



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104769736 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201380048666. 8

(22) 申请日 2013. 09. 17

(30) 优先权数据

1216605. 4 2012. 09. 18 GB

1309409. 9 2013. 05. 24 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/052425 2013. 09. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/045021 EN 2014. 03. 27

(73) 专利权人 埃西斯创新有限公司

地址 英国牛津郡

(72) 发明人 亨利·詹姆斯·施耐德

爱德华·詹姆斯·威廉·克罗斯兰德

安德鲁·海伊 詹姆斯·鲍尔

迈克尔·李 巴勃罗·多卡摩波

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 武晨燕 胡春光

(51) Int. Cl.

H01L 51/42(2006. 01)

H01L 51/46(2006. 01)

H01L 51/48(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101802948 A, 2010. 08. 11,

CN 1777998 A, 2006. 05. 24,

CN 1908072 A, 2007. 02. 07,

审查员 季茂源

权利要求书9页 说明书60页 附图22页

(54) 发明名称

光电器件

(57) 摘要

本发明提供一种包括光活性区域的光电器件,该光活性区域包括:包括至少一个n型层的n型区域;包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在n型区域与p型区域之间的:没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层。该钙钛矿半导体通常吸收光。在一些实施方式中,设置在n型区域与p型区域之间的是:(i)包括支架材料和钙钛矿半导体的第一层,该支架材料典型地是多孔的,并且该钙钛矿半导体典型地被设置在支架材料的孔中;以及(ii)设置在所述第一层上的封盖层,该封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,其中封盖层中的钙钛矿半导体与第一层中的钙钛矿半导体接触。没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层(其可以是所述封盖层)典型地与n型区域或p型区域形成平面异质结。本发明还提供用于制备这样的光电器件的方法,该方法典型地包括溶液沉积或气相沉积钙钛矿。在一个实施方式中,该方法是低温方法;例如,整个方法可在不高于150°C的温度下进行。

CN 104769736 B

金属电极
p型半导体
钙钛矿: n型、本征或p型
n型半导体
金属电极

1. 一种包括光活性区域的光伏器件,所述光活性区域包括:  
包括至少一个n型层的n型区域;  
包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:  
没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层能够吸收光,由此产生自由的电荷载流子,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度为10nm至100 $\mu$ m,并且与所述n型区域或所述p型区域形成平面异质结。
2. 根据权利要求1所述的光伏器件,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度为100nm至100 $\mu$ m。
3. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度为100nm至700nm。
4. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述钙钛矿半导体为三维晶体结构。
5. 根据权利要求1所述的光伏器件,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度为100nm至100 $\mu$ m。
6. 根据权利要求1所述的光伏器件,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度为100nm至700nm。
7. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层与所述n型区域和所述p型区域接触。
8. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层与所述n型区域形成第一平面异质结,并且与所述p型区域形成第二平面异质结。
9. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述光活性区域包括:  
所述n型区域;  
所述p型区域;以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:  
(i) 第一层,所述第一层包括多孔材料和设置在所述多孔材料的孔中的钙钛矿半导体;  
以及  
(ii) 设置在所述第一层上的封盖层,所述封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,  
其中,在所述封盖层中的钙钛矿半导体与在所述第一层中的钙钛矿半导体接触。
10. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,所述多孔材料是介孔的。
11. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,所述多孔材料是介电材料。
12. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,所述多孔材料是电荷传输材料。
13. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,在所述第一层中的钙钛矿半导体与所述p型区域和所述n型区域中的一个接触,并且在所述封盖层中的钙钛矿半导体与所述p型区域和所述n型区域中的另一个接触。
14. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,在所述封盖层中的钙钛矿半导体与所述p型区域或所述n型区域形成平面异质结。
15. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,所述封盖层的厚度大于所述第一层的厚度。
16. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,所述封盖层的厚度为100nm至700nm。
17. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,所述第一层的厚度为5nm至1000nm。
18. 根据权利要求17所述的光伏器件,其中,所述第一层的厚度为30nm至200nm。

19. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述n型区域为n型层。
20. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述n型区域包括n型层和n型激子阻挡层。
21. 根据权利要求20所述的光伏器件,其中,所述n型激子阻挡层被设置在所述n型层与包括所述钙钛矿半导体的层之间。
22. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述p型区域为p型层。
23. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述p型区域包括p型层和p型激子阻挡层。
24. 根据权利要求23所述的光伏器件,其中,所述p型激子阻挡层被设置在所述p型层与包括所述钙钛矿半导体的层之间。
25. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述钙钛矿半导体具有等于或小于3.0eV的带隙。
26. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,其中,所述钙钛矿包括选自卤阴离子或硫族阴离子中的至少一种阴离子。
27. 根据权利要求26所述的光伏器件,其中,所述钙钛矿包括第一阳离子、第二阳离子和所述至少一种阴离子。
28. 根据权利要求27所述的光伏器件,其中,所述第二阳离子是选自 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 的金属阳离子。
29. 根据权利要求28所述的光伏器件,其中,所述金属阳离子选自 $\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 。
30. 根据权利要求27所述的光伏器件,其中,所述第一阳离子是有机阳离子。
31. 根据权利要求30所述的光伏器件,其中,所述有机阳离子具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ ,其中:
- $\text{R}_1$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;
- $\text{R}_2$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;
- $\text{R}_3$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及
- $\text{R}_4$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基。
32. 根据权利要求30所述的光伏器件,其中,所述有机阳离子具有通式 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ ,其中:
- $\text{R}_5$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;
- $\text{R}_6$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;
- $\text{R}_7$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及
- $\text{R}_8$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基。
33. 根据权利要求26所述的光伏器件,其中,所述钙钛矿是混合阴离子的钙钛矿,所述混合阴离子的钙钛矿包括选自卤阴离子和硫族阴离子中的两种或更多种不同的阴离子。
34. 根据权利要求33所述的光伏器件,其中,所述钙钛矿是混合卤离子的钙钛矿,其中,所述两种或更多种不同的阴离子是两种或更多种不同的卤阴离子。
35. 根据权利要求9所述的光伏器件,其中,所述多孔材料是具有等于或大于4.0eV的带隙的介电材料。
36. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,包括第一电极、第二电极和设置在所述第一电

极与所述第二电极之间的所述光活性区域。

37. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,包括第一电极、第二电极和设置在所述第一电极与所述第二电极之间的所述光活性区域,

其中,所述第二电极与所述光活性区域的n型区域接触,并且所述第一电极与所述光活性区域的p型区域接触,

其中,所述第一电极包括透明或半透明电导材料,以及

其中,所述第二电极包括金属,可选地其中所述金属选自铝、金、银、镍、钯或铂。

38. 根据权利要求1或2所述的光伏器件,所述光伏器件是串联结光伏器件或多结光伏器件,其中,所述器件包括第一电极、第二电极,和设置在所述第一电极与所述第二电极之间的:

所述光活性区域,以及

至少一个其他光活性区域。

39. 根据权利要求38所述的光伏器件,所述光伏器件包括第一电极、第二电极,和设置在所述第一电极与所述第二电极之间的:

所述光活性区域;以及

至少一个其他光活性区域,

其中,所述至少一个其他光活性区域包括至少一个半导体材料层。

40. 根据权利要求39所述的光伏器件,其中,所述半导体材料包括如下化合物的层:晶体硅、铜锌锡硫化物、铜锌锡硒化物、铜锌锡硒化硫化物、铜铟镓硒化物、铜铟镓二硒化物或铜铟硒化物。

41. 根据权利要求39所述的光伏器件,包括下述顺序的下述区域:

I、第一电极;

II、如权利要求1至35中任一项所限定的第一光活性区域;

III、p型半导体的层(A);

IV、第一本征半导体层;

V、p型半导体的层(B)或n型半导体的层(B);

VI、第二本征半导体层;

VII、n型半导体的层(C);以及

VIII、第二电极。

42. 根据权利要求39所述的光伏器件,包括下述顺序的下述区域:

I、第一电极;

II、如权利要求1至35中任一项所限定的第一光活性区域;

III、透明导电氧化物的层;

IV、n型半导体的层(D);

V、如下化合物的层:铜锌锡硫化物、铜锌锡硒化物、铜锌锡硒化硫化物、铜铟镓硒化物、铜铟镓二硒化物或铜铟硒化物;以及

VI、第二电极。

43. 一种用于制备包括光活性区域的光伏器件的方法,所述光活性区域包括:

包括至少一个n型层的n型区域;

包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:

没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层能够吸收光,由此产生自由的电荷载流子,其中,所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度为10nm至100 $\mu$ m,并且与所述n型区域或所述p型区域形成平面异质结,

所述方法包括:

(a)提供第一区域;

(b)在所述第一区域上设置第二区域,所述第二区域包括所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;以及

(c)在所述第二区域上设置第三区域,

其中,所述第一区域是包括至少一个n型层的所述n型区域,并且所述第三区域是包括至少一个p型层的所述p型区域;或者

所述第一区域是包括至少一个p型层的所述p型区域,并且所述第三区域是包括至少一个n型层的所述n型区域。

44.根据权利要求43所述的方法,其中,在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)包括:

通过气相沉积法在所述第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。

45.根据权利要求44所述的方法,其中,通过气相沉积法在所述第一区域上制备所述钙钛矿的固体层的步骤包括:

(i)使所述第一区域暴露于气相中,所述气相包括所述钙钛矿或用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物;以及

(ii)使所述气相沉积到所述第一区域上,以在所述第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。

46.根据权利要求44或45所述的方法,使所述气相沉积继续直至所述钙钛矿的固体层的厚度为100nm至100 $\mu$ m。

47.根据权利要求46所述的方法,使所述气相沉积继续直至所述钙钛矿的固体层的厚度为100nm至700nm。

48.根据权利要求46所述的方法,还包括通过蒸镀所述钙钛矿或蒸镀用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物来制备气相。

49.根据权利要求43所述的方法,其中,在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)包括:

通过气相沉积法来制备所述钙钛矿的固体层,其中,所述气相沉积法是双源气相沉积法。

50.根据权利要求49所述的方法,包括:

(i)使所述第一区域暴露于气相中,所述气相包括用于制备所述钙钛矿的两种反应物;以及

(ii)使所述气相沉积到所述第一区域上,以在所述第一区域上制备所述钙钛矿的固体层;

其中,(i)还包括通过蒸镀来自第一来源的第一反应物和蒸镀来自第二来源的第二反应物来制备包括用于制备所述钙钛矿的两种反应物的所述气相。

51. 根据权利要求50所述的方法,其中,所述第一反应物包括第一化合物,所述第一化合物包括(i)金属阳离子和(ii)第一阴离子;并且所述第二反应物包括第二化合物,所述第二化合物包括(i)有机阳离子和(ii)第二阴离子。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中,所述有机阳离子具有通式 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ ,其中:

R<sub>1</sub>是氢,或者未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;

R<sub>2</sub>是氢,或者未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;

R<sub>3</sub>是氢,或者未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及

R<sub>4</sub>是氢,或者未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基。

53. 根据权利要求51或52所述的方法,其中,所述第一阴离子和所述第二阴离子是选自卤离子或硫族离子的不同的阴离子。

54. 根据权利要求51或52所述的方法,其中,所述第一阴离子和所述第二阴离子是选自卤阴离子的不同的阴离子。

55. 根据权利要求50所述的方法,其中,所述第一反应物包括第一化合物,所述第一化合物是 $BX_2$ ,并且所述第二反应物包括第二化合物,所述第二化合物是 $AX'$ ,其中,

B是选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 的阳离子,

X是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,

A是通式 $(R_5NH_3)^+$ 的阳离子,其中,R<sub>5</sub>是氢,或者未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,

X'是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,并且

X和X'是不同的阴离子。

56. 根据权利要求45所述的方法,其中,在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)还包括:

(iii)加热所述钙钛矿的固体层。

57. 根据权利要求43所述的方法,其中,在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)包括:

(i)使所述第一区域暴露于气相中,所述气相包括第一钙钛矿前体化合物,并且使所述气相沉积在所述第一区域上以在所述第一区域上制备所述第一钙钛矿前体化合物的固体层;以及

(ii)用包括第二钙钛矿前体化合物的溶液对得到的所述第一钙钛矿前体化合物的固体层进行处理,从而使所述第一钙钛矿前体化合物与所述第二钙钛矿前体化合物反应以制备所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

其中,所述第一钙钛矿前体化合物包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子,并且所述第二钙钛矿前体化合物包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子。

58. 根据权利要求57所述的方法,其中,所述第一阳离子、所述第一阴离子、所述第二阳离子和所述第二阴离子如权利要求51至54中任一项所限定。

59. 根据权利要求57所述的方法,其中,所述第一钙钛矿前体化合物具有通式 $BX_2$ ,并且所述第二钙钛矿前体化合物具有通式 $AX'$ ,其中,

B是选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 的阳离子,

X是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子，

A是通式 $(R_5NH_3)^+$ 的阳离子，其中， $R_5$ 是氢，或者未取代的或取代的 $C_1-C_{20}$ 烷基，

$X'$ 是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子，并且

X和 $X'$ 是相同或不同的阴离子。

60. 根据权利要求43所述的方法，其中，在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)包括：

(i) 在所述第一区域上设置一种或多种前体溶液，所述一种或多种前体溶液包括：溶解在溶剂中的所述钙钛矿，或溶解在一种或多种溶剂中的用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物；以及

(ii) 除去所述一种或多种溶剂以在所述第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。

61. 根据权利要求43所述的方法，其中，在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)包括：

(i) 在所述第一区域上设置前体溶液，所述前体溶液包括溶解在溶剂中的所述钙钛矿；以及

(ii) 除去所述溶剂以在所述第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。

62. 根据权利要求60或61所述的方法，包括将一种或多种所述前体溶液旋涂在所述第一区域上以在所述第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。

63. 根据权利要求60或61所述的方法，其中，在所述第一区域上设置一种或多种所述前体溶液并且除去一种或多种所述溶剂的步骤进行至所述钙钛矿的固体层的厚度为100nm至100 $\mu$ m。

64. 根据权利要求63所述的方法，其中，在所述第一区域上设置一种或多种所述前体溶液并且除去一种或多种所述溶剂的步骤进行至所述钙钛矿的固体层的厚度为100nm至700nm。

65. 根据权利要求60所述的方法，其中，在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)还包括：

(iii) 加热所述钙钛矿的固体层。

66. 根据权利要求56或65所述的方法，其中，所述加热所述钙钛矿的固体层的步骤包括在惰性气氛下加热所述钙钛矿的固体层。

67. 根据权利要求56或65所述的方法，其中，加热所述钙钛矿的固体层的温度不高于150 $^{\circ}$ C。

68. 根据权利要求56或65所述的方法，其中，在30 $^{\circ}$ C至150 $^{\circ}$ C的温度下加热所述钙钛矿的固体层。

69. 根据权利要求68所述的方法，其中，在40 $^{\circ}$ C至110 $^{\circ}$ C的温度下加热所述钙钛矿的固体层。

70. 根据权利要求43所述的方法，其中，所述光活性区域包括：

所述n型区域；

所述p型区域；以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的：

(i) 第一层，所述第一层包括多孔材料和设置在所述多孔材料的孔中的钙钛矿半导体；以及

(ii)设置在所述第一层上的封盖层,所述封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

其中,在所述封盖层中的钙钛矿半导体与在所述第一层中的钙钛矿半导体接触,

其中,所述方法包括:

(a)提供所述第一区域;

(b)在所述第一区域上设置所述第二区域,其中,所述第二区域包括:

(i)第一层,所述第一层包括多孔材料和设置在所述多孔材料的孔中的钙钛矿半导体;以及

(ii)在所述第一层上的封盖层,所述封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

其中,在所述封盖层中的钙钛矿半导体与在所述第一层中的钙钛矿半导体接触;以及

(c)在所述第二区域上设置所述第三区域。

71.根据权利要求70所述的方法,其中,在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)包括:

(i)在所述第一区域上设置多孔材料;以及

(ii)将所述钙钛矿设置在所述多孔材料的孔中以制备所述第一层,并将所述钙钛矿进一步设置在所述第一层上以制备所述封盖层。

72.根据权利要求71所述的方法,其中,将所述钙钛矿设置在所述多孔材料的孔中和将所述钙钛矿进一步设置在所述第一层上在单个步骤中一起进行。

73.根据权利要求71或72所述的方法,其中,在所述第一区域上设置多孔材料的步骤(i)包括:

将组合物设置在所述第一区域上,所述组合物包括所述多孔材料、溶剂和可选的粘合剂;以及

除去所述溶剂和如果存在的所述粘合剂。

74.根据权利要求73所述的方法,其中,所述在所述第一区域上设置所述多孔材料的步骤(i)包括:将所述组合物丝网印刷、刮涂、旋涂、缝隙式涂布或喷涂到所述第一区域。

75.根据权利要求73所述的方法,其中,所述在所述第一区域上设置所述多孔材料的步骤(i)包括:加热所述组合物。

76.根据权利要求73所述的方法,其中,所述组合物不包括粘合剂,并且加热所述组合物的温度不高于150°C。

77.根据权利要求73所述的方法,其中,所述在所述第一区域上设置所述多孔材料的步骤(i)进行至设置在所述第一区域上的所述多孔材料的厚度为5nm至1000nm。

78.根据权利要求77所述的方法,其中,所述在所述第一区域上设置所述多孔材料的步骤(i)进行至设置在所述第一区域上的所述多孔材料的厚度为30nm至200nm。

79.根据权利要求73所述的方法,其中,将所述钙钛矿设置在所述多孔材料的孔中以制备所述第一层并将所述钙钛矿进一步设置在所述第一层上以制备所述封盖层的步骤(ii)进行至所述封盖层的厚度为100nm至100 $\mu$ m。

80.根据权利要求79所述的方法,其中,将所述钙钛矿设置在所述多孔材料的孔中以制备所述第一层并将所述钙钛矿进一步设置在所述第一层上以制备所述封盖层的步骤(ii)



进行至所述封盖层的厚度为100nm至700nm。

81. 根据权利要求73所述的方法, 其中, 步骤(ii)包括:

将一种或多种前体溶液设置在所述多孔材料上, 所述一种或多种前体溶液包括: 溶解在溶剂中的所述钙钛矿, 或溶解在一种或多种溶剂中的用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物; 以及

除去所述一种或多种溶剂以制备位于所述多孔材料的孔中的固体钙钛矿和设置在所述第一层上的所述钙钛矿的固体封盖层。

82. 根据权利要求73所述的方法, 其中, 步骤(ii)包括:

将前体溶液设置在所述多孔材料上, 所述前体溶液包括溶解在溶剂中的所述钙钛矿; 以及

除去所述溶剂以制备位于所述多孔材料的孔中的固体钙钛矿和设置在所述第一层上的所述钙钛矿的固体封盖层。

83. 根据权利要求81所述的方法, 包括将一种或多种所述前体溶液旋涂或缝隙式涂布到所述多孔材料上, 以制备位于所述多孔材料的孔中的固体钙钛矿和设置在所述第一层上的所述钙钛矿的固体封盖层。

84. 根据权利要求73所述的方法, 其中, 在所述第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)还包括:

(iii) 加热所述钙钛矿。

85. 根据权利要求84所述的方法, 其中, 所述加热所述钙钛矿的步骤包括在惰性气氛下加热所述钙钛矿。

86. 根据权利要求84所述的方法, 其中, 加热所述钙钛矿的温度不高于150°C。

87. 根据权利要求84所述的方法, 其中, 在30°C至150°C的温度下加热所述钙钛矿。

88. 根据权利要求87所述的方法, 其中, 在40°C至110°C的温度下加热所述钙钛矿。

89. 根据权利要求43至45中任一项所述的方法, 所述方法用于制备包括光活性区域的倒置光伏器件, 所述光活性区域包括:

包括至少一个n型层的n型区域;

包括至少一个p型层的p型区域; 以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:

没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层, 其中, 所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度为10nm至100 $\mu$ m, 并且与所述n型区域或所述p型区域形成平面异质结,

所述方法包括:

(a) 提供第一区域;

(b) 在所述第一区域上设置第二区域, 所述第二区域包括所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层; 以及

(c) 在所述第二区域上设置第三区域,

其中, 所述第一区域是包括至少一个p型层的所述p型区域, 并且所述第三区域是包括至少一个n型层的所述n型区域; 并且

所述第一区域被设置在第一电极上。

90. 根据权利要求89所述的方法, 其中, 所述第一电极包括透明或半透明的材料。

91. 根据权利要求43至45中任一项所述的方法, 所述方法用于制备串联光伏器件或

多结光伏器件,所述方法还包括:

(d)在所述第三区域上设置隧道结;

(e)在所述隧道结上设置另外的光活性区域,所述另外的光活性区域与权利要求43或70中所限定的光活性区域相同或不同;

(f)可选地重复步骤(d)和(e);以及

(g)在前面步骤中设置的所述另外的光活性区域上设置第二电极。

92.根据权利要求43至45中任一项所述的方法,其中,在不高于150°C的温度下进行整个方法。

93.根据权利要求43至45中任一项所述的方法,其中,所述光伏器件如权利要求1至42中任一项所限定。

## 光电器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光电器件,并特别涉及一种平面结光电器件。本发明还涉及用于制备该光电器件的方法。

### 背景技术

[0002] 由于薄膜光电池的高效率、相当的稳定性和潜在较低的制造成本,它们是其单晶对应物的有潜力的替代品。当前针对光伏应用正在研究的最广泛研究的薄膜材料包括化合物半导体的CdTe[X.Wu,Solar Energy,vol.77,p.803,2004],CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>(CIGS)[Chirila et al.,Nature Materials,vol.10,p.857,2011],Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS)[D.Barkhouse et al.,Progress in Photovoltaics,vol.20,p.6,2012];染料敏化太阳能电池[A.Yalla et al.,Science,vol.334,p.629,2011];和有机半导体太阳能电池[Y.Liang et al.,Advanced Energy Materials,vol.22,p.E135,2010]。包括高效太阳能电池的无机化合物半导体典型地使用昂贵的基于真空的沉积法来制备,虽然最近朝向CIGS和CZTS溶液处理的路线已经表现出高效率器件[M.Graetzel et al.,Nature,vol.488,p.304,2012]。具有较低记录效率的染料敏化和有机太阳能电池典型地用基于溶液的沉积方法来制备,但存在长期稳定性差的问题。另外,相对低的碲和铟的制备能力使CdTe和CIGS潜在地在商业上没有吸引力。

[0003] 钙钛矿[D.Mitzi et al.,Science,vol.267,p.1473,1995]是一类替代的半导体材料,其已被研究用于器件应用[D.Mitzi et al.,IBM Journal of Research and Development,vol.45,p.29,2001]。对于光电池,钙钛矿已经被用作在液体电解质光电化学电池中的敏化剂[J.-H.Im et al.,Nanoscale,vol.3,p.4088,2011;A.Kojima et al.,Journal of the American Chemical Society,vol.131,p.6050,2009],虽然在此前报道的电解质体系中,钙钛矿吸收剂衰减迅速,并且太阳能电池仅在10分钟之后性能就降低。钙钛矿也已经用于固态光电化学电池中[H.-S.Kim et al.,Scientific Reports,doi:10.1038/srep00591;A.Kojima et al.,ECS Meeting Abstracts,vol.MA2007-02,p.352,2007]和用作固态染料敏化太阳能电池中的空穴传输体[I.Chung,Nature,vol.485,p.486,2012]。敏化太阳能电池的主要工作原理是,光吸收和电荷传输的角色分给太阳能电池中不同的材料。这使得光吸收材料在敏化太阳能电池内非常有效地工作,其中,如果光照射在该材料的固体膜上,该光吸收材料将会低效率地产生电荷。因此,由于有钙钛矿在介观结构太阳能电池中用作敏化剂或在染料敏化太阳能电池中用作空穴传输体的例子,但没有钙钛矿的固体膜在太阳能电池中有效工作的报道,所以会合理地认为钙钛矿不是在薄膜光电池中用作固体薄膜的理想材料类型。

### 发明内容

[0004] 本发明提供一种具有吸光钙钛矿的薄膜或发光钙钛矿的薄膜的光电器件,其中,所述吸光钙钛矿的薄膜或发光钙钛矿的薄膜被设置在n型层(电子传导)与p型(空穴传导)层之间。本发明人出乎预料地发现,与需要介孔复合物相反,通过使用光活性钙钛矿的致密

薄膜能够获得好的器件效率。在开孔钙钛矿结构典型地可以渗入p型或n型材料以与该材料形成体异质结的同时,在本发明中使用的高密钙钛矿层通常与p型层和/或n型层形成平面异质结。

[0005] 在本发明光电器件中使用的钙钛矿对于光电器件应用来讲是有吸引力的,因为它们能够通过溶液和真空处理由地球上丰富的元素而形成,具有可调节的带结构(并因此具有可调节的光学性能和电子性能),并且在大气条件是稳定的。本发明人已经表明,光活性钙钛矿薄膜可以在薄支架或晶种层上生长,或者在不存在这样的支架的情况下,通过溶液沉积来生长。并入薄晶种层的器件可完全在不高于150°C的温度下处理,这对于降低制造成本,以及对于能够在塑料基底上处理以提供柔性器件,并且还对于能够在其他层的顶部上处理以能够制备串联结和多结器件来讲是重要的。钙钛矿薄膜还能够有用地通过蒸镀松散粉末或通过共蒸镀钙钛矿前体化合物而形成。

[0006] 因此,本发明提供一种包括光活性区域的光电器件,所述光活性区域包括:

[0007] 包括至少一个n型层的n型区域;

[0008] 包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:

[0009] 没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层。

[0010] 典型地,上述光电器件是光伏器件。

[0011] 或者,上述光电器件可以是除光伏器件之外的器件。上述光电器件例如可以是发光器件。

[0012] 在一些实施方式中,所述光活性区域包括:

[0013] 所述n型区域;

[0014] 所述p型区域;以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:

[0015] (i)第一层,所述第一层包括支架材料和钙钛矿半导体;以及

[0016] (ii)设置在所述第一层上的封盖层,所述封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

[0017] 其中,在所述封盖层中的钙钛矿半导体与在所述第一层中的钙钛矿半导体接触。

[0018] 在另一方面,本发明提供一种用于制备包括光活性区域的光电器件的方法,所述光活性区域包括:

[0019] 包括至少一个n型层的n型区域;

[0020] 包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:

[0021] 没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

[0022] 所述方法包括:

[0023] (a)提供第一区域;

[0024] (b)在所述第一区域上设置第二区域,所述第二区域包括没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;以及

[0025] (c)在所述第二区域上设置第三区域,

[0026] 其中,所述第一区域是包括至少一个n型层的n型区域,并且所述第三区域是包括至少一个p型层的p型区域;或者

[0027] 所述第一区域是包括至少一个p型层的p型区域,并且所述第三区域是包括至少一个n型层的n型区域。

- [0028] 典型地,本发明的方法用于制备包括所述光活性区域的光伏器件。
- [0029] 或者,上述方法可以用于制备除光伏器件之外的光电器件,所述光电器件包括所述光活性区域。上述方法例如可用于制备包括所述光活性区域的发光器件。
- [0030] 在本发明方法的一些实施方式中,所述光活性区域包括:
- [0031] 所述n型区域;
- [0032] 所述p型区域;以及设置在所述n型区域与所述p型区域之间的:
- [0033] (i)第一层,所述第一层包括支架材料和钙钛矿半导体;以及
- [0034] (ii)设置在所述第一层上的封盖层,所述封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,
- [0035] 其中,在所述封盖层中的钙钛矿半导体与在所述第一层中的钙钛矿半导体接触。
- [0036] 在这样的实施方式中,本发明的方法包括:
- [0037] (a)提供所述第一区域;
- [0038] (b)在所述第一区域上设置所述第二区域,其中,所述第二区域包括:
- [0039] (i)第一层,所述第一层包括支架材料和钙钛矿半导体;以及
- [0040] (ii)在所述第一层上的封盖层,所述封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,
- [0041] 其中,在所述封盖层中的钙钛矿半导体与在所述第一层中的钙钛矿半导体接触;以及
- [0042] (c)在所述第二区域上设置所述第三区域。
- [0043] 本发明还提供一种通过本发明的用于制备光电器件的方法能够得到的光电器件。
- [0044] 典型地,上述光电器件是光伏器件。
- [0045] 或者,上述光电器件可以是除光伏器件之外的器件。上述光电器件例如可以是发光器件。

#### 附图说明

- [0046] 图1提供了如下的示意图:(a)本发明光电器件的实施方式的共有结构;及(b)本文所列举的光伏电池(还研究了省略了薄 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{TiO}_2$ 层的变体)。至少一个金属电极对于太阳光谱的可见光区域至近红外区域是半透明的。半透明典型地具有80%的透明度,以及在40%至90%范围内的透明度。
- [0047] 图2示出(a)在下文实施例中研究的各个底层变体上生长的钙钛矿膜的XRD谱;和(b)通过蒸镀形成的钙钛矿的XRD谱。
- [0048] 图3示出在下文实施例中研究的各个底层变体上生长的钙钛矿膜归一化的UV-可见光光谱。
- [0049] 图4示出具有下述变体的器件的代表性J-V特性:(a)HT B- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)HT B- $\text{TiO}_2$ , (c)HT  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)HT  $\text{TiO}_2$ , (e)HT C, (f)LT  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (g)LT  $\text{TiO}_2$ , (h)LT C, 和(i)蒸镀。
- [0050] 图5示出具有下述变体的太阳能电池横截面的SEM显微照片:(a)HT B- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)HT B- $\text{TiO}_2$ , (c)HT  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)HT  $\text{TiO}_2$ , (e)HT C, 和(f)LT C。
- [0051] 图6示出具有下述变体的基底处理的俯视平面SEM显微照片:(a)HT B- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)HT B- $\text{TiO}_2$ , (c)HT  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)HT  $\text{TiO}_2$ , (e)HT C, 和(f)LT C。

[0052] 图7示出具有下述变体的基底处理的平面SEM显微照片:(a)LT  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,和(b)LT  $\text{TiO}_2$ 。

[0053] 图8示出倒置p-i-n型薄膜太阳能电池的器件示意图。

[0054] 图9示出在a)p型层和b)n型层上的双层钙钛矿吸收剂的稳态光致发光光谱。发射的中心位于钙钛矿吸收剂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的光致发光峰。

[0055] 图10示出优化的倒置器件构形的SEM横截面图像。比例尺表示250nm。不同的层用b)中示出的器件示意图的配色方案着色。

[0056] 图11示出基底的SEM俯视图,上述基底在沉积PEDOT:PSS后,随后沉积钙钛矿层,含有:a)和c)在 $150^\circ\text{C}$ 下退火20分钟的PEDOT:PSS,以及b)和d)用0.25M的 $\text{FeCl}_3$ 水溶液交联的PEDOT:PSS。在a)和c)中的比例尺对应于 $25\mu\text{m}$ ,以及在b)和d)中的比例尺对应于 $2.5\mu\text{m}$ 。

[0057] 图12示出包括交联的(圆圈)和退火的(正方形)PEDOT:PSS层的典型器件的a)JV曲线和b)吸收光谱。插图示出这两种构造的典型器件的短路电流密度( $J_{sc}, \text{mAcm}^{-2}$ )、能量转换效率( $\text{Eff}, \%$ )、开路电压( $V_{oc}, \text{V}$ )和填充因子(FF)。

[0058] 图13示出沉积a)和c) $\text{NiO}$ ,以及b)和d) $\text{V}_2\text{O}_5$ 后的在顶部具有形成的钙钛矿层的基底的俯视SEM图像。在a)和b)中的比例尺对应于 $25\mu\text{m}$ ,以及在c)和d)中的比例尺对应于 $2.5\mu\text{m}$ 。

[0059] 图14示出含有钒氧化物(正方形)和 $\text{NiO}$ (圆圈)的p型触点的器件的JV曲线。

[0060] 图15示出a)同一器件随着发光时间的JV曲线的时间演变。每分钟进行扫描,第一次扫描下降至最低并且最后一次扫描上升至最高。b)常规的最好器件(三角形)和我们的倒置(圆圈)构形的JV曲线。插图示出这两种器件构造的短路电流密度( $J_{sc}, \text{mAcm}^{-2}$ )、能量转换效率( $\text{Eff}, \%$ )、开路电压( $V_{oc}, \text{V}$ )和填充因子(FF)。

[0061] 图16示出杂化串联太阳能电池构造的示意图,在此, $\text{c-Si HIT}$ (异质结与本征薄层)电池用作串联结中的后部电池,其中i=本征,a=无定形,c=晶体,TCO=透明导电氧化物。太阳光从顶部入射。

[0062] 图17示出杂化串联太阳能电池构造的示意图,在此,在串联结中,钙钛矿太阳能电池用作顶部电池,而传统的薄膜太阳能电池用作后部电池,其中TCO=透明导电氧化物。值得注意的是,对于当前一代的薄膜技术(例如,GIGS太阳能电池),有实现整体式两末端串联结器件的“倒置”钙钛矿太阳能电池的需求。太阳光从顶部入射。

[0063] 图18示出用于双源气相沉积钙钛矿的蒸镀室的照片。

[0064] 图19示出双源蒸镀室的示意图。

[0065] 图20示出a)已完成的双源蒸镀的钙钛矿太阳能电池;b)横截面图像的图示;c)已完成的器件的横截面SEM图像。

[0066] 图21示出a)在具有致密 $\text{TiO}_2$ 层和仅旋涂的钙钛矿的FTO涂覆的玻璃上处理的样品;b,c)旋涂的钙钛矿的表面SEM图像;d)具有FTO涂覆的玻璃和致密 $\text{TiO}_2$ 层和仅蒸镀的钙钛矿的样品;e,f)蒸镀的钙钛矿的表面SEM图像。

[0067] 图22示出在 $100\text{mWcm}^{-2}$ 的模拟AM1.5太阳光的光照下测量的最佳双源蒸镀钙钛矿太阳能电池的J-V曲线。插图给出了从该J-V曲线衍生而来的太阳能电池的性能参数。

[0068] 图23示出,与旋涂的钙钛矿(称为K330)、甲基碘化铵(MAI)碘化铅( $\text{PbI}_2$ )和 $\text{TiO}_2$ 涂覆的FTO玻璃相比较,蒸镀的钙钛矿的XRD测量结果。

[0069] 图24示出蒸镀的钙钛矿和旋涂的钙钛矿的200nm厚的膜的吸光度比较。

[0070] 图25示出通过两源气相沉积而沉积的未退火的钙钛矿层与退火的钙钛矿层之间的比较:左:未退火的蒸镀的钙钛矿表面(如蒸镀的);右:退火的蒸镀的钙钛矿表面(在氮气手套箱中,在100摄氏度下退火45分钟后)。

[0071] 图26示出通过两源气相沉积和通过溶液沉积的表面覆盖范围的比较:左:蒸镀且退火的钙钛矿膜;右:在玻璃/FTO/致密TiO<sub>2</sub>上旋涂且退火的钙钛矿膜。

[0072] 图27示出SEM横截面之间的比较:左:两源蒸镀的平面结器件;右:旋涂的平面结器件。

[0073] 图28示出通过两源气相沉积而形成的钙钛矿层与通过旋涂钙钛矿前体溶液而形成的钙钛矿层之间的XRD比较。对于这两种膜,起始前体是MAI和PbCl<sub>2</sub>。

[0074] 图29示出,示出了(从底部到顶部)玻璃基底、FTO、TiO<sub>2</sub>电子选择性层、光活性层、螺-OMeTAD的器件的横截面扫描电子显微照片。光活性层是(a)PbCl<sub>2</sub>和(b)在CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的丙-2-醇溶液中浸涂PbCl<sub>2</sub>膜之后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>。

[0075] 图30示出,从底部到顶部示出了玻璃基底、FTO、TiO<sub>2</sub>电子选择性层、光活性层、螺-OMeTAD的器件的横截面扫描电子显微照片。光活性层是(a)PbI<sub>2</sub>和(b)在CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的丙-2-醇溶液中浸涂PbI<sub>2</sub>膜之后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>。

[0076] 图31示出(a)PbCl<sub>2</sub>、(b)CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>、(c)PbI<sub>2</sub>和(d)CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的薄膜的x射线衍射谱。在浸涂之后,来自两种前体的膜表现出对应于前体晶格的峰的相对强度降低和钙钛矿晶格的相对增加(前体的XRD谱中不存在),其表明绝大部分前体膜转变为钙钛矿。

[0077] 图32示出使用PbI<sub>2</sub>作为活性层制备的器件(虚线)和通过在甲基碘化铵的丙-2-醇溶液中浸涂其中蒸镀的PbI<sub>2</sub>已转变为CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的器件(实线)的电流密度-电压特性。对于PbI<sub>2</sub>的性能参数为J<sub>sc</sub>=1.6mA/cm<sup>2</sup>,PCE=0.80%,V<sub>oc</sub>=0.97V,FF=0.57。对于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的性能参数为J<sub>sc</sub>=5.3mA/cm<sup>2</sup>,PCE=2.4%,V<sub>oc</sub>=0.82V,FF=0.61。

[0078] 图33示出使用PbCl<sub>2</sub>作为活性层制备的器件(虚线)和通过在甲基碘化铵的丙-2-醇溶液中浸涂其中蒸镀的PbCl<sub>2</sub>已转变为CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的器件(实线)的电流密度-电压特性。对于PbCl<sub>2</sub>的性能参数为J<sub>sc</sub>=0.081mA/cm<sup>2</sup>,PCE=0.006%,V<sub>oc</sub>=0.29V,FF=0.27。对于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>的性能参数为J<sub>sc</sub>=19.0mA/cm<sup>2</sup>,PCE=7.0%,V<sub>oc</sub>=0.80V,FF=0.49。

