



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109768165 A

(43)申请公布日 2019.05.17

(21)申请号 201910025423.1

(22)申请日 2019.01.11

(71)申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)  
西源大道2006号

(72)发明人 熊杰 孙浩轩 晏超贻 杜新川  
黄建文 邬春阳 戴丽萍

(74)专利代理机构 电子科技大学专利中心  
51203

代理人 吴姗霖

(51)Int.Cl.

H01L 51/42(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/48(2006.01)

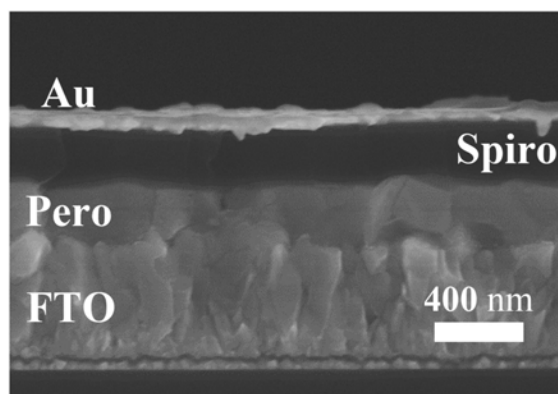
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

### (54)发明名称

一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法

### (57)摘要

本发明提供一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法,属于太阳能电池技术领域。该太阳电池无电子传输层,直接采用i-p结构,舍弃传统的电子传输层,替换以改性的FTO,利用FTO本身实现传统电子传输层的功能。其制备方法通过对FTO进行改性处理实现FTO能级能带的连续控制,成功消除了FTO-钙钛矿界面接触时的肖特基势垒,使得FTO自身具备了电子传输层的特性,提高了无电子传输层钙钛矿太阳能电池的效率,节约三分之一的工艺成本,且本发明所涉及的所有制备步骤中环境温度均不会超过200摄氏度,因此与塑料基柔性衬底有着良好的适应性。



1. 一种钙钛矿太阳能电池, 自下而上为FTO衬底、钙钛矿光吸收层、空穴传输层和金属电极, 其特征在于, 所述FTO衬底在制备钙钛矿光吸收层前先经等离子处理。

2. 如权利要求1所述钙钛矿太阳能电池, 其特征在于, 所述FTO衬底等离子处理的制备过程具体为: a. 清洗FTO衬底; b. 将清洗后的FTO衬底置于等离子腔室中的金属下极板之上, 金属两极板的板间距为30mm~50mm, 上极板接20MHz~30MHz射频电源, 下极板接10MHz~15MHz射频电源; c. 抽真空, 当等离子处理仪腔室内真空度小于 $10^{-2}$ Pa时, 通入氧气, 使得腔室内工作气压为5Pa~20Pa; d. 设置上极板放电功率为150W以上, 下极板放电功率为10W~50W, 上下极板同时放电, 对FTO衬底进行等离子处理。

3. 如权利要求2所述钙钛矿太阳能电池, 其特征在于, 所述上极板放电功率为150W~200W。

4. 如权利要求2所述钙钛矿太阳能电池, 其特征在于, 所述等离子处理时间为15min以上, 使衬底表面F元素完全被替代, 形成纯相的 $\text{SnO}_2$ 晶体。

5. 如权利要求1所述钙钛矿太阳能电池, 其特征在于, 所述FTO衬底为FTO导电玻璃衬底或FTO柔性导电衬底。

6. 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法, 具体包括以下步骤:

步骤1. 对FTO进行等离子处理, 具体步骤为:

1.1. 将FTO衬底依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗, 然后用氮气枪吹干备用;

1.2. 将步骤1.1清洗干净的FTO衬底置于等离子腔室中的金属下极板之上, 金属极板的板间距为30mm~50mm, 上极板接20MHz~30MHz射频电源, 下极板接10MHz~15MHz射频电源;

1.3. 抽真空, 使等离子腔室内保持真空度小于 $10^{-2}$ Pa, 通入氧气, 使得腔室内工作气压为5Pa~20Pa;

1.4. 设置上极板放电功率为150W以上, 下极板放电功率为10W~50W, 上下极板同时放电, 对FTO衬底进行等离子处理;

