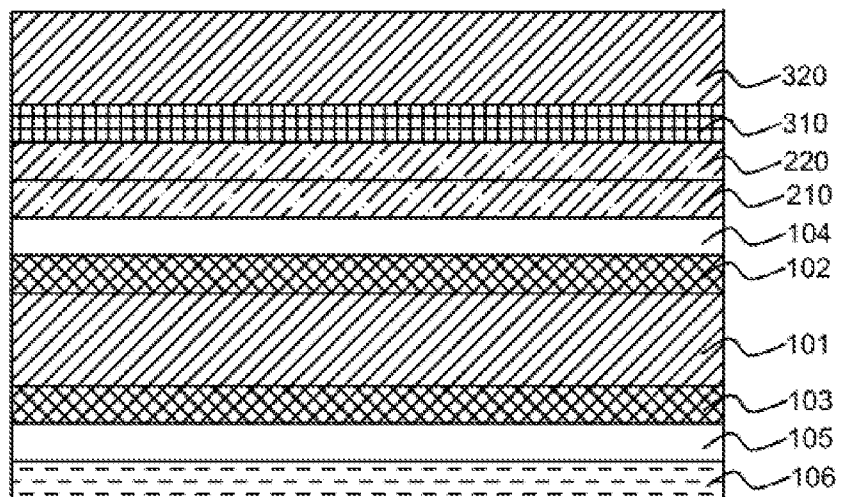


图 12

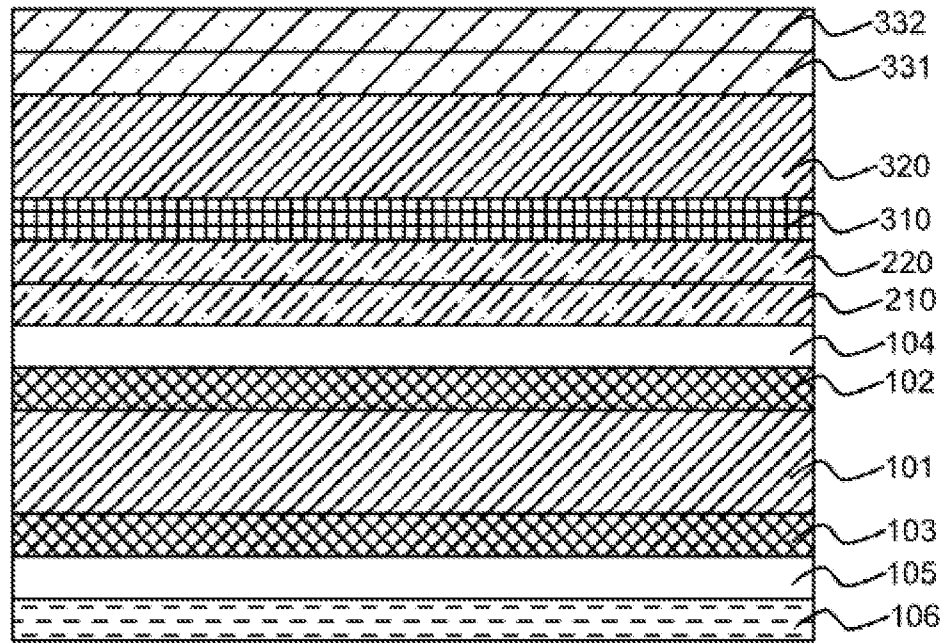


图 13

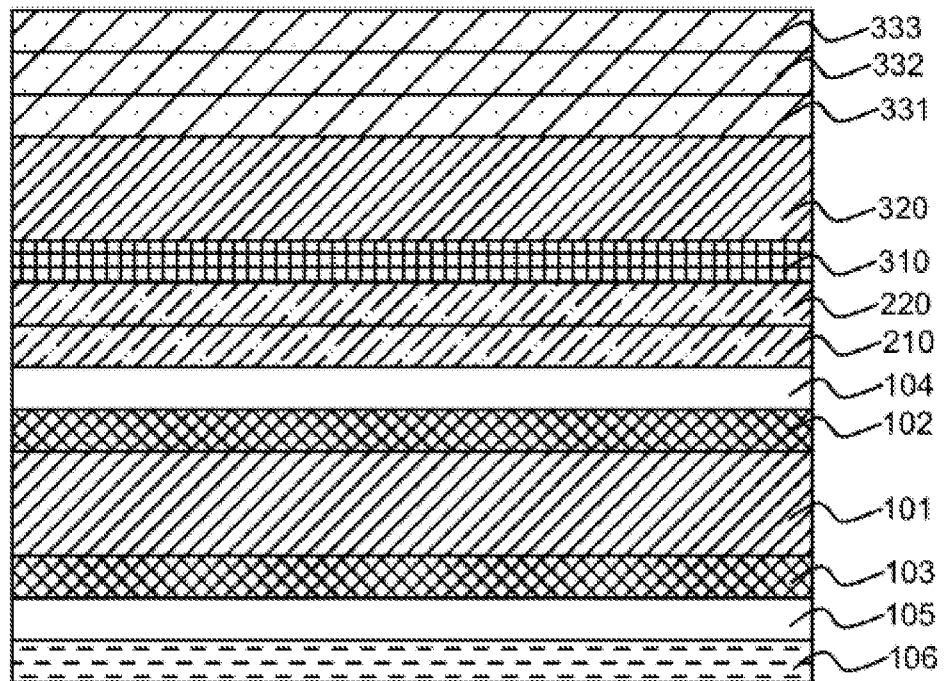


图 14

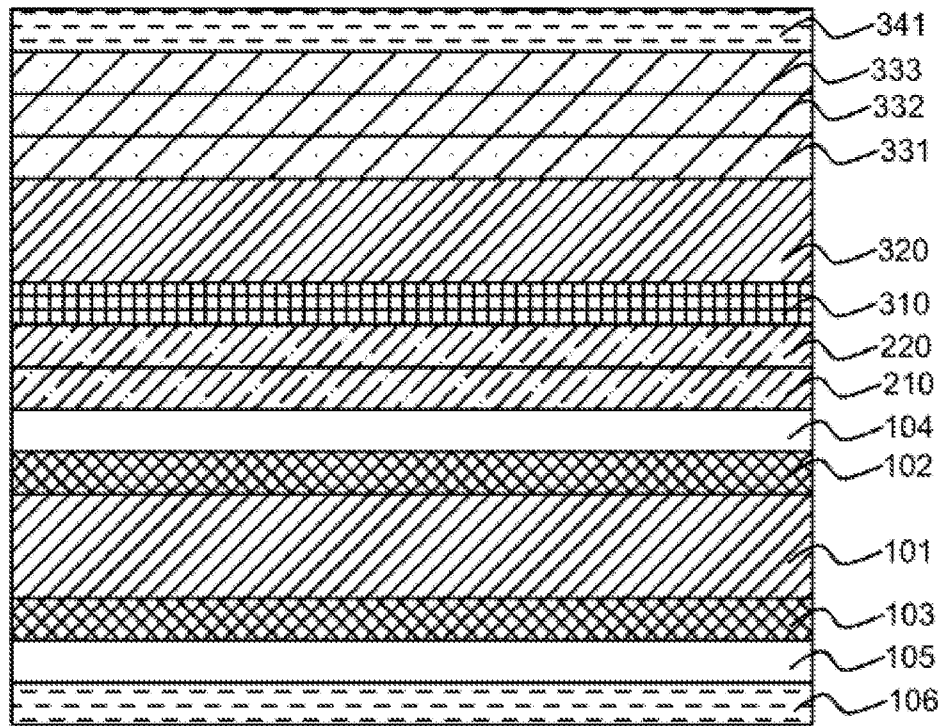


图 15

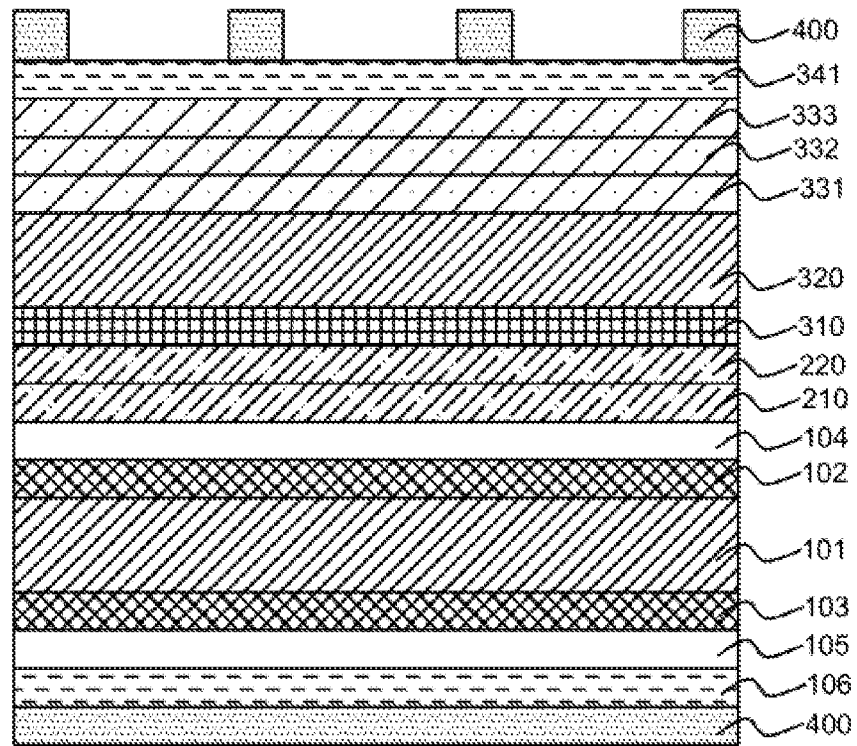


图 16

7/9

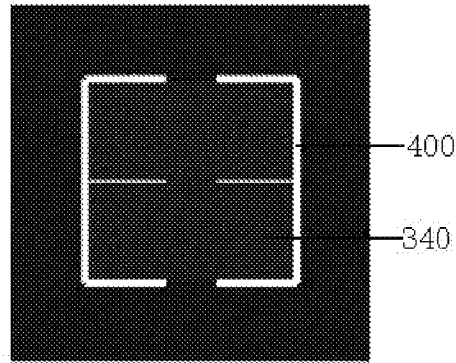


图 17a

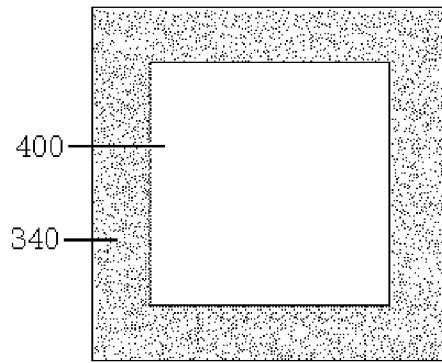


图 17b

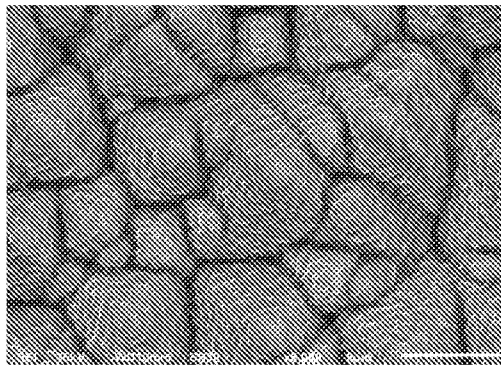


图 18

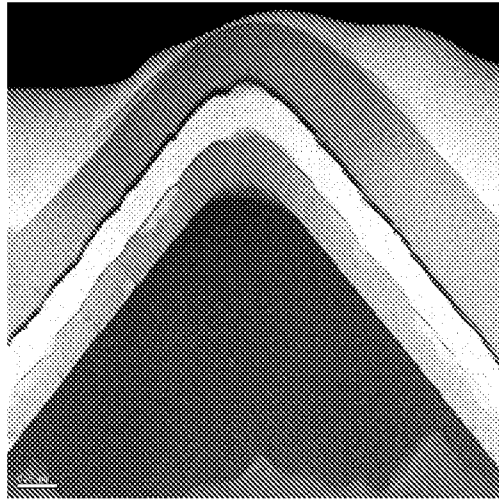


图 19

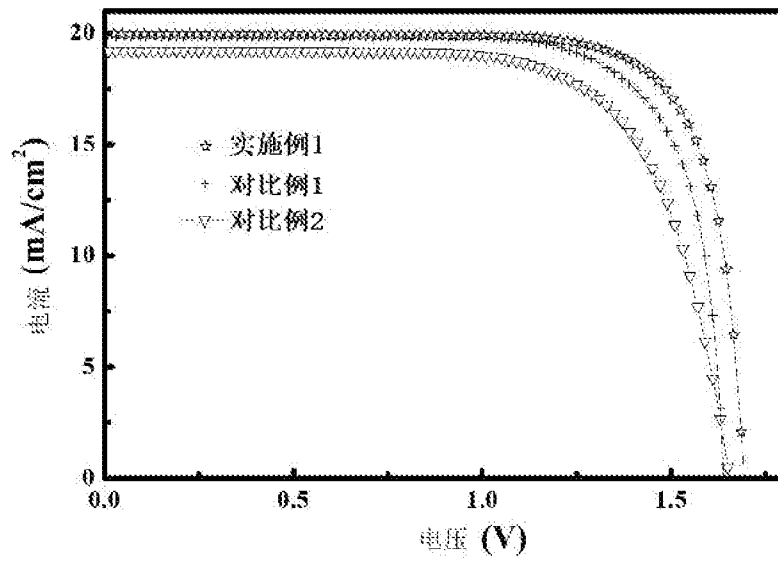


图 20

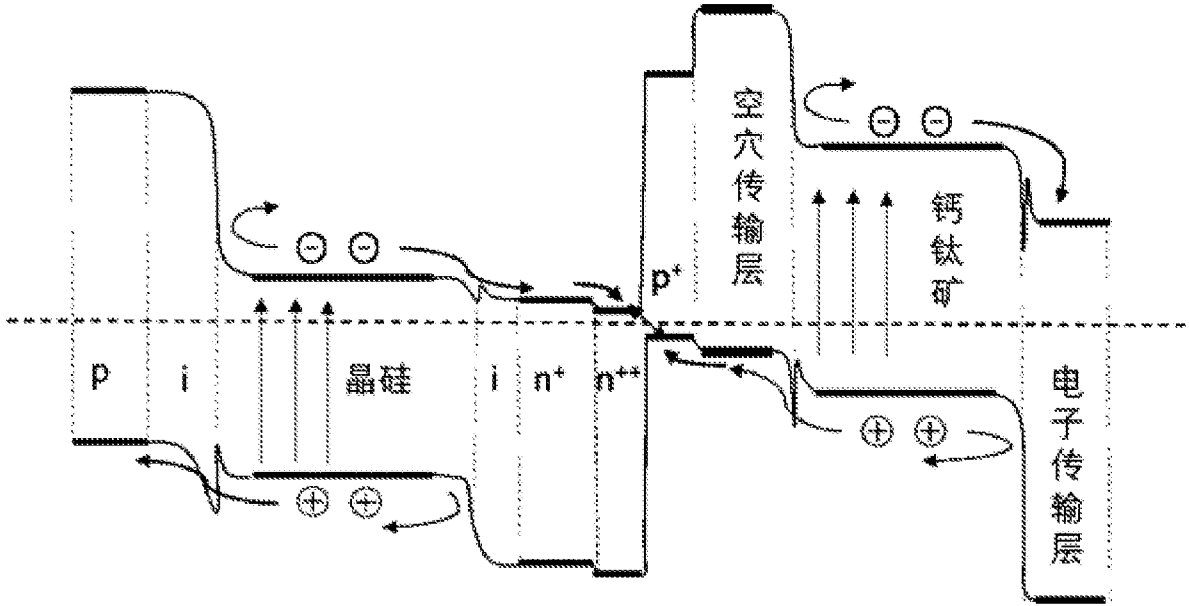


图 21

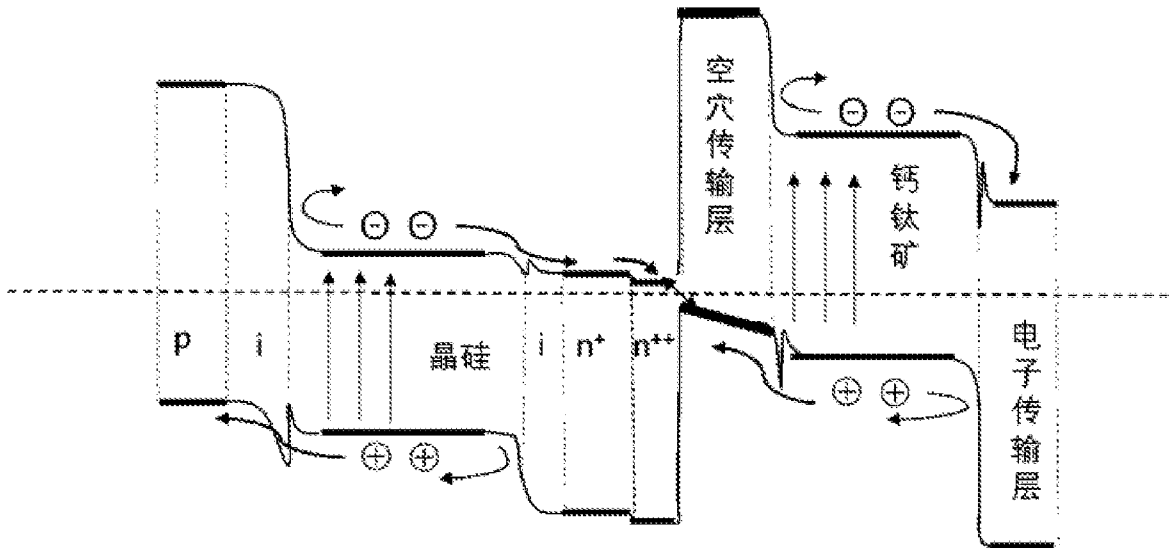


图 22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/122897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01L 31/0224(2006.01)i; H01L 51/42(2006.01)i; H01L 51/48(2006.01)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)		