[0079] 图34示出在p型或n型猝灭剂存在下,混合卤化物有机铅三碘化物钙钛矿膜CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>和三碘化物钙钛矿膜CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的光致发光测量结果,并拟合为扩散模型。在具有电子(PCBM;三角形)或空穴(螺-OMeTAD;圆圈)猝灭剂层的混合卤离子钙钛矿的发射峰波长处获取的时间分辨的PL测量结果,与扩展指数(stretched exponential)一起拟合为涂覆有绝缘PMMA的膜的数据(黑色正方形),并且拟合为使用本文中描述的扩散模型的猝灭样品。具有30nJ/cm<sup>2</sup>积分通量的507nm的脉冲(0.3MHz至10MHz)激发源冲击(impinge)在玻璃基底侧上。图34中的插图:两种钙钛矿(具有PMMA涂层)在较长的时间尺度内的PL衰减的比较,寿命τ<sub>e</sub>是达到初始强度的1/e所需的时间。

[0080] 图35示出在p型或n型猝灭剂存在下,有机铅三碘化物钙钛矿膜CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的光致发光测量结果,并拟合为扩散模型。在具有电子(PCBM;三角形)或空穴(螺-OMeTAD;圆圈)猝灭剂层的混合卤离子钙钛矿的发射峰波长处获取的时间分辨的PL测量结果,与扩展指数一起拟合为涂覆有绝缘PMMA的膜的数据(黑色正方形),并且拟合为使用在本文中描述的扩散模型的猝灭样品。具有30nJ/cm<sup>2</sup>积分通量的507nm的脉冲(0.3MHz至10MHz)激发源冲击在玻璃

基底侧上。

[0081] 图36示出混合卤离子吸收剂层的横截面SEM图像,该混合卤化物吸收剂层具有270nm厚的螺OMe-TAD的顶部空穴猝灭层。

[0082] 图37示出涂覆有PMMA的混合卤离子有机铅三卤化物钙钛矿膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ (黑色正方形)和有机铅三碘化物钙钛矿膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (灰色正方形)的光致发光衰减。寿命 $\tau_e$ 是达到初始强度的 $1/e$ 所需的时间。

### 具体实施方式

[0083] 本发明提供一种包括光活性区域的光电器件。该光活性区域包括:包括至少一个n型层的n型区域;包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在n型区域与p型区域之间的:没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层。

[0084] 本文中所用的术语“光活性区域”是指光电器件中的区域,该区域(i)吸收光,然后其会产生自由的电荷载流子;或者(ii)接受可为电子和空穴的电荷,随后电子和空穴可重组并发光。

[0085] 本文所用的术语“半导体”是指导电性介于导体和介电体之间量级的材料。半导体可以是n-型半导体、p-型半导体或本征半导体。

[0086] 本文所用的术语“n-型区域”是指一种或多种电子传输(即,n-型)材料的区域。类似地,术语“n-型层”是指电子传输(即,n-型)材料的层。电子传输(即,n-型)材料可以是单种电子传输化合物或单质材料(elemental material),或两种或更多种电子传输化合物或单质材料的混合物。电子传输化合物或单质材料可以是未掺杂的或掺杂有一种或多种掺杂剂元素。

[0087] 本文所用的术语“p-型区域”是指一种或多种空穴传输(即,p-型)材料的区域。类似地,术语“p-型层”是指空穴传输(即,p-型)材料的层。空穴传输(即,p-型)材料可以是单种空穴传输化合物或单质材料,或两种或更多种空穴传输化合物或单质材料的混合物。空穴传输化合物或单质材料可以是未掺杂的或掺杂有一种或多种掺杂剂元素。

[0088] 本文所用的术语“钙钛矿”是指具有与 $\text{CaTiO}_3$ 三维晶体结构相关的三维晶体结构的材料,或包括材料层的材料,其中,该层具有与 $\text{CaTiO}_3$ 结构相关的结构。 $\text{CaTiO}_3$ 的结构可以由通式 $\text{ABX}_3$ 表示,其中,A和B是不同尺寸的阳离子,而X是阴离子。在单位晶胞中,A阳离子在(0,0,0)处,B阳离子在(1/2,1/2,1/2)处,而X阴离子在(1/2,1/2,0)处。A阳离子通常比B阳离子大。本领域技术人员将理解,当A、B和X变化时,不同的离子尺寸可能会引起钙钛矿材料的结构从 $\text{CaTiO}_3$ 所采用的结构畸变至对称性较低的畸变结构。如果材料包括具有与 $\text{CaTiO}_3$ 的结构相关的结构的层,对称性也将降低。包括钙钛矿材料的层的材料是众所周知的。例如,采用 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -型结构的材料的结构包括钙钛矿材料的层。本领域技术人员将理解,钙钛矿材料可以由通式 $[\text{A}][\text{B}][\text{X}]_3$ 表示,其中,A是至少一种阳离子,B是至少一种阳离子,而X是至少一种阴离子。当钙钛矿包括多于一种的A阳离子时,不同的A阳离子可以以有序或无序的方式分布在A位点上。当钙钛矿包括多于一种的B阳离子时,不同的B阳离子可以以有序或无序的方式分布在B位点上。当钙钛矿包括多于一种的X阴离子时,不同的X阴离子可以以有序或无序的方式分布在X位点上。包括多于一种的A阳离子、多于一种的B阳离子或多于一种的X阳离子的钙钛矿的对称性将低于 $\text{CaTiO}_3$ 的对称性。



[0089] 如上段所提及的,本文所用的术语“钙钛矿”是指(a)具有与 $\text{CaTiO}_3$ 三维晶体结构相关的三维晶体结构的材料,或(b)包括材料层的材料,其中,该层具有与 $\text{CaTiO}_3$ 结构相关的结构。虽然这两种类型的钙钛矿都可以用于根据本发明的器件中,优选在一些情况下使用第一种类型(a)的钙钛矿,即具有三维(3D)晶体结构的钙钛矿。这样的钙钛矿典型地包括钙钛矿单位晶胞的3D网络结构,而层与层之间没有任何分隔。另一方面,第二种类型(b)的钙钛矿包括具有二维(2D)层状结构的钙钛矿。具有二维(2D)层状结构的钙钛矿可包括钙钛矿单位晶胞的层,上述层被(插入夹层的)分子隔开。这样的二维(2D)层状钙钛矿的实例是 $[\text{2-(1-环己烯基)乙基铵}]_2\text{PbBr}_4$ 。二维层状钙钛矿倾向于具有高的激子结合能,在光激发下这有利于产生束缚的电子-空穴对(激子),而不是自由电荷载流子。束缚的电子-空穴对不可以充分地移动而到达P型或n型触点,在该触点处它们可以再传输(电离)和产生自由电荷。因此,为了产生自由电荷,必须克服激子结合能,这代表针对电荷产生过程的能量成本,并导致光伏电池中较低的电压和较低的效率。相比之下,具有三维晶体结构的钙钛矿倾向于具有低得多的激子结合能(与热能相似),并因此能够在光激发后直接产生自由载流子。因此,在本发明的器件和方法中使用的钙钛矿半导体优选第一种类的钙钛矿(a),即具有三维晶体结构的钙钛矿。当光电器件是光伏器件时,这是特别优选的。

[0090] 在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中,在本发明中使用的钙钛矿半导体典型地是如下的钙钛矿半导体,其能够(i)吸收光,由此产生自由的电荷载流子;和/或(ii)通过接受可为电子和空穴的电荷而发光,电子和空穴随后重组并发光。因此,使用的钙钛矿典型地是吸收光和/或发射光的钙钛矿。

[0091] 本领域技术人员将理解,在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中,在本发明中使用的钙钛矿半导体可以是当光掺杂时充当n型的电子传输半导体的钙钛矿半导体。或者,它可以是当光掺杂时充当p型空穴传输半导体的钙钛矿。因此,钙钛矿可以是n型或p型,或者它可以是本征半导体。在优选的实施方式中,使用的钙钛矿是当光掺杂时充当n型的电子传输半导体的钙钛矿。

[0092] 典型地,在本发明中使用的钙钛矿半导体是一种光敏材料,即,能够同时执行光生作用和电荷(电子或空穴)传输的材料。

[0093] 本文所用的术语“多孔”是指其内设置有孔的材料。因此,例如,在多孔支架材料中孔是在支架内的没有支架材料的体积。各个孔可具有相同的尺寸或不同的尺寸。孔的尺寸被定义为“孔径”。对于多孔固体所涉及的大部分现象,孔的极限尺寸是其最小的维度的尺寸,在没有任何进一步精确度的情况下,是指孔的宽度(即,狭缝形孔的宽度,圆柱形或球形孔的直径等)。为避免误导尺度改变,当比较圆柱形和狭缝形孔时,人们应该使用圆柱形孔的直径(而不是其半径)作为其“孔宽度”(J.Rouquerol et al., “Recommendations for the Characterization of Porous Solids”, Pure&Appl.Chem., Vol.66, No.8, pp.1739-1758, 1994)。在之前的IUPAC文件中使用过下述的区别和定义(K.S.W.Sing, et al, Pure and Appl.Chem., vol.57, n04, pp 603-919, 1985; and IUPAC “Manual on Catalyst Characterization”, J.Haber, Pure and Appl.Chem., vol.63, pp.1227-1246, 1991):

[0094] 微孔具有小于2nm的宽度(即孔径)。

[0095] 介孔具有从2nm至50nm的宽度(即孔径)。

[0096] 大孔具有大于50nm的宽度(即孔径)。

[0097] 材料中的孔可包括“封闭”的孔和开口孔。封闭的孔是在材料中为未连通的腔的孔,即它在材料内是隔离的,没有与任何其他孔连通,并且因此不能流入该材料暴露于其中的流体(例如,液体,比如溶液)。另一方面,“开口孔”会流入这样的流体。下述文件中详细讨论了开口孔隙率和封闭孔隙率的概念:J.Rouquerol et al.,“Recommendations for the Characterization of Porous Solids”,Pure&Appl.Chem.,Vol.66,No.8,pp.1739-1758,1994。

[0098] 因此,开口孔隙率是指能够有效地发生流体流动的多孔材料总体积的百分比例。因此,它不包括封闭的孔。术语“开口孔隙率”与术语“连通孔隙率”和“有效孔隙率”可互换,并且在本领域中通常被简化为“孔隙率”。(因此,在本发明的光电器件中,在“没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层”中存在的钙钛矿半导体不能说是一种“多孔钙钛矿”)。

[0099] 因此,在本文中所用的术语“没有开口孔隙率”是指没有有效孔隙率的材料。

[0100] 本发明的光电器件包括没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层。该层以及在该层内的钙钛矿半导体没有开口孔隙率。因此,在该层中的钙钛矿半导体不会有n型区域中的n型材料或任何n型材料渗入,并且同样它不会有p型区域中的p型材料或任何p型材料渗入。相反,在该层中的钙钛矿半导体典型地与n型区域或p型区域形成平面异质结,或在一些情况下,它同时与n型区域和p型区域形成平面异质结。

[0101] 另外,当没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层是“封盖层”时,该封盖层设置在第一层上,该第一层包括支架材料和钙钛矿半导体,封盖层也不会有支架材料渗入,因为封盖层和封盖层内的钙钛矿半导体没有开口孔隙率。另一方面,在第一层中的钙钛矿(其通常是与封盖层中的钙钛矿化合物相同的钙钛矿化合物)典型地设置在支架材料的孔中并因此可以说是有支架材料“渗入”。

[0102] 在本发明的光电器件的一些实施方式中,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层是无孔的。本文所用的术语“无孔”是指没有任何孔隙率的材料,即没有开口孔隙率也没有封闭孔隙率。

[0103] 通常,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层主要由钙钛矿半导体组成。钙钛矿是晶体化合物。因此,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层典型地主要由钙钛矿的晶体组成。在一些实施方式中,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层由钙钛矿半导体组成。因此,典型地,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层由钙钛矿的晶体组成。

[0104] 没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层通常与n型区域或p型区域中至少一个接触。

[0105] 没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层典型地与n型区域或p型区域形成平面异质结。n型区域或p型区域可以设置在没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层上,但如上所述,由于钙钛矿半导体的层没有开口孔隙率,n型或p型材料不会渗入到钙钛矿半导体而形成体异质结;相反它通常与钙钛矿半导体形成平面异质结。典型地,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层与n型区域形成平面异质结。

[0106] 在一些实施方式中,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层同时与n型区域和p型区域接触。在这样的实施方式中,将不会有把没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层和n型区域或p型区域隔开的其他层(如包括支架材料和钙钛矿半导体的“第一层”)。如上所述,钙钛矿半导体的层没有开口孔隙率,在这样的实施方式中,无论是n型区域还是p型区域的材料都不渗入到钙钛矿半导体中形成体异质结;相反它与钙钛矿半导体形成平面异质结。因此,没

有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层可同时与n型区域和p型区域在该层的任一侧上形成平面异质结。因此,在本发明的光电器件的一些实施方式中,钙钛矿半导体的层与n型区域形成第一平面异质结并与p型区域形成第二平面异质结。

[0107] 本发明的光电器件典型地是薄膜器件。

[0108] 通常,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度是10nm至100 $\mu$ m。更典型地,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度是10nm至10 $\mu$ m。优选,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度是50nm至1000nm,例如是100nm至700nm。没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的厚度通常大于100nm。厚度例如是100nm至100 $\mu$ m,例如是100nm至700nm。

[0109] 为了提供高效的光伏器件,吸收剂/光活性区域的吸收应理想地最大化以产生最佳量的电流。因此,当使用钙钛矿作为太阳能电池中的吸收剂时,为了吸收可见光谱范围内的大部分太阳光,钙钛矿层的厚度理想地应为约300nm~600nm。特别是,在太阳能电池中,钙钛矿层一般应比吸收深度更厚,因为光伏器件中使用厚度小于100nm的光活性层能损害器件的性能(吸收深度被定义为吸收给定波长入射光的90%所需的膜厚,对于所关注的钙钛矿材料来讲,如果在整个可见光谱(400nm至800nm)范围内要求显著的光吸收,该膜厚典型地大于100nm)。

[0110] 相比之下,电致发光(发光)器件不需要吸收光,因此不受吸收深度限制。此外,实践中典型地对电致发光器件的p型和n型触点进行选择,从而不论光活性层的厚度如何,一旦电子或空穴注入到器件的一侧它将不会从器件的另一侧流出(即对它们进行选择以仅注入或收集单个载流子)。实质上,电荷载流子被阻止从光活性区域传输出去,由此将能够重组并产生光子,因此能够利用显著较薄的光活性区域。

[0111] 典型地,因此,当光电器件是光伏器件时,钙钛矿半导体的层的厚度大于100nm。光伏器件中钙钛矿半导体的层的厚度例如可以是100nm至100 $\mu$ m,或例如是100nm至700nm。光伏器件中钙钛矿半导体的层的厚度例如可以是200至100 $\mu$ m,或例如是200nm至700nm。

[0112] 在本文所用的术语“厚度”是指光电器件的组件的平均厚度。

[0113] 本发明人已经证明,薄支架可用于为光活性钙钛矿层的生长提供晶种,大部分的光活性(例如光吸收)发生在形成于支架上方的封盖层中。该封盖层是上述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,并且,在这些实施方式中,“第一层”将封盖层与n型区域或p型区域隔开。

[0114] 因此,在一些实施方式中,器件的所述光活性区域包括:

[0115] 所述n型区域;

[0116] 所述p型区域;以及设置在该n型区域与该p型区域之间的:

[0117] (i)第一层,该第一层包括支架材料和钙钛矿半导体;以及

[0118] (ii)设置在所述第一层上的封盖层,该封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层。

[0119] 在该封盖层中的钙钛矿半导体与在上述第一层中的钙钛矿半导体接触。

[0120] 由于第一层中的钙钛矿和封盖层中的钙钛矿通常在同一步骤中一起被沉积,典型地通过同一溶液沉积步骤或气相沉积步骤沉积,封盖层中的钙钛矿半导体通常由与第一层中的钙钛矿半导体相同的钙钛矿化合物制成。

[0121] 不同于包括支架材料和钙钛矿半导体的第一层,封盖层不包括支架材料。如上所

述,为没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的封盖层,典型地主要由或由钙钛矿半导体的晶体组成。因此,封盖层通常主要由钙钛矿型半导体组成。在一些实施方式中,封盖层由钙钛矿半导体组成。

[0122] 第一层包括所述支架材料和设置在该支架材料的表面上的所述钙钛矿半导体。本文所用的术语“支架材料”是指其作用包括充当另一材料的物理承载体的材料。在本申请中,支架材料充当第一层中存在的钙钛矿半导体的承载体。钙钛矿半导体被设置在或被承载在支架材料的表面上。支架材料通常是多孔的,这意味着它典型地具有开口多孔结构。因此,在此,支架材料的“表面”典型地是指支架材料内的孔的表面。因此,第一层中的钙钛矿半导体典型地设置在支架材料内的孔的表面上。

[0123] 在一些实施方式中,支架材料是多孔的,并且第一层中的钙钛矿半导体设置在支架材料的孔中。所述支架材料的有效孔隙率通常为至少50%。例如,有效孔隙率可为约70%。在一个实施方式中,有效孔隙率至少为60%,例如为至少70%。

[0124] 支架材料通常是介孔的。本文所用的术语“介孔”是指材料内的孔的平均孔径是2nm至50nm。各个孔可以是不同的尺寸并可以是任何形状。

[0125] 或者,支架材料可以是大孔的。本文所用的术语“大孔”是指材料内的孔的平均孔径大于2nm。在一些实施方式中,当它是大孔的时,支架材料的孔径大于2nm并等于或小于1 $\mu$ m,或例如,大于2nm并等于或小于500nm,更优选大于2nm并等于或小于200nm。

[0126] 支架材料可以是电荷传输支架材料(例如电子传输材料,比如二氧化钛,或者空穴传输材料)或介电材料,例如氧化铝。本文所用的术语“介电材料”,是指为电绝缘体或非常差的电流导体的材料。因此,术语介电体不包括半导体材料,例如二氧化钛。本文所用的术语介电体典型地是指带隙等于或大于4.0eV的材料。(二氧化钛的带隙为约3.2eV)。本领域技术人员当然能够容易地使用公知的方法,不需要过度的实验来测量半导体的带隙。例如,半导体的带隙能够通过由半导体构建光伏二极管或太阳能电池并确定光伏作用光谱来评估。由二极管开始产生光电流时的单色光子能量能够看作是半导体的带隙;下述文件中使用了这样的方法:Barkhouse et al.,Prog.Photovolt:Res.Appl.2012;20:6-11。本文提及的半导体的带隙是指通过该方法测量的带隙,即通过如下方法确定的带隙:通过记录由半导体构建的光伏二极管或太阳能电池的光伏作用光谱并观察开始产生显著的光电流时的单色光子能量。

[0127] 通常,第一层(该层还包括支架材料)中的钙钛矿半导体与p型区域和n型区域之一接触,并且封盖层中的钙钛矿半导体与p型区域和n型区域中的另一个接触。典型地,封盖层中的钙钛矿半导体与它所接触的区域形成平面异质结,即与p型区域或n型区域形成平面异质结。

[0128] 在一个优选的实施方式中,封盖层中的钙钛矿半导体与p型区域接触,并且第一层中的钙钛矿半导体与n型区域接触。通常,在该实施方式中,支架材料是电子传输支架材料或介电支架材料。典型地,封盖层中的钙钛矿半导体与p型区域形成平面异质结。

[0129] 但是,在另一个实施方式中,封盖层中的钙钛矿半导体与n型区域接触,并且第一层中的钙钛矿半导体与p型区域接触。典型地,在该实施方式中,支架材料是空穴传输支架材料或介电支架材料。典型地,封盖层中的钙钛矿半导体与n型区域形成平面异质结。

[0130] 通常,封盖层的厚度大于第一层的厚度。因此,光活性(例如,光吸收)的绝大部分

发生在封盖层。

[0131] 封盖层的厚度典型地是10nm至100 $\mu\text{m}$ 。更典型地,封盖层的厚度是10nm至10 $\mu\text{m}$ 。优选地,封盖层的厚度是50nm至1000nm,或例如是100nm至700nm。

[0132] 封盖层的厚度可以是例如100nm至100 $\mu\text{m}$ ,或例如是100nm至700nm。通常优选厚度是至少100nm的封盖层。

[0133] 另一方面,第一层的厚度通常是5nm至1000nm。更典型地,它是5nm至500nm,或例如是30nm至200nm。

[0134] 在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中以及在如果存在的所述第一层中,本发明中使用的钙钛矿半导体典型地是如下的钙钛矿半导体:其能够(i)吸收光,由此产生自由的电荷载流子;和/或(ii)通过接受可为电子和空穴的电荷而发光,电子和空穴随后重组并发光。

[0135] 因此,使用的钙钛矿典型地是光吸收钙钛矿和/或发光钙钛矿。

[0136] 通常,钙钛矿是光吸收材料。典型地,使用能够吸收波长为300nm至2000nm的光的钙钛矿(即,能够吸收落于该范围内任何波长的光的钙钛矿)。更典型地,使用的钙钛矿是能够吸收波长在300nm至1200nm范围内的光的钙钛矿,或例如,能够吸收波长为300nm至1000nm的光的钙钛矿。更典型地,使用的钙钛矿是能够吸收300nm至800nm范围内的任何波长的光的钙钛矿。

[0137] 在本发明的光电器件中使用的钙钛矿半导体优选具有足够窄的带隙以使电子被入射光激发。特别优选3.0eV或更小的带隙,特别是当光电器件是光伏器件时,因为这样的带隙是对于太阳光来讲足够低以激发电子跨越它。某些钙钛矿,包括一些氧化物钙钛矿和2D层状钙钛矿,具有宽于3.0eV的带隙,并因此,与具有3.0eV或更小带隙的钙钛矿相比,较不优选用于光伏器件。这样的钙钛矿包括 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{CaSrTiO}_3:\text{Pr}^+$ ,其分别具有约3.7eV、3.5eV和3.5eV的带隙。

[0138] 因此,在本发明的光电器件中使用的钙钛矿半导体典型地具有等于或小于3.0eV的带隙。在一些实施方式中,钙钛矿的带隙小于或等于2.8eV,例如等于或小于2.5eV。带隙可以例如小于或等于2.3eV,或者例如小于或等于2.0eV。

[0139] 通常,带隙为至少0.5eV。因此,钙钛矿的带隙可以为0.5eV至2.8eV。在一些实施方式中,它为0.5eV至2.5eV,或者例如为0.5eV至2.3eV。钙钛矿的带隙可以例如为0.5eV至2.0eV。在其他实施方式中,钙钛矿的带隙可以为1.0eV至3.0eV,或者例如为1.0eV至2.8eV。在一些实施方式中,它为1.0eV至2.5eV,或者例如为1.0eV至2.3eV。钙钛矿半导体的带隙可以例如为1.0eV至2.0eV。

[0140] 钙钛矿的带隙更典型地为1.2eV至1.8eV。有机金属卤化物钙钛矿半导体的带隙例如典型地在此范围内,并且可以例如为约1.5eV或约1.6eV。因此,在一个实施方式中,钙钛矿的带隙为1.3eV至1.7eV。

[0141] 在本发明的光电器件中使用的钙钛矿半导体典型地包括选自卤阴离子和硫族阴离子中的至少一种阴离子。

[0142] 术语“卤离子”是指第7族元素(即卤素)的阴离子。典型地,卤离子是指氟阴离子、氯阴离子、溴阴离子、碘阴离子或砷阴离子。本文所用的术语“硫族阴离子”是指第6族元素(即硫族元素)的阴离子。典型地,硫族离子是指氧阴离子、硫阴离子、硒阴离子或碲阴离子。

[0143] 在本发明的光电器件中,钙钛矿通常包括第一阳离子、第二阳离子和所述至少一种阴离子。

[0144] 本领域技术人员将理解,钙钛矿可以包括另外的阳离子或另外的阴离子。例如,钙钛矿可以包括两种、三种或四种不同的第一阳离子;两种、三种或四种不同的第二阳离子;或者两种、三种或四种不同的阴离子。

[0145] 典型地,在本发明的光电器件中,钙钛矿中的第二阳离子是金属阳离子。该金属可以选自锡、铅和铜,并优选选自锡和铅。

[0146] 更典型地,第二阳离子是二价金属阳离子。例如,第二阳离子可以选自 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}$ 。第二阳离子可以选自 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 。通常,第二阳离子选自 $\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 。

[0147] 在本发明的光电器件中,钙钛矿中的第一阳离子通常是有机阳离子。

[0148] 术语“有机阳离子”是指含有碳的阳离子。该阳离子可以包括另外的元素,例如,该阳离子可以包括氢、氮或氧。

[0149] 通常,在本发明的光电器件中,有机阳离子具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ ,其中:

[0150]  $\text{R}_1$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0151]  $\text{R}_2$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0152]  $\text{R}_3$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及

[0153]  $\text{R}_4$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基。

[0154] 或者,有机阳离子可以具有通式 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ ,其中: $\text{R}_5$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基。例如, $\text{R}_5$ 可以是甲基或乙基。典型地, $\text{R}_5$ 是甲基。

[0155] 在一些实施方式中,有机阳离子具有通式 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ ,其中:

[0156]  $\text{R}_5$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0157]  $\text{R}_6$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0158]  $\text{R}_7$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及

[0159]  $\text{R}_8$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基。

[0160] 典型地,在阳离子 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 中, $\text{R}_5$ 是氢、甲基或乙基, $\text{R}_6$ 是氢、甲基或乙基, $\text{R}_7$ 是氢、甲基或乙基,以及 $\text{R}_8$ 是氢、甲基或乙基。例如, $\text{R}_5$ 可以是氢或甲基, $\text{R}_6$ 可以是氢或甲基, $\text{R}_7$ 可以是氢或甲基,以及 $\text{R}_8$ 可以是氢或甲基。

[0161] 有机阳离子可以,例如,具有式 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 。

[0162] 本文所用的烷基可以是取代的或未取代的直链的或支链的饱和基团,它通常是取代的或未取代的直链饱和基团,更通常是未取代的直链饱和基团。 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基是未取代的或取代的直链的或支链的饱和烃基。典型地,它是: $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基;或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基,例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基;或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基,例如,甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、仲丁基或正丁基。

[0163] 当烷基是取代的时,它典型地带有选自以下基团的一种或多种取代基:取代的或未取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基、取代的或未取代的芳基(如本文所限定)、氰基、氨基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基氨基、二( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ )烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、芳基烷基氨基、酰氨基、酰基酰氨基(acylamido)、羟基、氧代(oxo)、卤素、羧基、酯、酰基、酰氧基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷氧基、芳氧基、卤代烷基、磺酸、巯基(即硫醇,-SH)、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷硫基、芳硫基、磺酰基、磷酸、磷酸酯、膦酸和膦酸酯。

取代的烷基的实例包括：卤代烷基、羟烷基、氨基烷基、烷氧基烷基和烷芳基。本文所用的术语烷芳基涉及其中至少一种氢原子已被芳基替换的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。这类基团的实例包括但不限于：苄基(苯甲基, PhCH<sub>2</sub>-)、二苯甲基(Ph<sub>2</sub>CH-)、三苯甲游基(三苯甲基, Ph<sub>3</sub>C-)、苯乙基(苯基乙基, Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、苯乙烯基(Ph-CH=CH-)、肉桂基(Ph-CH=CH-CH<sub>2</sub>-)。

[0164] 典型地, 取代的烷基携带有1个、2个或3个取代基, 例如1个或2个取代基。

[0165] 芳基是取代的或未取代的、单环或双环的芳族基团, 它在环部分中典型地包括6至14个碳原子、优选6至10个碳原子。实例包括: 苯基、萘基、茛基和茛满基。芳基是未取代的或取代的。当如上限定的芳基是取代的时, 它典型地带有选自以下取代基的一种或多种取代基: 未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基(以形成芳烷基)、未取代的芳基、氰基、氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基氨基、二(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、芳烷基氨基、酰氨基、酰基酰氨基、羟基、卤素、羧基、酯、酰基、酰氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基、芳氧基、卤代烷基、巯基(即, 硫醇, -SH)、C<sub>1</sub>-<sub>10</sub>烷硫基、芳硫基、磺酸、磷酸、磷酸酯、膦酸和膦酸酯以及磺酰基。通常, 它携带有0个、1个、2个或3个取代基。取代的芳基可以在两个位置上被单个C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基取代, 或被由通式-X-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚烷基或-X-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚烷基-X所表示的二齿基团取代, 其中, X选自O、S和NR, 并且其中, R是H、芳基或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。因此, 取代的芳基可以是与环烷基或杂环基融合的芳基。芳基的环原子可以包括一个或多个杂原子(如在杂芳基中)。这样的芳基(杂芳基)是取代的或未取代的单环或双环的杂芳族基团, 它在环部分中典型地含有6至10个原子, 包括一个或多个杂原子。它一般是含有选自O、S、N、P、Se和Si的至少一个杂原子的5元或6元环。它可以含有, 例如, 1个、2个或3个杂原子。杂芳基的实例包括: 吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、呋喃基、噁吩基、吡唑烷基、吡咯基、噁唑基、噁二唑基、异噁唑基、噻二唑基、噻唑基、异噻唑基、咪唑基、吡唑基、喹啉基和异喹啉基。杂芳基可以是未取代的或取代的, 例如, 如上所限定的芳基。典型地, 它携带有0个、1个、2个或3个取代基。

[0166] 主要地, 在本发明的光电器件中, 在有机阳离子中, R<sub>1</sub>是氢、甲基或乙基, R<sub>2</sub>是氢、甲基或乙基, R<sub>3</sub>是氢、甲基或乙基, 以及R<sub>4</sub>是氢、甲基或乙基。例如, R<sub>1</sub>可以是氢或甲基, R<sub>2</sub>可以是氢或甲基, R<sub>3</sub>可以是氢或甲基, 以及R<sub>4</sub>可以是氢或甲基。

[0167] 或者, 有机阳离子可以具有通式(R<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 其中: R<sub>5</sub>是氢, 或者未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基。例如, R<sub>5</sub>可以是甲基或乙基。典型地, R<sub>5</sub>是甲基。

[0168] 在一个实施方式中, 上述钙钛矿是混合阴离子钙钛矿, 其包括选自卤阴离子和硫族阴离子的两种或更多种不同的阴离子。通常, 所述两种或更多种不同的阴离子是两种或更多种不同的卤阴离子。

[0169] 因此, 使用的钙钛矿可以是混合阴离子的钙钛矿, 该混合阴离子的钙钛矿包括第一阳离子、第二阳离子和选自卤阴离子和硫族阴离子中的两种或更多种不同的阴离子。例如, 该混合阴离子的钙钛矿可以包括两种不同的阴离子, 例如, 上述阴离子可以是卤阴离子和硫族阴离子、两种不同的卤阴离子或两种不同的硫族阴离子。第一阳离子和第二阳离子可以如上文中所进一步限定的。因此, 第一阳离子可以是有机阳离子, 其可以如本文中所进一步限定的。例如, 它可以是如上所限定的通式(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N)<sup>+</sup>或通式(R<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>的阳离子。或者, 有机阳离子可以是如上所限定的通式[R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>N=CH-NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>]<sup>+</sup>的阳离子。第二阳离子可以是二价金属阳离子。例如, 第二阳离子可以选自Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Ge<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Yb<sup>2+</sup>和Eu<sup>2+</sup>。通常, 第二阳离子选自Sn<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>。

[0170] 在本发明的光电器件中,钙钛矿通常是混合卤离子的钙钛矿,其中所述两种或更多种不同的阴离子是两种或更多种不同的卤阴离子。典型地,它们是两种或三种卤阴离子,更典型地,是两种不同的卤阴离子。通常,卤阴离子选自氟离子、氯离子、溴离子和碘离子,例如,选自氯离子、溴离子和碘离子。

[0171] 通常,在本发明的光电器件中,钙钛矿是通式(I)的钙钛矿化合物:

[0172]  $[A][B][X]_3$  (I)

[0173] 其中:

[0174] [A]是至少一种有机阳离子;

[0175] [B]是至少一种金属阳离子;以及

[0176] [X]是所述至少一种阴离子。

[0177] 通式(I)的钙钛矿可以包括一种、两种、三种或四种不同的金属阳离子,典型地包括一种或两种不同的金属阳离子。而且,通式(I)的钙钛矿例如可以包括一种、两种、三种或四种不同的有机阳离子,典型地,可以包括一种或两种不同的有机阳离子。同样,通式(I)的钙钛矿可以包括一种、两种、三种或四种不同的阴离子,典型地,包括两种或三种不同的阴离子。

[0178] 通式(I)的钙钛矿化合物中的有机阳离子和金属阳离子可以如上文中所进一步限定的。因此,如上所限定的,有机阳离子可以选自通式 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 的阳离子和通式 $(R_5NH_3)^+$ 的阳离子。金属阳离子可以选自二价金属阳离子。例如,金属阳离子可以选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 。通常,金属阳离子是 $Sn^{2+}$ 或 $Pb^{2+}$ 。

[0179] 例如,如上所限定的,有机阳离子可以选自通式 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ 的阳离子和通式 $(H_2N=CH-NH_2)^+$ 的阳离子。金属阳离子可以选自二价金属阳离子。例如,金属阳离子可以选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 。通常,金属阳离子是 $Sn^{2+}$ 或 $Pb^{2+}$ 。

[0180] 典型地,通式(I)中的[X]是选自卤阴离子和硫族阴离子中的两种或更多种不同的阴离子。更典型地,[X]是两种或更多种不同的卤阴离子。

[0181] 在一个实施方式中,钙钛矿是通式(IA)的钙钛矿化合物:

[0182]  $AB[X]_3$  (IA)

[0183] 其中:

[0184] A是有机阳离子。

[0185] B是金属阳离子;以及

[0186] [X]是两种或更多种不同的卤阴离子。

[0187] 典型地,通式(IA)中的[X]是选自卤阴离子和硫族阴离子中的两种或更多种不同的阴离子。通常,[X]是两种或更多种不同的卤阴离子。优选地,[X]是两种或三种不同的卤阴离子。更优选地,[X]是两种不同的卤阴离子。在另一个实施方式中,[X]是三种不同的卤阴离子。

[0188] 通式(IA)的钙钛矿化合物中的有机阳离子和金属阳离子可以如上文中所进一步限定的。因此,如上所限定的,有机阳离子可以选自通式 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 的阳离子和通式 $(R_5NH_3)^+$ 的阳离子。金属阳离子可以是二价金属阳离子。例如,金属阳离子可以选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 。通常,金属阳离子是 $Sn^{2+}$ 或



Pb<sup>2+</sup>。

[0189] 例如,如上所限定的,有机阳离子可以选自通式(R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>N=CH-NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)<sup>+</sup>的阳离子和通式(H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>的阳离子。金属阳离子可以是二价金属阳离子。例如,金属阳离子可以选自Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Ge<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Yb<sup>2+</sup>和Eu<sup>2+</sup>。通常,金属阳离子是Sn<sup>2+</sup>或Pb<sup>2+</sup>。

[0190] 典型地,在本发明的光电器件中,钙钛矿是通式(II)的钙钛矿化合物:

[0191] ABX<sub>3-y</sub>X'<sub>y</sub> (II)

[0192] 其中:

[0193] A是有机阳离子;

[0194] B是金属阳离子;

[0195] X是第一卤阴离子;

[0196] X'是第二卤阴离子,该第二卤阴离子与第一卤阴离子不同;以及

[0197] y为0.05至2.95。

[0198] 通常,y是0.5至2.5,例如0.75至2.25。典型地,y为1至2。

[0199] 再次,在通式(II)中,有机阳离子和金属阳离子可以如上文中所进一步限定的。因此,如上文所限定的,有机阳离子可以是通式(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N)<sup>+</sup>的阳离子,或更典型地是通式(R<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>的阳离子。金属阳离子可以是二价金属阳离子。例如,金属阳离子可以选自Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、Ge<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Yb<sup>2+</sup>和Eu<sup>2+</sup>。通常,金属阳离子是Sn<sup>2+</sup>或Pb<sup>2+</sup>。

[0200] 在一些实施方式中,钙钛矿是通式(IIa)的钙钛矿化合物:

[0201] ABX<sub>3z</sub>X'<sub>3(1-z)</sub> (IIa)

[0202] 其中:

[0203] A是通式(R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>N=CH-NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)<sup>+</sup>的有机阳离子,其中:

[0204] R<sub>5</sub>是氢、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0205] R<sub>6</sub>是氢、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0206] R<sub>7</sub>是氢、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及

[0207] R<sub>8</sub>是氢、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0208] B是金属阳离子;

[0209] X是第一卤阴离子;

[0210] X'是第二卤阴离子,该第二卤阴离子与第一卤阴离子不同;以及

[0211] z大于0且小于1。

[0212] 通常,z是0.05至0.95。

[0213] 通常,z是0.1至0.9。z可以是,例如,0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9,或者z可以是这些值中的任何一值至这些值中的任何另一值之间的范围(例如0.2至0.7,或0.1至0.8)。

[0214] B、X和X'可以如上文所限定。有机阳离子可以例如是(R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>N=CH-NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)<sup>+</sup>,其中,R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>独立地选自氢和未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。例如有机阳离子可以是(H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>。

[0215] 通常,在本发明的光电器件中,钙钛矿是选自如下化合物的钙钛矿化合物:

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 。

[0216] 例如,在本发明的光电器件中,钙钛矿可以选自: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 。

[0217] 典型地,钙钛矿选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 。

[0218] 更典型地,钙钛矿选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 。

[0219] 通常,钙钛矿选自 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ 。

[0220] 通常,使用的钙钛矿是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2\text{I}$ 。

[0221] 在一些实施方式中,钙钛矿可以是通式 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$ 的钙钛矿,其中, $z$ 大于0或小于1。 $z$ 可以是如上文中所进一步限定的。

[0222] 在本发明的光电器件使用的钙钛矿半导体可以包括在例如共混物中的所述混合阴离子的钙钛矿和单种阴离子的钙钛矿,其中,所述单种阴离子的钙钛矿包括:第一阳离子、第二阳离子和选自卤阴离子和硫族阴离子的阴离子;其中,第一阳离子和第二阳离子是如本文对所述混合阴离子的钙钛矿所限定的。例如,光电器件可以包括: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ; 或者 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 。

[0223] 光电器件可以包括通式 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$ 的钙钛矿,其中, $z$ 如本文所限定,和单种阴离子的钙钛矿,诸如 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_3$ 或 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbBr}_3$ 。