步骤2. 在步骤1处理后的FTO衬底上依次制备钙钛矿光吸收层、空穴传输层和电极。

7. 如权利要求6所述钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤2的所有操作都在氮气气氛手套箱中进行, 所述手套箱的水含量 $<0.1\text{wt}\%$ , 氧含量 $<0.1\text{wt}\%$ 。

8. 如权利要求6所述钙钛矿太阳能电池的制备方法, 其特征在于, 所述步骤2中的钙钛矿光吸收层材料为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料; 空穴传输层材料为Spiro-OmeTAD; 电极为金电极或银电极。

## 一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池技术领域,具体涉及一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,有机-无机材料杂化钙钛矿太阳能电池由于其优异的光电性能和低廉的成本而受到广泛的关注,其光电转换效率从2009年的3.8%跃升至2018年的23%之上。钙钛矿太阳能电池光电转换效率的迅速提升,一方面得益于钙钛矿膜层制备方法的进步,另一方面得益于钙钛矿载流子传输层的研究进展。

[0003] 钙钛矿太阳能电池采用的往往都是n-i-p或者p-i-n式样的三明治结构,其中,n为电子传输层,i为钙钛矿光吸收层,p为空穴传输层,n与p可合称为钙钛矿的载流子传输层。目前,大多数钙钛矿太阳能电池p层材料采用了有机半导体材料,而n层则多采用金属氧化物半导体,如氧化钛、氧化锌、氧化钨、氧化锡等。相较于p层材料而言,这些常用的n层材料都面临着相类似的问题:由于这些金属氧化物难溶于各种溶剂,为了获得均匀致密的电子传输层,我们只能采用溅射或者电子束蒸发等复杂且难以大规模制备的方法,或者先制备易溶于传统溶剂的金属氯化物或硝化物,再通过退火等氧化方式使其转变为金属氧化物,而这种制备方法会造成材料的浪费以及额外能源的消耗,使得制备成本增加。

[0004] 为了解决金属氧化物电子传输层上述制备方法中的高温、难以大面积制备等问题,目前的研究者已进行了多种尝试:如将氧化物半导体纳米化后制成悬浊液后旋涂或者利用氧化锡的低温结晶性研究低温退火工艺,但是无论哪种方法均无法避免配制前驱体和增强结晶性这两个核心步骤,这样使得制备过程会耗材费时。还有一种更为直接的选择就是放弃电子传输层,直接使钙钛矿光吸收层与FTO接触,但这样舍去一层必然会带来效率上的影响,如钙钛矿薄膜的针孔缺陷所带来的漏电流在无电子传输层的器件上会被放大,导致开路电压和填充因子迅速下降;电极中大量的缺陷与光吸收层的直接接触会使得载流子在界面处大量复合,降低电池的转换效率;更为严重的是电极本身的能带结构与钙钛矿光吸收层不匹配,电极本身无法起到电子传输层所起的电子提取作用,甚至会在电极-钙钛矿界面处形成肖特基势垒,阻止电子从光吸收层向电极输运。

[0005] 目前,进一步的改进方法有:增大钙钛矿光吸收层晶粒尺寸以减少钙钛矿的针孔缺陷(Yu H,Ryu J,Lee J W,et al.Large Grain-Based Hole-Blocking Layer-Free Planar-Type Perovskite Solar Cell with Best Efficiency of 18.20%[J].ACS applied materials&interfaces, 2017,9(9):8113-8120),或者对钙钛矿这一层进行改性,使得光吸收层向透明导电电极方向进行匹配(Ke W,Fang G,Wan J,et al.Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells[J].Nature communications,2015,6:6700.MLA),除此之外 Jang et.al将FTO(氟掺杂氧化锡)电极进行电化学刻蚀,使得其比表面积增大,以实现效率的提高(Ke W,Fang G,Wan J,et al.Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film

solar cells[J].Nature communications,2015,6:6700),但这些方法都不涉及到对FTO进行改性,使其更加匹配目标钙钛矿能级能带。

[0006] 对此,本发明提出了一种无电子传输层的钙钛矿电池及其制备方法,通过对FTO进行改性处理实现FTO能级能带的连续控制,成功消除了FTO-钙钛矿界面接触时的肖特基势垒,使得FTO自身具备了电子传输层的特性,提高了无电子传输层钙钛矿太阳能电池的效率。