H01L		
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)		
CNTXT; CNABS; SIPOABS; DWPI; CNKI: 电池, 太阳能, 光伏, 叠层, 调控, 调整, 能带, 能级, 带隙, 减小, 增大, 空穴传输层, 隧穿结, 铜铁矿, battery, solar, photovoltaic, laminated, control, energy level, gap, hole transport layer, HTL, tunnel junction, delafossite		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112259686 A (LONGI GREEN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 January 2021 (2021-01-22) description, paragraphs 0050-0155, figures 1-16	1-20
Y	CN 110690301 A (TONGWEI SOLAR (MEISHAN) CO., LTD.) 14 January 2020 (2020-01-14) description paragraphs 0053, 0057-0077	1-20
Y	CN 110400879 A (SHAANXI NORMAL UNIVERSITY) 01 November 2019 (2019-11-01) description, paragraphs 0008-0024	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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		Date of mailing of the international search report
06 January 2022		13 January 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/122897

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112259686	A	22 January 2021	None			
CN	110690301	A	14 January 2020	CN	210956691	U	07 July 2020
CN	110400879	A	01 November 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/122897

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01L 31/0224(2006.01)i; H01L 51/42(2006.01)i; H01L 51/48(2006.01)i</p> <p>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</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNXTX;CNABS;SIPOABS;DWPI;CNKI: 电池, 太阳能, 光伏, 叠层, 调控, 调整, 能带, 能级, 带隙, 减小, 增大, 空穴传输层, 隧穿结, 