



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108682745 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201810366519.X

审查员 巩会玲

(22)申请日 2018.04.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108682745 A

(43)申请公布日 2018.10.19

(73)专利权人 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 杜新川 晏超贻

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 51/48(2006.01)

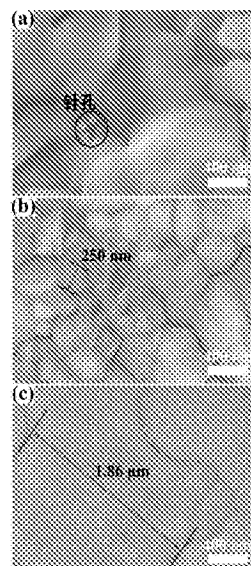
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法

(57)摘要

本发明提出的一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法中,选取一种可溶解碘化铅的有机溶剂,一种不溶解钙钛矿材料、但与碘化铅溶剂互溶且可以溶解 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)的溶剂作为反溶剂(如异丙醇);在旋涂碘化铅的DMF溶液的过程中滴加MAI的异丙醇溶液,通过控制MAI的异丙醇溶液的滴加量和滴加时机,可以控制钙钛矿薄膜的结晶状况,最终得到高质量的钙钛矿薄膜。采用本发明方法在粗糙介孔衬底上生长得到的钙钛矿薄膜表面平整致密,无针孔,晶粒尺寸可达数微米,大大降低了载流子在晶界处的损耗,有利于钙钛矿材料在光电领域中的应用。



1. 一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,包括以下步骤:

步骤1、清洗衬底;

步骤2、以碘化铅为溶质、有机溶剂为溶剂,配制质量浓度为0.3~0.6g/mL的碘化铅溶液,所述有机溶剂为DMF、DMSO、或者DMF与DMSO的混合溶剂;以碘甲胺作为溶质、异丙醇作为溶剂,配制质量浓度为30~70mg/mL的碘甲胺的异丙醇溶液;

步骤3、将步骤2配制的碘化铅溶液在60~70℃下预热处理10~15min;

步骤4、采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜,旋涂转速为3000rpm,时间为30s,其中在旋涂碘化铅溶液的过程中滴加碘甲胺的异丙醇溶液,通过控制碘甲胺的异丙醇溶液的滴加量和滴加时机,控制钙钛矿薄膜的结晶状况;具体过程为:

首先,在步骤1清洗干净的衬底上滴加步骤3预热处理后的碘化铅溶液,开始旋涂;旋涂10~15s后滴加步骤2配制的碘甲胺的异丙醇溶液,继续旋涂,其中,碘化铅溶液与碘甲胺的异丙醇溶液的体积比为(0.6~1.6):1;继续旋涂的过程中,碘甲胺的异丙醇溶液与碘化铅反应生成钙钛矿,旋涂结束后,在150℃下烘烤10~60min,去除残余溶液和表层过量的碘甲胺,得到晶粒尺寸为微米级的钙钛矿薄膜。

2. 根据权利要求1所述的基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,步骤1所述衬底为带电子传输层的导电玻璃。

3. 根据权利要求1所述的基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,步骤2至步骤4是在氮气气氛的手套箱中进行的。

4. 根据权利要求1所述的基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,其特征在于,步骤4采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜时,加速度为1000rpm/s。

一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钙钛矿薄膜的制备方法,具体涉及一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法。

背景技术

[0002] 有机-无机杂化钙钛矿材料($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)作为一种新兴光伏半导体材料,具有直接带隙、高光吸收系数、高载流子迁移率与自由程等优异的光电性质。自2009年,日本科学家Miyasaka首次将有机-无机复合卤化物钙钛矿材料应用于光电领域后,此类新型光电材料逐渐走入研究者的视野并在近几年迎来关注的高峰。特别是基于此种材料的钙钛矿基太阳能电池,2018年其转换效率再次被刷新至23%,已经超过目前商业化的单晶硅基太阳能电池。同时,钙钛矿基太阳能电池相对于传统硅基、砷化镓基太阳能电池,制备工艺更加简单,材料成本低廉,被誉为迄今为止发展速度最快的太阳能电池。