## 发明内容

[0007] 针对背景技术中存在的问题,本发明提出了一种无电子传输层的钙钛矿太阳能电池及其制备方法。所述的无电子传输层钙钛矿太阳能电池采用i-p结构,舍弃传统的电子传输层,替换以改性的FTO,利用FTO本身实现传统电子传输层的功能。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种钙钛矿太阳能电池,自下而上为FTO衬底、钙钛矿光吸收层、空穴传输层和金属电极,其特征在于,所述FTO衬底在制备钙钛矿光吸收层前先经等离子处理,处理后的表面起到代替电子传输层的效果。

[0010] 进一步地,所述FTO等离子处理的具体过程为:a.清洗FTO;b.将清洗后的FTO置于等离子腔室中的金属下极板之上,金属两极板的板间距为30mm~50mm,上极板接20MHz~40MHz射频电源,下极板接10MHz~15MHz射频电源;c.抽真空,当腔室内真空度小于 $10^{-2}$ Pa时,通入氧气,使得腔室内工作气压为5Pa~20Pa;d.设置上极板放电功率为150W以上,下极板放电功率为10W~50W,上下极板同时放电,对FTO进行等离子处理。

[0011] 进一步地,所述上极板放电功率为150W~200W。

[0012] 进一步地,所述等离子处理时间为15min以上,使衬底表面F元素完全被替代,形成纯相的SnO<sub>2</sub>晶体。

[0013] 进一步地,所述FTO衬底为FTO导电玻璃衬底或FTO柔性导电衬底等。

[0014] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 步骤1.对FTO进行等离子处理,具体步骤为:

[0016] 1.1.将FTO衬底依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗,然后用氮气枪吹干备用;

[0017] 1.2.将步骤1.1清洗干净的FTO衬底置于等离子腔室中的金属下极板之上,金属极板的板间距为30mm~50mm,上极板接20MHz~40MHz射频电源,下极板接10MHz~15 MHz射频电源;

[0018] 1.3.抽真空,使等离子腔室保持真空度小于 $10^{-2}$ Pa,然后通入氧气,使得腔室内工作气压为5Pa~20Pa;

[0019] 1.4.设置上极板放电功率为150W~200W,下极板放电功率为10W~50W,上下极板同时放电,对FTO衬底进行等离子处理;

[0020] 步骤2.在步骤1处理后的FTO衬底上用旋涂法制备300nm~500nm厚的有机-无机铅卤钙钛矿半导体薄膜,然后将FTO放置到预热至100℃~160℃的加热台上保温 10min~30min,保温结束后自然冷却到室温;

[0021] 步骤3.在经过步骤2制备的钙钛矿光吸收层上用旋涂法制备50nm~300nm厚的空

穴传输层;

[0022] 步骤4.在旋涂好空穴传输层的样品上使用热蒸发法制备金属电极。

[0023] 进一步地,所述步骤2~4所有操作都在氮气气氛手套箱中进行,所述手套箱的水含量<0.1wt%,氧含量<0.1wt%。

[0024] 进一步的,步骤2中的有机-无机铅卤钙钛矿为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) 钙钛矿材料等。

[0025] 进一步的,步骤3中的空穴传输层材料为Spiro-0meTAD等,旋涂仪的转速为2000 rpm,旋涂时间为30s。

[0026] 进一步的,步骤4中的金属电极为金或银金属电极,蒸镀速率为0.1~1.2 Å/s。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0028] 1、本发明所使用的钙钛矿太阳能电池结构比传统电池结构减少一层薄膜,因此能够节约三分之一的工艺成本,且本发明所涉及的所有制备步骤中环境温度均不会超过 200 摄氏度,因此与柔性导电衬底有着良好的适应性。

[0029] 2、本发明通过对FTO进行改性处理实现了电极能级能带的连续控制,成功消除了FTO和钙钛矿界面接触时的肖特基势垒,使得FTO自身具备了电子传输层的特性,提高了无电子传输层钙钛矿太阳能电池的效率。

[0030] 3、本发明所使用改性FTO可以根据需要在3.5eV~4.5eV范围内连续更改费米能级的值,适用于不同的有机-无机铅卤钙钛矿,例如MAPbBr<sub>3</sub>或FAPbI<sub>3</sub>。