[0224] 或者,本发明的光电器件使用的钙钛矿半导体可以包括多于一种的钙钛矿,其中,每种钙钛矿都是混合阴离子的钙钛矿,并且其中,所述混合阴离子的钙钛矿如本文所限定。例如,光电器件可以包括两种或三种所述钙钛矿。本发明的光电器件可以包括,例如,两种钙钛矿,其中,该两种钙钛矿均是混合阴离子的钙钛矿。例如,光电器件可以包括: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbICl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ ; 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ 。

[0225] 光电器件可以包括两种不同的钙钛矿,其中,每种钙钛矿都是通式 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{PbI}_{3z}\text{Br}_{3(1-z)}$ 的钙钛矿,其中, $z$ 如本文所限定。

[0226] 在本发明的光电器件的一些实施方式中,当[B]是单种金属阳离子 $\text{Pb}^{2+}$ 时,所述两种或更多种不同的卤阴离子中的一种是碘离子或氟离子;而当[B]是单种金属阳离子 $\text{Sn}^{2+}$ 时,所述两种或更多种不同的卤阴离子中的一种是氟离子。通常,在本发明的光电器件的一些实施方式中,所述两种或更多种不同的卤阴离子中的一种是碘离子或氟离子。典型地,在本发明的光电器件的一些实施方式中,所述两种或更多种不同的卤阴离子中的一种是碘离

子,而所述两种或更多种不同的卤阴离子中的另一种是氟离子或氯离子。通常,在本发明的光电器件的一些实施方式中,所述两种或更多种不同的卤阴离子中的一种是氟离子。典型地,在本发明的光电器件的一些实施方式中,或者:(a)所述两种或更多种不同的阴离子中的一种是氟离子,而所述两种或更多种不同的阴离子中的另一种是氯离子、溴离子或碘离子;或者:(b)所述两种或更多种不同的阴离子中的一种是碘离子,而所述两种或更多种不同的阴离子中的另一种是氟离子或氯离子。典型地,[X]是两种不同的卤阴离子X和X'。通常,在本发明的光电器件中,所述二价金属阳离子是 $\text{Sn}^{2+}$ 。或者,在本发明的光电器件中,所述二价金属阳离子可以是 $\text{Pb}^{2+}$ 。

[0227] 本发明光电器件的n型区域包括一个或多个n型层。通常,n型区域是n型层,即单个n型层。但是,在其他实施方式中,n型区域可包括n型层和n型激子阻挡层。在使用n型激子阻挡层的情况下,通常将n型激子阻挡层设置在n型层与包括钙钛矿半导体的层之间。

[0228] 激子阻挡层是具有比钙钛矿更宽的带隙,但具有与钙钛矿的导带或价带密切匹配的导带或价带的材料。如果激子阻挡层的导带(或最低未占据分子轨道能级)与钙钛矿的导带密切匹配,那么电子能够从钙钛矿进入并穿过激子阻挡层,或电子能够穿过激子阻挡层并进入钙钛矿,我们称其为n型激子阻挡层。这样的实例是描述在{P.Peumans,A.Yakimov, and S.R.Forrest,“Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells”J.Appl.Phys.93,3693(2001)}和{Masaya Hirade,and Chihaya Adachi,“Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance”Appl.Phys.Lett.99,153302(2011)}}中的浴铜灵。

[0229] n型层是电子传输(即n型)材料的层。n型材料可以是单种n型化合物或单质材料,或两种或更多种n型化合物或单质材料的混合物,其可以是未掺杂的或者掺杂有一种或多种掺杂剂元素。

[0230] 在本发明的光电器件中使用的n型层可包括无机或有机n型材料。

[0231] 合适的无机n型材料可以选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、金属碲化物、钙钛矿、无定形Si、n型IV族半导体、n型III-V族半导体、n型II-VI族半导体、n型I-VII族半导体、n型IV-VI族半导体、n型V-VI族半导体和n型II-V半导体,其中任何一种可掺杂或不掺杂。

[0232] n型材料可以选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物、金属碲化物、钙钛矿、无定形Si、n型IV族半导体、n型III-V族半导体、n型II-VI族半导体、n型I-VII族半导体、n型IV-VI族半导体、n型V-VI族半导体和n型II-V半导体,其中任何一种可掺杂或不掺杂。

[0233] 更典型地,n型材料选自金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物和金属碲化物。

[0234] 因此,n型层可以包括选自钛、锡、锌、铋、钽、钨、铟、镓、钕、钡或镉的氧化物,或两种或更多种所述金属的混合物的氧化物的无机材料。例如,n-型层可包括: $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 或 $\text{CdO}$ 。

[0235] 其他合适的可以使用的n型材料包括镉、锡、铜或锌的硫化物,或两种或更多种所述金属的混合物的硫化物。例如,硫化物可以是 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 或 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 。

[0236] n型层可以例如包括镉、锌、铟或镓的硒化物,或两种或更多种所述金属的混合物的硒化物。例如,硒化物可以是 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ 。典型地,碲化物是镉碲化物、锌碲化物、镉碲

化物或锡碲化物。例如,碲化物可以是CdTe。

[0237] n型层可以例如包括选自如下化合物的无机材料:钛、锡、锌、铋、钽、钨、铟、镓、钕、钇、镉的氧化物,或两种或更多种所述金属的混合物的氧化物;镉、锡、铜、锌的硫化物,或两种或更多种所述金属的混合物的硫化物;镉、锌、铟、镓的硒化物,或两种或更多种所述金属的混合物的硒化物;或镉、锌、镉或锡的碲化物,或两种或更多种所述金属的混合物的碲化物。

[0238] 可以是合适的n型材料的其他半导体的实例,例如如果它们是n-掺杂的,包括IV族化合物半导体;无定形硅;III-V族半导体(例如镓的砷化物);II-VI族半导体(例如镉的硒化物);I-VII族半导体(如氯化亚铜);IV-VI族半导体(例如铅的硒化物);V-VI族半导体(例如铋的碲化物);和II-V族半导体(如镉的砷化物)。

[0239] 典型地,n型层包括TiO<sub>2</sub>。

[0240] 当n型层是无机材料时,例如TiO<sub>2</sub>或上述任何其他材料,它可以是所述无机材料的致密层。优选n型层是TiO<sub>2</sub>的致密层。

[0241] 也可以使用其他的n型材料,包括有机和聚合物电子传输材料,和电解质。合适的实例包括但不限于:富勒烯或富勒烯衍生物,包括茈或其衍生物的有机电子传输材料,或聚{[N,N0-双(2-辛基十二烷基)-萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)-2,6-二基]-交替-5,50-(2,20-并噻吩)}(P(NDI20D-T2))。

[0242] 本发明光电器件的p型区域包括一个或多个p型层。通常,p型区域是p型层,即单个p型层。但是,在其他实施方式中,p型区域可包括p型层和p型激子阻挡层。在使用p型激子阻挡层的情况下,通常将p型激子阻挡层设置在p型层与包括钙钛矿半导体的层之间。如果激子阻挡层的价带(或最高占据分子轨道能级)与钙钛矿的价带密切匹配,那么空穴能够从钙钛矿进入并穿过激子阻挡层,或空穴能够穿过激子阻挡层并进入钙钛矿,我们称其为p型激子阻挡层。这样的实例是描述在{Masaya Hirade, and Chihaya Adachi, "Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance"}的三[4-(5-苯基噻吩-2-基)苯基]胺。

[0243] p型层是空穴传输(即p型)材料的层。p型材料可以是单种p型化合物或单质材料,或两种或更多种p型化合物或单质材料的混合物,其可以是未掺杂的或者掺杂有一种或多种掺杂剂元素。

[0244] 在本发明的光电器件中使用的p型层可包括无机或有机p型材料。

[0245] 合适的p型材料可以选自聚合物空穴传输体或分子空穴传输体。在本发明光电器件中使用的p型层可例如包括:螺-OMeTAD(2,2',7,7'-四(N,N-二-对甲氧基苯胺)9,9'-螺二茈)、P3HT(聚(3-己基噻吩))、PCPDTBT(聚[[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]])、PVK(聚(N-乙基基咪唑))、HTM-TFSI(1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺)、Li-TFSI(双(三氟甲基磺酰)亚胺锂)或者tBP(叔丁基吡啶)。通常,p型材料选自螺-OMeTAD、P3HT、PCPDTBT和PVK。优选地,在本发明光电器件中使用的p型层包括螺-OMeTAD。

[0246] p型层可例如包括螺-OMeTAD(2,2',7,7'-四(N,N-二-对甲氧基苯胺)9,9'-螺二茈)、P3HT(聚(3-己基噻吩))、PCPDTBT(聚[[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]])或PVK(聚(N-乙基基咪唑))。

[0247] 合适的p型材料还包括分子空穴传输材料、聚合物空穴传输材料和共聚物空穴传输材料。p型材料可例如是包括以下基团中的一种或多种的分子空穴传输材料、聚合物或共聚物：苯硫基、非那烯基(phenelenyl)、二噻唑基、苯并噻唑基、二酮吡咯并吡咯基(diketopyrrolopyrrolyl)、乙氧基二苯硫基、氨基、三苯基氨基、咪唑基、乙二氧基苯硫基、二氧基苯硫基、或芴基。因此，在本发明光电器件中使用的p型层可例如包括任意的上述分子空穴传输材料、聚合物或共聚物。

[0248] 合适的p型材料还包括m-MTDATA(4,4',4''-三(甲基苯基苯基氨基)三苯胺)、MeOTPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-对二氨基联苯)、BP2T(5,5'-二(联二苯-4-基)-2,2'-并噻吩)、Di-NPB(N,N'-二-[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基)-4,4'-二胺)、 $\alpha$ -NPB(N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺)、TNATA(4,4',4''-三-(N-(萘-2-基)-N-苯基氨基)三苯胺)、BPAPF(9,9-双[4-(N,N-双-二苯基-4-基-氨基)苯基]-9H-芴)、螺-NPB(N2,N7-二-1-萘基-N2,N7-二苯基-9,9'-螺二[9H-芴]-2,7-二胺)、4P-TPD(4,4'-双-(N,N-二苯氨基)-四苯基)、PEDOT:PSS和螺-OMeTAD。

[0249] p型层可以掺杂有离子盐或碱。p型层可以例如是掺杂有选自HMI TFSI(1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰)亚胺)和Li-TFSI(双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂)的离子盐,或掺杂有碱tBP(叔丁基吡啶)。

[0250] 另外地或替代地,对p型层进行掺杂以增加空穴密度。p型层可例如掺杂有NOBF<sub>4</sub>(亚硝鎓四氟硼酸盐),以增加空穴密度。

[0251] 在其他实施方式中,p型层可包括无机空穴传输体。例如,p型层可包括如下的无机空穴传输体,上述无机空穴传输体包括镍氧化物、钒氧化物、铜氧化物或钼氧化物;CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS;钙钛矿;无定形硅;p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体,上述无机材料可以掺杂或未掺杂。p型层可以是所述无机空穴传输体的致密层。

[0252] p型层可例如包括如下的无机空穴传输体,上述无机空穴传输体包括镍氧化物、钒氧化物、铜氧化物或钼氧化物;CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS;无定形硅;p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体,上述无机材料可以掺杂或未掺杂。p型层可例如包括选自CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS的无机空穴传输体。p型层可以是所述无机空穴传输体的致密层。

[0253] 典型地,p型层包括聚合物空穴传输体或分子空穴传输体,以及n型层包括无机n型材料。p型聚合物空穴传输体或分子空穴传输体可以是任何合适的聚合物空穴传输体或分子空穴传输体,例如可以是任意的上面列出的那些化合物。同样,无机n型材料可以是任何合适的n型无机物,例如可以是任意的上面列出的那些化合物。在一个实施方式中,例如,p型层包括螺-OMeTAD,并且n型层包括TiO<sub>2</sub>。典型地,在该实施方式中,包括TiO<sub>2</sub>的n型层是TiO<sub>2</sub>的致密层。

[0254] 在其他实施方式中,n型层和p型层都包括无机材料。因此,n型层可以包括无机n型材料,并且p型层可以包括无机p型材料。无机p型材料可以是任何合适的p型无机物,例如可以是任意的上面列出的那些化合物。同样,无机n型材料可以是任何合适的n型无机物,例如可以是任意的上面列出的那些化合物。

[0255] 在又一实施方式中，p型层包括无机p型材料(即无机空穴传输体)，并且n型层包括聚合物空穴传输体或分子空穴传输体。无机p型材料可以是任何合适的p型无机物，例如可以是任意的上面列出的那些化合物。同样，n型聚合物空穴传输体或分子空穴传输体可以是任何合适的n型聚合物空穴传输体或分子空穴传输体，例如可以是任意的上面列出的那些化合物。

[0256] 例如，p型层可包括无机空穴传输体，并且n型层可包括电子传输材料，其中，电子传输材料包括富勒烯或富勒烯衍生物、电解质，或有机电子传输材料，优选其中有有机电子传输材料包括茈或其衍生物，或聚{[N,N0-双(2-辛基十二烷基)-萘-1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)-2,6-二基]-交替-5,50-(2,20-并噻吩)}(P(NDI20D-T2))。无机空穴传输体可例如包括镍氧化物、钒氧化物、铜氧化物或钼氧化物；CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS；钙钛矿；无定形硅；p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体，上述无机材料可以掺杂或未掺杂。更典型地，上述无机空穴传输体包括镍氧化物、钒氧化物、铜氧化物或钼氧化物；CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS；p型IV族半导体、p型III-V族半导体、p型II-VI族半导体、p型I-VII半导体、p型IV-VI族半导体、p型V-VI族半导体和p型II-V族半导体，上述无机材料可以掺杂或未掺杂。因此，上述无机空穴传输体可包括镍氧化物、钒氧化物、铜氧化物或钼氧化物；CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS。

[0257] 在下面的段落中，关注第二p型钙钛矿在p型层中的使用或第二n型钙钛矿在n型层中的使用。(虽然如此，在优选的实施方式中，p型层和n型层都不包括钙钛矿。因此，优选地，p型区域和n型区域都不包括钙钛矿。)

[0258] 当p型层包括的无机空穴传输体是钙钛矿时，该钙钛矿不同于在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中和在如果存在的还包括支架材料的所述“第一层”中所使用的钙钛矿。因此，当p型层包括的无机空穴传输体是钙钛矿时，该p型层中的钙钛矿在本文中称为“第二钙钛矿”(并且在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中以及在如果存在的所述第一层中的钙钛矿在本文中称为“第一钙钛矿”)。

[0259] 类似地，当n型层包括的无机电子传输体是钙钛矿时，该钙钛矿将不同于在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中和在如果存在的还包括支架材料的所述“第一层”中所使用的钙钛矿。因此，当n型层包括的无机空穴传输体是钙钛矿时，该钙钛矿在本文中称为“第二钙钛矿”(并且在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中以及在如果存在的所述第一层中的钙钛矿在本文中称为“第一钙钛矿”)。

[0260] 本领域技术人员将理解，向钙钛矿中添加掺杂试剂可用于控制该钙钛矿的电荷传输性质。因此，例如，可以对为本征材料的钙钛矿进行掺杂以形成n型材料或p型材料。因此，第一钙钛矿和/或第二钙钛矿可包括一种或多种掺杂试剂。典型地，掺杂试剂是掺杂剂元素。

[0261] 向相同材料的不同样品中添加不同的掺杂试剂可产生具有不同电荷传输性质的不同的样品。例如，向钙钛矿材料的第一样品中添加一种掺杂试剂可产生变成n型材料的第一样品，而向相同钙钛矿材料的第二样品中添加不同的掺杂试剂可产生变成p型材料的第二样品。

[0262] 因此，第一钙钛矿和第二钙钛矿中的至少一种可包括掺杂试剂。第一钙钛矿可例

如包括不存在于第二钙钛矿中或不存在于每个第二钙钛矿中的掺杂试剂。另外地或替代地,第二钙钛矿或第二钙钛矿之一可包括不存在于第一钙钛矿中的掺杂试剂。因此,第一钙钛矿和第二钙钛矿之间的区别可以是存在或不存在掺杂试剂,或者它可以是在每种钙钛矿中不同掺杂试剂的使用。或者,第一钙钛矿和第二钙钛矿之间的区别不在于掺杂试剂,而区别在于第一钙钛矿和第二钙钛矿的整体结构。

[0263] 第二钙钛矿,如果存在,可以是包括第一阳离子、第二阳离子和至少一种阴离子的钙钛矿。

[0264] 在一些实施方式中,在p型层或n型层中使用的不同于第一钙钛矿的第二钙钛矿是通式(1B)的钙钛矿化合物:

[0265]  $[A][B][X]_3$  (1B)

[0266] 其中:

[0267] [A]是至少一种有机阳离子或至少一种I族金属阳离子;

[0268] [B]是至少一种金属阳离子;以及

[0269] [X]是至少一种阴离子。

[0270] 本领域技术人员将理解,[A]可包括 $Cs^+$ 。

[0271] 通常,[B]包括 $Pb^{2+}$ 或 $Sn^{2+}$ 。更典型地,[B]包括 $Pb^{2+}$ 。

[0272] 典型地,[X]包括卤阴离子或多种不同的卤阴离子。

[0273] 通常,[X]包括 $I^-$ 。

[0274] 在一些实施方式中,[X]是两种或更多种不同的阴离子,例如,两种或更多种不同的卤阴离子。例如,[X]可包括 $I^-$ 和 $F^-$ , $I^-$ 和 $Br^-$ ,或 $I^-$ 和 $Cl^-$ 。

[0275] 通常,通式(1B)的钙钛矿化合物是 $CsPbI_3$ 或 $CsSnI_3$ 。例如,通式(1B)的钙钛矿化合物可以是 $CsPbI_3$ 。

[0276] 或者,通式(1B)的钙钛矿化合物可以是 $CsPbI_2Cl$ 、 $CsPbICl_2$ 、 $CsPbI_2F$ 、 $CsPbIF_2$ 、 $CsPbI_2Br$ 、 $CsPbIBr_2$ 、 $CsSnI_2Cl$ 、 $CsSnICl_2$ 、 $CsSnI_2F$ 、 $CsSnIF_2$ 、 $CsSnI_2Br$ 或 $CsSnIBr_2$ 。例如,通式(1B)的钙钛矿化合物可以是 $CsPbI_2Cl$ 或 $CsPbICl_2$ 。典型地,通式(1B)的钙钛矿化合物可以是 $CsPbICl_2$ 。

[0277] 在通式(1B)的钙钛矿化合物中:[X]可以是如本文中针对第一钙钛矿所限定的一种、两种或更多种不同的阴离子,例如,可以是如本文中针对第一钙钛矿所限定的两种或更多种不同的阴离子。[A]通常包括如本文中同上针对第一钙钛矿所限定的有机阳离子;以及[B]通常包括如本文中所限定的金属阳离子。金属阳离子如上文中针对第一钙钛矿所限定。

[0278] 在一些实施方式中,第二钙钛矿是如上文中针对第一钙钛矿所限定的钙钛矿,前提是第二钙钛矿不同于第一钙钛矿。

[0279] 在本发明的包括所述第一层的光电器件的实施方式中使用的支架材料,可以是介电支架材料。通常,该介电支架材料具有等于或大于4.0eV的带隙。

[0280] 通常,在本发明的光电器件中,介电支架材料包括铝氧化物、锆氧化物、硅氧化物、钇氧化物或镱氧化物。例如,介电支架材料可包括锆氧化物、二氧化硅、氧化铝、镱氧化物或钇氧化物;或硅酸铝。通常,介电支架材料包括二氧化硅,或氧化铝。更典型地,该介电支架材料包括多孔氧化铝。

[0281] 典型地,在本发明的光电器件中,介电支架材料是介孔的。因此,典型地,在本发明

的光电器件中,介电支架材料包括介孔氧化铝。

[0282] 或者,支架材料可以是无机电子传输材料,例如二氧化钛。因此,例如支架材料可包括钛、锡、锌、铋、钽、钨、铟、镓、钼、钨或钼的氧化物。例如,支架材料可以包括TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO或CdO。通常,支架材料包括介孔的:钛、锡、锌、铋、钽、钨、铟、镓、钼、钨或钼的氧化物,或它们的混合物。优选二氧化钛、多孔二氧化钛和介孔二氧化钛。典型地,在这样的实施方式中,支架材料包括多孔二氧化钛,优选介孔二氧化钛。

[0283] 支架材料可例如包括无机空穴传输材料。

[0284] 另一方面,支架材料可以是无机空穴传输材料。因此,支架材料可例如包括镍、钒、铜或钨的氧化物、CuI、CuBr、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、CuO或CIS。

[0285] 在本发明的包括所述第一层的光电器件的实施方式中使用的支架材料的孔隙率通常等于或大于50%。例如,孔隙率可以是约70%。在一个实施方式中,孔隙率等于或大于60%,例如等于或大于70%。

[0286] 典型地,在本发明的光电器件中,光活性区域的厚度为100nm至3000nm,例如为200nm至1000nm,或例如厚度可为300nm至800nm。通常,光活性层的厚度为400nm至600nm。通常厚度为约500nm。

[0287] 本发明的光电器件通常包括第一电极和第二电极。因此,本发明的光电器件典型地包括第一电极、第二电极以及设置在第一电极与第二电极之间的所述光活性区域。

[0288] 第一电极和第二电极是阳极和阴极,并且通常阳极和阴极中之一或两者是透明的以允许光线进入。通常,至少一个电极对于太阳光谱的可见光区域至近红外区域是半透明的。半透明典型地具有80%的透明度,以及在40%至90%范围内。本发明的光电器件的第一电极和第二电极的选择可以取决于结构类型。典型地,器件的第一层沉积在包括锡氧化物的第一电极上,更典型地,沉积在氟掺杂的锡氧化物(FTO)阳极上,它们通常是透明或半透明的材料。因此,第一电极通常是透明的,并且典型地包括锡氧化物,更典型地包括氟掺杂的锡氧化物(FTO)。通常,第一电极的厚度为200nm至600nm,更典型地为300nm至500nm。例如,该厚度可以为400nm。典型地,FTO被涂覆到玻璃板上。通常,第二电极包括高功函数金属,例如金、银、镍、钨或铂,并且通常为银。通常,第二电极的厚度为50nm至250nm,更通常为100nm至200nm。例如,第二电极的厚度可以为150nm。

[0289] 通常,第一电极将包括透明或半透明电导材料。例如,第一电极可包括透明导电氧化物。透明导电氧化物包括锡氧化物、锌氧化物、掺杂的锡氧化物和掺杂的锌氧化物。例如,第一电极可包括ITO(氧化铟锡)、FTO(氟掺杂的锡氧化物)或AZO(铝掺杂的锡氧化物),优选FTO。第一电极可包括90wt%至100wt%的ITO、FTO或AZO,并且在一些情况下,第一电极可主要由ITO、FTO或AZO组成。通常,第一电极的厚度为200nm至600nm,更典型地为300nm至500nm。例如,该厚度可以为400nm。第一电极将通常被设置玻璃基底上。例如,第一电极可包括FTO并可被设置在玻璃基底上。在本发明的光电器件中,光的进入和/或出去典型地穿过第一电极而发生,因为第一电极通常是透明的或半透明的。光可以穿过金属电极(例如第二电极通常可以是金属电极)而进入器件,尤其是如果金属电极形成薄层。

[0290] 通常,第二电极包括金属。通常,第二电极包括高功函数金属,例如铝、金、银、镍、钨或铂,并且典型地为银或金。通常,第二电极的厚度为50nm至250nm,更通常为100nm至



200nm。例如,第二电极的厚度可以为150nm。

[0291] 在本发明的一个实施方式中,本发明的光电器件可包括第一电极、第二电极和设置在第一电极与第二电极之间的所述光活性区域;其中,第一电极与所述光活性区域的n型区域接触,并且第二电极与所述光活性区域的p型区域接触。

[0292] 因此,根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域:

[0293] I、第一电极;

[0294] II、包括至少一个n型层的n型区域;

[0295] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;

[0296] IV、包括至少一个p型层的p型区域;以及

[0297] V、第二电极。

[0298] 本文中使用的术语“下述顺序的下述区域”,是指列出的每个区域都将存在,并且存在的每个层的顺序将是给出的顺序。例如,在上述情况(I、II、III、IV、V)中,II在I之后且在III之前,并且只有II在I与III之间(即IV和V都不在I与III之间,仅II在)。这是“下述顺序”的通常理解。但是,顺序并限定区域集和的空间的取向:I、II、III相当于III、II、I(即“上”和“下”或“左”和“右”是有限定的)。另外的层或区域可存在于这些区域的每个之间。例如,I、II、III包括I、Ia、II、IIa、III和I、Ia、Ib、II、III。然而,典型地,每个区域(例如I至V)同时与之前和之后的区域接触。

[0299] 另外的层或区域可存在于这些区域的每个之间。然而,典型地,I至V中的每个区域与之前和之后的区域都接触。这些区域中的每一个(第一电极、n型区域、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层、p型区域和第二电极)可如本文中任何地方所限定。例如,根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域:

[0300] I、第一电极,该第一电极包括透明导电氧化物,优选FTO;

[0301] II、包括至少一个n型层的n型区域;

[0302] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;

[0303] IV、包括至少一个p型层的p型区域;以及

[0304] V、第二电极,该第二电极包括金属,优选银或金。

[0305] 在一些实施方式中,或者,第二电极可包括透明导电氧化物。例如第一电极和第二电极都可选自ITO、FTO和AZO。如果第二电极包括金属,例如银或金,第二电极的厚度可以偶尔是1nm至10nm。例如,第一电极可包括FTO或ITO,并且第二电极可包括厚度为1nm至10nm的银层,例如5nm至10nm。银的薄层能够是半透明的。

[0306] 本发明还提供一种倒置异质结薄膜钙钛矿器件。因此,在一个实施方式中,本发明的光电器件可包括第一电极、第二电极,以及设置在第一电极与第二电极之间的所述光活性区域;其中,第二电极与所述光活性区域的n型区域接触且第一电极与所述光活性区域的p型区域接触。这样的构造产生周知的倒置器件。这些器件可具有图8中示意性地示出的构形。在一些情况下,需要具有倒置器件结构,其中,穿过器件的基底侧收集空穴。具体地,串联应用需要倒置器件构造。串联应用包括与若干无机光伏低带隙电池如CIGS使用。本发明人已经开发了基于半导体钙钛矿吸收剂的低温、环境空气和溶液加工的光伏电池。通常,选择性的p型和n型触点可分别是PEDOT:PSS和PC60BM的形式。值得注意的是,尽管具有被交换的光活性层,其中,体异质结被替换为固体钙钛矿膜,最终的电极构形非常类似于“体异质

结”聚合物太阳能电池中使用的构形,并且得到了非常可观的全太阳能量转换效率7.5%,该效率还具有进一步改进的余地。

[0307] 基于溶液处理技术的薄膜光电池提供了成本低廉且易于制造的器件的前景,这对于缓和全球不断增长的能源需求是必需的。合适的候选物是有机类光电池、无机和混合结构。与其他薄膜技术相比,有机类光电池在提供低成本且易于加工的技术的同时,具有性能降低的缺陷,因为存在电荷产生的根本性损失,其中,给体与受体之间相当大的偏移对于实现有效的电荷分离是必要的,其将单结中可达到的最大能量转换效率限制至略低于11%。无机类薄膜光电池需要使用高毒性溶剂和超过500°C的高温,使它们成为大量制备所不想要的。

[0308] 由于这些原因,钙钛矿类混合光电池是有吸引力的替代方案,因为它们能够在150°C以下进行加工,它们是全固态的并且已经表现出超过12%的高能量转换效率。钙钛矿吸收剂先前已经用于敏化的太阳能电池中和薄膜构造中。具体地,在后者的构形中,当在介孔结构的氧化铝支架上加工时,钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 能够充当组合的敏化剂和电子传输体,这使能量损失最小化,只是因为电子穿过钙钛矿的导带直接传输到导电基底。以这种方式,能够实现超过1.1V的非常高的开路电压。

[0309] 通常,在钙钛矿类光电池中,从FTO基底收集电子,而空穴在金属阴极处收集。这样的构形对于一些串联应用来讲是不理想的,在这些串联应用中空穴必须在TCO(透明导电氧化物)界面处收集。在此,示出一种新倒置器件构造。通常,它基于在有机光电池中通常用于电荷收集的n型和p型材料,即[6,6]-苯基C61丁酸甲酯(PC60BM)和聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS),以及 $\text{V}_2\text{O}_5$ 和NiO。

[0310] 在一个实施方式中,本发明的光电器件包括第一电极、第二电极,以及设置在第一电极与第二电极之间的所述光活性区域;其中,第二电极与所述光活性区域的n型区域接触,并且第一电极与所述光活性区域的p型区域接触,其中,第一电极包括透明或半透明的电导材料,并且其中第二电极包括铝、金、银、镍、钯或铂。

[0311] 因此,根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域:

[0312] I、第二电极;

[0313] II、包括至少一个n型层的n型区域;

[0314] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;

[0315] IV、包括至少一个p型层的p型区域;以及

[0316] V、第一电极。

[0317] 上述区域中的每个区域(第二电极、n型区域、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层、p型区域和第一电极)可如本文中任何地方所限定。

[0318] 例如,根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域:

[0319] I、第二电极,该第二电极包括金属;

[0320] II、包括至少一个n型层的n型区域;

[0321] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;

[0322] IV、包括至少一个p型层的p型区域;以及

[0323] V、第一电极,该第一电极包括透明导电氧化物。

[0324] 例如,根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域:

- [0325] I、第二电极,该第二电极包括金属,优选银或金;
- [0326] II、包括至少一个n型层的n型区域;
- [0327] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;
- [0328] IV、包括至少一个p型层的p型区域;以及
- [0329] V、第一电极,该第一电极包括透明导电氧化物,优选FTO。
- [0330] 根据本发明的倒置器件中的任何组件可如本文中任何地方所限定。例如,钙钛矿可以是根据如上通式I、Ia、II或IIa中任一通式的钙钛矿。例如,钙钛矿可以是选自如下化合物的钙钛矿化合物:CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbF<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrI<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBrCl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbIBr<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbICl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbClBr<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2</sub>Cl、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrI<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnBrCl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Br、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnIBr<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnICl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>I、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnClBr<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>2</sub>Cl和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnF<sub>2</sub>Cl。在一些实施方式中,或者,第二电极可包括透明导电氧化物。例如第一电极和第二电极都可选自ITO、FTO和AZO。如果第二电极包括金属,例如银或金,第二电极的厚度可以偶尔是1nm至10nm。例如,第一电极可包括FTO或ITO,并且第二电极可包括厚度为1nm至10nm的银层,例如5nm至10nm。银的薄层能够是半透明的。
- [0331] 倒置器件中的n型区域可包括如本文中任何地方所限定的针对标准的非倒置器件的至少一个n型层。例如,n型层可包括TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO或CdO。在一个实施方式中,n型区域可包括二氧化钛的致密层。通常,n型区域可包括二氧化钛的致密层和[60]PCBM([6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯)的层。当n型区域包括二氧化钛的层和[60]PCBM的层时,二氧化钛的致密层典型地与第二电极相邻而[60]PCBM的层典型地与没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层相邻。
- [0332] 倒置器件中的p型区域可包括如本文中任何地方所限定的针对标准的非倒置器件的至少一个p型层。例如,p型层可包括螺-OMeTAD(2,2',7,7'-四(N,N-二-对甲氧基苯胺)9,9'-螺二苈)、P3HT(聚(3-己基噻吩))、PCPDTBT(聚[[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b:3,4-b']二噻吩-2,6-二基]])、PVK(聚(N-乙基基咪唑))、PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)),或PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸))。或者,p型层可例如包括无机空穴传输体,该无机空穴传输体包括镍氧化物、钒氧化物、铜氧化物或钼氧化物。具体地,p型区域可包括螺-OMeTAD的层和/或PEDOT:PSS的层。在一个实施方式中,p型区域包括PEDOT:PSS的层。如果p型区域包括p型聚合物材料(例如PEDOT或PEDOT:PSS)的层,p型层可以是交联的。该层是交联的以限制其在制造器件的过程中溶解到钙钛矿前体溶液中的程度,即聚合物(例如PEDOT:PSS)是交联的以使其不溶解。例如,p型区域可包括含聚合物材料的p型层,其中该p型层是交联的。偶尔,p型区域可包括PEDOT:PSS的层,其中该层是交联的。通过使用路易斯酸例如Fe<sup>3+</sup>可使p型层交联。P型区域可包括PEDOT:PSS的层,其中已经使用FeCl<sub>3</sub>使该层交联。
- [0333] 根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域:
- [0334] I、第二电极,该第二电极包括金属;
- [0335] II、n型区域,该n型区域包括二氧化钛的致密层和[60]PCBM的层;
- [0336] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;
- [0337] IV、p型区域,该p型区域包括PEDOT:PSS的层,可选地其中该层是交联的;以及
- [0338] V、第一电极,该第一电极包括透明导电氧化物。

- [0339] 根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域：
- [0340] I、第二电极，该第二电极包括金属，优选铝、银或金；
- [0341] II、n型区域，该n型区域包括二氧化钛的致密层和[60]PCBM的层；
- [0342] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层；
- [0343] IV、p型区域，该p型区域包括PEDOT:PSS的层，可选地其中该层是交联的；以及
- [0344] V、第一电极，该第一电极包括透明导电氧化物，优选FTO。
- [0345] 例如，根据本发明的光电器件可包括下述顺序的下述区域：
- [0346] I、第二电极，该第二电极包括铝；
- [0347] II、二氧化钛的致密层；
- [0348] III、[60]PCBM的层；
- [0349] IV、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层；
- [0350] V、交联的PEDOT:PSS的层；以及
- [0351] VI、第一电极，该第一电极包括FTO。
- [0352] 所述光活性区域可以是器件中唯一的光活性区域，并且本发明的光电器件因此可以是单结器件。
- [0353] 或者，本发明的光电器件可以是串联结光电器件或多结光电器件。
- [0354] 因此，上述光电器件可包括第一电极、第二电极、以及设置在第一电极与第二电极之间的：
- [0355] 所述光活性区域；以及
- [0356] 至少一个其他光活性区域。
- [0357] 一个或多个其他光活性区域可以与上文中限定的光活性区域相同或不同。
- [0358] 在一些实施方式中，一个或多个其他光活性区域与上文中限定的光活性区域相同。
- [0359] 因此，本发明的光电器件可包括：第一电极、第二电极，以及设置在第一电极与第二电极之间的：多个所述光活性区域。
- [0360] 当本发明的光电器件是串联结器件或多结器件时，本领域技术人员将理解，它可包括一个或多个隧道结。每个隧道结通常设置在两个光活性区域之间。
- [0361] 根据本发明的串联结光电器件(或多结光电器件)可以组合本文所公开的钙钛矿薄膜技术和已知的技术，以提供优化的性能。
- [0362] “全钙钛矿”多结电池是非常有吸引力的，但即使没有必要开发新吸收剂，如果在串联结中用作顶部电池，当前使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的体系已经很好地设置以与晶体硅和其他薄膜技术如CIS、CIGS和CZTSSe匹配。有制备出效率超过20%的光电器件的潜力。其突出的一个方面是，它不需要目前存在的技术的“飞跃发展”，只是一点点优化和有效整合。有许多“背负(piggybacking)”于现有技术之上的明显优势；现有PV成本的持续降低成为有利的，市场应该更愿意采用“增强的硅技术”，而不是全新的钙钛矿技术，以及最后但并非最不重要的是，更广的PV共享的关键挑战是开发用于硅和薄膜技术的宽隙顶部电池。在图16和图17中，示出了对于在c-Si上的钙钛矿和在传统薄膜上的钙钛矿的可能的串联结器件构形的示意图。
- [0363] 在一个实施方式中，本发明提供一种光电器件，它包括第一电极、第二电极，以及

设置在第一电极与第二电极之间的：

[0364] 如上文限定的所述光活性区域；以及

[0365] 至少一个其他光活性区域，

[0366] 其中，该至少一个其他光活性区域包括至少一个半导体材料层。

[0367] 该至少一个其他光活性区域可以是来自在传统和已知的光电器件和光伏器件中使用的光活性区域中的至少一个其他光活性区域。例如，它可以是来自传统晶体硅光伏电池中的光活性区域或来自传统薄膜镓砷化物、CIGS、CIS或CZTSSe光伏电池中的光活性区域。

[0368] 通常，串联光电器件包括下述顺序的下述区域：

[0369] I、第一电极；

[0370] II、如上文任何地方所限定的第一光活性区域；

[0371] III、第二光活性区域，该第二光活性区域包括半导体材料的层；

[0372] IV、第二电极。

[0373] 区域III中的半导体材料可以是任何半导体材料。本文所用的术语“半导体材料”是指导电性介于导体和绝缘体之间量级的材料。典型地，半导体材料是电导率为 $10^3\text{Scm}^{-1}$ 至 $10^{-8}\text{Scm}^{-1}$ 的材料。标准技术例如4点探针导电性测量方法可用于测量导电性。半导体材料的实例包括金属或准金属元素的氧化物或硫族化物；IV族化合物；包括III族元素和V族元素的化合物；包括II族元素和VI族元素的化合物；包括I族元素和VII族元素的化合物；包括IV族元素和VI族元素的化合物；包括V族元素和VI族元素的化合物；包括II族元素和V族元素的化合物；三元或四元化合物半导体；钙钛矿半导体或有机半导体。半导体材料的典型实例包括钛氧化物、铌氧化物、锡氧化物、锌氧化物、镉氧化物、铜氧化物或铅氧化物；碲硫族化物或铋硫族化物；铜锌锡硫化物；铜锌锡硒化物；铜锌锡硒化硫化物；铜铟镓硒化物；以及铜铟镓二硒化物。进一步的实例是IV族化合物半导体（例如碳化硅）；III-V族半导体（例如砷化镓）；II-VI族半导体（例如硒化镉）；I-VII族半导体（例如氯化亚铜）；IV-VI族半导体（例如硒化铅）；V-VI族半导体（例如碲化铋）；以及II-V族半导体（例如砷化镉）；三元或四元半导体（例如铜铟硒化物、铜铟镓二硒化物或铜锌锡硫化物）；钙钛矿半导体材料（如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ ）；及有机半导体材料（如共轭聚合物化合物，包括如聚乙炔、聚亚苯基和聚噻吩的聚合物）。有机半导体的实例包括聚（3,4-亚乙基二氧噻吩）、2,2'-7,7'-四-N,N'-二-对甲氧基苯胺-9,9'-螺二芴（螺-OMeTAD）和共轭有机聚合物，如聚乙炔、聚亚苯基、聚噻吩或聚苯胺。不是半导体材料的材料的实例包括，例如单质金属（其当然是导体）和电绝缘体或介电体，如二氧化硅或方解石。