铜铁矿, battery, solar, photovoltaic, laminated, control, energy level, gap, hole transport layer, HTL, tunnel junction, delafossite</p>														
<p>C. 相关文件</p> <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 112259686 A (隆基绿能科技股份有限公司) 2021年1月22日 (2021 - 01 - 22) 说明书第0050-0155段, 附图1-16</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110690301 A (通威太阳能眉山有限公司) 2020年1月14日 (2020 - 01 - 14) 说明书第0053段、0057-0077段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110400879 A (陕西师范大学) 2019年11月1日 (2019 - 11 - 01) 说明书0008-0024段</td> <td>1-20</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 112259686 A (隆基绿能科技股份有限公司) 2021年1月22日 (2021 - 01 - 22) 说明书第0050-0155段, 附图1-16	1-20	Y	CN 110690301 A (通威太阳能眉山有限公司) 2020年1月14日 (2020 - 01 - 14) 说明书第0053段、0057-0077段	1-20	Y	CN 110400879 A (陕西师范大学) 2019年11月1日 (2019 - 11 - 01) 说明书0008-0024段	1-20
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	CN 112259686 A (隆基绿能科技股份有限公司) 2021年1月22日 (2021 - 01 - 22) 说明书第0050-0155段, 附图1-16	1-20												
Y	CN 110690301 A (通威太阳能眉山有限公司) 2020年1月14日 (2020 - 01 - 14) 说明书第0053段、0057-0077段	1-20												
Y	CN 110400879 A (陕西师范大学) 2019年11月1日 (2019 - 11 - 01) 说明书0008-0024段	1-20												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年1月6日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年1月13日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>崔鲁娜</p> <p>电话号码 010-62411181</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/122897

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	112259686	A	2021年1月22日	无			
CN	110690301	A	2020年1月14日	CN	210956691	U	2020年7月7日
CN	110400879	A	2019年11月1日	无			