## 附图说明

[0031] 图1是实施例1制得的钙钛矿太阳能电池的截面扫描电子显微镜 (SEM) 图。

[0032] 图2为不同功率改性的FTO衬底表面能带分析图;其中 (a) 为使用不同功率改性的FTO衬底的紫外-可见吸收光谱的 $T_{auc}$ -plot图;(b)~(d) 为使用不同功率改性的 FTO衬底紫外光电子能谱 (UPS) 图。

[0033] 图3为不同功率改性的FTO衬底之上制备的器件J-V性能图 (详细参数见图中插入表)。

## 具体实施方式

[0034] 下面结合附图和实施例,详述本发明的技术方案。

[0035] 实施例1

[0036] 步骤1.对FTO进行等离子处理,具体步骤为:

[0037] 步骤1.1.将FTO衬底材料依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中分别超声清洗20 min,然后用氮气枪吹干备用;

[0038] 步骤1.2.将步骤1.1清洗干净的FTO衬底材料置于等离子腔室中的金属下极板之上,金属极板的板间距为34mm,上极板接27MHz射频电源,下极板接13.56MHz 射频电源;

[0039] 步骤1.3.抽真空,使等离子腔室真空度达到 $10^{-3}$ Pa,然后通入纯度为99.999%的氧气,控制氧气流速,使得腔室内工作气压为15Pa;

[0040] 步骤1.4.设置上极板放电功率为180W,下极板放电功率为44W,上下极板同时放电,对FTO衬底进行15min的等离子处理,使衬底表面F元素完全被替代,形成纯相的 $\text{SnO}_2$ 晶体;

[0041] 步骤2.将步骤1处理后的FTO衬底放入氮气气氛手套箱中,在FTO衬底上用两步法旋涂制备厚度为350nm的MAPbI<sub>3</sub>钙钛矿光吸收层,然后将其置于150℃的加热台上进行保温20min,保温结束后自然冷却至室温;

[0042] 步骤3.在经过步骤2处理后的钙钛矿表面用旋涂法制备Spiro-OMeTAD空穴传输层,旋涂仪转速为2000rpm,旋涂时间为30s,制备的空穴传输层的厚度为300nm;

[0043] 步骤4.在旋涂好空穴传输层的样品上使用热蒸发法制备金电极,蒸镀速率为0.1 Å/s,最终制备100nm金导电电极。

[0044] 该实施例制备的钙钛矿太阳能电池的截面扫描电子显微镜 (SEM) 图如图1所示,紫外光电子能谱图如图2所示,器件J-V性能图如图3所示。

[0045] 实施例2

[0046] 按照实施例1的步骤制备钙钛矿电池,仅将步骤1中的上极板放电功率调整为50W、100W或150W,其他步骤不变。该实施例制备的钙钛矿太阳能电池的紫外光电子能谱图如图2所示,器件J-V性能图如图3所示。

[0047] 实施例3

[0048] 按照实施例1的步骤制备钙钛矿电池,仅将步骤1.4中的等离子处理时间调整为30 min,其他步骤不变。

[0049] 实施例4

[0050] 按照实施例1的步骤制备钙钛矿电池,仅将步骤2中的钙钛矿光吸收层替换为MAPbBr<sub>3</sub>,其他步骤不变;其中,MAPbBr<sub>3</sub>的费米能级约为3.6eV。

[0051] 实施例5

[0052] 按照实施例1的步骤制备钙钛矿电池,仅将步骤2中的钙钛矿光吸收层替换为CsPbI<sub>3</sub>,其他步骤不变;其中,MAPbI<sub>3</sub>的费米能级能带约为4.4eV。

[0053] 对比例

[0054] 按照实施例1的步骤制备钙钛矿电池,仅将步骤1中的FTO衬底处理步骤省略,其他步骤不变。制备的钙钛矿太阳能电池的紫外光电子能谱图如图2所示,器件J-V性能图如图3所示。