[0374] 本文中所用的术语“氧化物”是指包括至少一个氧离子（即 $\text{O}^{2-}$ ）或二价氧原子的化合物。应当理解，本文中所用的术语“金属氧化物”和“金属元素的氧化物”既涵盖包括一种金属的氧化物，也涵盖混合金属氧化物。为免生疑问，混合金属的氧化物是指包括多于一种金属元素的单种氧化物化合物。混合金属氧化物的实例包括氧化锌锡和氧化铟锡。类似地，应当理解，本文中所用的术语“准金属氧化物”和“准金属元素的氧化物”既涵盖包括一种准金属元素的氧化物，也涵盖混合准金属氧化物。为免生疑问，混合准金属氧化物是指包括多于一种准金属元素的单种氧化物化合物。

[0375] 本文中所用的术语“硫族化物”是指包括硫离子、硒离子或碲离子（即 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Se}^{2-}$ 或

Te<sup>2-</sup>)或二价硫原子、二价硒原子或二价碲原子中的至少一种的化合物。应当理解,术语“金属硫族化物”和“金属元素的硫族化物”既涵盖包括一种金属的硫族化物,也涵盖混合金属硫族化物。为免生疑问,混合金属硫族化物是指包括多于一种金属元素的单种硫族化物化合物。类似地,应当理解,本文中所用的术语“准金属硫族化物”和“准金属元素的硫族化物”既涵盖包括一种准金属的硫族化物,也涵盖混合准金属硫族化物。为免生疑问,混合准金属硫族化物是指包括多于一种准金属元素的单种硫族化物。

[0376] 偶尔,半导体材料包括金属或准金属元素的氧化物或硫族化物。例如,半导体材料由金属或准金属元素的氧化物或硫族化物组成。例如,半导体材料包括钛氧化物、铌氧化物、锡氧化物、锆氧化物、镉氧化物、铜氧化物或铅氧化物或它们的任意组合;或锑硫族化物、铋硫族化物或镉硫族化物或它们的任意组合。例如,半导体材料可包括氧化锌锡;铜锌锡硫化物;铜铟镓硒化物或铜铟镓二硒化物。

[0377] 在一个实施方式中,半导体材料可以是掺杂的半导体,其中杂质元素以0.01%至40%之间的浓度存在。如果杂质元素充当电子给体,则半导体材料将被掺杂成为n型,如果杂质元素充当电子受体,则半导体材料将被掺杂成为p型。应当注意,对于掺杂有替代初始准金属元素的杂质准金属元素的金属氧化物,如果掺杂剂的化合价大于初始准金属元素的化合价,则金属氧化物将被n型掺杂,如果掺杂剂准金属元素的化合价低于初始准金属元素的化合价,则金属氧化物将被p型掺杂。任意的上述元素能够以不同程度的效率和效果用于掺杂任意的上述半导体材料。

[0378] 因此,在一些情况下,半导体材料包括金属或准金属元素的氧化物或硫族化物;IV族化合物;包括III族元素和V族元素的化合物;包括II族元素和VI族元素的化合物;包括I族元素和VII族元素的化合物;包括IV族元素和VI族元素的化合物;包括V族元素和VI族元素的化合物;包括II族元素和V族元素的化合物;三元或四元化合物半导体;或有机半导体。

[0379] 通常,半导体材料包括硅;钛氧化物、铌氧化物、锡氧化物、锆氧化物、镉氧化物、铜氧化物或铅氧化物;锑硫族化物或铋硫族化物;铜锌锡硫化物;铜锌锡硒化物、铜锌锡硫化物、铜铟镓硒化物;铜铟镓二硒化物、碳化硅、砷化镓、硒化镉、氯化亚铜、硒化铅、碲化铋或砷化镉。如果半导体材料包括硅,该硅可以是单晶硅、多晶硅或无定形硅。

[0380] 根据本发明的光活性区域可以与传统硅太阳能电池串联。例如,半导体材料可包括晶体硅的层。

[0381] 在一些实施方式中,光电器件包括下述顺序的下述区域:

[0382] I、第一电极;

[0383] II、如本文中任何地方所限定的第一光活性区域;

[0384] III、p型半导体的层(A);

[0385] IV、第一本征半导体层;

[0386] V、p型半导体的层(B)或n型半导体的层(B);

[0387] VI、第二本征半导体层;

[0388] VII、n型半导体的层(C);以及

[0389] VIII、第二电极。

[0390] 偶尔,光电器件包括下述顺序的下述区域:

[0391] I、第一电极;

- [0392] II、第一区域；
- [0393] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层；
- [0394] IV、第三区域；
- [0395] V、p型半导体的层(A)；
- [0396] VI、第一本征半导体层；
- [0397] VII、p型半导体的层(B)或n型半导体的层(B)；
- [0398] VIII、第二本征半导体层；
- [0399] IX、n型半导体的层(C)；以及
- [0400] X、第二电极。
- [0401] 其中，第一区域是包括至少一个n型层的n型区域，并且第三区域是包括至少一个p型层的p型区域；或者
- [0402] 第一区域是包括至少一个p型层的p型区域，并且第三区域是包括至少一个n型层的n型区域。
- [0403] 串联器件中的任何组件(例如，钙钛矿、第一区域或第三区域)可如本文中任何地方所限定。所提及的任何p型、n型或本征半导体可包括本文所限定的任何半导体，这些半导体可适当地进行p掺杂、n掺杂或不掺杂。
- [0404] 通常，第一区域是包括至少一个p型层的p型区域，并且第三区域是包括至少一个n型层的n型区域。因此，p型层将与第一电极相邻，且根据本发明的钙钛矿光活性区域将被倒置。典型地，照射在器件上的光穿过第一电极入射。包括至少一个n型层的n型区域可如本文所限定和/或包括至少一个p型层的p型区域可如本文所限定。
- [0405] 通常，在根据本发明的串联光电器件中，p型半导体的层(A)是p型无定形硅的层和/或n型半导体的层(C)是n型无定形硅的层。典型地，p型半导体的层(A)是p型无定形硅的层且n型半导体的层(C)是n型无定形硅的层。通常，第一本征半导体层是本征无定形硅的层和/或第二本征半导体层是本征无定形硅的层。有时，第一本征半导体层是本征无定形硅的层且第二本征半导体层是本征无定形硅的层。在串联器件中，p型半导体的层(B)或n型半导体的层(B)可以是p型晶体硅的层或n型晶体硅的层。
- [0406] 如本文中其他地方所限定，第一电极典型地包括透明导电氧化物和/或第二电极包括金属。通常，第一电极典型地包括透明导电氧化物且第二电极包括金属。透明导电氧化物可以如上所限定，并且通常是FTO、ITO或AZO，并且典型地是ITO。金属可以是任何金属。通常，第二电极包括选自银、金、铜、铝、铂、钯或钨的金属。金属的该列单也可适用于本文中第二电极的其他实例。通常，第一电极材料包括ITO和/或第二电极包括银。典型地，第一电极材料包括ITO且第二电极包括银。
- [0407] 根据本发明的包括没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层的光活性区域不与硅光活性区域串联，而是它可以与薄膜光活性区域串联。例如，光电器件可包括下述顺序的下述区域：
- [0408] I、第一电极；
- [0409] II、如上文中任何地方所限定的第一光活性区域；
- [0410] III、第二光活性区域，该第二光活性区域包括半导体材料的层；
- [0411] IV、第二电极。

[0412] 其中,半导体材料包括如下化合物的层:铜锌锡硫化物、铜锌锡硒化物、铜锌锡碲硫化物、铜铟镓硒化物、铜铟镓二硒化物或铜铟硒化物。半导体材料的层可以是半导体材料的薄膜。

[0413] 在一个实施方式中,光电器件包括下述顺序的下述区域:

[0414] I、第一电极;

[0415] II、如上文所限定的第一光活性区域;

[0416] III、透明导电氧化物的层;

[0417] IV、n型半导体的层(D);

[0418] V、如下化合物的层:铜锌锡硫化物、铜锌锡硒化物、铜锌锡碲硫化物、铜铟镓硒化物、铜铟镓二硒化物或铜铟硒化物;以及

[0419] VI、第二电极。

[0420] 例如,光电器件可包括下述顺序的下述区域:

[0421] I、第一电极;

[0422] II、第一区域;

[0423] III、没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;

[0424] IV、第三区域;

[0425] V、透明导电氧化物的层;

[0426] VI、n型半导体的层(D);

[0427] VII、如下化合物的层:铜锌锡硫化物、铜锌锡硒化物、铜锌锡碲硫化物、铜铟镓硒化物、铜铟镓二硒化物或铜铟硒化物;以及

[0428] VIII、第二电极;

[0429] 其中,第一区域是包括至少一个n型层的n型区域,并且第三区域是包括至少一个p型层的p型区域;或者

[0430] 第一区域是包括至少一个p型层的p型区域,并且第三区域是包括至少一个n型层的n型区域。

[0431] n型半导体的层(D)可包括任何金属氧化物或硫族化物半导体。通常,n型半导体的层(D)包括硫化镉。

[0432] 通常,在包括半导体薄膜的串联器件中,第一区域是包括至少一个n型层的n型区域,并且第三区域是包括至少一个p型层的p型区域。包括至少一个n型层的n型区域可如本文任何地方所限定和/或包括至少一个p型层的p型区域可如本文任何地方所限定。

[0433] 第一电极和/或第二电极可如上所限定。典型地,第一电极包括透明导电氧化物和/或第二电极包括金属。通常,第一电极包括透明导电氧化物且第二电极包括金属。典型地,第一电极包括ITO和/或第二电极包括钨,或者第一电极包括ITO且第二电极包括钨。

[0434] 本发明的光电器件可以是光伏器件;光电二极管;光电晶体管;光电倍增管;光电阻器;光检测器;光敏检测器;固态三极管;电池电极;发光器件;发光二极管;晶体管;太阳能电池;激光器;或二极管注入式激光器。

[0435] 在优选的实施方式中,本发明的光电器件是光伏器件,例如太阳能电池。

[0436] 根据本发明的光电器件可以是太阳能电池。

[0437] 在另一优选的实施方式中,本发明的光电器件是发光器件,例如发光二极管。



[0438] 在所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层中和/或在所述第一层中,在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物可通过如下方法制备,该方法包括混合:

[0439] (a)包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与

[0440] (b)包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物,

[0441] 其中:

[0442] 第一阳离子和第二阳离子如本文对钙钛矿的限定;并且

[0443] 第一阴离子和第二阴离子可以是相同的或不同的阴离子。

[0444] 包括选自卤阴离子和硫族阴离子中的至少一种阴离子的钙钛矿可通过如下方法制备,该方法包括混合:

[0445] (a)包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与

[0446] (b)包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物,

[0447] 其中:

[0448] 第一阳离子和第二阳离子如本文对钙钛矿的限定;并且

[0449] 第一阴离子和第二阴离子可以是选自卤阴离子和硫族阴离子中的相同的或不同的阴离子。

[0450] 典型地,第一阴离子和第二阴离子是不同的阴离子。更典型地,第一阴离子和第二阴离子是选自卤阴离子的不同的阴离子。

[0451] 通过该方法所制备的钙钛矿可以包括另外的阳离子或另外的阴离子。例如,钙钛矿可以包括两种、三种或四种不同的阳离子,或两种、三种或四种不同的阴离子。因此,用于制备钙钛矿的该方法可以包括:混合包括另外的阳离子或另外的阴离子的另外的化合物。此外/或者,用于制备钙钛矿的该方法可以包括混合(a)和(b)以及:(c)包括(i)第一阳离子和(ii)第二阴离子的第三化合物;或(d)包括(i)第二阳离子和(ii)第一阴离子的第四化合物。

[0452] 典型地,在用于制备钙钛矿的该方法中,钙钛矿中的第二阳离子是金属阳离子。更典型地,第二阳离子是二价金属阳离子。例如,第二阳离子可以选自 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}$ 。通常,第二阳离子选自 $\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 。

[0453] 通常,在用于制备钙钛矿的该方法中,钙钛矿中的第一阳离子是有机阳离子。

[0454] 通常,有机阳离子具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ ,其中:

[0455]  $\text{R}_1$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0456]  $\text{R}_2$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0457]  $\text{R}_3$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及

[0458]  $\text{R}_4$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基。

[0459] 主要地,在有机阳离子中, $\text{R}_1$ 是氢、甲基或乙基, $\text{R}_2$ 是氢、甲基或乙基, $\text{R}_3$ 是氢、甲基或乙基,以及 $\text{R}_4$ 是氢、甲基或乙基。例如, $\text{R}_1$ 可以是氢或甲基, $\text{R}_2$ 可以是氢或甲基, $\text{R}_3$ 可以是氢或甲基,以及 $\text{R}_4$ 可以是氢或甲基。

[0460] 或者,有机阳离子可以具有通式 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ ,其中: $\text{R}_5$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基。例如, $\text{R}_5$ 可以是甲基或乙基。典型地, $\text{R}_5$ 是甲基。

[0461] 或者,有机阳离子可具有通式 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ ,其中: $\text{R}_5$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基; $\text{R}_6$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未

取代的或取代的芳基;R<sub>7</sub>是氢、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基;并且R<sub>8</sub>是氢、未取代的或取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,或者未取代的或取代的芳基。

[0462] 典型地,阳离子(R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>N=CH-NR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)<sup>+</sup>中的R<sub>5</sub>是氢、甲基或乙基,R<sub>6</sub>是氢、甲基或乙基,R<sub>7</sub>是氢、甲基或乙基,以及R<sub>8</sub>是氢、甲基或乙基。例如,R<sub>5</sub>可以是氢或甲基,R<sub>6</sub>可以是氢或甲基,R<sub>7</sub>可以是氢或甲基以及R<sub>8</sub>可以是氢或甲基。

[0463] 有机阳离子可例如具有式(H<sub>2</sub>N=CH-NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>。

[0464] 在用于制备钙钛矿的该方法中,钙钛矿通常是混合卤离子的钙钛矿,其中,所述两种或更多种不同的阴离子是两种或更多种不同的卤阴离子。

[0465] 典型地,在用于制备钙钛矿的该方法中,钙钛矿是通式(I)的钙钛矿化合物:

[0466] [A][B][X]<sub>3</sub> (I)

[0467] 其中:

[0468] [A]是至少一种有机阳离子;

[0469] [B]是至少一种金属阳离子;以及

[0470] [X]是所述两种或更多种不同的阴离子;并且

[0471] 该方法包括混合:

[0472] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与

[0473] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物,

[0474] 其中,第一阴离子和第二阴离子是选自卤阴离子或硫族阴离子的不同的阴离子。

[0475] 通式(I)的钙钛矿可以包括,例如,一种、两种、三种或四种不同的金属阳离子,典型地包括一种或两种不同的金属阳离子。通式(I)的钙钛矿可以包括,例如,一种、两种、三种或四种不同的有机阳离子,典型地包括一种或两种不同的有机阳离子。通式(I)的钙钛矿可以包括,例如,两种、三种或四种不同的阴离子,典型地包括两种或三种不同的阴离子。因此,该方法可以包括混合包括阳离子和阴离子的另外的化合物。

[0476] 典型地,[X]是两种或更多种不同的卤阴离子。因此,第一阴离子和第二阴离子典型地是卤阴离子。或者,[X]可以是三种不同的卤离子。因此,该方法可以包括将第三化合物与第一化合物和第二化合物混合,其中,第三化合物包括(i)阳离子和(ii)第三卤阴离子,其中第三阴离子是与第一卤阴离子和第二卤阴离子不同的卤阴离子。

[0477] 通常,在用于制备钙钛矿的该方法中,钙钛矿是通式(IA)的钙钛矿化合物:

[0478] AB[X]<sub>3</sub> (IA)

[0479] 其中:

[0480] A是有机阳离子。

[0481] B是金属阳离子;以及

[0482] [X]是所述两种或更多种不同的阴离子。

[0483] 该方法包括混合:

[0484] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一卤阴离子的第一化合物;与

[0485] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二卤阴离子的第二化合物,

[0486] 其中:

[0487] 第一卤阴离子和第二卤阴离子是不同的卤阴离子。

[0488] 通常,[X]是两种或更多种不同的卤阴离子。优选地,[X]是两种或三种不同的卤阴

离子。更优选地, [X]是两种不同的卤阴离子。在另一个实施方式中, [X]是三种不同的卤阴离子。

[0489] 典型地, 在用于制备钙钛矿的该方法中, 钙钛矿是通式(II)的钙钛矿化合物:

[0490]  $ABX_{3-y}X'_y$  (II)

[0491] 其中:

[0492] A是有机阳离子;

[0493] B是金属阳离子;

[0494] X是第一卤阴离子;

[0495] X'是第二卤阴离子, 该第二卤阴离子与第一卤阴离子不同; 以及

[0496] y为0.05至2.95; 并且

[0497] 该方法包括混合:

[0498] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)X的第一化合物; 与

[0499] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)X'的第二化合物:

[0500] 其中, 混合物中X与X'的比等于(3-y):y。

[0501] 为了实现X与X'的所述比等于(3-y):y, 该方法可以包括将另外的化合物与第一化合物和第二化合物混合。例如, 该方法可以包括将第三化合物与第一化合物和第二化合物混合, 其中, 第三化合物包括(i)金属阳离子和(ii)X'。或者, 该方法可以包括将第三化合物与第一化合物和第二化合物混合, 其中, 第三化合物包括(i)有机阳离子和(ii)X。

[0502] 通常, y为0.5至2.5, 例如0.75至2.25。典型地, y为1至2。

[0503] 典型地, 在用于制备钙钛矿的该方法中, 第一化合物是 $BX_2$ 而第二化合物是 $AX'$ 。

[0504] 通常, 第二化合物通过使通式( $R_5NH_2$ )的化合物与通式 $HX'$ 的化合物反应来制备, 其中:  $R_5$ 是氢, 或者未取代的或取代的 $C_1-C_{20}$ 烷基。通常,  $R_5$ 可以是甲基或乙基, 通常 $R_5$ 是甲基。

[0505] 通常, 通式( $R_5NH_2$ )的化合物和通式 $HX'$ 的化合物以1:1的摩尔比进行反应。通常, 反应在氮气氛下且通常在无水乙醇中进行。典型地, 无水乙醇为约200标准酒精度(200proof)。更典型地, 通常在氮气氛下, 在50ml至150ml的无水乙醇中, 15ml至30ml的通式( $R_5NH_2$ )的化合物与约15至15ml的 $HX'$ 反应。该方法还可以包括回收所述混合阴离子的钙钛矿的步骤。旋转式蒸镀器通常被用于提取晶体 $AX'$ 。

[0506] 通常, 混合第一化合物和第二化合物的步骤是将第一化合物和第二化合物溶解在溶剂中的步骤。第一化合物和第二化合物可以以1:20至20:1的比、典型地以1:1的比进行溶解。典型地, 溶剂是二甲基甲酰胺(DMF)或水。当金属阳离子是 $Pb^{2+}$ 时, 溶剂通常是二甲基甲酰胺。当金属阳离子是 $Sn^{2+}$ 时, 溶剂通常是水。将DMF或水用作溶剂是有利的, 因为这些溶剂是不易挥发的。

[0507] 本发明器件中的钙钛矿半导体层能够通过溶液处理或通过真空蒸镀来制备。降低处理温度对于降低制造成本, 使能够在塑料基底上处理以及使能够在其他层的顶部上处理以能够制备串联太阳能电池和多结太阳能电池是重要的。在此, 本发明人证明, 本发明的器件能够与在低温下处理的所有层(包括溶液处理的支架)进行操作。

[0508] 本发明提供一种用于制备包括光活性区域的光电器件的方法, 所述光活性区域包括:

[0509] 包括至少一个n型层的n型区域;

- [0510] 包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在n型区域与p型区域之间的:
- [0511] 没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,
- [0512] 上述方法包括:
- [0513] (a)提供第一区域;
- [0514] (b)在第一区域上设置第二区域,该第二区域包括没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;以及
- [0515] (c)在该第二区域上设置第三区域,
- [0516] 其中,第一区域是包括至少一个n型层的n型区域,并且第三区域是包括至少一个p型层的p型区域;或者
- [0517] 第一区域是包括至少一个p型层的p型区域,并且第三区域是包括至少一个n型层的n型区域。
- [0518] 通常,第一区域是包括至少一个n型层的n型区域,并且第三区域是包括至少一个p型层的p型区域。
- [0519] 在本发明的方法中,n型区域、n型层、p型区域和p型层可如上文针对本发明的光电器件所进一步限定的。另外,没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,以及钙钛矿半导体本身可如上文所限定。
- [0520] 在本发明方法的一个实施方式中,在第一区域上设置第二区域的步骤(b)包括:
- [0521] 通过气相沉积法在第一区域上制备钙钛矿的固体层。
- [0522] 在该实施方式中,通过气相沉积法制备固体层的步骤典型地包括:
- [0523] (i)使第一区域暴露于气相中,该气相包括所述钙钛矿或用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物;以及
- [0524] (ii)使该气相沉积到第一区域上,以在第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。
- [0525] 气相中的钙钛矿可以是上文中针对本发明的光电器件所讨论的任意钙钛矿,并且典型地是上文中所限定的通式(I)、(IA)或(II)的钙钛矿。
- [0526] 用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物可包括上文中针对用于合成钙钛矿化合物的方法所讨论的反应物类型。
- [0527] 因此,一种或多种反应物可包括如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定的:
- [0528] (a)包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与
- [0529] (b)包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物。
- [0530] 更具体地,一种或多种反应物可包括如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定的:
- [0531] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与
- [0532] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物,
- [0533] 其中,第一阴离子和第二阴离子是选自卤阴离子或硫族阴离子的不同的阴离子。
- [0534] 例如,一种或多种反应物可包括如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定的:
- [0535] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一卤阴离子的第一化合物;与
- [0536] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二卤阴离子的第二化合物,

[0537] 其中,第一卤阴离子和第二卤阴离子是不同的卤阴离子。

[0538] 例如,当被沉积的钙钛矿是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 时,一种或多种反应物典型地包括(a) $\text{PbI}_2$ 和(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 。

[0539] 上述方法通常还包括首先通过蒸镀所述钙钛矿或蒸镀用于制备所述钙钛矿的所述一种或多种反应物来制备气相。在该步骤中,钙钛矿或用于制备钙钛矿的一种或多种反应物典型地被转移到蒸镀室,该蒸镀室随后被抽真空。然后典型地对钙钛矿或用于制备钙钛矿的一种或多种反应物进行加热。

[0540] 然后将第一区域暴露于所得的气相中,因此该气相沉积到第一区域上以在第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。如果使用反应物,这些反应物原位一起反应以制备在第一区域上的钙钛矿。

[0541] 典型地,使气相沉积继续直至钙钛矿的固体层具有所期望的厚度,例如厚度为10nm至100 $\mu\text{m}$ ,或更典型地为10nm至10 $\mu\text{m}$ 。优选地,使气相沉积继续直至钙钛矿的固体层的厚度为50nm至1000nm,或例如为100nm至700nm。例如,可使沉积继续直至大约100nm至300nm的粉末沉积到第一区域上。

[0542] 气相沉积可继续直至钙钛矿的固体层的厚度为至少100nm。典型地,例如,气相沉积继续直至钙钛矿的固体层的厚度为100nm至100 $\mu\text{m}$ ,或例如为100nm至700nm。

[0543] 本发明人已经发现,双源气相沉积方法使能够沉积钙钛矿的均匀层。气相沉积是大规模生产中最常用的方法之一,用以沉积厚度可控的薄膜,并通常是指在真空下通过使气化形式的所需膜材料浓缩而将薄膜沉积到表面上。无机钙钛矿的沉积方法已被很好地研究,例如脉冲激光沉积法和化学溶液沉积法。混合无机-有机钙钛矿,例如 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ ,通过单源热沉积法已经成功地被蒸镀。然而,因为无机和有机材料之间的物理和化学性质的显著区别,很少提及混合无机-有机钙钛矿的沉积方法,由于上述原因,应用双源热沉积法来同时蒸镀有机来源和无机来源,但具有独立的控制(V.K.Dwivedi, J.J.Baumberg, and G.V.Prakash, "Direct deposition of inorganic-organic hybrid semiconductors and their template-assisted microstructures," *Materials Chemistry and Physics*, vol.137, no.3, pp.941-946, Jan.2013)。近来,提出模板辅助电化学沉积法用以获得具有强激子发射的多量子阱结构中的一类新型混合钙钛矿 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 。还已经提出,这些材料能够直接雕刻成在光伏器件中非常有用的2D光子结构。混合有机-无机钙钛矿材料的沉积一直具有挑战性,因为大多数的有机材料非常易于挥发和分解,并且这使得沉积方法的控制更加复杂。

[0544] 在一个实施方式中,在第一区域上设置第二区域的步骤(b)包括:

[0545] 通过气相沉积法来制备钙钛矿的固体层,其中,该气相沉积法是双源气相沉积法。

[0546] 本文中所述的术语“双源气相沉积法”是指一种气相沉积方法,其中沉积到基底上的气相包括源自两个不同来源的两种或更多种组分。典型地,第一来源将产生包括第一组分的气相,并且第二来源将产生包括第二组分的气相。双源气相沉积法还可延伸至包括三源气相沉积和四源气相沉积,尽管通常优选双源沉积。

[0547] 在一个实施方式中,在第一区域上设置第二区域的步骤(b)包括:

[0548] (i)使第一区域暴露于气相中,该气相包括用于制备所述钙钛矿的两种反应物;以及

[0549] (ii)使该气相沉积到第一区域上,以在第一区域上制备所述钙钛矿的固体层;

[0550] 其中,(i)还包括通过蒸镀来自第一来源的第一反应物和蒸镀来自第二来源的第二反应物来制备包括用于制备所述钙钛矿的两种反应物的所述气相。

[0551] 反应物可如本文中针对制备钙钛矿所限定的。或者,气相可包括三种或更多种反应物。两个来源典型地放置在与第一区域具有相同距离的位置,通常为10cm~40cm的距离。

[0552] 通常,第一反应物包括:包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;以及第二反应物包括:包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物。在一些情况下,第一阳离子在此将是金属阳离子。在一些情况下,第二阳离子在此将是有机阳离子。因此,第一反应物可包括:包括(i)金属阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;以及第二反应物可包括:包括(i)有机阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物。优选,金属阳离子是二价金属阳离子。例如,金属阳离子可以是选自 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}$ 的阳离子。在这些阳离子中,优选二价金属阳离子是 $\text{Pb}^{2+}$ 或 $\text{Sn}^{2+}$ 。

[0553] 通常,有机阳离子具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})^+$ ,其中:

[0554]  $\text{R}_1$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0555]  $\text{R}_2$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0556]  $\text{R}_3$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及

[0557]  $\text{R}_4$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基。

[0558] 有机阳离子可如本文中任何地方所限定。通常,有机阳离子具有通式 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ ,其中, $\text{R}_5$ 是氢,或者未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基。例如,有机阳离子具有通式 $(\text{R}_5\text{NH}_3)^+$ ,其中, $\text{R}_5$ 是甲基、乙基、丙基或丁基,优选甲基或乙基。在一些情况下,有机阳离子可以是甲基铵阳离子。

[0559] 或者,有机阳离子具有通式 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ ,其中:

[0560]  $\text{R}_5$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0561]  $\text{R}_6$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;

[0562]  $\text{R}_7$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基;以及

[0563]  $\text{R}_8$ 是氢、未取代的或取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,或者未取代的或取代的芳基。

[0564] 典型地,在阳离子 $(\text{R}_5\text{R}_6\text{N}=\text{CH}-\text{NR}_7\text{R}_8)^+$ 中, $\text{R}_5$ 是氢、甲基或乙基, $\text{R}_6$ 是氢、甲基或乙基, $\text{R}_7$ 是氢、甲基或乙基,以及 $\text{R}_8$ 是氢、甲基或乙基。例如, $\text{R}_5$ 可以是氢或甲基, $\text{R}_6$ 可以是氢或甲基, $\text{R}_7$ 可以是氢或甲基,以及 $\text{R}_8$ 可以是氢或甲基。

[0565] 有机阳离子例如可以具有式 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)^+$ 。

[0566] 第一阴离子和第二阴离子可以是任何阴离子,但典型地选自卤离子(例如,氟离子、氯离子、溴离子和碘离子)或硫族离子(例如硫离子、硒离子和碲离子)。通常,钙钛矿将是混合卤离子或混合硫族离子的钙钛矿,并且第一阴离子和第二阴离子是选自卤离子或硫族离子的不同的阴离子。优选地,第一阴离子和第二阴离子是卤阴离子。典型地,第一阴离子和第二阴离子是选自卤阴离子的不同的阴离子。例如,第一阴离子和第二阴离子可以是如下作为(第一阴离子:第二阴离子)的阴离子对之一:(氟离子:氯离子)、(氯离子:氟离子)、(氟离子:溴离子)、(溴离子:氟离子)、(氟离子:碘离子)、(碘离子:氟离子)、(氯离子:溴离子)、(溴离子:氯离子)、(氯离子:碘离子)、(碘离子:氯离子)、(溴离子:碘离子)或(碘离子:溴离子)。

[0567] 在一些实施方式中,第一反应物将包括金属二卤化物,并且第二反应物将包括有机酸的卤化盐。例如,第一反应物可包括第一化合物 $BX_2$ ,并且第二反应物可包括第二化合物 $AX'$ ,其中,B是第一阳离子,X是第一阴离子,A是第二阳离子以及 $X'$ 是第二阴离子。每种阳离子和阴离子可如上文所限定。偶尔,第一反应物包括第一化合物 $BX_2$ ,并且第二反应物包括第二化合物 $AX'$ ,其中,B是选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 的阳离子,

[0568] X是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,

[0569] A是通式 $(R_5NH_3)^+$ 的阳离子,其中, $R_5$ 是氢,或者未取代的或取代的 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基,

[0570]  $X'$ 是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,并且

[0571] X和 $X'$ 是不同的阴离子。

[0572] 第一反应物可包括铅卤化物或锡卤化物并且第二反应物可包括甲基卤化铵或乙基卤化铵,其中第一反应物中的卤离子和第二反应物的卤离子不同。通常,第一反应物包括氟化锡而第二反应物包括甲基氯化铵、甲基溴化铵或甲基碘化铵。

[0573] 第一反应物包括氯化铅或氯化锡而第二反应物包括甲基溴化铵或甲基碘化铵;

[0574] 第一反应物包括溴化铅或溴化锡而第二反应物包括甲基氯化铵或甲基碘化铵;或者

[0575] 第一反应物包括碘化铅或碘化锡而第二反应物包括甲基氯化铵或甲基溴化铵。

[0576] 优选地,第一反应物包括氯化铅而第二反应物包括甲基碘化铵。

[0577] 这些化合物对也适用于钙钛矿的其他沉积方法,如溶液沉积法。

[0578] 或者,A可以是无机单价阳离子。例如,A可以是第1族金属的阳离子如 $Cs^+$ 。如果A是无机的,在每种反应物中的两种卤阴离子可相同或不同。例如,第一反应物可包括第一化合物 $BX_2$ ,并且第二反应物可包括第二化合物 $AX$ ,其中,

[0579] B是选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 的阳离子,

[0580] X是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,

[0581] A是 $Cs^+$ ,

[0582]  $X'$ 是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,并且

[0583] X和 $X'$ 相同或不同。

[0584] 使用这些反应物的双气相沉积法能够制备如上文所限定的通式(1B)的钙钛矿的层,例如 $CsSnBr_3$ 。或者,可以制备 $CsSnBr_{3-y}I_y$ (其中,y如上述通式II中所限定)。

[0585] 双气相沉积法使能够控制每种组分的蒸镀速率(在此以埃每秒给出),因此产生更加可控的沉积法。典型地,第一反应物(可选地包括金属阳离子)的蒸镀速率为 $0.1\text{Å/s}$ 至 $10\text{Å/s}$ ,或为 $0.1\text{Å/s}$ 至 $5\text{Å/s}$ ,并且第二反应物(可选地包括有机阳离子)的蒸镀速率为 $1\text{Å/s}$ 至 $20\text{Å/s}$ 或为 $1\text{Å/s}$ 至 $10\text{Å/s}$ 。沉积的钙钛矿的量可通过改变沉积所进行的时间长短来控制。典型地,气相沉积法(单源或双源的情况)可进行5分钟至60分钟或20分钟至40分钟。沉积时间取决于所用的沉积速率。通常,优选过量的第二组分,并且沉积的第一反应物与第二反应物的摩尔比可以是1:1至1:16,或是1:4至1:16。当获得所期望的层厚度时,可停止气相沉积。

[0586] 气相沉积通常在压力小于 $10^{-4}$ 毫巴,例如小于 $10^{-5}$ 毫巴的腔室内进行。通过气相沉

积法在第一区域上沉积第二区域的步骤通常还包括(iii)加热由此制备的钙钛矿的固体层。

[0587] 加热钙钛矿的固体层的步骤通常包括在惰性气氛下加热所述钙钛矿的层。典型地,加热钙钛矿的固体层的温度不高于150℃。因此,在30℃至150℃温度下,并优选在40℃至110℃温度下加热钙钛矿的固体层。可在所述温度下加热钙钛矿的固体层直至它具有所期望的半导体性质。通常,加热钙钛矿的固体层至少30分钟,优选至少1小时。在一些实施方式中,加热钙钛矿的固体层直至获得所期望的半导体性质,该性质能够通过用于测量电导率和电阻率的常规方法来测量。在一些情况下,加热钙钛矿的固体层直至观察到颜色变化,该颜色变化指示获得了所期望的半导体性质。在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 钙钛矿的情况下,典型地,颜色从黄色变为棕色。

[0588] 第二区域可通过如下方法设置在第一区域上,该方法包括:在第一区域上设置第一化合物的固体层(第一钙钛矿前体),然后用第二化合物(第二钙钛矿前体)的溶液对该设置的层进行处理。这可以被称为“两步法”。第一钙钛矿前体的固体层可通过真空沉积法来设置。然后用第二钙钛矿前体的溶液对该固体层进行处理。然后,溶液中的第二前体与现有的第一钙钛矿前体的固体层反应,以制备钙钛矿的固体层。可用包括第二钙钛矿前体的溶液对第一钙钛矿前体溶液的固体层进行处理,例如,可通过将第一钙钛矿前体的固体层浸渍在包括第二钙钛矿前体的溶液中。还可通过将包括第二钙钛矿前体的溶液设置在第一钙钛矿前体的固体层上对第一钙钛矿前体的固体层进行处理。

[0589] 第一钙钛矿前体是包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物,并且第二钙钛矿前体是包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物。第一阳离子和第二阳离子通常如本文中针对钙钛矿所限定的,并且第一阴离子和第二阴离子可相同或不同,且可以如本文中针对第一阴离子和第二阴离子所限定的。

[0590] 在一个实施方式中,在第一区域上设置第二区域的步骤(b)包括:

[0591] (i)使第一区域暴露于气相中,该气相包括第一钙钛矿前体化合物,并且使该气相沉积在第一区域上以在该第一区域上制备第一钙钛矿前体化合物的固体层;以及

[0592] (ii)用包括第二钙钛矿前体化合物的溶液对得到的第一钙钛矿前体化合物的固体层进行处理,从而使第一钙钛矿前体化合物与第二钙钛矿前体化合物反应以制备所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

[0593] 其中,第一钙钛矿前体化合物包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子,并且第二钙钛矿前体化合物包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子。

[0594] 第一阳离子、第一阴离子、第二阳离子和第二阴离子可如本文中针对钙钛矿所述。

[0595] 在一些情况下,第一阳离子在此将是金属阳离子。在一些情况下,第二阳离子在此将是有机阳离子。因此,第一化合物可包括(i)金属阳离子和(ii)第一阴离子;并且第二化合物可包括(i)有机阳离子和(ii)第二阴离子。优选地,金属阳离子是二价金属阳离子。例如,金属阳离子可以是选自 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}$ 的阳离子。在这些阳离子中,优选二价金属阳离子是 $\text{Pb}^{2+}$ 或 $\text{Sn}^{2+}$ 。

[0596] 第一阴离子和第二阴离子,它们可相同或不同,可以是任何阴离子,但典型地选自卤离子(例如,氟离子、氯离子、溴离子和碘离子)或硫族离子(例如硫离子、硒离子和碲离子)。



[0597] 通常,制备的钙钛矿将是混合卤离子钙钛矿或混合硫族离子钙钛矿,并且,第一阴离子和第二阴离子是选自卤离子或硫族离子的不同的阴离子。

[0598] 优选地,第一阴离子和第二阴离子是卤阴离子。典型地,第一阴离子和第二阴离子是选自卤阴离子的不同的阴离子。例如,第一阴离子和第二阴离子可以是如下作为(第一阴离子:第二阴离子)的阴离子对之一:(氟离子:氯离子)、(氯离子:氟离子)、(氟离子:溴离子)、(溴离子:氟离子)、(氟离子:碘离子)、(碘离子:氟离子)、(氯离子:溴离子)、(溴离子:氯离子)、(氯离子:碘离子)、(碘离子:氯离子)、(溴离子:碘离子)或(碘离子:溴离子)。

[0599] 有机阳离子可以选自 $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ 、 $(R_5NH_3)^+$ 或 $(R_5R_6N=CH-NR_7R_8)^+$ ,其中, $R_1$ 至 $R_8$ 可如上文中所限定。