[0055] 图1为实施例1中所制备的钙钛矿太阳能电池的截面扫描电子显微镜图,可以从中看出钙钛矿层的厚度约为350nm,Spiro空穴传输层的厚度约为300nm。图2(a)为紫外-可见吸收光谱的Tauc-plot图,从图中可以得出FTO的光学带隙变化,图2(b)为使用不同功率改性FTO衬底的紫外光电子能谱图,图2(c)与(d)均为(b)的部分放大图。从中获取的二次电子截止边信息(c)和费米边信息(d)可以转化为材料表面能带结构。从图2中可以得出,随着改性功率的提高,FTO导带、价带、费米能级均连续下降,下降范围可达1eV,与钙钛矿(pero)的关系由费米能级、导带位置均高于的肖特基势垒接触转变为费米能级高于肖特基势垒、导带低于肖特基势垒的电子传输层接触,证明了此时FTO已经起到了电子传输层的作用。为了表征器件宏观性能,在不同功率改性的FTO衬底之上制备的器件J-V性能图(详细参数见图3中插入表)为图3,从中可以看出,50W改性的FTO效率(PCE)相较于空白对照样已经有了提高,但效果不是很好,器件在180W高功率处理下,可将光电转换效率提高到20%以上,已经接近目前的世界的最高水平(23%),证明此种无电子传输层的钙钛矿电池光电转化效率并不会有所影响。