[0600] 通常,第一化合物具有通式 $BX_2$ ,并且第二化合物具有通式 $AX'$ ,其中,

[0601] B是选自 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Yb^{2+}$ 和 $Eu^{2+}$ 的阳离子,

[0602] X是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,

[0603] A是通式 $(R_5NH_3)^+$ 的阳离子,其中, $R_5$ 是氢,或者未取代的或取代的 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基,

[0604] X'是选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $I^-$ 的阴离子,并且

[0605] X和X'是相同或不同的阴离子。

[0606] 通常,第一钙钛矿前体化合物可选自氟化铅、氯化铅、溴化铅、碘化铅、氟化锡、氯化锡、溴化锡或碘化锡。通常,它是氯化铅或碘化铅。通常,第二钙钛矿前体化合物选自甲基氟化铵、甲基氯化铵、甲基溴化铵、甲基碘化铵、乙基氟化铵、乙基氯化铵、乙基溴化铵或乙基碘化铵。典型地,它是甲基碘化铵。

[0607] 典型地,使第一钙钛矿前体化合物的气相沉积继续直至第一化合物的固体层具有所期望的厚度,例如厚度为10nm至100 $\mu$ m,或更典型地为10nm至10 $\mu$ m。优选地,使气相沉积继续直至第一化合物的固体层的厚度为50nm至1000nm,或例如为100nm至700nm。例如,可使沉积继续直至大约100nm至300nm的第一化合物沉积到第一区域上。

[0608] 气相沉积可继续直至第一钙钛矿前体化合物的固体层的厚度为100nm至100 $\mu$ m,或为100nm至700nm。

[0609] 第一化合物的蒸镀速率可为0.1 $\text{\AA}/s$ 至10 $\text{\AA}/s$ ,或为1 $\text{\AA}/s$ 至5 $\text{\AA}/s$ 。气相沉积通常在压力小于 $10^{-4}$ 毫巴,例如小于 $10^{-5}$ 毫巴的腔室内进行。蒸镀第一化合物的温度可为200 $^{\circ}C$ 至500 $^{\circ}C$ ,或为250 $^{\circ}C$ 至350 $^{\circ}C$ 。

[0610] 典型地,使得到的第一化合物的固体层暴露于包括第二化合物的溶液中以形成第二区域的步骤(iii)包括,将包括第一化合物的固体层的基底浸入包括第二化合物的溶液中持续足够长时间以形成第二区域,即没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层。步骤(iii)可包括,将包括第一化合物的固体层的基底浸入包括第二化合物的溶液中持续1分钟至60分钟,或持续5分钟至15分钟。将包括第一化合物的固体层的基底浸入包括第二化合物的溶液中可被称为浸涂。

[0611] 包括第二钙钛矿前体化合物的溶液包括溶剂和第二化合物。溶剂可以是本文所限定的任何溶剂。溶剂可以是二甲基甲酰胺、乙醇或异丙醇。溶剂可以是异丙醇。第二化合物在溶剂中的浓度可为5mg/ml至50mg/ml或为10mg/ml至30mg/ml。

[0612] 使得到的第一钙钛矿前体化合物的固体层暴露于包括第二化合物的溶液中以形

成第二区域之后(例如通过浸涂),可以对基底进行退火。例如,在80℃至200℃或100℃至150℃下加热基底。可加热基底1分钟至60分钟,或5分钟至15分钟。可在氮气氛下进行退火。

[0613] 可使用溶液沉积法将第二区域沉积在第一区域上。因此,在一些实施方式中,在第一区域上设置第二区域的步骤(b)包括:

[0614] (i)在所述第一区域上设置一种或多种前体溶液,上述一种或多种前体溶液包括:溶解在溶剂中的所述钙钛矿,或溶解在一种或多种溶剂中的用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物;以及

[0615] (ii)除去上述一种或多种溶剂以在第一区域上制备钙钛矿的固体层。

[0616] 再次,钙钛矿可以是上文中针对本发明的光电器件所讨论的任意钙钛矿,并且典型地是如上文中所限定的通式(I)、(IA)或(II)的钙钛矿。

[0617] 另外,用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物可包括上文中针对用于合成钙钛矿化合物的方法所讨论的反应物类型。

[0618] 因此,如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定,上述一种或多种反应物可包括:

[0619] (a)包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与

[0620] (b)包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物。

[0621] 更具体地,上述一种或多种反应物可包括:

[0622] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与

[0623] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物,

[0624] 其中,如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定,第一阴离子和第二阴离子是选自卤阴离子或硫族阴离子的不同的阴离子。有机阳离子可如上文中针对用于制备钙钛矿的方法所限定。

[0625] 一种或多种反应物可包括:

[0626] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一卤阴离子的第一化合物;与

[0627] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二卤阴离子的第二化合物,

[0628] 其中,如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定,第一卤阴离子和第二卤阴离子是不同的卤阴离子。

[0629] 例如,当被沉积的钙钛矿是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 时,一种或多种反应物典型地包括(a) $\text{PbI}_2$ 和(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 。

[0630] 典型地,在第一区域上设置第二区域的步骤(b)包括:

[0631] (i)在第一区域上设置前体溶液,该前体溶液包括:溶解在溶剂中的所述钙钛矿;以及

[0632] (ii)除去上述溶剂以在第一区域上制备钙钛矿的固体层。

[0633] 钙钛矿可以是上文中针对本发明的光电器件所讨论的任意钙钛矿,并且典型地是如上文中所限定的通式(I)、(IA)或(II)的钙钛矿。

[0634] 通常,步骤(i)在第一区域上设置前体溶液和步骤(ii)除去上述溶剂包括,将一种或多种前体溶液旋涂或缝隙式涂布到第一区域上,以在第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。典型地,上述涂布在惰性气氛下进行,例如在氮气下进行。旋涂通常以1000rpm至2000rpm的转速进行。旋涂典型地进行30秒至20分钟。

[0635] 通过旋涂可将一种或多种前体溶液设置在第一区域上以在第一区域上制备所述钙钛矿的固体层。

[0636] 步骤将一种或多种前体溶液设置在第一区域上和步骤除去一种或多种溶剂进行至钙钛矿的固体层具有所期望的厚度,例如厚度为10nm至100 $\mu$ m,更典型地为10nm至10 $\mu$ m。例如,步骤将一种或多种前体溶液设置在第一区域上和步骤除去一种或多种溶剂可进行至钙钛矿的固体层的厚度为50nm至1000nm,或例如为100nm至700nm。

[0637] 将一种或多种前体溶液设置在第一区域上的步骤和除去一种或多种溶剂的步骤可进行至钙钛矿的固体层的厚度为100nm至100 $\mu$ m,或例如为100nm至700nm。

[0638] 在第一区域上设置第二区域(通过溶液沉积)的步骤通常还包括:(iii)加热由此制备的钙钛矿的固体层。

[0639] 加热钙钛矿的固体层的步骤通常包括在惰性气氛下加热钙钛矿的固体层。典型地,加热钙钛矿的固体层的温度不高于150 $^{\circ}$ C。因此,在30 $^{\circ}$ C至150 $^{\circ}$ C温度下,并优选在40 $^{\circ}$ C至110 $^{\circ}$ C温度下加热所述钙钛矿的固体层。可在所述温度下加热钙钛矿的固体层直至它具有所期望的半导体性质。通常,加热钙钛矿的固体层至少30分钟,优选至少1小时。在一些实施方式中,加热钙钛矿的固体层直至获得所期望的半导体性质,该性质能够通过用于测量电导率和电阻率的常规方法来测量。在一些情况下,加热钙钛矿的固体层直至观察到颜色变化,该颜色变化指示获得了所期望的半导体性质。在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 钙钛矿的情况下,典型地,颜色从黄色变为棕色。

[0640] 在本发明方法的一些实施方式(例如,当正在制备的器件的光活性区域没有支架材料时)中,第二区域由所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层组成。

[0641] 然而,在本发明方法的又一实施方式中,所述光活性区域包括:

[0642] 所述n型区域;

[0643] 所述p型区域;以及设置在n型区域与p型区域之间的:

[0644] (i)第一层,该第一层包括支架材料和钙钛矿半导体;以及

[0645] (ii)设置在所述第一层上的封盖层,该封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

[0646] 其中,在上述封盖层中的钙钛矿半导体与在上述第一层中的钙钛矿半导体接触,

[0647] 其中,该方法包括:

[0648] (a)提供所述第一区域;

[0649] (b)在上述第一区域上设置所述第二区域,其中,所述第二区域包括:

[0650] (i)第一层,该第一层包括支架材料和钙钛矿半导体;以及

[0651] (ii)在所述第一层上的封盖层,该封盖层是所述没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

[0652] 其中,在上述封盖层中的钙钛矿半导体与在上述第一层中的钙钛矿半导体接触;以及

[0653] (c)在上述第二区域上设置所述第三区域。

[0654] 通常,支架材料是多孔的,并且所述第一层包括设置在支架材料的孔中的所述钙钛矿半导体。因此,典型地,在该实施方式中,在第一区域上设置所述第二区域的步骤(b)包括:

[0655] (i)在第一区域上设置支架材料;以及

[0656] (ii)将所述钙钛矿设置在支架材料的孔中以制备所述第一层,并将所述钙钛矿进一步设置在第一层上以制备所述封盖层。通常,将所述钙钛矿“设置”在支架材料的孔中并将所述钙钛矿“进一步设置”在第一层上在单个步骤中一起进行,例如通过溶液沉积步骤或通过气相沉积法。典型地,它们通过溶液沉积法进行。

[0657] 典型地,在第一区域上设置支架材料的步骤(i)包括:

[0658] 将支架组合物设置在第一区域上,该支架组合物包括支架材料、一种或多种溶剂和可选的粘合剂;以及

[0659] 除去上述一种或多种溶剂和如果存在的粘合剂。

[0660] 粘合剂典型地是聚合物粘合剂,例如,乙基纤维素。

[0661] 该步骤典型地包括将支架组合物丝网印刷、刮涂、缝隙式涂布或旋涂到第一区域上。

[0662] 随后,典型地在约500°C的温度下加热上述膜(并通常在该温度下保持约30分钟),以降解和除去存在的任何聚合物粘合剂(高温烧结),或者,在没有粘合剂的情况下,典型地,在约120°C下加热上述膜,并在该温度下保持约90分钟(低温烧结)。然后,典型地将基底冷却以备钙钛矿溶液沉积。

[0663] 因此,通常,在第一区域上设置支架材料的步骤(i)进一步包括加热支架组合物。

[0664] 介孔支架层的低温处理的重要性在于,沉积期间在纳米颗粒浆料中没有可热降解的聚合物粘合剂。相反,纳米颗粒由在一种或多种溶剂中的胶体分散液来沉积。在低温下,颗粒之间的粘合及其与基底的粘合被认为通过表面羟基的脱水来进行[T.Miyasaka et al., Journal of the Electrochemical Society, vol.154, p.A455, 2007]。本发明人还证明,孔隙率可通过将具有不同粘度和沸点的两种溶剂混合在分散液中进行调整。

[0665] 因此,在优选的实施方式中,支架组合物不包括粘合剂,并且加热支架组合物的温度不高于150°C。

[0666] 因此,典型地,在第一区域上设置支架材料的步骤(i)包括:

[0667] 将支架组合物设置在第一区域上,该支架组合物包括支架材料和一种或多种溶剂;以及

[0668] 除去上述一种或多种溶剂。

[0669] 通常,在第一区域上设置支架材料的步骤(i)进一步包括:将支架组合物加热至不高于150°C的温度。典型地,将支架组合物加热至60°C至150°C的温度。将支架组合物加热至所述温度持续合适的时间,例如直至除去所有溶剂。典型地,将支架组合物加热至所述温度持续至少30分钟,更典型地持续至少1小时,或持续至少90分钟。

[0670] 通常,在第一区域上设置支架材料的步骤(i)进行直至沉积在第一区域上的支架材料具有所期望的厚度,例如厚度为5nm至500nm,优选为30nm至200nm。

[0671] 在支架组合物中使用的支架材料可如上文中针对本发明的光电器件所限定的。通常,使用的支架材料是二氧化钛或氧化铝。

[0672] 在支架组合物中使用的一种或多种溶剂可包括具有不同粘度和沸点的两种或更多种溶剂的混合物,例如具有不同粘度和沸点的两种溶剂的混合物。使用具有不同粘度和沸点的两种或更多种溶剂是有利的,因为本发明人已经证明,设置在第一区域上的支架材

料的孔隙率能通过改变两种或更多种溶剂的比例来进行调整。两种或更多种溶剂可以例如包括两种或更多种不同的醇,例如两种不同的醇。因此,例如,两种或更多种溶剂可包括选自乙醇、丙醇、丁醇和萘品醇中的两种溶剂,或选自乙醇、异丙醇、叔丁醇和萘品醇中的两种溶剂。

[0673] 典型地,将所述钙钛矿设置在支架材料的孔中以制备所述第一层,并将所述钙钛矿进一步设置在第一层上以制备所述封盖层的步骤(ii)进行直至该封盖层具有所期望的厚度,例如厚度为10nm至100 $\mu$ m,或更典型地厚度为10nm至10 $\mu$ m,优选为50nm至1000nm,或例如厚度为100nm至700nm。

[0674] 可使用溶液沉积法将所述钙钛矿设置在支架材料的孔中以制备所述第一层并将所述钙钛矿进一步设置在所述第一层上以制备所述封盖层。因此,在一些实施方式中,将所述钙钛矿设置在支架材料的孔中以制备所述第一层并将所述钙钛矿进一步设置在所述第一层上以制备所述封盖层的步骤(ii),包括:

[0675] 在支架材料上设置一种或多种前体溶液,上述一种或多种前体溶液包括:溶解在溶剂中的所述钙钛矿,或溶解在一种或多种溶剂中的用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物;以及

[0676] 除去上述一种或多种溶剂以制备支架材料的孔中的固体钙钛矿和设置在第一层上的钙钛矿的固体封盖层。

[0677] 钙钛矿可以是上文中针对本发明的光电器件所讨论的任意钙钛矿,并且典型地是如上文中所限定的通式(I)、(IA)或(II)的钙钛矿。

[0678] 另外,用于制备所述钙钛矿的一种或多种反应物可包括上文中针对用于合成钙钛矿化合物的方法所讨论的反应物类型。

[0679] 因此,如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定,一种或多种反应物可包括:

[0680] (a)包括(i)第一阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与

[0681] (b)包括(i)第二阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物。

[0682] 更具体地,如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定,一种或多种反应物可包括:

[0683] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一阴离子的第一化合物;与

[0684] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二阴离子的第二化合物。

[0685] 例如,如上文中针对用于制备在本发明的光电器件中使用的钙钛矿化合物的方法所限定,一种或多种反应物可包括:

[0686] (a)包括(i)金属阳离子和(ii)第一卤阴离子的第一化合物;与

[0687] (b)包括(i)有机阳离子和(ii)第二卤阴离子的第二化合物,

[0688] 其中,第一卤阴离子和第二卤阴离子是不同的卤阴离子。

[0689] 例如,当被沉积的钙钛矿是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 时,一种或多种反应物典型地包括(a)  $\text{PbI}_2$ 和(b)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 。

[0690] 典型地,将所述钙钛矿设置在支架材料的孔中以制备所述第一层并将所述钙钛矿进一步设置在第一层上以制备所述封盖层的步骤(ii),包括:

[0691] 将前体溶液设置在支架材料上,该前体溶液包括溶解在溶剂中的所述钙钛矿;以

及

[0692] 除去上述溶剂以制备支架材料的孔中的固体钙钛矿和设置在第一层上的钙钛矿的固体封盖层。

[0693] 钙钛矿可以是上文中针对本发明的光电器件所讨论的任意钙钛矿,并且典型地是如上文中所限定的通式(I)、(IA)或(II)的钙钛矿。

[0694] 通常,将前体溶液设置在支架材料上的步骤和除去上述一种或多种溶剂的步骤包括,将一种或多种前体溶液旋涂或缝隙式涂布到支架材料上,以制备支架材料的孔中的所述固体钙钛矿和设置在第一层上的钙钛矿的所述固体封盖层。典型地,上述涂布在惰性气氛下进行,例如在氮气下进行。旋涂可例如以1000rpm至2000rpm的转速进行。旋涂典型地进行30秒至20分钟。

[0695] 将一种或多种前体溶液设置在支架材料上的步骤和除去一种或多种溶剂的步骤进行直至钙钛矿的固体层具有所期望的厚度,例如厚度为10nm至100 $\mu$ m,更典型地为10nm至10 $\mu$ m,或例如为50nm至1000nm,优选为100nm至700nm。

[0696] 通常,在第一区域上设置第二区域的步骤(b)还包括:(iii)加热钙钛矿。

[0697] 加热钙钛矿的步骤通常包括在惰性气氛下加热钙钛矿,例如,在氮气下。典型地,加热钙钛矿的温度不高于150 $^{\circ}$ C。因此,可在30 $^{\circ}$ C至150 $^{\circ}$ C温度下,并优选在40 $^{\circ}$ C至110 $^{\circ}$ C温度下加热钙钛矿。可在所述温度下加热钙钛矿直至它具有所期望的半导体性质。通常,加热钙钛矿至少30分钟,优选至少1小时。在一些实施方式中,加热钙钛矿直至获得所期望的半导体性质,该性质能够通过用于测量电导率和电阻率的常规方法来测量。在一些情况下,加热钙钛矿直至观察到颜色变化,该颜色变化指示已经获得了所期望的半导体性质。在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 钙钛矿的情况下,典型地,颜色从黄色变为棕色。

[0698] 通常,在本发明用于制备光电器件的方法中,将第一区域设置在第一电极上。也就是说,通常已经将第一区域设置在第一电极上了。

[0699] 然而,本发明用于制备光电器件的方法还可包括步骤:

[0700] 将第一区域设置在第一电极上。

[0701] 该步骤通常在将第二区域设置在第一区域上的步骤之前进行。

[0702] 第一电极和第二电极是阳极和阴极,阳极和阴极中之一或两者是透明的以允许光线进入。第一电极和第二电极的选择可以取决于结构类型。

[0703] 典型地,第二区域设置在其上的第一电极是锡氧化物,更典型地,是氟掺杂的锡氧化物(FTO),其通常是透明或半透明的材料。因此,第一电极通常是透明的或半透明的,并且典型地包括FTO。通常,第一电极的厚度为200nm至600nm,更通常为300nm至500nm。例如,厚度可以为400nm。典型地,将FTO涂覆到玻璃板上。通常,用锌粉和酸蚀刻FTO涂覆的玻璃板。通常,酸是HCl。通常,HCl的浓度为约2摩尔。典型地,对上述板进行清洗,并然后通常在氧等离子体下进行处理,以除去任何有机残留物。通常,在氧等离子体下处理持续小于或等于1小时,典型地为约5分钟。第一电极和第二电极可如上文中任何地方所述,例如,第一电极可包括FTO、ITO或AZO。

[0704] 将第一区域设置在第一电极上的步骤和将第三区域设置在第二区域上的步骤,包括沉积p型区域和n型区域,即沉积一个或多个p型层和沉积一个或多个n型层。p型区域和n型区域,以及一个或多个p型层和一个或多个n型层,可以如上文中所进一步限定。

[0705] 沉积p型无机化合物或n型无机化合物的层的步骤可例如包括,通过旋涂或缝隙式涂布化合物或其前体,或通过喷雾热解来沉积层。例如,二氧化钛的致密层可通过旋涂在合适的溶剂如乙醇中的(微)酸性异丙醇钛溶胶来制备。这样的溶胶能通过混合异丙醇钛和无水乙醇与在无水乙醇中的HCl溶液来制备。旋涂后,典型地,在不高于150°C的温度下干燥该层。可选地,随后在空气中在热板上将该致密层加热至500°C持续30分钟。或者,这样的致密层可通过喷雾热解沉积来制备。这将典型地包括,通常在200°C至300°C的温度下,通常在约250°C的温度下,沉积包括二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯的溶液。通常,溶液包括二(乙酰丙酮基)钛酸二异丙酯和乙醇,典型地以1:5至1:20的比例,更典型地以约1:10的比例包括。

[0706] 这样的方法可适用于其他p型无机材料或n型无机材料以制备在本发明光电器件中的n型层和p型层。

[0707] 有机、分子或聚合物的空穴传输材料或电子传输材料的沉积可通过旋涂上述材料在合适溶剂中的溶液来实现。例如,p型空穴传输体螺-OMeTAD典型地溶解在氯苯中。通常,螺-OMeTAD在氯苯中的浓度为150mg/ml至225mg/ml,更通常浓度为约180mg/ml。可以将添加剂添加到空穴传输材料或电子传输材料中。该添加剂可以是例如tBP、Li-TFSi、离子液体或具有混合卤化物的离子液体。

[0708] 本发明用于制备光电器件的方法还可包括:(d)在第三区域上设置第二电极。

[0709] 通常,第二电极包括高功函数金属,例如金、银、镍、钯或铂,并且通常为银。通常,第二电极的厚度为50nm至250nm,更通常为100nm至200nm。例如,第二电极的厚度可以为150nm。

[0710] 典型地,通过气相沉积将第二电极设置在第三区域上。通常,制备第二电极的步骤包括,将包括空穴传输材料的膜置于热蒸镀器中。通常,制备第二电极的步骤包括在高真空下通过荫罩来沉积第二电极。典型地,真空度是约 $10^{-6}$ 毫巴。

[0711] 第二电极可例如是厚度为100nm至200nm的电极。典型地,第二电极是厚度为150nm的电极。

[0712] 或者,本发明用于制备光电器件的方法可以是用于制备倒置光电器件的方法。

[0713] 因此,本发明提供一种用于制备包括光活性区域的倒置光电器件的方法,该光活性区域包括:

[0714] 包括至少一个n型层的n型区域;

[0715] 包括至少一个p型层的p型区域;以及设置在n型区域与p型区域之间的:

[0716] 没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层,

[0717] 所述方法包括:

[0718] (a)提供第一区域;

[0719] (b)在上述第一区域上设置第二区域,该第二区域包括没有开口孔隙率的钙钛矿半导体的层;以及

[0720] (c)在上述第二区域上设置第三区域,

[0721] 其中,上述第一区域是包括至少一个p型层的p型区域,并且上述第三区域是包括至少一个n型层的n型区域,并且上述第一区域被设置在第一电极上。

[0722] 典型地,第一电极包括透明或半透明的材料。典型地,第一电极包括透明导电氧化物,例如FTO、ITO或AZO。优选地,第一电极包括FTO。第一电极可被设置在玻璃基底上。

[0723] 上述用于制备倒置光电器件的方法中的每个步骤都可以如本文中任何地方针对根据本发明的用于制备光电器件的方法所限定。在该方法中使用的或存在的每个组件都可以如针对根据本发明的光电器件所限定。

[0724] 第一区域,其是p型区域,可如本文中任何地方针对p型区域所限定。通常,第一区域包括PEDOT:PSS的层。可进行交联以使p型区域不溶解,从而如果沉积方法可导致p型层被溶解的话,在沉积第二区域的过程中,该p型区域不会部分地溶解。偶尔,因此,PEDOT:PSS的层包括交联的PEDOT:PSS。交联可使用路易斯酸来进行,例如金属阳离子如 $\text{Fe}^{3+}$ 或 $\text{Mg}^{2+}$ 。例如,(a)可包括:

[0725] (i)提供第一区域,该第一区域包括PEDOT:PSS的层;以及

[0726] (ii)用 $\text{FeCl}_3$ 水溶液对上述层进行处理以制备包括交联的PEDOT:PSS的层。

[0727] 第二区域,其是n型区域,可如本文中任何地方针对n型区域所限定。通常,n型区域包括无机n型半导体的致密层,例如本文中所述的那些。典型地,n型区域包括二氧化钛的致密层。在一些实施方式中,n型区域还包括[60]PCBM的层。

[0728] 因此,在一些实施方式中,(c)包括:

[0729] (i)在第二区域上设置[60]PCBM的层;以及

[0730] (ii)在上述[60]PCBM的层上设置二氧化钛的致密层。

[0731] 在倒置器件中,可将第二电极设置在第三区域上,其是n型区域。因此,上述方法还可包括:

[0732] (d)将第二电极设置在第三区域上。

[0733] 可将第二电极直接设置在第三区域上,或可具有另外的居间层。典型地,第二电极与第三区域接触。第二电极可如本文中任何地方所限定,并且典型地包括金属。例如,第二电极可包括铝、金、银、镍、钯或铂,并且典型地是铝、银或金。在一个实施方式中,第二电极包括银、金或铝。例如,如果n型区域包括钛的致密层和[60]PCBM的层,第二电极可包括铝。虽然第二电极典型地通过真空沉积法来设置,但它可通过任何技术来设置,例如本文中所述的那些。因此,第二电极可通过真空沉积法来设置。或者,本发明的用于制备光电器件的方法可以是用于制备串联结或多结光电器件的方法,其还包括:

[0734] (d)在第三区域上设置隧道结;

[0735] (e)在上述隧道结上设置另外的光活性区域,该另外的光活性区域与上文中所限定的光活性区域相同或不同;

[0736] (f)可选地重复步骤(d)和(e);以及

[0737] (g)在前面步骤中设置的另外的光活性区域上设置第二电极。

[0738] 在根据本发明的用于制备串联器件或多结器件的方法中,上述另外的光活性区域可如上文中任何地方针对根据本发明的串联光电器件所限定。具体地,上述另外的光活性区域可包括晶体硅的层,或可包括CIGS、CIS或CZTSSe的膜。

[0739] 在本发明的用于制备光电器件的方法的优选实施方式中,整个方法在不高于 $150^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0740] 在本发明的用于制备光电器件的方法中,光电器件可如上文中针对本发明的光电器件所限定。



- [0741] 本发明进一步提供通过本发明的用于制备光电器件的方法能够获得的光电器件。
- [0742] 在如下的实施例中进一步说明本发明。
- [0743] 实施例
- [0744] 器件制备的实验方法
- [0745] 制备具有聚合物粘合剂的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浆料
- [0746] 氧化铝分散液(在水中10wt%)购自西格玛奥德里奇,并以下述方式进行洗涤:将它以7500rpm的转速离心6h,并用超声波探头再分散到绝对乙醇(费希尔化学公司)中;以2秒钟开,2秒钟停的循环,对该超声波探头进行操作总超声时间5分钟。重复此过程3次。
- [0747] 对每10g初始分散液(总1g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )添加下述化合物:3.33g $\alpha$ -萘品醇和5g购自西格玛奥德里奇的在乙醇中的10wt%的50:50的乙基纤维素10cP和46cP的混合物。添加每种组分之后,将混合物搅拌2分钟,并使用2秒钟开,2秒钟停的循环,用超声波探头超声1分钟。最后,将得到的混合物引入到旋转蒸发器中以除去过量的乙醇并且当刮涂、旋涂或丝网印刷时获得所需的厚度。
- [0748] 制备具有聚合物粘合剂的 $\text{TiO}_2$ 浆料
- [0749] 含聚合物粘合剂(DSL 18NR-T)的二氧化钛分散液购自Dyesol公司。以绝对乙醇(费希尔化学公司):DSL 18NR-T的重量比3:1用超声波探头对其进行稀释,以2秒钟开,2秒钟停的循环,对该超声波探头进行操作总超声时间5分钟。
- [0750] 制备没有聚合物粘合剂的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浆料
- [0751] 氧化铝分散液(在异丙醇中20wt%)购自西格玛奥德里奇。在16体积当量的异丙醇中对其进行稀释。
- [0752] 制备没有聚合物粘合剂的 $\text{TiO}_2$ 浆料
- [0753] 二氧化钛粉末(p25)购自Degussa公司,并以20mg/ml分散在乙醇中。在16体积当量的乙醇中对其进行稀释。
- [0754] 制备甲基碘化铵前体和钙钛矿前体溶液
- [0755] 在绝对乙醇中的33wt%的甲胺( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )溶液(西格玛奥德里奇)与在水中的57wt%的氢碘酸(西格玛奥德里奇)以1:1摩尔比在氮气氛下,在200标准酒精度的无水乙醇(西格玛奥德里奇)中进行反应。典型的量是24ml甲胺、10ml氢碘酸和100ml乙醇。使用旋转蒸发器实现甲基碘化铵( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ )的结晶。白色沉淀物形成表明成功的结晶。
- [0756] 甲胺能够用其他胺代替,例如乙胺、正丁胺、叔丁胺、辛胺等,以改变随后的钙钛矿的性质。此外,氢碘酸能够用其他酸代替以形成不同的钙钛矿,例如氢氯酸。
- [0757] 为制备前体溶液,将甲基碘化铵( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ )沉淀物和氯化铅(II)(西格玛奥德里奇)以1:1的摩尔比以30体积%溶解在二甲基甲酰胺( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ )(西格玛奥德里奇)中。
- [0758] 清洗和蚀刻基底和透明电极
- [0759] 用锌粉和HCl(2M)蚀刻氟掺杂的锡氧化物(F:SnO<sub>2</sub>/FTO)涂覆的玻璃板(TEC 15,15  $\Omega$ /方块,美国皮尔金顿)以产生所需的电极图案。随后用肥皂(在水中2%的清洗液(Hellmanex))、去离子水、丙酮、乙醇清洗这些板,并且最后在氧等离子体下进行处理5分钟以除去任何有机残留物。
- [0760] 沉积致密 $\text{TiO}_2$ 层
- [0761] 然后,通过旋涂在乙醇中的微酸性异丙醇钛溶胶(西格玛奥德里奇),使图案化的

FTO板涂覆有致密的TiO<sub>2</sub>层。该溶胶通过混合0.71:4重量比的异丙醇钛:无水乙醇和0.07:4重量比的2M HCl:无水乙醇的酸性溶液来制备。旋涂后(转速=2000rpm,加速度=2000rpm/s,时间=60s),在热板上在150℃下干燥基底10分钟。可选地,随后在空气中在热板上将致密层加热至500℃持续30分钟。

[0762] 沉积薄介孔金属氧化物层

[0763] 通过丝网印刷、刮涂或旋涂,用合适的网孔、刮刀高度或旋转速度以产生厚度为约100nm的膜,将绝缘金属氧化物浆料(例如,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浆料)涂覆在致密金属氧化物层的顶部。随后将上述膜加热至500℃,并在500℃下保持30分钟以降解和除去聚合物粘合剂(高温烧结),或者,在没有粘合剂的情况下,加热至120℃,并在120℃下保持90分钟(低温烧结)。然后,将上述基底冷却以备沉积钙钛矿溶液。

[0764] 溶液沉积钙钛矿前体和形成半导体钙钛矿薄膜

[0765] 将40μl体积浓度为30%的在二甲基甲酰胺中的钙钛矿前体溶液(甲基铵碘化铅(II)氯化物(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>2</sub>I))分配在制备的各个介孔电极膜上,并在惰性氮气环境下,以1500rpm的转速旋涂60s。然后将涂覆的膜放置在设定为100℃的热板上,并且在冷却前在氮气下静置60分钟。在100℃下干燥的过程中,涂覆的电极颜色从浅黄色变为深棕色,表明形成了所期望的具有半导体性质的钙钛矿膜。

[0766] 蒸镀沉积钙钛矿前体和形成半导体钙钛矿薄膜

[0767] 用杵和研钵碾磨1:1摩尔比的PbI<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl持续15分钟,以形成松散的钙钛矿粉末。在氮气环境下对该形成的粉末进行干燥处理持续大于12小时。将钙钛矿粉末的坩埚转移至蒸镀室,随后将其抽真空。将坩埚缓慢加热至300℃。当源温度达到100℃时,打开闸门以开始沉积到基底上。周期性地关掉加热器以保持腔室内10<sup>-4</sup>毫巴的压力。蒸镀继续至约100~300nm的薄膜已沉积到基底上。蒸镀后,在氮气环境下将具有蒸镀的材料基底加热至50℃持续1小时。

[0768] 制备包括甲脒(formamidinium)阳离子的钙钛矿

[0769] 作为铵离子的替代品,可以使用甲脒阳离子。

[0770] 通过使乙酸甲脒在乙醇中的0.5M的摩尔溶液与3倍摩尔过量的氢碘酸(对于FOI)或氢溴酸(对于FOBr)反应来合成甲脒碘化物(FOI)和甲脒溴化物(FOBr)。在室温下搅拌的同时滴加该酸,然后搅拌另外的10分钟。在100℃下干燥时,形成黄白色粉末,然后在使用前在真空烘箱中干燥过夜。为了形成FOPbI<sub>3</sub>和FOPbBr<sub>3</sub>前体溶液,以1:1的摩尔比将FOI和PbI<sub>2</sub>或者FOBr和PbBr<sub>2</sub>溶解在无水N,N-二甲基甲酰胺中,均为0.88mM/ml,以得到0.88M钙钛矿前体溶液。为了形成FOPbI<sub>3z</sub>Br<sub>3(1-z)</sub>钙钛矿前体,其中z的范围为0至1,以所需的比例将0.88M的FOPbI<sub>3</sub>和FOPbBr<sub>3</sub>溶液制成混合物。

[0771] 在充满氮气的手套箱中旋涂用于表征或器件制备的膜,并且在氮气氛下在170℃下退火25分钟。

[0772] 空穴传输体沉积和器件组装

[0773] 所使用的空穴传输材料是2,2',7,7'(四-(N,N-二甲氧基苯胺)9,9(-螺二芴)(螺-OMeTAD, Lumtec公司,台湾),以180mg/ml的典型浓度将其溶解在氯苯中。以体积:质量比1:26μl/mg将叔丁基吡啶(tBP)直接添加到tBP:螺-MeOTAD的溶液中。以170mg/ml将双(三氟甲基磺酰)胺锂盐(Li-TFSI)离子掺杂剂预先溶解在乙腈中,然后以1:12μl/mg的Li-TFSI溶

液:螺-MeOTAD将Li-TFSI溶液添加到空穴传输体溶液中。将少量(80 $\mu$ l)的螺-OMeTAD溶液分配在每个钙钛矿涂覆的膜上,并且在空气中以1500rpm的转速旋涂30秒。然后,将该膜放置在热蒸镀器中,在该热蒸镀器中在高真空( $10^{-6}$ 毫巴)下通过荫罩沉积200nm厚的银电极。

[0774] 研究的器件变体

[0775] 器件结构的通用示意图示于图1a中。该器件可以安装在任何固体基底材料上(玻璃、塑料、金属箔、金属网等)。在图1a中,至少一个金属电极必须是透明的/半透明的(例如:掺杂的或未掺杂的金属氧化物、钙钛矿、聚合物、薄金属、金属网等),而相对的电极可以是透明的/半透明的或反射性的。光吸收钙钛矿,它可以是n型、p型或本征型,被分别用于选择性电子提取和空穴提取的一个n型半导体层和一个p型半导体层(有机、无机、无定形硅、钙钛矿、混合有机/无机等)夹在中间。所示的结构可以被倒置。多结电池可以通过堆叠重复结构来制备。

[0776] 本发明器件的某些实施方式具有在图1b中示出的特定结构。当使用时,薄金属氧化物层通常可渗透溶液处理的钙钛矿,以确保钙钛矿与电子选择性触点直接接触。在此研究的每个制备变体总结在表1中。

[0777] 表1研究的层变体的总结

[0778]

TiO <sub>2</sub> 致密层 加热条件	介孔金属氧化物浆料	介孔氧化物 烧结条件	钙钛矿沉 积方法	变体标记
150°C	具有粘合剂的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500°C	溶液	HT B-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
150°C	具有粘合剂的 TiO <sub>2</sub>	500°C	溶液	HT B-TiO <sub>2</sub>
150°C	没有粘合剂的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500°C	溶液	HT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
150°C	没有粘合剂的 TiO <sub>2</sub>	500°C	溶液	HT TiO <sub>2</sub>
150°C	没有粘合剂的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120°C	溶液	LT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
150°C	没有粘合剂的 TiO <sub>2</sub>	120°C	溶液	LT TiO <sub>2</sub>
150°C +500°C	没有粘合剂的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120°C	溶液	HT C/LT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
150°C	-	-	溶液	LT C
150°C +500°C	-	-	溶液	HT C
150°C +500°C	-	-	蒸镀	蒸镀的

[0779] 结果与讨论

[0780] 在低温下烧结的介孔Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的孔隙率控制

[0781] 可以通过在纳米颗粒分散液中混合具有不同粘度和不同蒸镀速率的两种溶剂来控制Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介孔层的孔隙率。在由分散液沉积并除去溶剂之后,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和空气的介孔复合薄膜的折射率取决于两种组分的体积百分比,即孔隙率。通过将具有不同含量的萘品醇和叔丁醇的分散液旋涂到玻璃载片上而形成的膜的折射率示出在下表2中,表示为体积当量。较低的折射率表示较大的空气体积百分比,即更多孔的膜。通常发现,添加第二溶剂增加所得介孔膜的孔隙率。

[0782] 表2孔隙率随着添加到氧化铝分散液中的第二溶剂的体积当量的变化量而变化的

总结,由测定的所得膜的折射率表示

[0783]

在 IPA 中 20wt%的 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (当量)	添加的 IPA (当量)	添加的萘品醇 (当量)	添加的叔丁醇 (当量)	折射率
				15
1	1	0	0	1.26
1	1	0.2	0	1.27
1	1	0.5	0	1.24
1	1	1	0	1.21
1	1	0	0.2	1.14
1	1	0	0.5	1.16
1	1	0	1	1.13

[0784] X射线衍射

[0785] 基于研究的不同底层变体的钙钛矿薄膜的XRD图案示出在图2a中。所有样品均在白玻璃上制备,其中薄介孔氧化物是指定的,没有致密层。110和220两个钙钛矿峰是突出的,与我们以前对这种钙钛矿的证明一致[Lee等,《科学》,2012年提交]。图2b示出蒸镀时的钙钛矿的XRD图案。除了由PbI<sub>2</sub>产生的那些峰外,还存在对应于混合卤离子钙钛矿的峰。