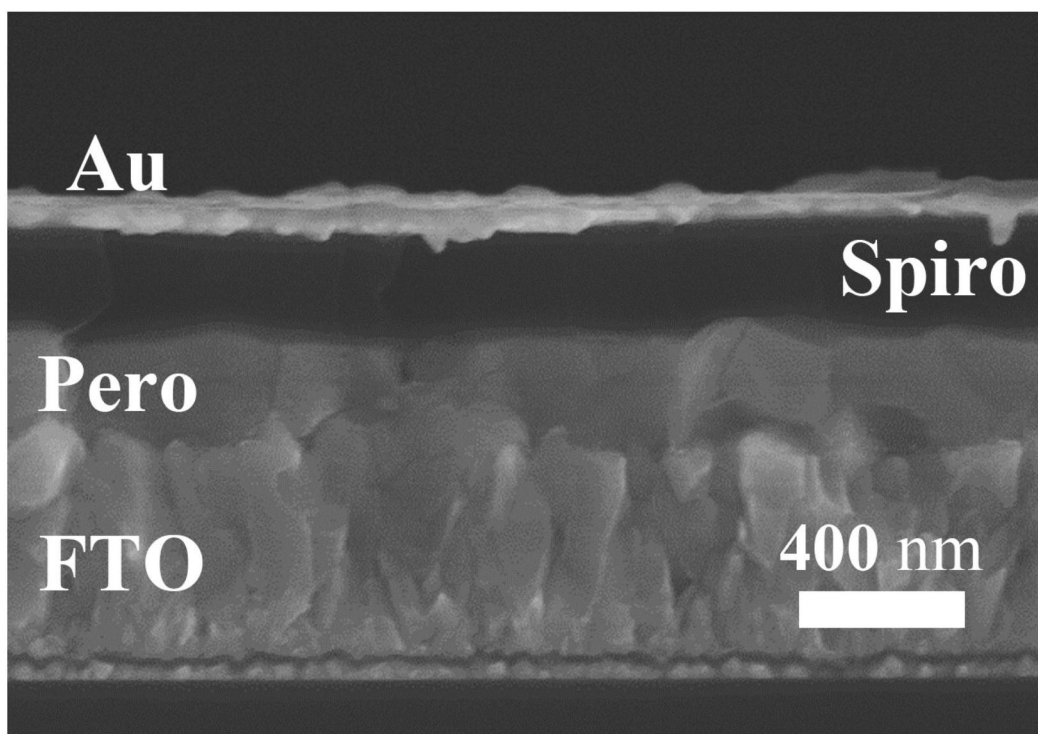
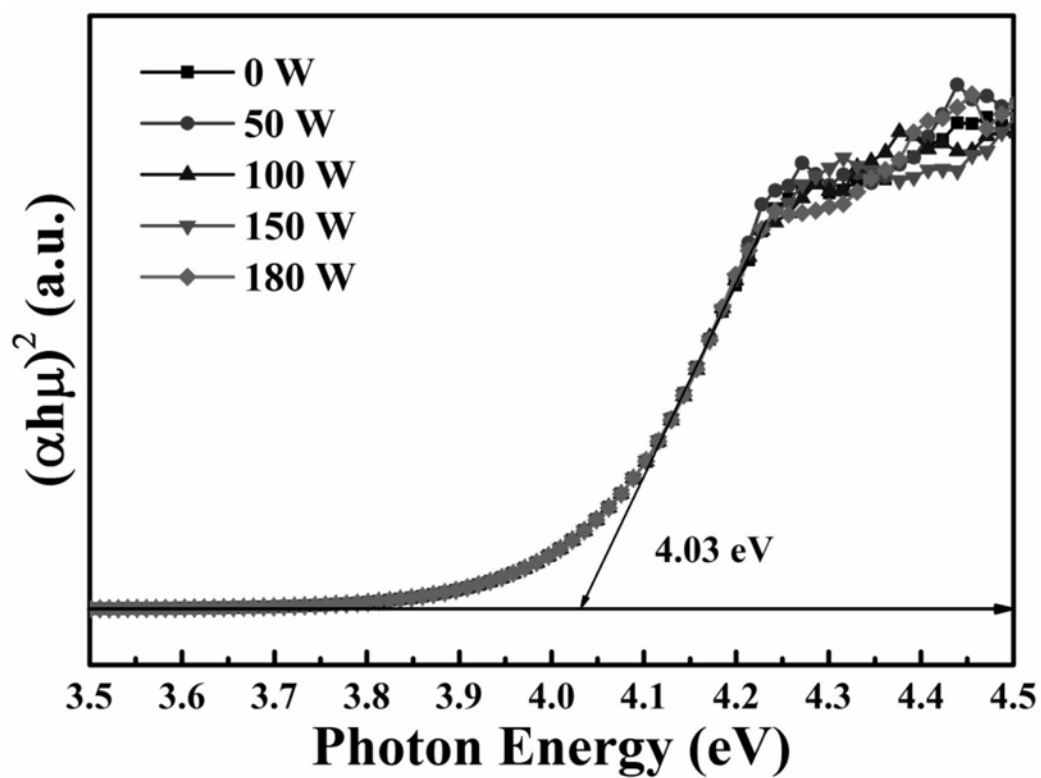
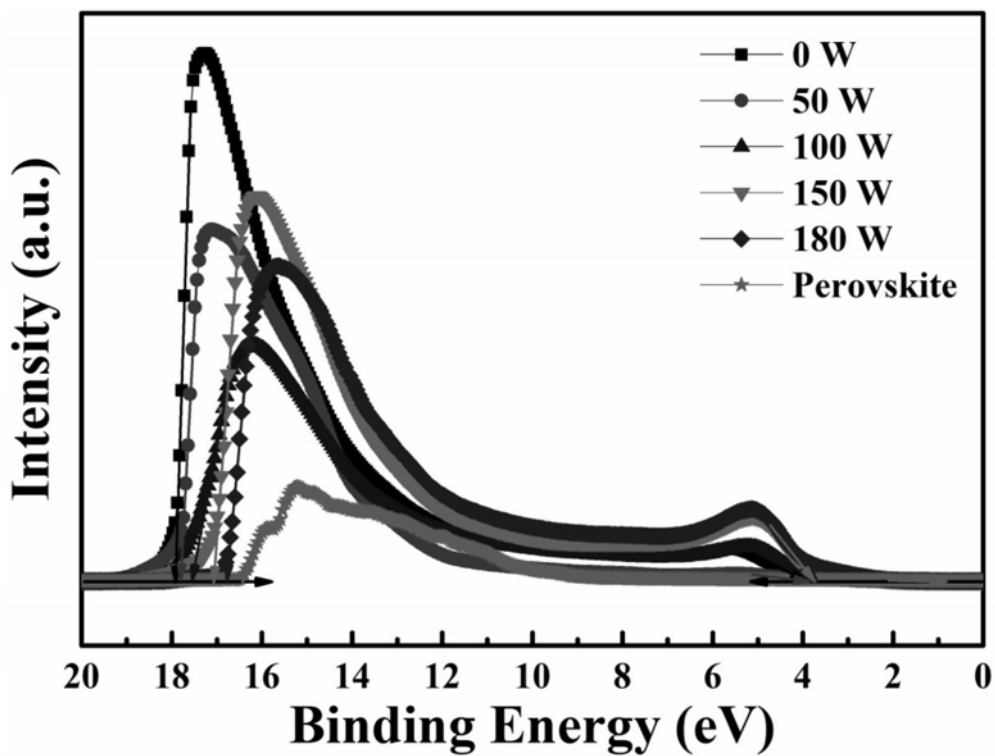