[0786] 紫外-可见光谱

[0787] 基于研究的不同底层变体的钙钛矿薄膜的紫外-可见光图案示于图3中。所有样品均在白玻璃上制备,其中薄介孔氧化物是指定的,没有致密层。该光谱示出了归一化的消光系数( $\epsilon = \log_{10}[I_0/I_1]$ )。所有光谱表明在约800nm波长处的开始吸收证实了钙钛矿的存在。虽然对于蒸镀的钙钛矿观察到了对应于PbI<sub>2</sub>的XRD衍射峰,但紫外-可见光谱表明,大部分的光被钙钛矿吸收。光谱的形状与我们以前对这种钙钛矿的证明一致[M.Lee等,《科学》,2012年提交]。

[0788] 电流-电压特性

[0789] 代表研究的各个变体的一些器件的电流密度-电压(J-V)特性示于图4中。从这些结果中提取的参数的总结示于表3中。用表面光度仪测量的薄氧化物层的厚度( $t_{介孔}$ )和钙钛矿封盖层( $t_{钙钛矿封盖}$ )的厚度也示于表3中。对于厚度测量,在白玻璃上制备样品,其中薄介孔氧化物是指定的,没有致密层。这些厚度的比值表明,大部分的光吸收将发生在与空穴传输材料形成平面异质结的封盖层中。

[0790] 表3最高效器件的由J-V特性提取的参数的总结

[0791]

器件结构	$t_{介孔}$ (nm)	$t_{钙钛矿封盖}$ (nm)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	填充 因子	PCE (%)
HT B-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	221	14.69	0.95	0.30	4.24
HT B-TiO <sub>2</sub>	251	370	8.76	0.68	0.32	1.92
HT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91	659	11.60	0.92	0.29	3.14
HT TiO <sub>2</sub>	105	298	5.27	0.88	0.28	1.29
HT C	-	303	6.15	0.78	0.27	1.28
HT C/LT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	407	15.2	0.92	0.32	4.55

[0792]

LT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	407	4.91	0.94	0.36	1.68
LT TiO <sub>2</sub>	104	350	1.68	0.9	0.60	1.19
LT C	-	374	3.00	0.81	0.38	0.92
蒸镀的	-	100 - 300	5.33	0.73	0.21	0.83

[0793] 扫描电子显微镜

[0794] 太阳能电池的横截面SEM显微照片示于图5(a)-(f)中。在横截面中示出的不同层从右到左是：玻璃、FTO、致密层、介孔层、钙钛矿封盖层、螺-OMeTAD和Ag。介孔层的平面图像示于图6(a)-(f)和图7(a)和图7(b)中。其中，在使用氧化铝的情况下，其中氧化铝具有和没有粘合剂并在高温和低温下烧结，上述图像清楚地示出允许钙钛矿渗透和接种的介孔结构。在仪器的分辨率下，图6(e)和图6(f)中示出的致密层没有特征。在使用具有粘合剂的TiO<sub>2</sub>的情况下，膜显现为介孔的。然而，在没有粘合剂的情况下，纳米颗粒团聚形成亚单层。

[0795] 结论

[0796] 上述实施例表明，可以构建平面n型/钙钛矿吸收剂/p型结构的光电器件。钙钛矿光吸收剂的生长在薄支架上来实现或在没有支架的情况下由溶液沉积来实现。并入薄晶种层的器件可完全在不高于150°C的温度下处理，这对于柔性和/或串联/多结器件是重要的。此外，已经表明，钙钛矿可通过蒸镀松散粉末而形成。

[0797] 倒置异质结钙钛矿太阳能电池

[0798] 基底制备：

[0799] 用锌粉和HCl(2摩尔)蚀刻氟掺杂的锡氧化物(FTO)涂覆的玻璃板(7 Ω /□, 皮尔金顿)以得到所需的电极图案。然后用肥皂(在水中2%的清洗液(Heilmannex))、去离子水、丙酮、甲醇清洗这些板，并且最后在氧等离子体下进行处理5分钟以除去最后痕量的有机残留物。

[0800] TiO<sub>x</sub>平膜前体溶液

[0801] TiO<sub>x</sub>平膜前体溶液由0.23M异丙醇钛(西格玛奥德里奇, 99.999%)和在乙醇中的0.013M HCl溶液(>99.9%费希尔化学公司)组成。为了制备该溶液，以0.46M在乙醇中对异丙醇钛进行稀释。单独地，用乙醇对2M HCl溶液进行稀释以获得浓度0.026M。最后，在剧烈搅拌下将酸性溶液滴加到钛前体溶液中。

[0802] 制备常规的构造：

[0803] 通过以2000rpm的转速旋涂TiO<sub>x</sub>平膜前体溶液60秒，并随后在500°C下加热30分钟，以形成化学计量的锐钛矿二氧化钛，使蚀刻的FTO基底涂覆有沉积的TiO<sub>2</sub>的致密层。然后，通过旋涂约20nm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒在异丙醇中的胶体分散液，随后在150°C下干燥10分钟来沉积介孔结构支架。冷却至室温之后，通过旋涂甲基碘化铵和PbCl<sub>2</sub>(3:1摩尔比)的DMF溶液(将该溶液加热后至100°C持续45分钟之后形成钙钛矿)来沉积钙钛矿。空穴传输层通过以1000rpm的转速旋涂如下的溶液45秒来沉积：该溶液是螺-OMeTAD(2,2',7,7'-四-(N,N-二-对甲氧基苯胺)9,9'-螺二苈)在氯苯中的7体积%的溶液，该溶液添加有80mM的叔丁基吡啶(tBP)和25mM双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LITFSI)。最后，通过荫罩在高真空下蒸镀Ag触点电极而完成器件。

[0804] 制备倒置的构造：

[0805] PEDOT:PSS:

[0806] 通过以2000rpm转速旋涂25:75体积%的PEDOT:PSS(Clevios):异丙醇(>99.9%,费希尔化学公司)溶液60秒,使蚀刻的FTO基底涂覆有沉积的PEDOT:PSS薄膜,并随后在150℃下退火20分钟或将基底浸没在0.25M FeCl<sub>3</sub>水溶液中5分钟使其交联,随后在2个连续的去离子水浴中进行清洗,然后最后用氮气干燥。

[0807] NiO:

[0808] NiO薄膜的旋涂前体通过如下方法来制备:在热板上在空气下在密封瓶中在70℃下搅拌4小时,将醋酸镍四水合物和单乙醇胺都以0.1M的浓度溶解在乙醇中。该溶液呈现为均质的和深绿色。

[0809] V2O5:

[0810] 通过旋涂1:35体积%的三异丙醇氧钒(V)(西格玛奥德里奇)在异丙醇中的溶液,使蚀刻的FTO基底涂覆有沉积的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜,并且随后加热至500℃以得到晶体钒氧化物层。

[0811] 钙钛矿和n型触点沉积:

[0812] 冷却/干燥后,以2000rpm的转速旋涂钙钛矿前体溶液20秒,并然后加热至100℃持续45分钟以形成结构。电子选择性触点通过以1000rpm的转速旋涂20mgL<sup>-1</sup>的[60]PCBM在氯苯中的溶液(无水,西格玛奥德里奇)45秒来沉积。然后,以3000rpm的转速旋涂TiO<sub>x</sub>平膜前体溶液60秒,并在130℃下对膜进行退火10分钟。最后,用荫罩在高真空下蒸镀Al触点电极而完成器件。

[0813] 结果与讨论

[0814] 最近报道了具有从固态染料敏化太阳能电池演变而来的构造的钙钛矿类薄膜光伏器件,其中,空穴通过金属阴极来收集而电子通过FTO阳极来收集(Ball, J.M.; Lee, M.M.; Hey, A.; Snath, H. Low-Temperature Processed Mesosuperstructured to Thin-Film Perovskite Solar Cells. *Energy&Environmental Science* 2013)。在这种构形中,介孔氧化铝的薄膜沉积在致密TiO<sub>2</sub>覆盖的FTO基底上以帮助形成钙钛矿膜,然后有机空穴传输体沉积在所形成的结构上以提供空穴选择性触点。然而,由于空穴通过顶部金属阴极来收集,该构造在串联太阳能电池中的应用受限,其中,通过使用具有低带隙的无机底部电池的“宽带隙”钙钛矿可即刻改善这种情况,(Beiley, Z.M.; McGehee, M.D. Modeling low cost hybrid tandem photovoltaics with the potential for efficiencies exceeding 20%. *Energy&Environmental Science* 2012, 5, 9173-9179),它通常构建在电子是在顶部金属触点处收集的“基底”构形中。

[0815] 在有机光电池中用作空穴选择性触点的共混物的典型材料是PEDOT:PSS、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和NiO,而通常PC<sub>60</sub>BM以及最近的聚[(9,9-双(3'-(N,N-二甲氨基)丙基)-2,7-芴)-交替-2,7-(9,9-二辛基芴)](PFN)用作电子受体。为了确定这些材料是否在完成的器件中工作,良好的第一步(检查电荷转移到这些中间层的可能性)是测量稳态PL猝灭效率,类似于在所有有机太阳能电池中已成为常规的那些。该数据示于图9中并且结果总结在表4中。可以清楚地看出,在这项工作中所有选择的p型层比模型螺-OMeTAD体系更有效地猝灭钙钛矿PL, PEDOT:PSS和99.87%的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的猝灭效率具有类似的值。所有n型层都表现出比模型TiO<sub>2</sub>体系显著更高的猝灭速率,其中模型TiO<sub>2</sub>体系仅表现出45%的稳态猝灭效率。在这项工作中制备的所有电池都用旋涂的PC<sub>60</sub>BM层作为n型触点,因为用PFN中间层制备的太阳能电池产生

极差的光伏性能。

n 型层		p 型层	
NiO	95.39	PCBM	90.99
V2O5	99.87	PFN	99.86
PEDOT:PSS	99.86	TiO2	45.71
螺-OMeTAD	99.21		

[0817] 表4 p型层和n型层和钙钛矿吸收剂的稳态光致发光猝灭效率

[0818] PEDOT:PSS作为p型触点

[0819] 使用钙钛矿作为光吸收剂和电荷传输体的倒置构造的第一实施例使用薄PEDOT:PSS层作为p型触点且使用PC<sub>60</sub>BM和致密TiO<sub>x</sub>的双层作为n型触点。为了能够在空气中处理这些结构,TiO<sub>x</sub>的顶部中间层必须实现与顶部铝阳极的良好接触。优化结构的横截面SEM照片示于图10中。钙钛矿结构的均匀覆盖对于制备最佳的光伏器件是必要的,并严重地受到该钙钛矿结构形成在其上的基底的影响。如图11b)和图11d)所示,当组装在退火的PEDOT:PSS底层上时,形成长度超过30 $\mu$ m的钙钛矿大晶体。虽然这对于通过该层进行电荷传输可能是有利的,但晶体之间存在相当大的微米尺寸的间隙,这使得PC<sub>60</sub>BM和PEDOT:PSS底层之间直接接触,这对于器件性能是不利的。PEDOT:PSS溶解于DMF中,为此,通过浸没在0.25M FeCl<sub>3</sub>水溶液中已经使其交联,以避免当DMF中的钙钛矿前体沉积时该层再溶解。当PEDOT:PSS是交联的时,令人惊讶地,得到的钙钛矿薄膜覆盖范围显著增加,同时该材料的平均晶体/形体尺寸已大大减小。所得的覆盖范围和晶体尺寸示于图11a)和图11c)中,直接从扫描电镜图像估计,发现对于退火的PEDOT:PSS薄膜是80 $\pm$ 1%,且对于交联的膜是97 $\pm$ 1%。

[0820] 当对所得器件的性能进行比较时,如图12a)所示,发现在交联的PEDOT:PSS上处理的器件表现出约0.8V的开路电压,而在退火的PEDOT:PSS上处理的器件仅获得约0.64V的开路电压。这与由于改善了钙钛矿薄膜的覆盖范围,在PCBM层和PEDOT:PSS层中的电荷之间的电荷重组减少一致。与表现出17.2mAcm<sup>-2</sup>短路电流的退火的PEDOT:PSS器件相比,使用交联的PEDOT:PSS的器件表现出稍微降低的短路电流16.2mAcm<sup>-2</sup>,虽然区别很小并且在实验误差之内。最后,最佳器件的能量转换效率达到了大于6.7%的值,严重超出达到5.6%的退火的PEDOT:PSS器件。

[0821] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和NiO作为p型触点

[0822] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和NiO都是目前用于高效和稳定的有机光伏器件的通常的p型材料。在此,通过将合适的前体溶液旋涂在FTO上并且随后进行在500 $^{\circ}$ C下烧结的步骤以确保完全结晶的金属氧化物层,本发明人制备了器件。从图13的SEM照片中可以看出,钙钛矿溶液的表面覆盖范围对于该材料是一个问题。

[0823] 并入这些层的器件的光伏性能示于图14中。

[0824] 与常规的构造进行比较

[0825] 最后,在图15b)中,对最佳倒置器件与常规构造器件进行了比较,其中,该最佳倒置器件并入了PEDOT:PSS作为空穴接受层且PC<sub>60</sub>BM作为电子提取层,该常规构造器件由TiO<sub>2</sub>电子接受层和螺-OMeTAD作为空穴传输层构成。两个体系都惊人地获得了超过17.5mAcm<sup>-2</sup>的

短路电流,和超过0.9V的高开路电压。常规构造11.8%的能量转换效率和倒置器件7.54%的能量转换效率的主要区别是后者较低的填充因子。这可能是因为如图5.a.中所示的PEDOT:PSS和PCBM之间的渗漏问题或者是因为串联电阻损失,很可能是由于使用TiO<sub>x</sub>覆盖层的必要性,以便能够在环境空气条件下处理这些器件。

[0826] 所公开的所提出的器件提供了一种全新的方法来设计构造,特别是因为所用的材料都是目前有机光电池产业通常使用的和大量生产的,因此,应该会高度加速大批量生产系统的开发。

#### [0827] 结论

[0828] 空穴通过FTO来收集的倒置器件结构,对于与无机光伏底部电池一起使用的串联应用来讲是必要的。在此示出了基于半导体钙钛矿吸收剂以及PEDOT:PSS和[60]PCBM形式的选择性n型触点和p型触点的,在低温、环境空气中溶液加工的光伏电池。这些倒置结构实现了7.5%的能量转换效率。在某种意义上,这证明了钙钛矿薄膜技术对于各种各样可能的器件构形的通用性,而且同样重要的是,这消除了有机光伏群体使用钙钛矿技术的任何障碍。

#### [0829] 双源气相沉积

##### [0830] 基底制备

[0831] 基底制备过程在空气中进行。通过用Zn金属粉末和用超纯水(milliQ water)稀释过的2M HCl蚀刻对涂覆有氟掺杂的锡氧化物(FTO)的玻璃板进行图案化,然后用2%的用超纯水稀释过的清洗液(hellmanex)进行清洗,用超纯水、丙酮和乙醇进行漂洗,并用干净的干燥空气进行干燥。随后用氧等离子体进行处理10分钟。旋涂异丙醇钛在乙醇中的酸性溶液,然后在150°C下烧结10分钟,然后在500°C下烧结30分钟,形成TiO<sub>2</sub>的致密层。

##### [0832] 气相沉积

[0833] 所使用的系统是双源蒸镀系统,以更好地单独管理有机源和无机源。蒸镀器是具有陶瓷坩锅的Kurt J.Lesker迷你光谱沉积系统(Kurt J.Lesker Spectros Deposition System)(OLED源),其容纳在充满氮气的干燥手套箱中(图18)。因此,所有的过程都在无氧的环境中操作。操作室被设计为在5E-6毫巴的压力下工作,其中气相颗粒能够直接移动到基底。将样品面朝下保持在含有源粉末的坩锅上方的支撑物上。两个晶体传感器监测器仅位于坩锅上方10厘米处,以独立地监测每个源的沉积速率而互不干扰。它们的测量结果作为反馈来调节源化学品的加热温度。邻近基底支撑物的地方可提供另一晶体传感器,其可被用来测量总沉积厚度。

##### [0834] 修正系数(Tooling factor)的测量

[0835] 因为源到监测器的距离不同于源到基底的距离,所以对每个源的修正系数(沉积在传感器上的材料与沉积在样品上的材料的比率)单独进行标定。由于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的密度不可提供,假定为1g/cm<sup>3</sup>。设置和结果示于表5中。



[0836]

源	设置			结果		
	密度	蒸镀速率	蒸镀时间	传感器上的值	平均真实厚度	修正系数
源 1: CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> I	1g/cm <sup>3</sup>	16A/s	32 分钟	32kA	1.48um	2.16
源 2: PbCl <sub>2</sub>	5.85g/cm <sup>3</sup>	5A/s	32 分钟	10kA	185nm	5.41

[0837] 表5修正系数测量

[0838] 需要注意的是,由于有机源CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I在蒸镀过程中不稳定,所以它很难不断蒸镀,并且其沉积速率与设定值具有至多+/-20%的偏差。通过Veeco(维易科公司)DekTak150膜厚探头测量物理厚度。

[0839] 双源钙钛矿沉积

[0840] 本发明人的目的在于通过在双源沉积系统中蒸镀来研究“平面结”钙钛矿太阳能电池。蒸镀的钙钛矿可直接沉积在TiO<sub>2</sub>致密层的顶部而没有介孔层(图20b和图20c)。

[0841] 称量约200mg和100mg的有机源CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I和无机源PbCl<sub>2</sub>,并分别加载在两个坩埚中。将样品面朝下插入到基底支撑物上。一旦腔室内的压力抽空到5E-6毫巴,就打开两个OLED源的闸门,同时对上述源进行加热。一旦两个源达到设定值,就打开基底的闸门,同时转动支撑物,以得到均匀的薄膜。

[0842] 蒸镀完成后,对应于两个源的组成,样品的颜色发生改变。然后将所有样品放置在热板上以在100℃下干燥50分钟,在旋涂空穴传输体层之前使钙钛矿晶体结晶。图21示出了在热板上使钙钛矿晶体退火后的表面图像。到目前为止,在实验中,添加有叔丁基吡啶(tBP)和双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(Li-TFSI)的7%的螺-OMeTAD在氯苯中的溶液用作空穴传输体,并且以2000rpm的转速旋涂45秒。最后,蒸镀Ag触点电极而完成器件(图20a)。

[0843] 对蒸镀的钙钛矿与传统旋涂的钙钛矿进行比较,蒸镀的钙钛矿具有更均匀、更平的表面,而孔更少(图21)。全覆盖的蒸镀的钙钛矿不仅与TiO<sub>2</sub>的致密层充分接触,而且将空穴传输层与致密层隔离开。这无疑将会有助于整个系统的光电流和电压。

[0844] 器件表征

[0845] 实验以如下实验开始:在恒定总厚度的前提下,从4:1到16:1改变CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I:PbCl<sub>2</sub>的摩尔比组成。一旦该组成已经被优化,在最佳组成的前提下,研究了所需要的厚度。

[0846] 将CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的沉积速率设定为5.3Å/s且PbCl<sub>2</sub>的沉积速率设定为1Å/s,获得最好的性能为13%的电功率效率,如果考虑到修正系数,上述沉积速率理想地应给出9.3:1的摩尔比。然而,如上文中所提及,因为有机源CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的蒸镀总是有误差,在传感器1上示出的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的最终厚度为44.4kÅ,而不是预期的42.4kÅ。换言之,CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I的真实平均沉积速率应为5.6Å/s,而不是设定值5.3Å/s。在这种情况下,实际上在CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I:PbCl<sub>2</sub>的摩尔比为9.8:1的前提下,沉积了膜,该膜给出了用DekTak探头测得的230nm的物理厚度。

[0847] 如图22中所示,最好的性能是:短路光电流J<sub>sc</sub>为21.47mA/cm<sup>2</sup>,开路电压V<sub>oc</sub>为1.07伏和填充因子(FF)为0.67,得到的能量电转换效率高达15.36%。在100mWcm<sup>-2</sup>的模拟AM 1.5G太阳光的光照下测量了电流-电压特性(2400Series SourceMeter,Keithley Instruments(2400系列数字源表,吉时利仪器公司)),并且用金属条栅遮蔽太阳能电池以限定活性区域,其典型地是0.076cm<sup>2</sup>,并且在不透光的样品支撑物中测量以最小化任何边

缘效应。

[0848] 如图23所示,为了确定蒸镀的膜中的内容物,测量了蒸镀的钙钛矿表面的XRD图案,并随后与旋涂的钙钛矿和其他必要的化学物质的传统XRD图案进行了比较。根据XRD图案,清楚地表明,蒸镀的钙钛矿与由在DMF中的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 $\text{PbCl}_2$ 前体处理(称作K330)的溶液处理的钙钛矿膜几乎相同,这表明蒸镀的钙钛矿与旋涂的钙钛矿具有相同的晶体结构。

[0849] 在图24中的最后的测量是200nm的蒸镀的膜和旋涂的膜之间吸光度的比较。两个200nm的“平面结”蒸镀钙钛矿的吸光度与200nm“平面结”旋涂钙钛矿具有类似的吸光度形状,但蒸镀的钙钛矿具有大得多的吸收单元。

[0850] 结论

[0851] 在此,通过适当地控制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 $\text{PbCl}_2$ 的沉积速率和在基底上沉积的厚度,证明了具有超过15%的电能转换效率的在平面结太阳能电池上蒸镀的混合无机-有机钙钛矿。利用蒸镀技术来制备钙钛矿太阳能电池的实现克服了溶液工艺的限制(该限制是找到溶解化学物质的合适的溶液),从而也有助于混合无机-有机太阳能电池的商业化。

[0852] 通常,认为有利的是,在钙钛矿中保持3D晶体结构,而不是创建将不可避免地具有较大的激子结合能的层状钙钛矿(《发光期刊》,60&61期(1994年)269-274页(Journal of Luminescence 60&61(1994)269274))。还有利的是,能够调节钙钛矿的带隙。带隙可以通过改变金属阳离子或卤离子而改变,这直接同时影响电子轨道和晶体结构。或者,晶体结构可以通过改变有机阳离子(例如,甲基铵阳离子改变为甲脒阳离子)而被改变。然而,为了在钙钛矿晶体内适合,必须满足下面的几何条件:

$$[0853] \quad (R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_B + R_Y)$$

[0854] 其中, $R_{A,B,\&X}$ 是 $\text{ABX}$ 离子的离子半径。本发明人意外地发现,甲脒阳离子( $\text{FO}$ )确实在 $\text{FOPbBr}_3$ (四方晶体)钙钛矿或 $\text{FOPbI}_3$ (立方晶体)钙钛矿及其混合卤离子的钙钛矿的3D晶体结构中形成了钙钛矿结构。

[0855] 两步钙钛矿层制备

[0856] 基底制备

[0857] 用Zn粉和2M HCl的混合物将电极图案蚀刻到涂覆有氟掺杂的锡氧化物的玻璃基底(FTO,TEC 7皮尔金顿玻璃)上。然后,依次用清洗液、去离子水、丙酮、丙-2-醇和 $\text{O}_2$ 等离子体对上述玻璃基底进行清洗。

[0858] 电子选择性层沉积

[0859]  $\text{TiO}_2$ 的薄层(约50nm)用作电子选择性层。通过旋涂(转速=2000rpm,加速度=2000rpm/s,时间=60s)如下的过滤(0.45 $\mu\text{m}$ 的PTFE过滤器)溶液将其沉积在基底上,该溶液含在乙醇中的异丙醇钛并添加有HCl。将这些膜加热至500 $^\circ\text{C}$ 持续30分钟。

[0860]  $\text{PbI}_2$ 和 $\text{PbCl}_2$ 的蒸镀

[0861] 在约 $10^{-6}$ 毫巴的压力下,以约 $2\text{\AA}/\text{s}$ 的速率用荫罩通过热蒸镀将 $\text{PbI}_2$ 或 $\text{PbCl}_2$ 的薄膜(约150nm)沉积在基底上。对于 $\text{PbI}_2$ 和 $\text{PbCl}_2$ 的蒸镀温度分别为约270 $^\circ\text{C}$ 和310 $^\circ\text{C}$ 。

[0862] 浸涂钙钛矿转变

[0863] 对于浸涂,在充满氮气的手套箱中,将在 $\text{PbI}_2$ 或 $\text{PbCl}_2$ 中预涂过的基底浸入到20mg/ml的甲基碘化铵在无丙-2-醇中的溶液中。对于所有器件浸涂时间是恒定的,都是10分

钟。浸涂后,在120℃下在氮气氛下对基底进行退火10分钟。浸涂时间可为10秒至2小时。对于在本专利中给出的实施例,浸涂时间为10分钟。

[0864] 空穴传输材料沉积

[0865] 空穴传输材料,2,2',7,7'-四-(N,N-二-对甲氧基苯胺)9,9'-螺二芴(螺-OMeTAD),通过在充满氮气的手套箱中旋涂(转速=2000rpm,加速度=2000rpm/s,时间=60s)如下的溶液来沉积,该溶液是含有作为添加剂的80摩尔%的叔丁基吡啶(tBP)和30摩尔%的双(三氟甲磺酰)亚胺锂(Li-TFSI)的80mM的氯苯溶液。

[0866] 顶部电极沉积

[0867] 以约2Å/s的速率通过热蒸镀沉积(压力约5微托)来沉积厚度为150nm的顶部银电极。

[0868] 器件的电流-电压特性

[0869] 为了测量太阳能电池的性能,用一类AAB ABET太阳模拟器产生了模拟AM1.5太阳光,其中,使用NREL校准的KG5过滤的硅参考电池对该太阳模拟器进行校准以产生106.5mW/cm<sup>2</sup>当量照度的模拟AM 1.5。300nm至900nm之间的失配因子经计算为1.065,这超出了KG5过滤的硅参考电池和钙钛矿测试电池的操作范围。用数字源表(sourceter,吉时利2400,美国)记录电流-电压曲线。用金属条栅遮蔽太阳能电池以限定太阳能电池的活性区域(0.0625cm<sup>2</sup>)。器件的电流密度-电压特性示于图32中(PbI<sub>2</sub>作为光活性层(虚线)和浸涂后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>作为光活性层(实线))和图33中(PbCl<sub>2</sub>作为光活性层(虚线)和浸涂后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>作为光活性层(实线))。

[0870] X射线衍射

[0871] X射线衍射(XRD)谱用帕纳科公司的X射线衍射仪(Panalytical X'Pert Pro x-ray diffractometer),由没有银电极的器件(FTO涂覆的玻璃、TiO<sub>2</sub>、光活性层、螺-OMeTAD)测得。结果示于图31中。

[0872] 扫描电子显微镜

[0873] 扫描电子显微镜(SEM)图像用日立S-4300由没有银电极的器件(FTO涂覆的玻璃、TiO<sub>2</sub>、光活性层、螺-OMeTAD)测得。电子显微照片示于图29中((a)PbCl<sub>2</sub>和(b)浸涂后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>)和图30中((a)PbI<sub>2</sub>和(b)浸涂后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)。

[0874] 结果与讨论

[0875] 通过使用在玻璃工业已容易获得的经济的技术,两步法使能够制备钙钛矿的均匀膜。在金属二卤化物的初始沉积之后,钙钛矿的均匀平面薄膜可通过渗透金属二卤化物和有机卤化物来制备。图31示出(a)PbCl<sub>2</sub>、(b)CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>、(c)PbI<sub>2</sub>和(d)CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>的薄膜的x射线衍射谱。来自两种前体的膜表现出对应于前体晶格的峰的相对强度降低和钙钛矿晶格的相对增加(前体的XRD谱中不存在),其表明绝大部分前体膜转变为钙钛矿。

[0876] 图29示出了器件的横截面扫描电子显微照片,从底部到顶部为玻璃基底、FTO、TiO<sub>2</sub>电子选择性层、光活性层、螺-OMeTAD。光活性层是(a)PbCl<sub>2</sub>和(b)浸涂后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>。图30示出了器件的横截面扫描电子显微照片,从底部到顶部为玻璃基底、FTO、TiO<sub>2</sub>电子选择性层、光活性层、螺-OMeTAD。光活性层是(a)PbI<sub>2</sub>和(b)浸涂后的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>。在这两个实例中,通过浸涂制备的钙钛矿显示出相对均匀。

[0877] 在图32和33中示出器件的电流密度-电压特性。在图32中,示出使用PbI<sub>2</sub>作为活性

层制备的器件(虚线)和通过在甲基碘化铵的丙-2-醇溶液中浸涂使其中蒸镀的 $\text{PbI}_2$ 已转变为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的器件(实线)的特性。对于 $\text{PbI}_2$ 的性能参数为 $J_{\text{sc}}=1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{PCE}=0.80\%$ ,  $V_{\text{oc}}=0.97\text{V}$ ,  $\text{FF}=0.57$ 。对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的性能参数为 $J_{\text{sc}}=5.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{PCE}=2.4\%$ ,  $V_{\text{oc}}=0.82\text{V}$ ,  $\text{FF}=0.61$ 。在图33中,示出使用 $\text{PbCl}_2$ 作为活性层制备的器件(虚线)和通过在甲基碘化铵的丙-2-醇溶液中浸涂使其中蒸镀的 $\text{PbCl}_2$ 已转变为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的器件(实线)的电流密度-电压特性。对于 $\text{PbCl}_2$ 的性能参数为 $J_{\text{sc}}=0.081\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{PCE}=0.006\%$ ,  $V_{\text{oc}}=0.29\text{V}$ ,  $\text{FF}=0.27$ 。对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的性能参数为 $J_{\text{sc}}=19.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{PCE}=7.0\%$ ,  $V_{\text{oc}}=0.80\text{V}$ ,  $\text{FF}=0.49$ 。在这两种情况下,示出了由上述两步法制备的可行的器件。

#### [0878] 电荷载流子扩散长度评估

[0879] 对于由光吸收所产生的且从薄固体膜有效收集的电荷(电子或空穴)来讲,电荷粒子的寿命(在与带相反电荷的粒子重组之前存活的时间)必须比它扩散穿过膜并流入到电极中的时间长。扩散系数( $D_e$ )和寿命( $\tau_e$ )的乘积可用于评估下述扩散长度( $L_D$ )  $L_D = \sqrt{D\tau}$ 。

[0880] 光致发光(PL)猝灭先前已成功地用于有机半导体,以确定光激发的束缚电子-空穴对(激子)的扩散长度。通过在激子猝灭层存在或不存在的条件下简单地制备固体薄膜,并将光致发光衰减建模为扩散方程,能够准确地确定激子寿命、扩散速率和扩散长度。具有顶部空穴猝灭层螺-OMeTAD的270nm厚的混合卤离子吸收剂层的横截面SEM图像示于图36中。

[0881] 根据1-D扩散方程(方程1),通过计算在膜中激发的数量和分布 $n(x, t)$ ,对PL衰减动力学进行建模:

$$[0882] \quad \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - k(t)n(x,t) \quad (1),$$

[0883] 其中 $D$ 是扩散系数, $k(t)$ 是不存在任何猝灭剂材料的情况下的PL衰减速率。总衰减速率 $k$ 通过将扩展指数衰减拟合为由涂覆有PMMA的钙钛矿层测量的PL数据来确定。假设到达界面的所有光生载流子都被猝灭,边界条件 $n(L, t)=0$ ,其中,在玻璃/钙钛矿界面处 $x=0$ ,且 $L$ 是钙钛矿膜厚度,猝灭剂层的效果被包括。因为所有样品都从样品的玻璃基底侧被光激发,光激发的初始分布表示为: $n(x, 0)=n_0\exp(-\alpha x)$ ,其中 $\alpha$ 是吸收系数。然后,粒子的扩散长度 $L_D$ 由 $L_D = \sqrt{D\tau}$ 确定,其中 $\tau=1/k$ 是在没有猝灭剂的情况下的重组寿命。如果自由电荷主要在光激发时产生,则PL衰减表示电荷载流子的减少,且空穴或电子的扩散系数能够根据所使用的猝灭层来评估。来自扩散模型拟合的结果示于图34和图35中,并且将参数总结在表6中( $D$ 是扩散常数和 $L_D$ 是扩散长度)。

#### [0884] 表6

钙钛矿	粒子	$D (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$L_D (\text{nm})$
[0885] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	电子	$0.042 \pm 0.016$	<b>1094 ± 210</b>
	空穴	$0.054 \pm 0.022$	<b>1242 ± 250</b>
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	电子	$0.017 \pm 0.011$	<b>117 ± 38</b>
	空穴	$0.011 \pm 0.007$	<b>96 ± 29</b>

[0886] 在图37中对三碘化物钙钛矿( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ )和混合卤离子钙钛矿( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )

进行了比较,图37示出涂覆有PMMA的混合卤离子有机铅三卤化物钙钛矿膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  (黑色正方形)和涂覆有PMMA的有机铅三碘化物钙钛矿膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (灰色正方形)的光致发光衰减。寿命 $\tau_e$ 是达到初始强度的 $1/e$ 所需的时间。

[0887] 引人注目的是,在混合卤离子钙钛矿中电子和空穴的扩散长度均大于 $1\mu\text{m}$ ,其显著比 $100\text{nm}$ 至 $200\text{nm}$ 的吸收深度更长。这表明,对于这种特定的钙钛矿吸收剂应该没有对微观结构或纳米结构的需求。三碘化物钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 膜对于电子和空穴都具有约 $100\text{nm}$ 的较短的扩散长度。混合卤离子钙钛矿的大扩散长度使得能够构建厚度超过 $100\text{nm}$ 的具有钙钛矿层的光伏器件,该光伏器件表现出良好的器件特性。

[0888] 方法

[0889] 钙钛矿前体制备:

[0890] 使在乙醇中的 $33\text{wt}\%$ 的甲胺(西格玛奥德里奇)与在水中的 $57\text{wt}\%$ 的氢碘酸(HI,西格玛奥德里奇)在室温下进行反应来制备甲基碘化胺(MAI)。在搅拌的同时滴加HI。经在 $100^\circ\text{C}$ 下干燥,形成白色粉末,将其在真空烘箱中干燥过夜,并在使用前用乙醇重结晶。为形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前体溶液,以MAI:PbCl<sub>2</sub>/PbI<sub>2</sub>的摩尔比 $3:1$ ,将甲基碘化胺和氯化铅(II)(西格玛奥德里奇)或碘化铅(II)(西格玛奥德里奇)溶解在无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,最终浓度为 $0.88\text{M}$ 氯化铅/碘化铅和 $2.64\text{M}$ 甲基碘化胺。

[0891] 基底制备:

[0892] 用于吸收、TA和PL测量的玻璃基底依次用 $2\%$ 的清洗液(Hellmanex)、丙酮、丙-2-醇和 $\text{O}_2$ 等离子体进行清洗。在氟掺杂的锡氧化物(FTO)涂覆的玻璃(皮尔金顿, $7\Omega\text{cm}^{-1}$ )上制备器件。起初,通过用 $2\text{M}$  HCl和锌粉蚀刻FTO,将FTO从阳极触点下的区域中除去,以防止在与测量端子接触时分流。然后如上所述对基底进行清洗和等离子体蚀刻。通过旋涂异丙醇钛在乙醇中的微酸性溶液来沉积致密 $\text{TiO}_2$ 的空穴阻挡层,并且在 $500^\circ\text{C}$ 下退火30分钟。以 $2000\text{rpm}$ 转速进行旋涂60秒。

[0893] 钙钛矿沉积:

[0894] 为了形成用于光谱测量的钙钛矿层,在空气中将非化学计量的前体以 $2000\text{rpm}$ 的转速旋涂在基底上。对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ,前体按原样使用;对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,以前体溶液:DMF的比例 $1:1$ 用DMF对前体进行稀释。旋涂后,在 $100^\circ\text{C}$ 下对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜进行退火45分钟,并在 $150^\circ\text{C}$ 下对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 进行退火15分钟。然后,在空气中,通过旋涂具有下述条件的氯苯溶液来沉积顶部猝灭剂: $10\text{mg}/\text{ml}$ 的聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA,西格玛奥德里奇)和 $30\text{mg}/\text{ml}$ 的苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(PCBM;Solenne BV),都以 $1000\text{rpm}$ 的转速旋涂,以及 $0.46\text{M}$ 的 $2,2',7,7'$ -四-(N,N-二-对甲氧基苯胺) $9,9'$ -螺二芴(螺-OMeTAD;Borun化学公司),以 $2000\text{rpm}$ 的转速旋涂。

[0895] 表征:

[0896] 用场发射扫描电子显微镜(日立S-4300)来获得SEM图像。样品厚度用Veeco公司Dektak150表面光度仪来测量。

[0897] 光致发光测量和拟合:

[0898] 用时间相关单光子计数(TCSPC)装置(FluoTime300,PicoQuant GmbH)进行稳态和时间分辨PL测量。用 $507\text{nm}$ 激光头(LDH-PC-510,PicoQuant GmbH)对膜样品进行光激发,其中,以 $0.3\text{--}10\text{MHz}$ 之间的频率进行脉冲,脉宽为 $117\text{ps}$ ,且流量密度为约 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。使用高分

分辨率单色和混合光电倍增检测器组件(PMA混合40,PicoQuant GmbH)收集PL。

[0899] 描述在没有任何淬灭剂情况下的光致发光动力学的参数需要输入到扩散模型中。这些参数通过用该形式的扩展指数衰减函数对由PMMA封盖的钙钛矿薄膜测量的背景校准的PL进行拟合来得到,  $I(t) = I_0 e^{-t/\tau_0}$ 。

[0900] 拟合参数的误差通过检查由独立地改变每个拟合参数获得的减小的 $\chi^2$ 表面来确定。在每种情况下都使用 $\chi_R^2(p)/\chi_R^2 = 1.2$ 的截止值,以获得在68%的置信等级的限值。为便于对具有不同淬灭剂的样品之间的寿命进行比较, $\tau_0$ 被定义为激发后PL强度降低到其峰值强度的 $1/e$ 时所需的时间。该寿命准确度的误差为点值范围的一半,这些点值的平均值在 $1/e$ 线的一个标准偏差内。光致发光动力学的结果示于图34、图35和图37中。

[0901] 扩散模型

[0902] 根据1-D扩散方程,通过计算在膜中激发的数量和分布 $n(x, t)$ ,对PL衰减动力学进行建模:

$$[0903] \quad \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - k(t)n(x,t)$$

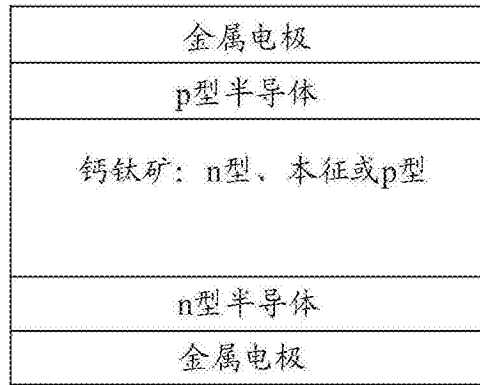
[0904] 其中D是扩散系数, $k(t)$ 是不存在任何淬灭剂材料的情况下的PL衰减速率。总衰减速率, $k = 1/k_f + 1/k_{nr} = \beta\tau^{-\beta}t^{\beta-1}$ ,通过将扩展指数衰减拟合为由具有PMMA的钙钛矿层测量的PL数据来确定,并假设与封盖材料无关。假设到达界面的所有激子都被淬灭,具有单元效率( $n(L, t) = 0$ ,其中,在玻璃/钙钛矿界面处 $x = 0$ ,且L是钙钛矿膜厚度),淬灭剂层的效果被包括。因为激发脉冲来自样品的玻璃基底侧,激子的初始分布表示为: $n(x, 0) = n_0 \exp(-\alpha x)$ ,其中 $\alpha = A/L$ (在507nm/钙钛矿层厚的吸光度)。由于激光脉冲在钙钛矿/淬灭剂界面处的反射所导致的该分布的任何偏差,被认为是可忽略不计的。为了计算扩散长度 $L_D$ ,改变扩散系数以最小化降低的卡方值,

$$[0905] \quad \chi^2 = \frac{1}{(n-p-1)} \sum \frac{(y(t) - y_c(t))^2}{y(t)}$$

[0906] 其中, $y(t)$ 和 $y_c(t)$ 是在时间t时所测量的和计算的PL强度, $n$ 是数据点的数量, $p$ 是拟合参数的数量。用克朗可尼克尔森算法和整个膜上集合的激子数量,在数字上求解该方程,以确定在时间t时的总PL强度。通过用仪器响应函数(IRF)迭代再卷积将扩展指数和1-D扩散模型都拟合成实验TCSPC数据,该仪器响应函数是单独记录的,从而观察到的PL强度是实际衰减曲线 $f(t)$ (用IRF卷积), $g(t)$ 的结果。

$$[0907] \quad I(t) = \int g(t)f(t-t')dt'$$

[0908] 平均扩散长度 $L_D$ 由下式给出  $L_D = \sqrt{D\tau_0}$ ,其中 $\tau_0$ 是在没有淬灭剂的情况下PL降低到其初始强度的 $1/e$ 时所需的时间。

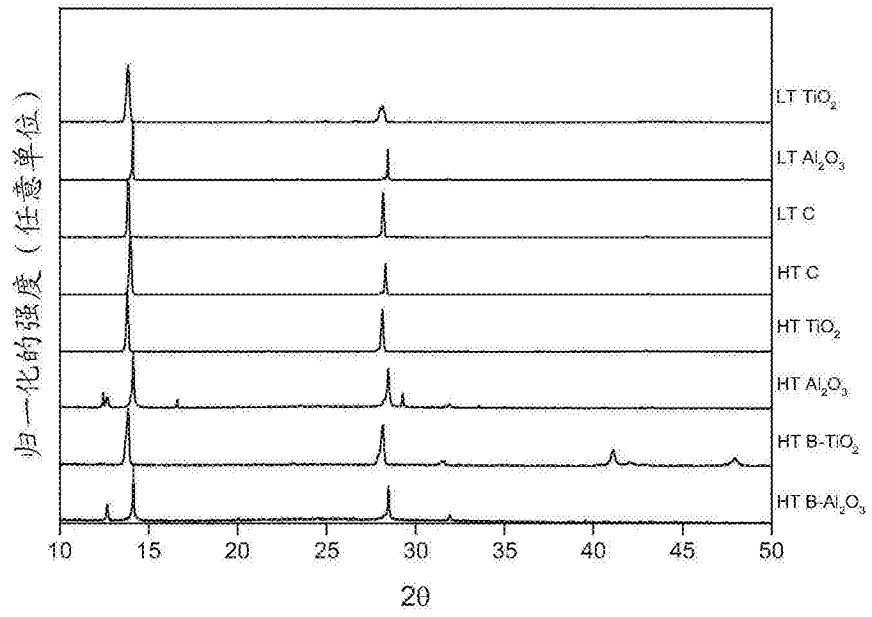


(a)

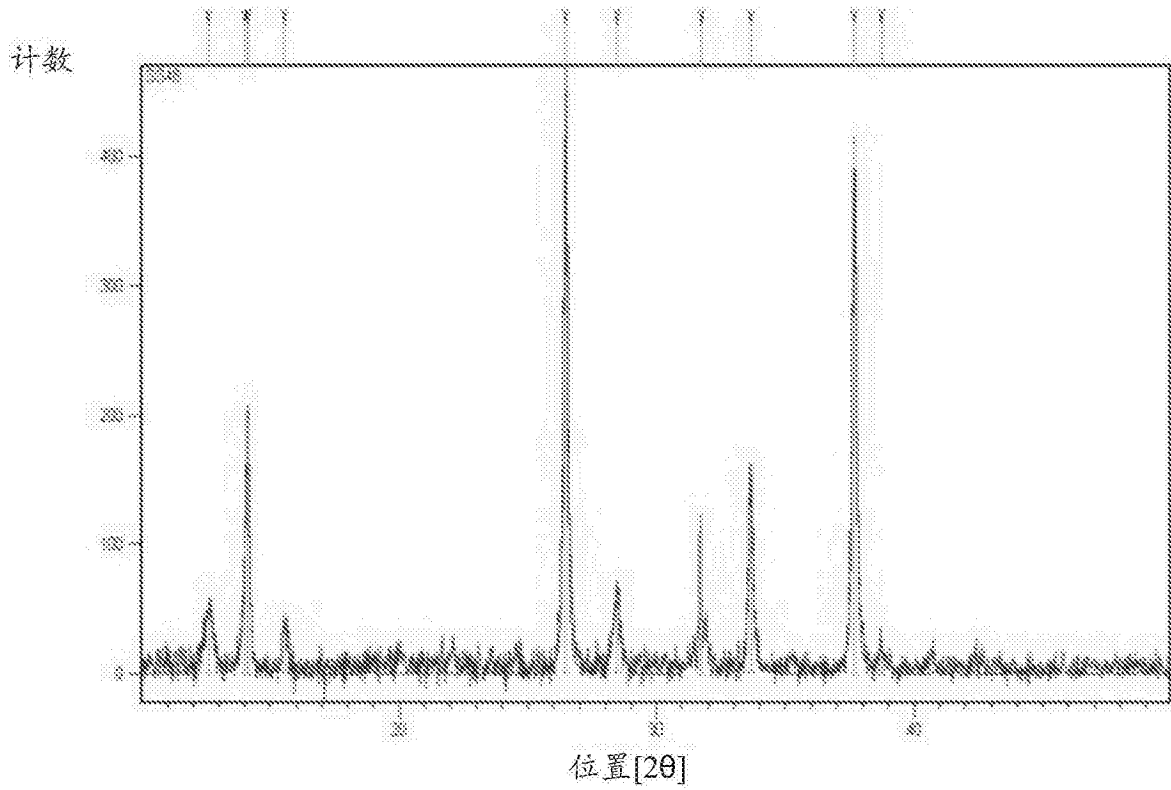


(b)

图1



(a)



(b)

图2



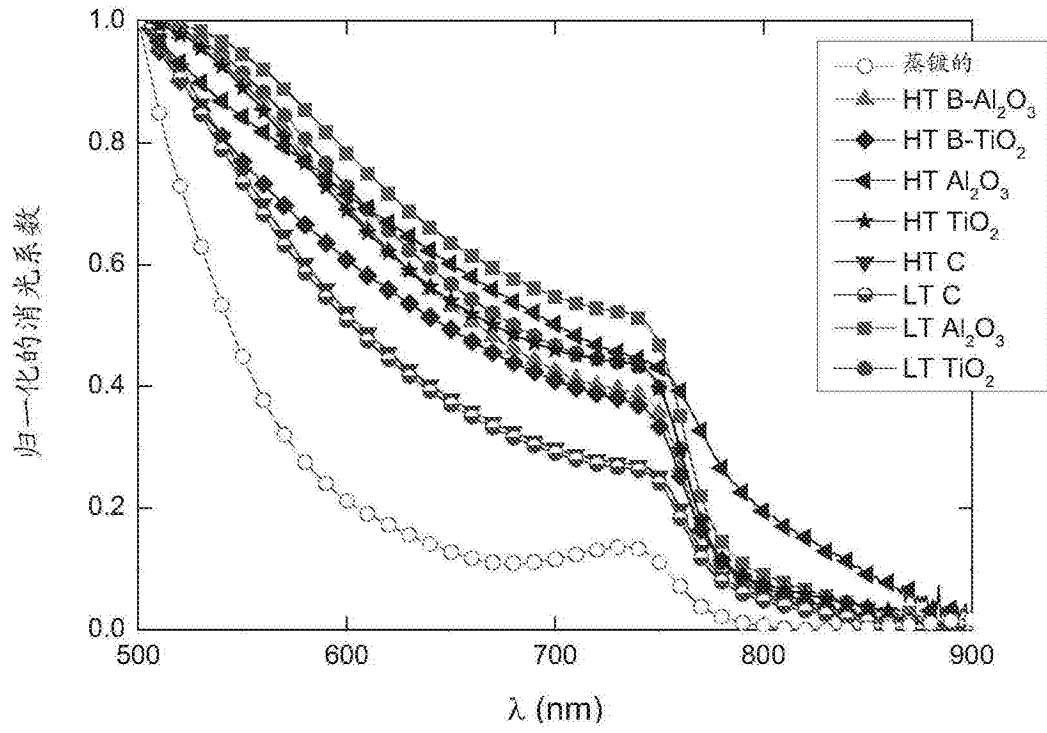


图3

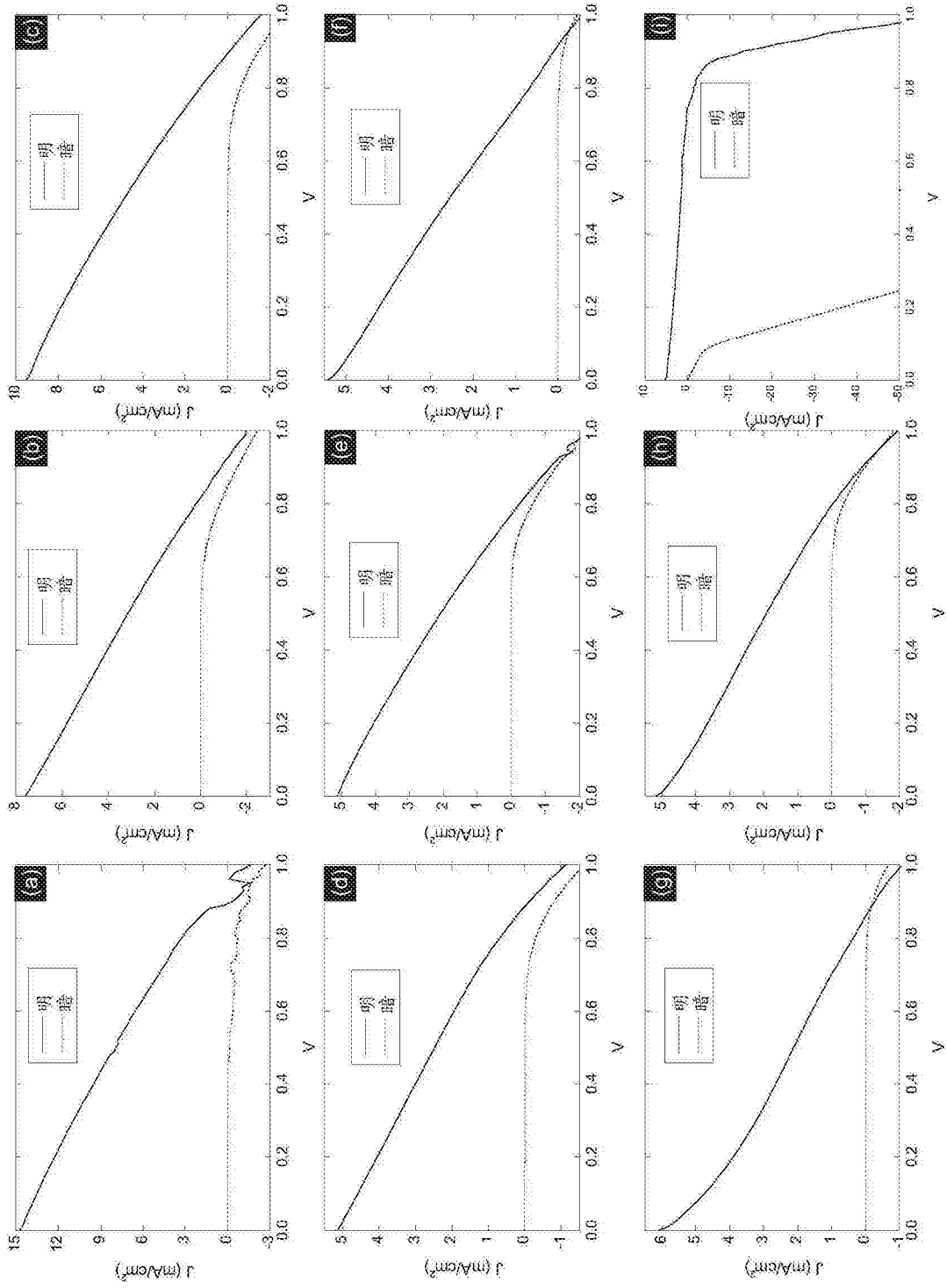


图4

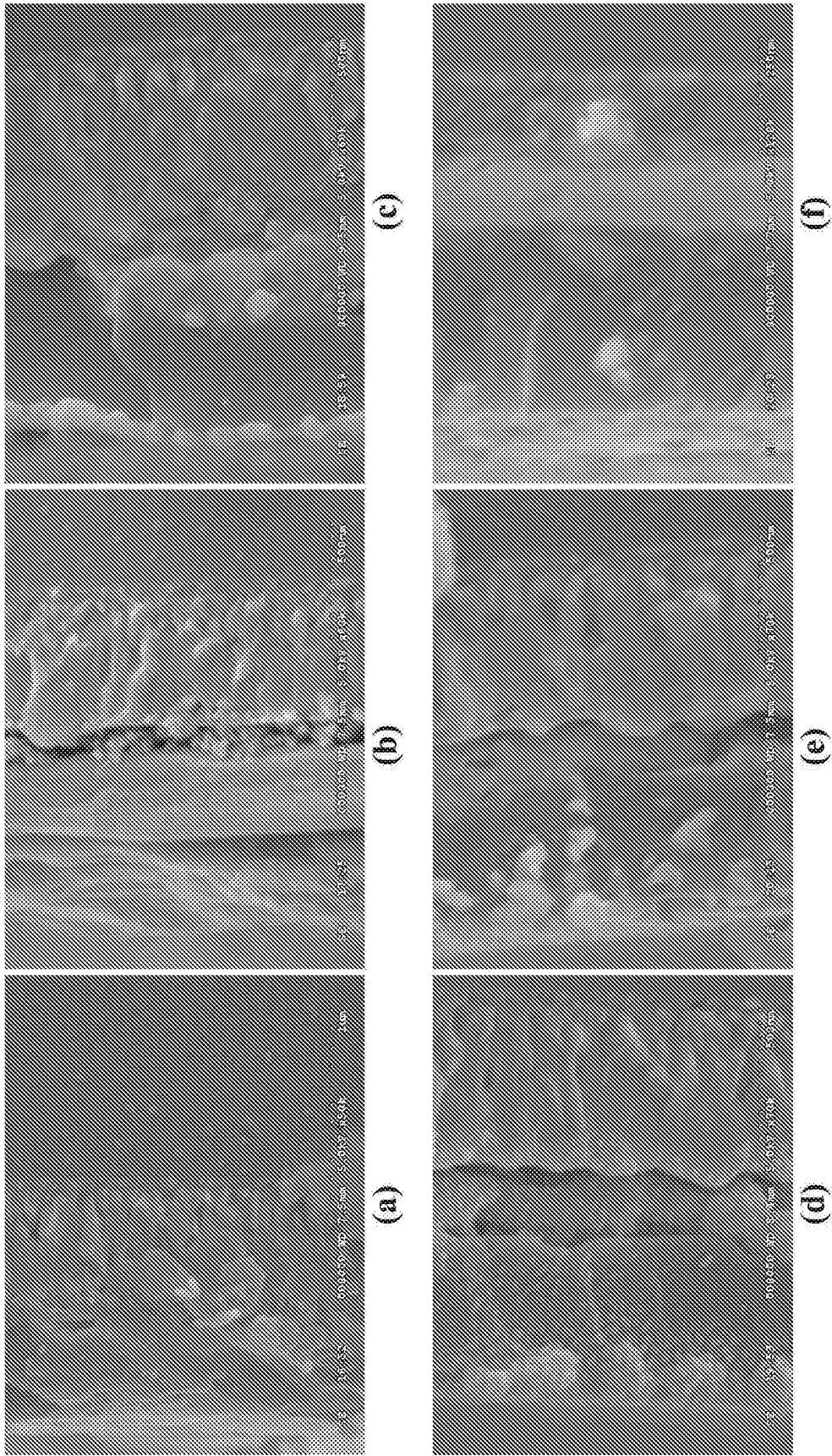


图5

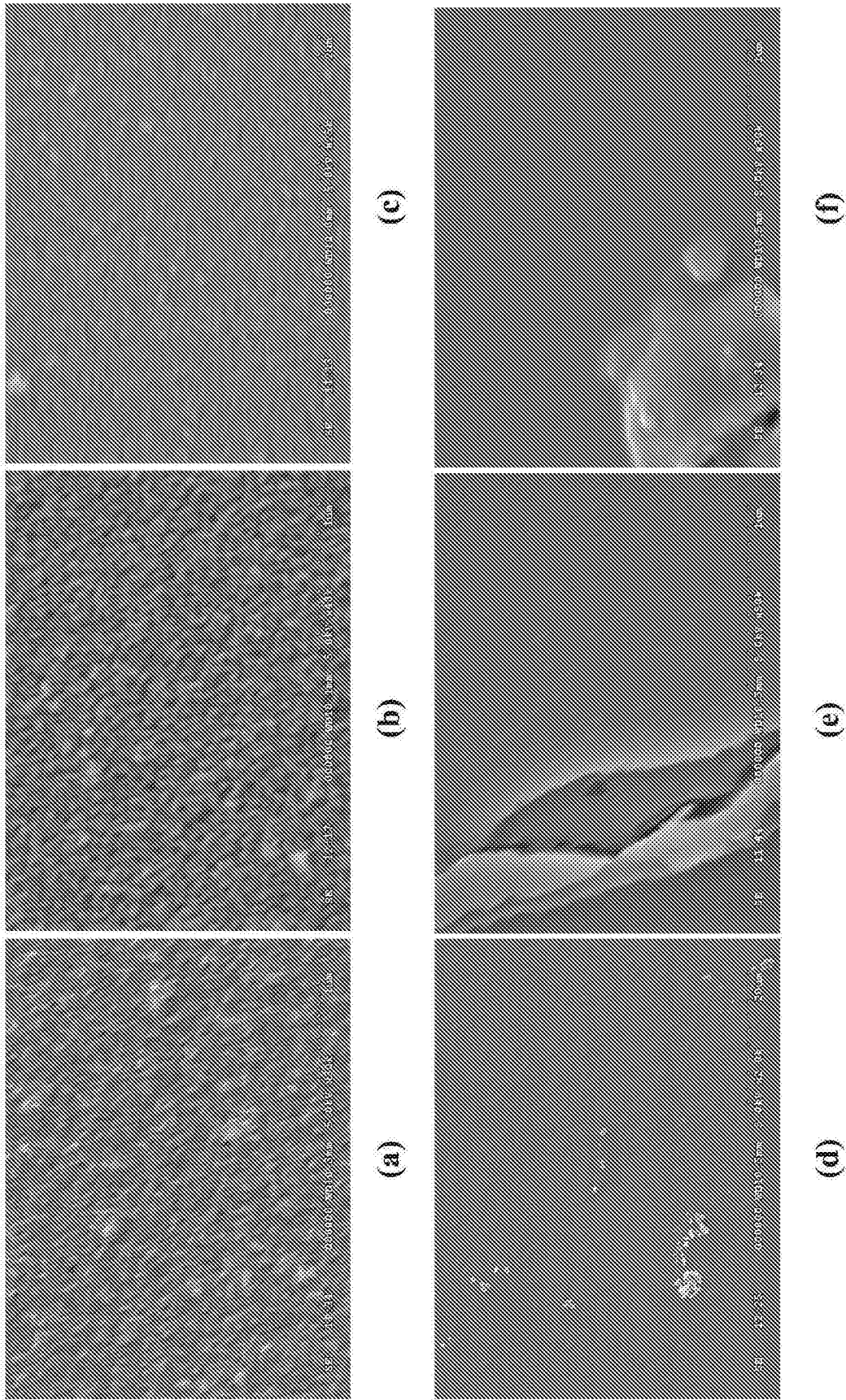
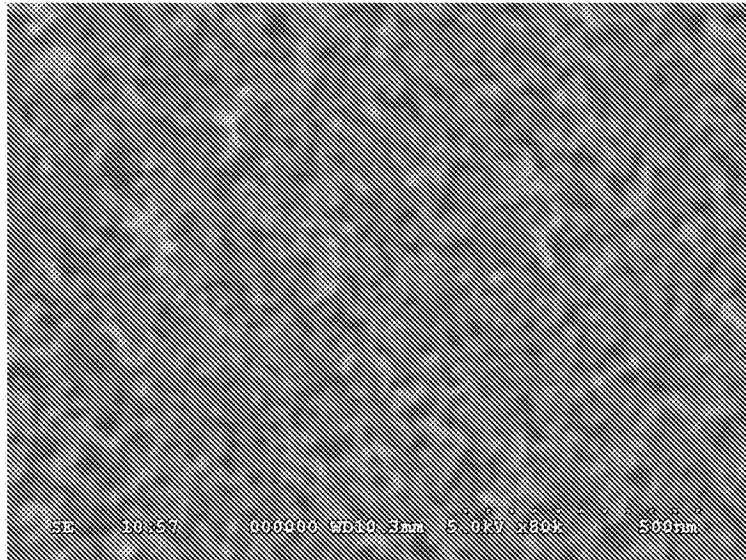
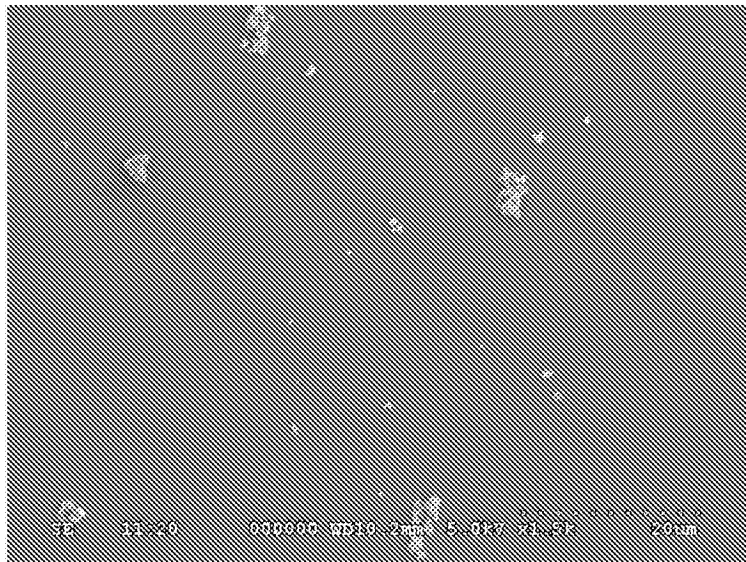


图6



(a)



(b)