图1

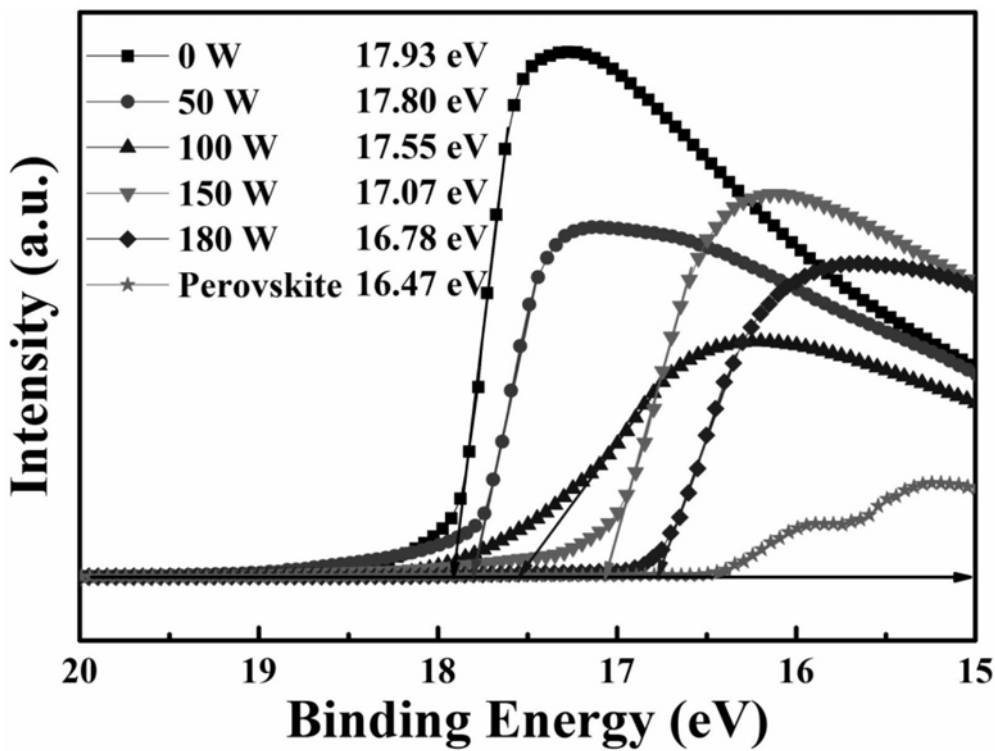


(a)

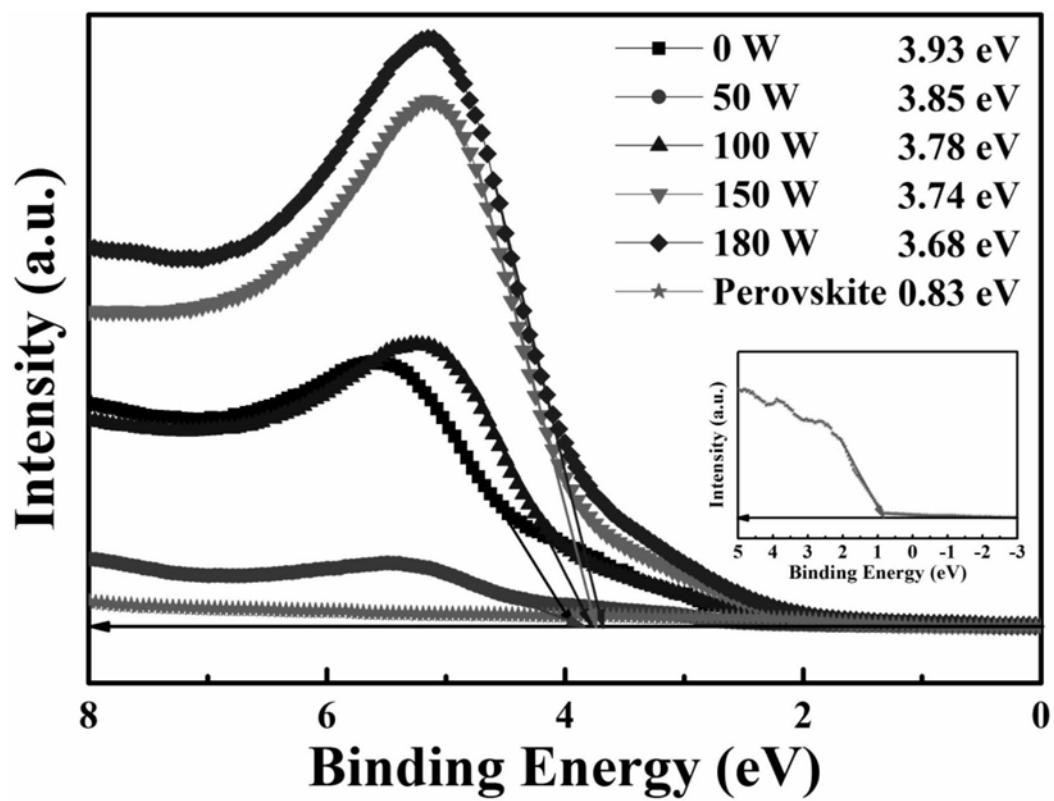




(b)



(c)



(d)

图2

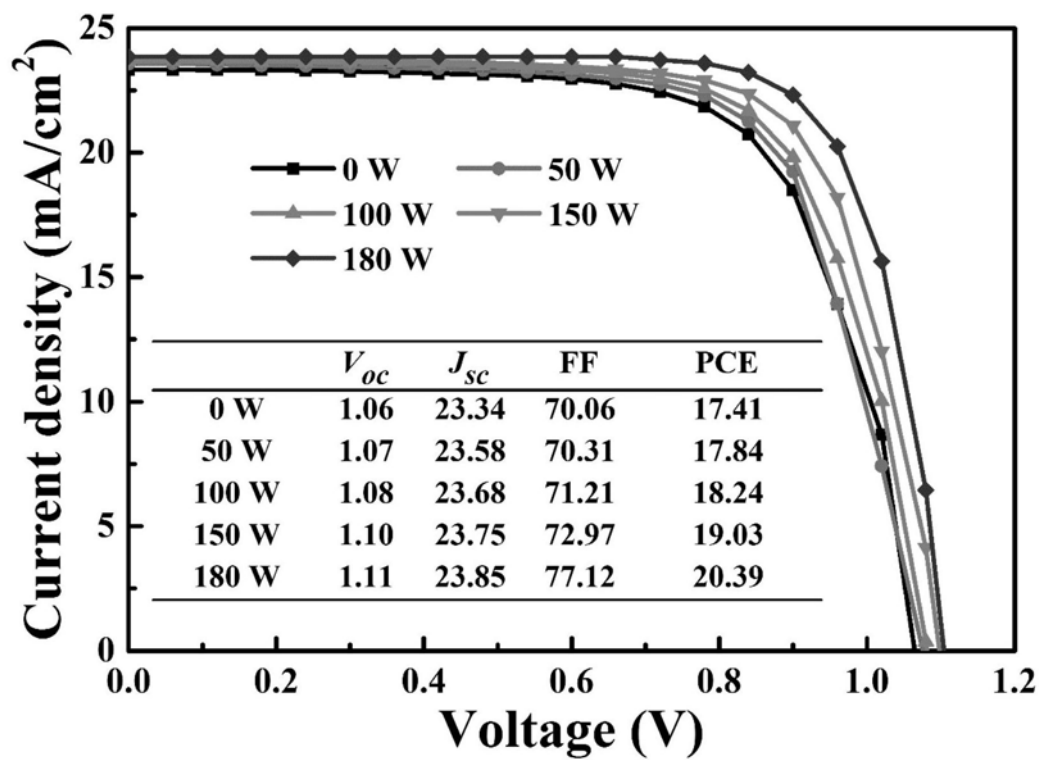


图3