图7

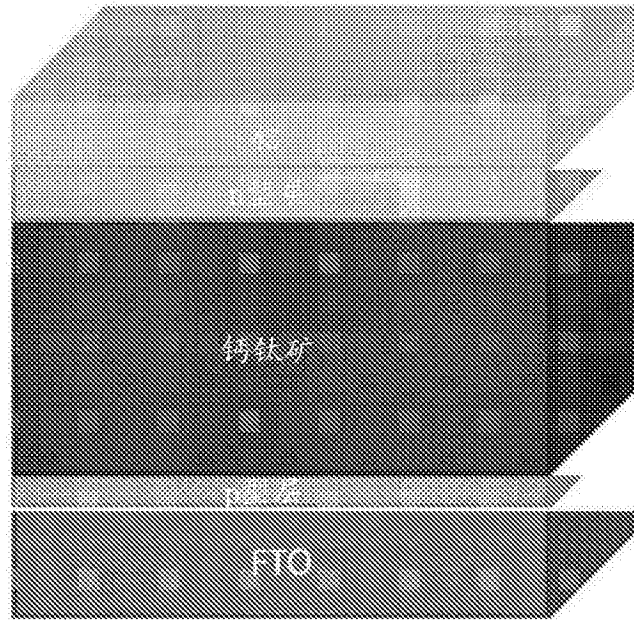


图8

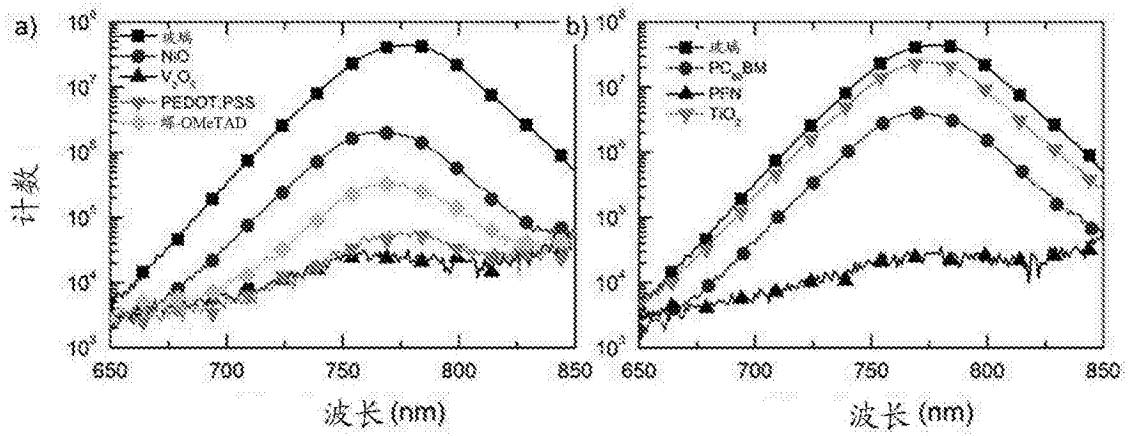


图9

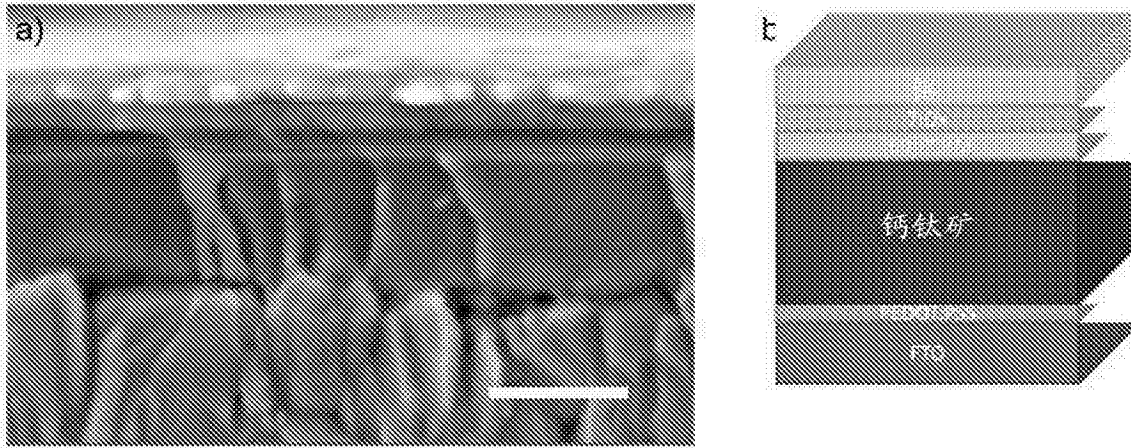


图10

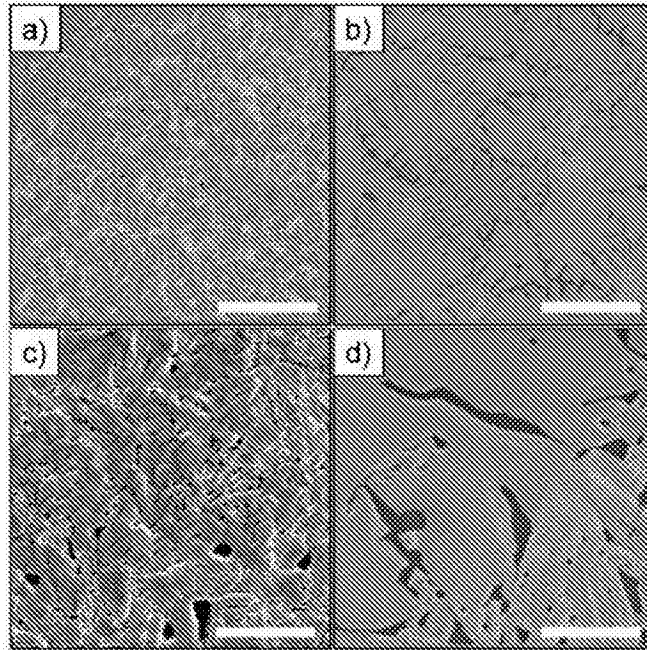


图11

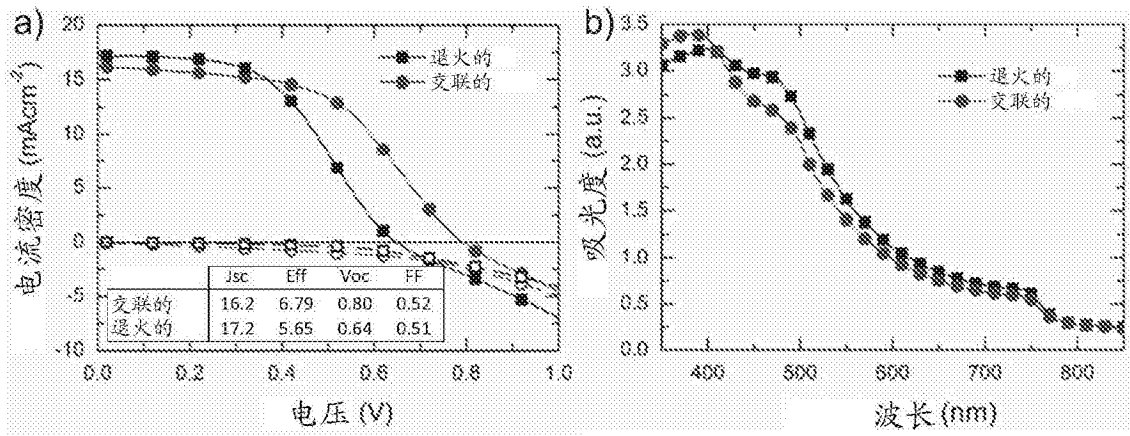


图12

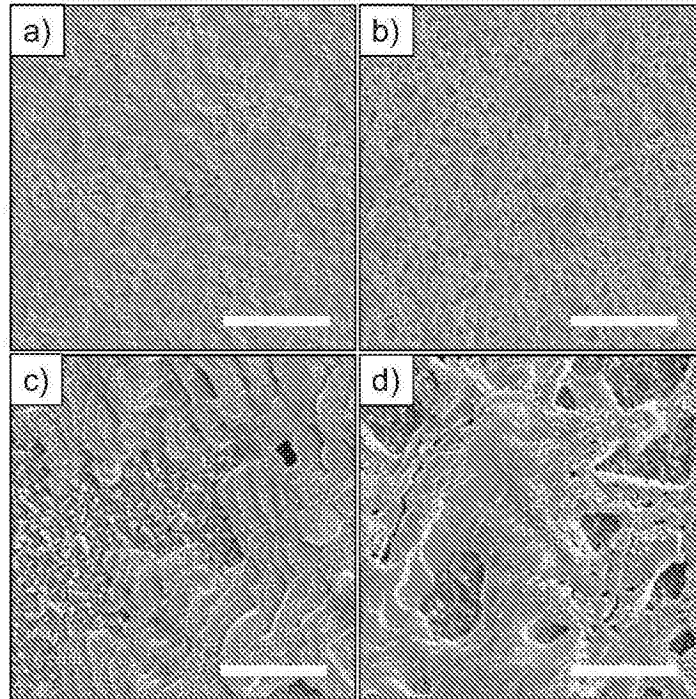


图13



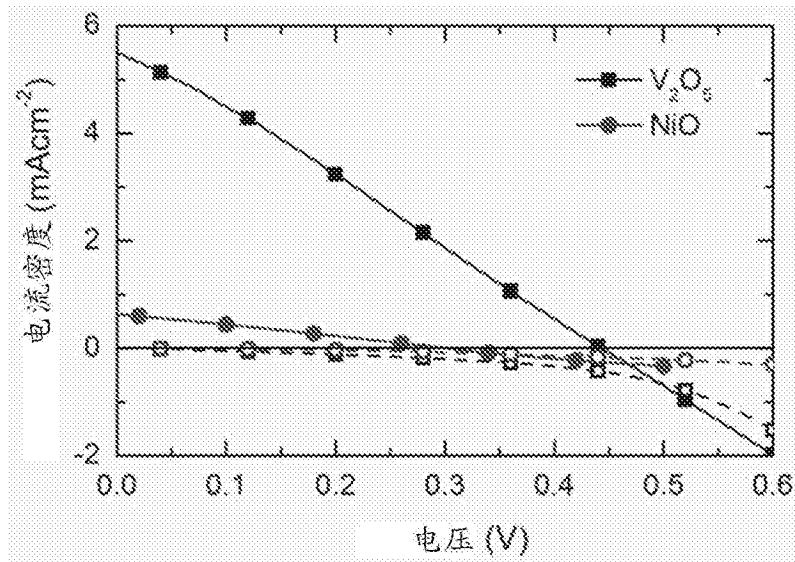


图14

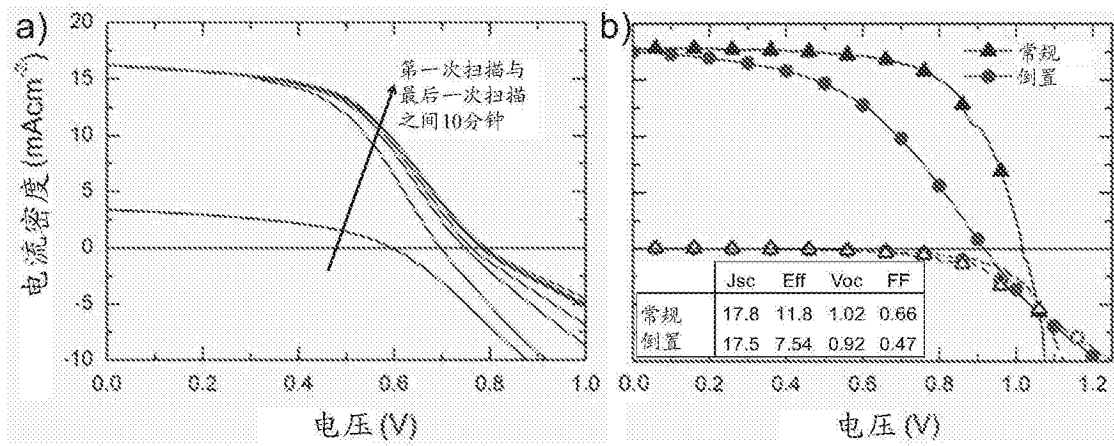


图15

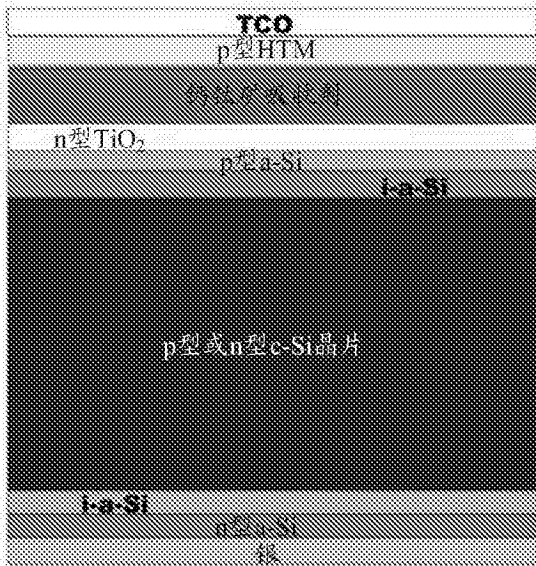


图16

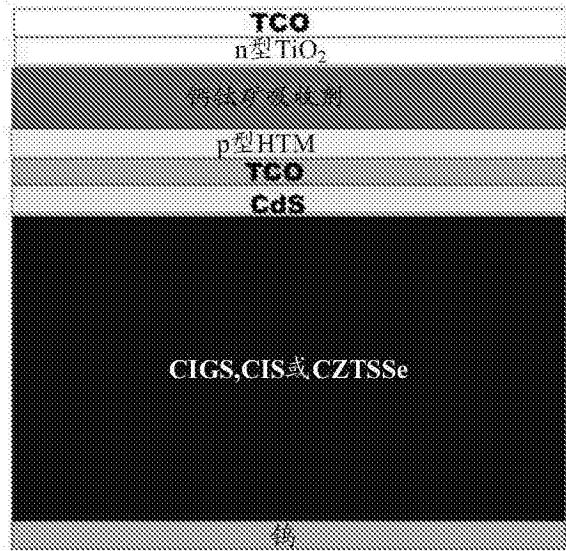


图17

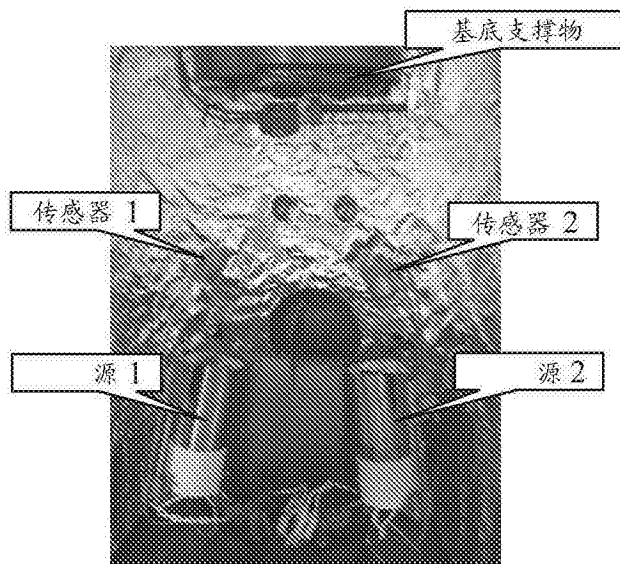


图18

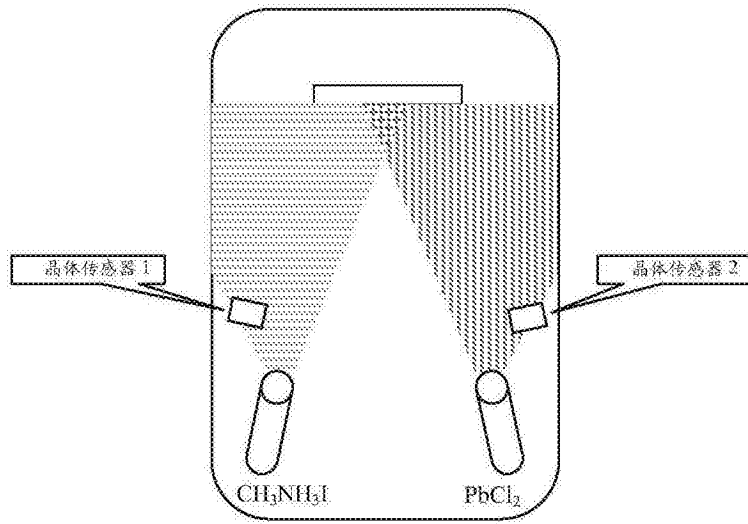


图19

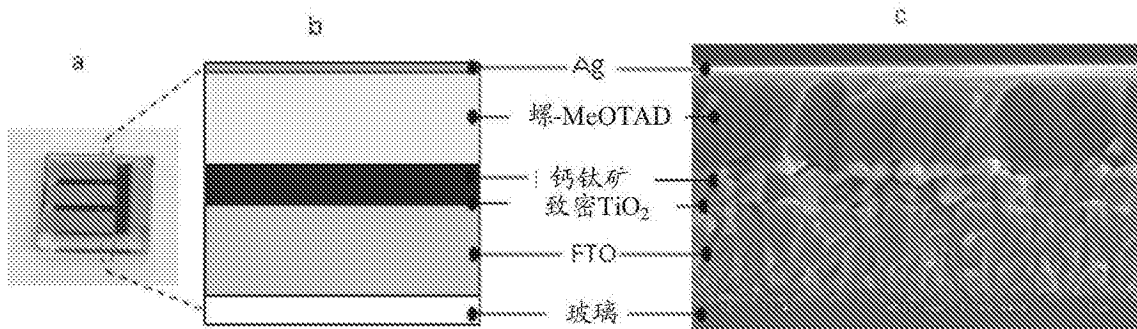


图20

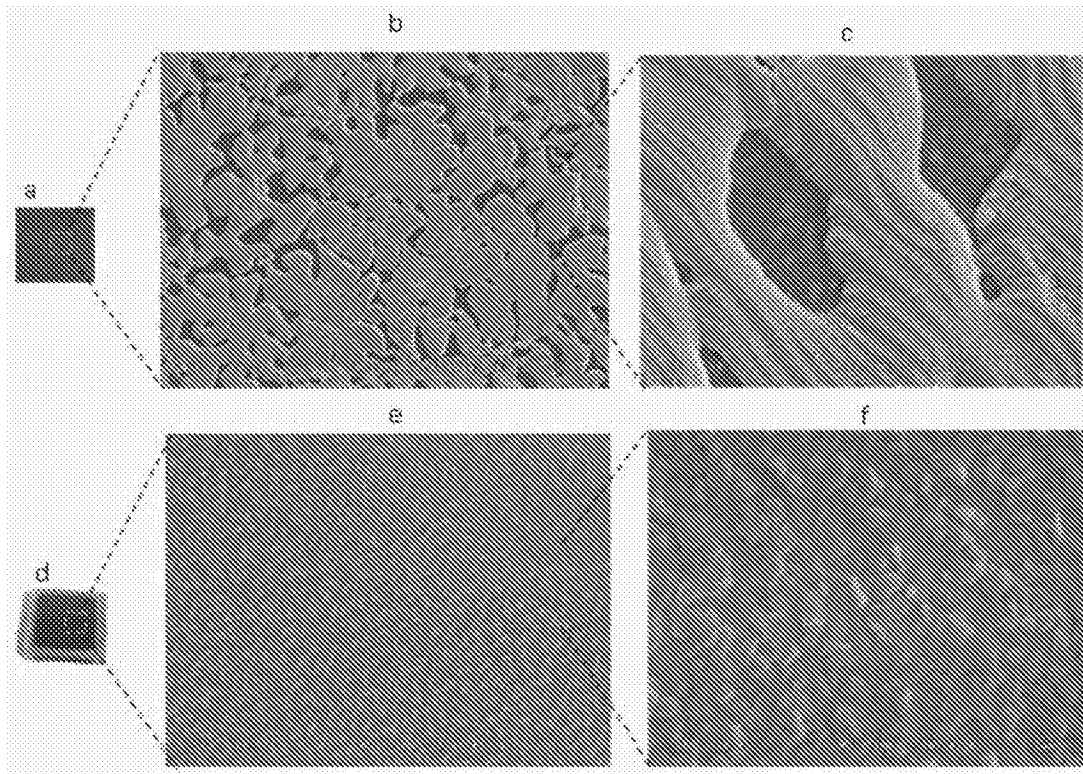


图21

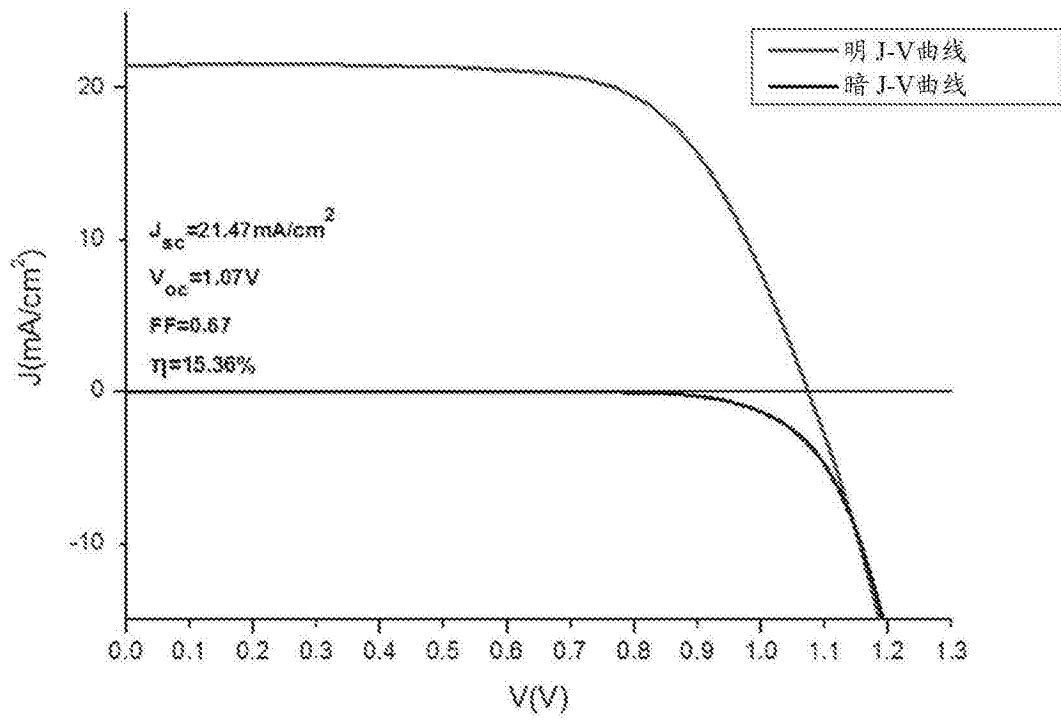


图22

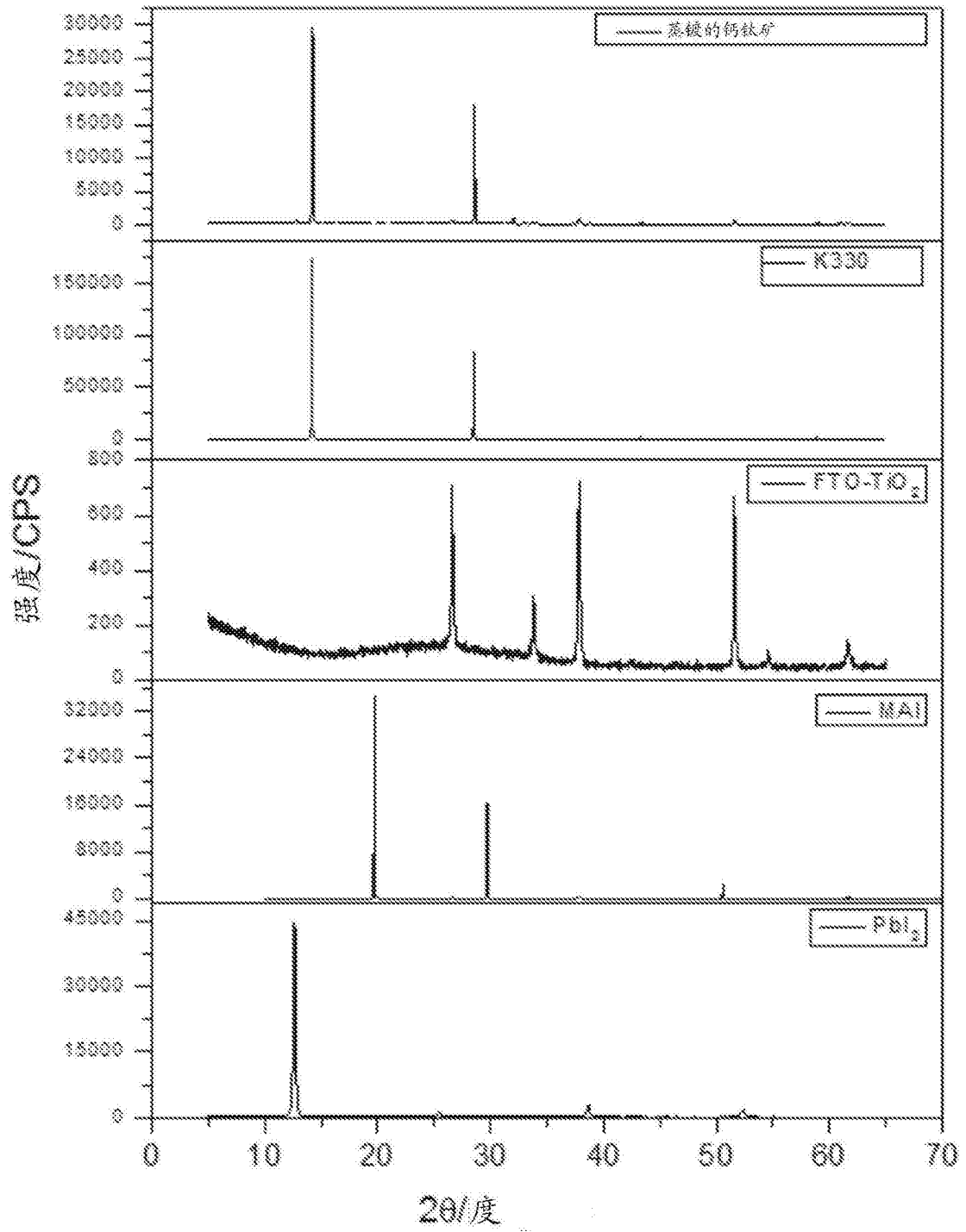


图23

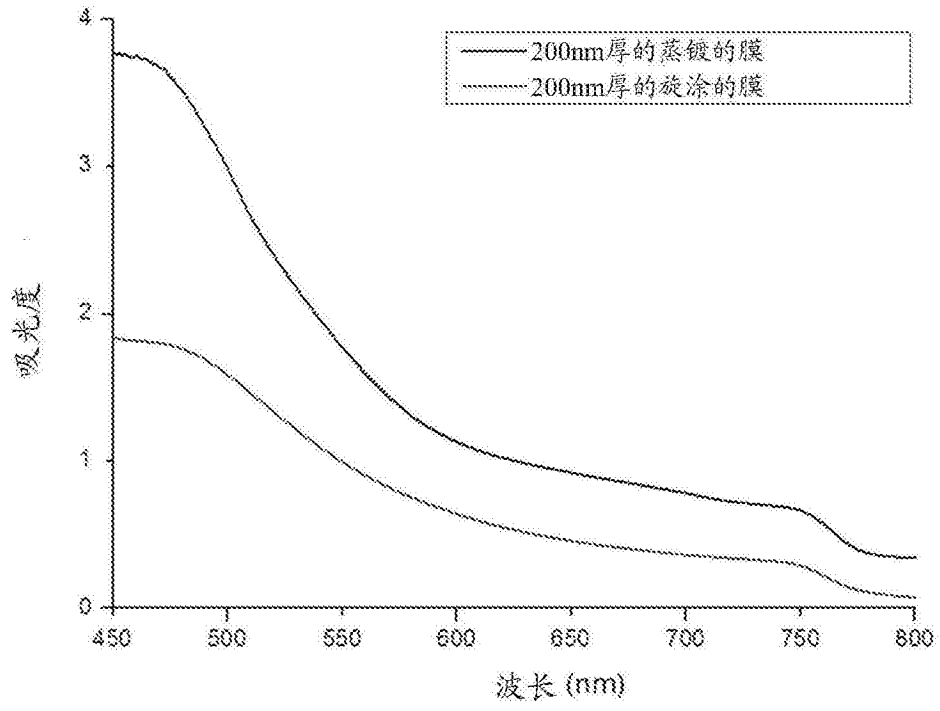


图24

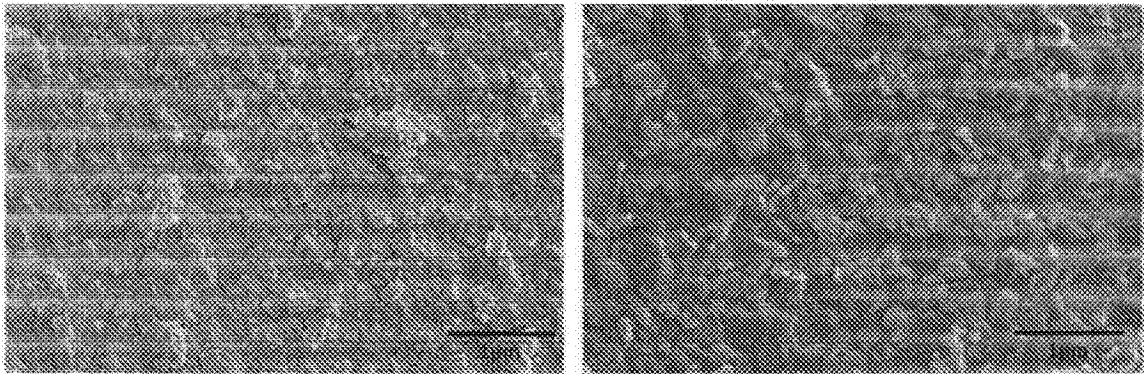


图25

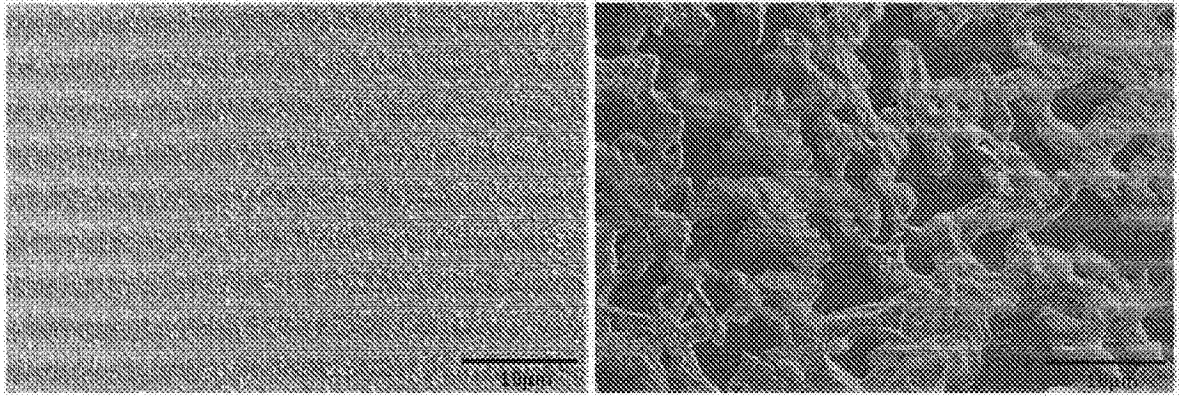


图26

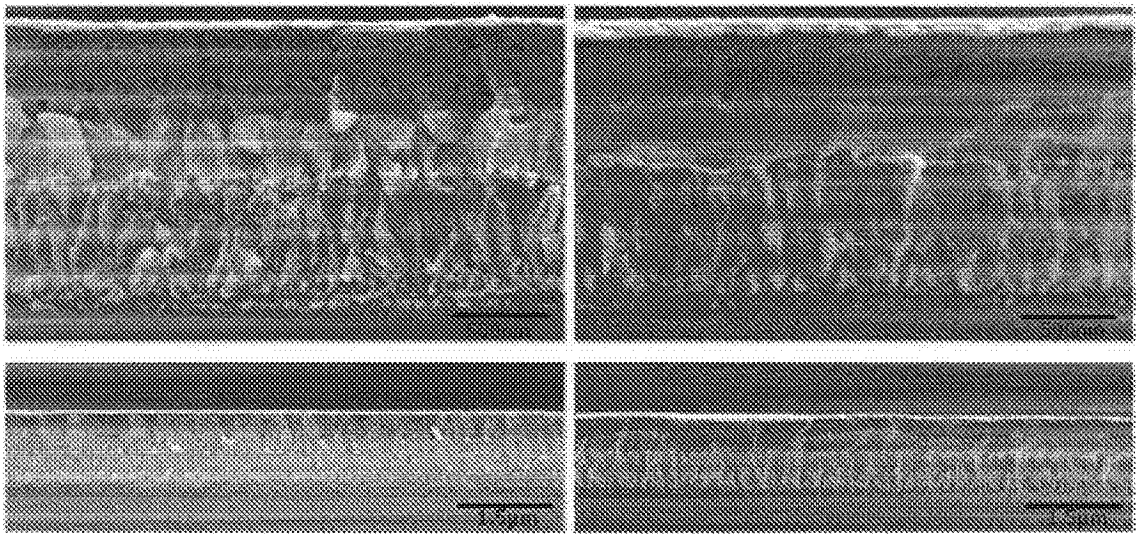


图27

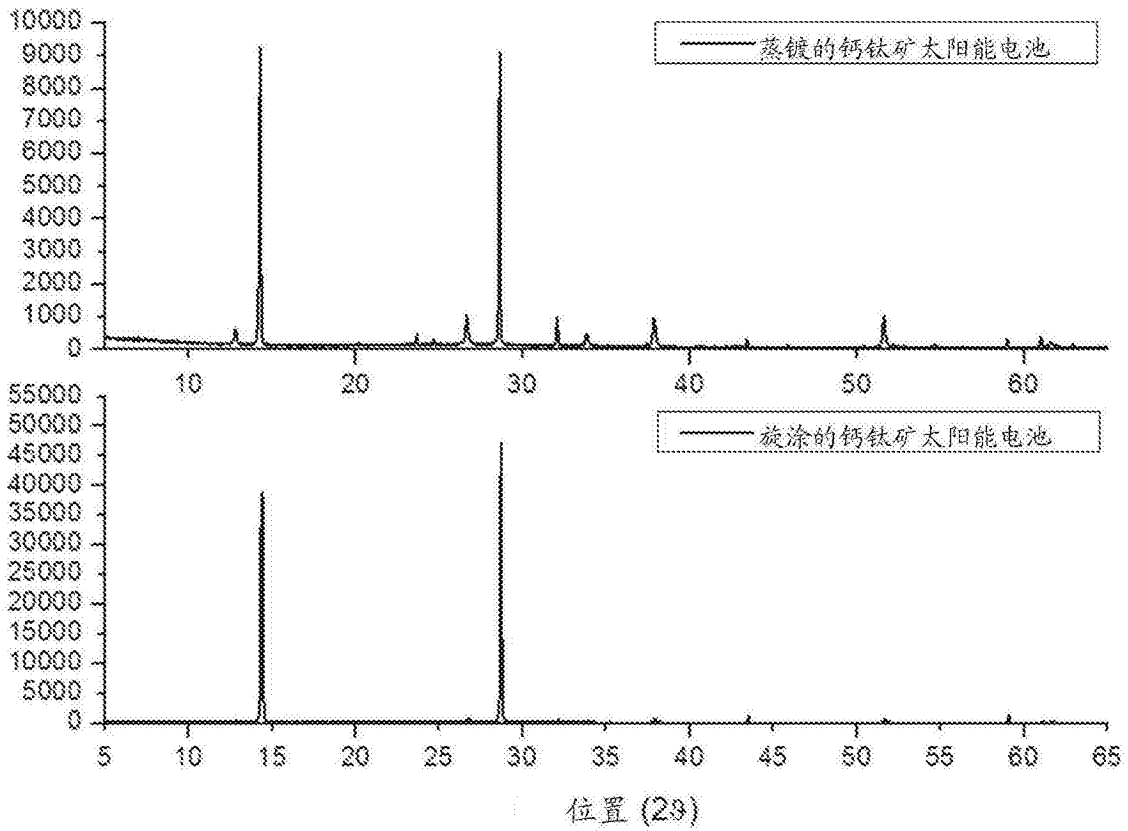


图28

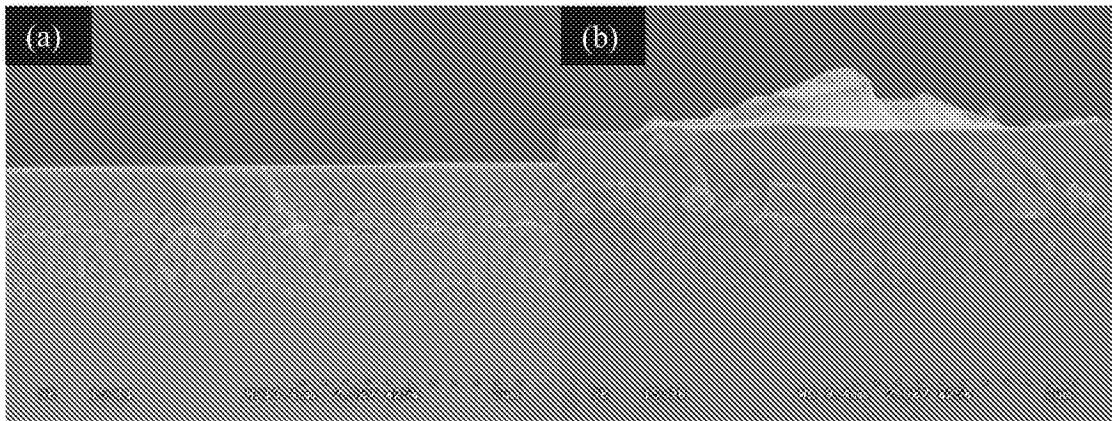


图29



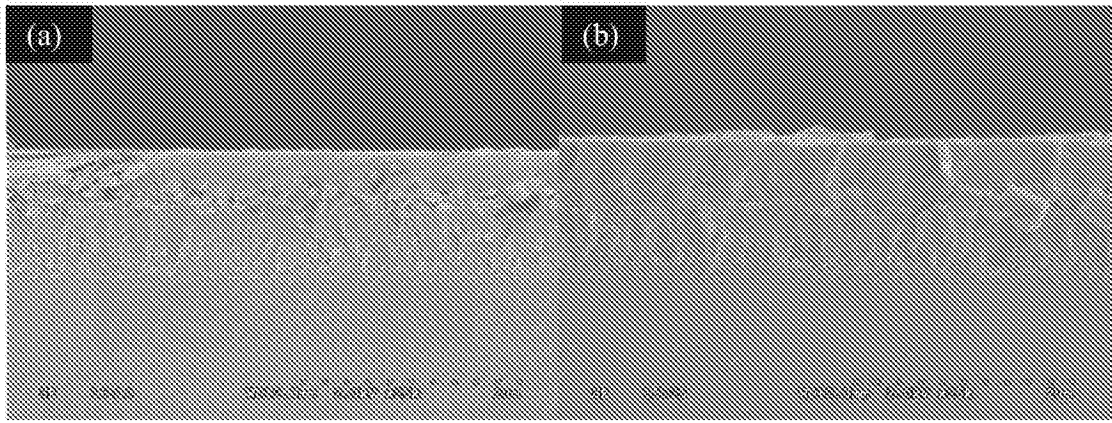


图30

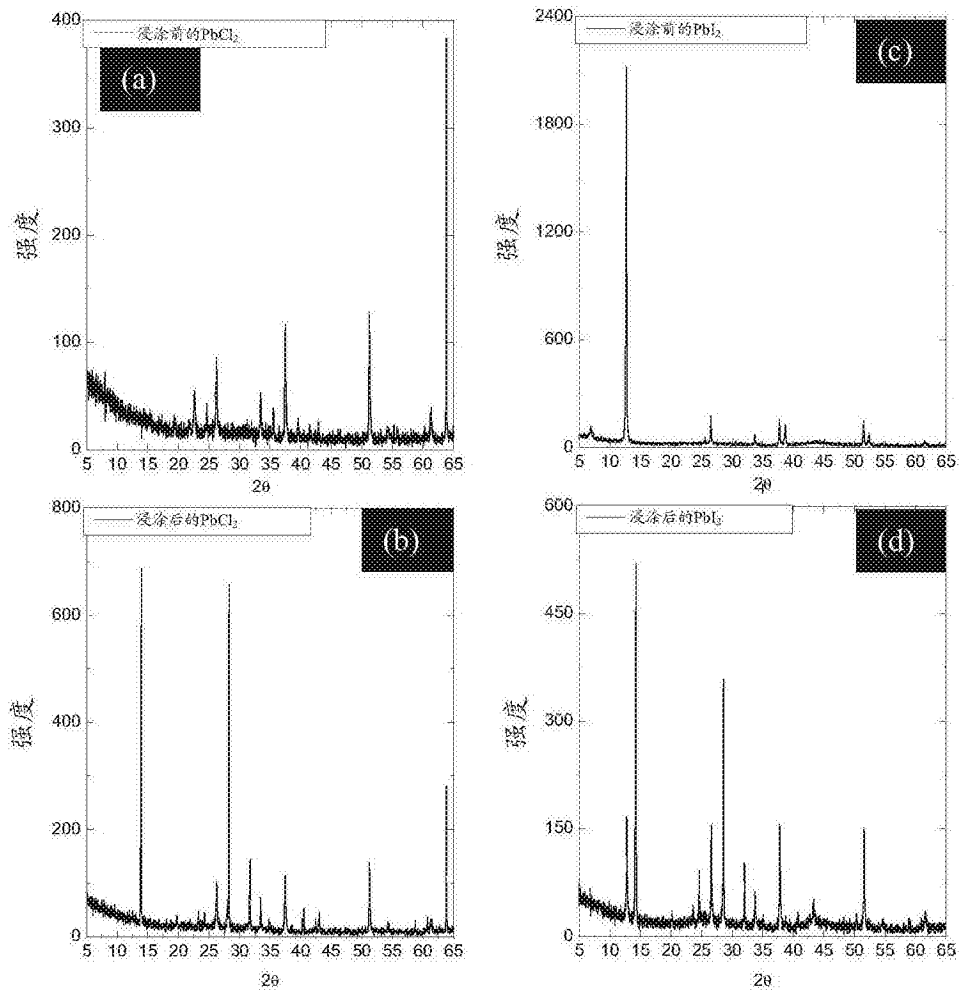


图31

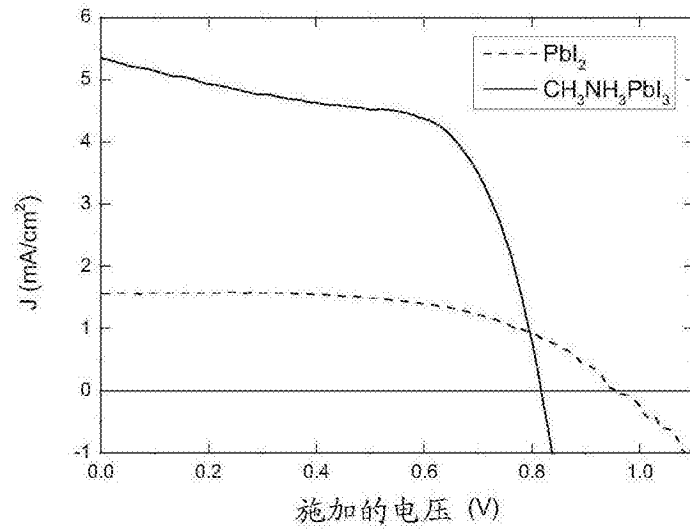


图32

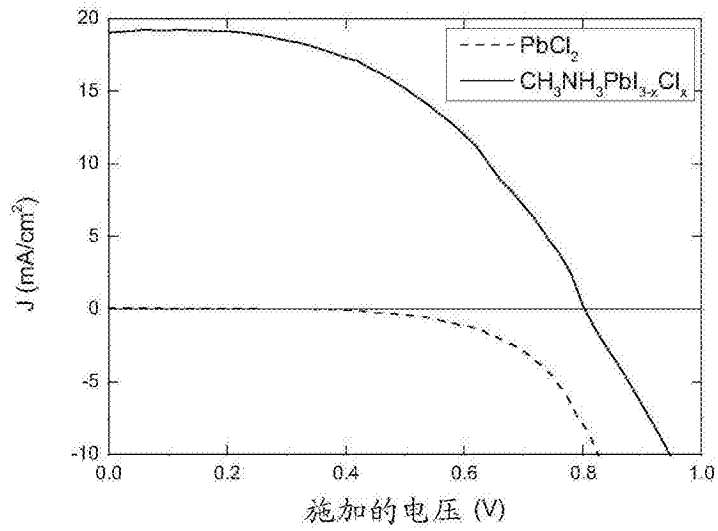


图33

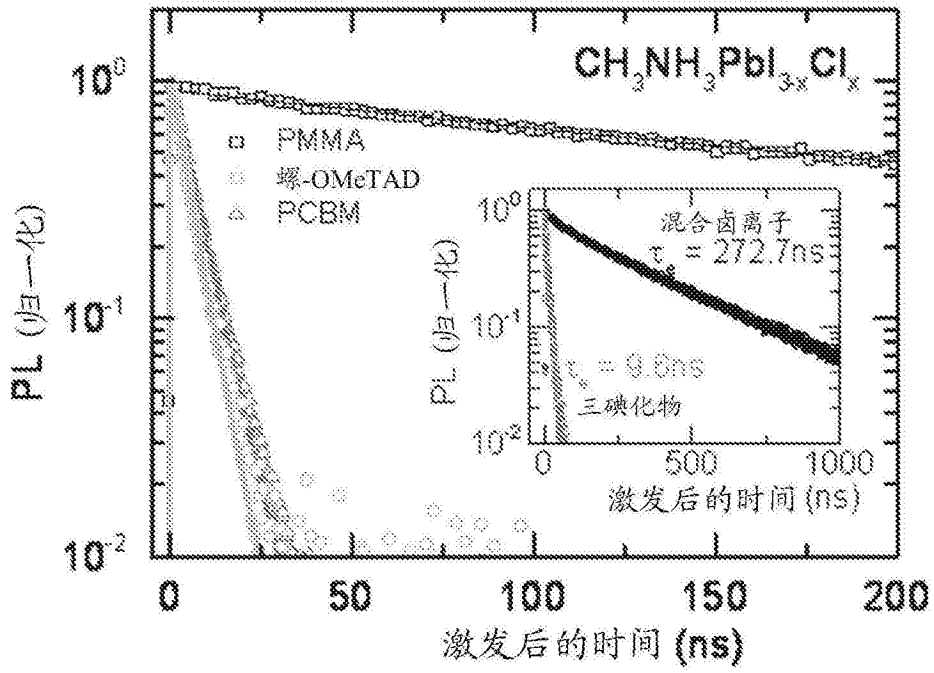


图34

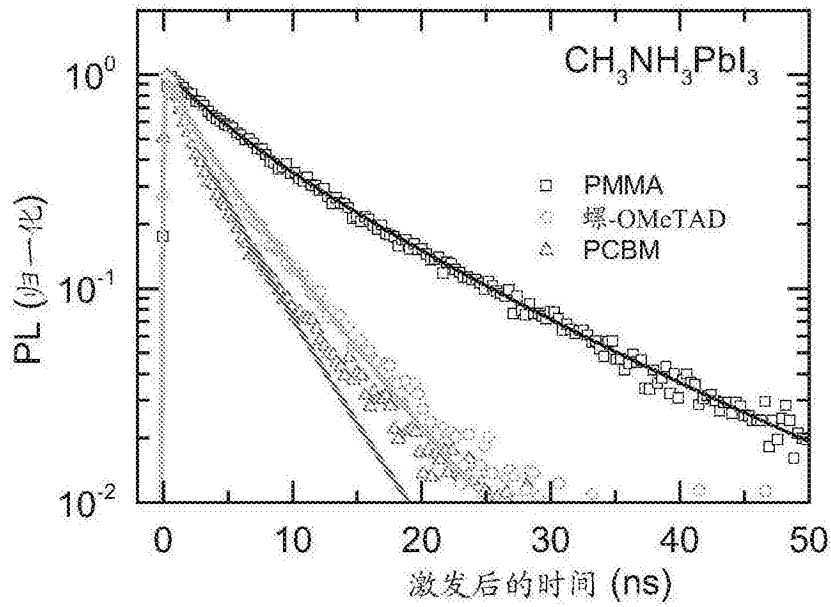


图35

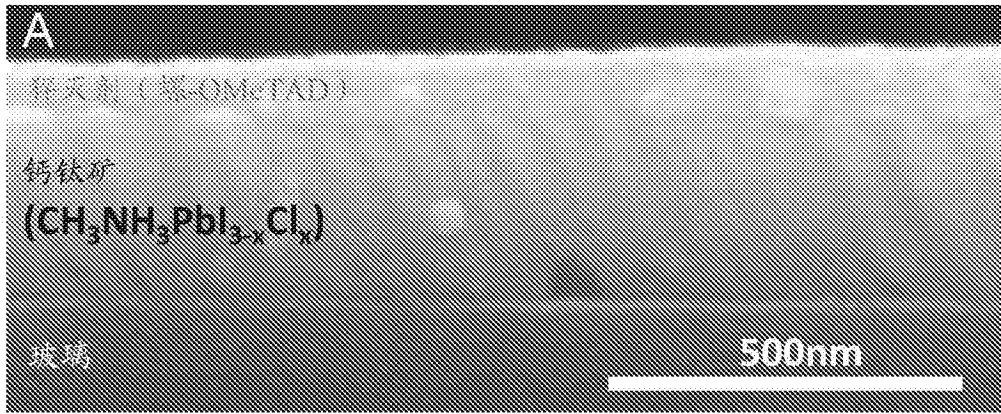


图36

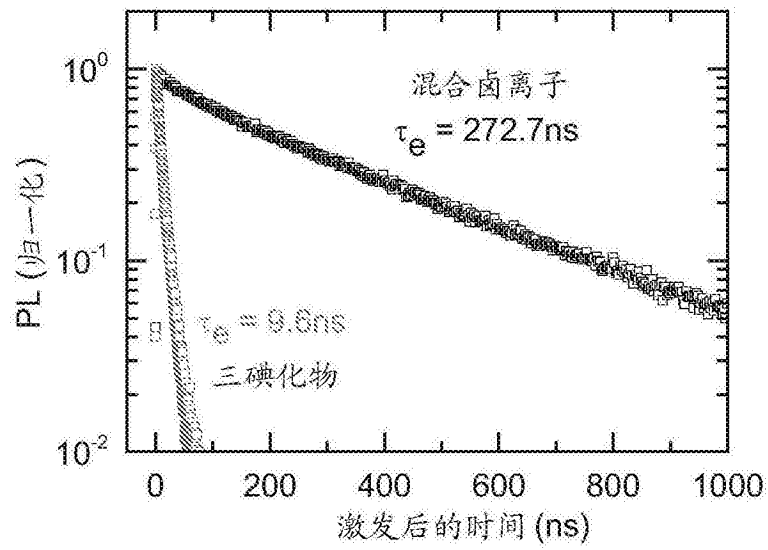


图37