[0003] 钙钛矿光吸收层的结晶及成膜质量对钙钛矿基太阳能电池的性能有至关重要的影响,因此,对钙钛矿薄膜制备工艺的探索极为重要。目前,钙钛矿材料的制备方法主要为:以双源共蒸为代表的气相法,以旋涂为代表的液相法,以及混合粉末反应形成钙钛矿的固相法。其中,气相法由于需要真空、高温蒸发能耗高等限制因素,并不适合工业化大规模生产。而固相法往往局限于粉体制备,不适宜成膜。液相法特别是基于旋涂工艺的液相法由于其成本低廉、工艺简单、易于控制等优势,成为目前研究最广泛的方法。旋涂法主要包括一步溶液法和分步沉积法,其中,一步溶液法是制备钙钛矿的常用方法,即将 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)按照一定比例分散于N,N-二甲基甲酰胺中配制成橙黄色前驱液,利用旋涂的方法在衬底上制备成膜,通过退火去除多余溶剂使钙钛矿结晶。但是此方法结晶过程难以控制,得到的钙钛矿薄膜结晶质量较差。虽然后续研究中提出了利用氯苯、乙醚等反溶剂辅助钙钛矿成膜,但是对在粗糙度较大的介孔衬底上形成的钙钛矿薄膜的结晶质量并未改善。为了改善粗糙度较大的介孔衬底上形成的钙钛矿薄膜的结晶质量,Gratzel课题组提出了分步沉积法,即将 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 两种前驱物按先后顺序沉积在衬底上,使得两者在衬底上反应形成钙钛矿薄膜。该方法可以有效控制钙钛矿的结晶过程使得钙钛矿膜层与介孔衬底有良好的相容性,但是制备的钙钛矿薄膜晶粒细碎。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于,针对背景技术存在的在粗糙介孔衬底上生长的钙钛矿薄膜晶粒细碎的问题,提出了一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法。采用该方法在粗糙介孔衬底上生长得到的钙钛矿薄膜表面平整致密,无针孔,晶粒尺寸可达数微米,大大降低了载流子在晶界处的损耗,有利于钙钛矿材料在光电领域中的应用。

[0005] 本发明提出的一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法中,选取一种可溶解碘化铅的有机溶剂(如DMF),一种不溶解钙钛矿材料、但与碘化铅溶剂互溶且可以溶解 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI)的溶剂作为反溶剂(如异丙醇);在旋涂碘化铅的DMF溶液的过程中滴加MAI的

异丙醇溶液,通过控制MAI的异丙醇溶液的滴加量和滴加时机,可以控制钙钛矿薄膜的结晶状况,最终得到大面积平整、无针孔、晶粒达到微米级别的钙钛矿薄膜。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,具体包括以下步骤:

[0008] 步骤1、清洗衬底;

[0009] 步骤2、以碘化铅为溶质、有机溶剂为溶剂,配制质量浓度为0.3~0.6g/mL的碘化铅溶液;以碘甲胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI)作为溶质、异丙醇作为溶剂,配制质量浓度为30~70mg/mL的碘甲胺的异丙醇溶液;

[0010] 步骤3、将步骤2配制的碘化铅溶液在60~70℃下预热处理10~15min;

[0011] 步骤4、采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜,旋涂转速为3000rpm,时间为30s;具体过程为:首先,在步骤1清洗干净的衬底上滴加步骤3预热处理后的碘化铅溶液,开始旋涂;旋涂5~25s后滴加步骤2配制的碘甲胺的异丙醇溶液,继续旋涂,其中,碘化铅溶液与碘甲胺的异丙醇溶液的体积比为(0.6~1.6):1;继续旋涂的过程中,碘甲胺的异丙醇溶液与碘化铅反应生成钙钛矿,经烘烤处理,去除残余溶液和表层过量MAI得到钙钛矿薄膜。

[0012] 进一步地,步骤1所述衬底为带电子传输层的导电玻璃。

[0013] 进一步地,步骤1所述清洗衬底的过程具体为:a.将带电子传输层的导电玻璃依次在丙酮、酒精、水中超声清洗,烘干;b.对上步处理后的带电子传输层的导电玻璃进行紫外-臭氧处理,以增加衬底的亲水性。

[0014] 进一步地,步骤2所述有机溶剂为DMF(N,N-二甲基甲酰胺),DMSO(二甲基亚砷),或者DMF与DMSO的混合溶剂。

[0015] 进一步地,步骤2至步骤4是在氮气气氛的手套箱中进行的。

[0016] 进一步地,步骤4采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜时,加速度为1000rpm/s。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0018] 1、本发明提供了一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,首先,配制碘化铅溶液和碘甲胺的异丙醇溶液;然后,在旋涂碘化铅溶液的过程中滴加MAI的异丙醇溶液,通过控制MAI的异丙醇溶液的滴加量和滴加时机,可以控制钙钛矿薄膜的结晶状况,最终得到大面积平整、无针孔的钙钛矿薄膜。

[0019] 2、采用本发明提供的方法在粗糙不平的介孔衬底上得到了高质量的钙钛矿薄膜,制得的钙钛矿薄膜表面平整致密,无针孔,晶粒尺寸可达数微米,大大降低了载流子在晶界处的损耗,有利于钙钛矿材料在光电领域中的应用。

附图说明

[0020] 图1为对比例1(a)、对比例2(b)和实施例1(c)得到的钙钛矿薄膜的SEM图;

[0021] 图2为纯的碘化铅薄膜,以及在碘化铅溶液旋涂0s、5s、10s、15s、20s、25s、30s后,滴加碘甲胺的异丙醇溶液得到的钙钛矿薄膜的SEM图;

[0022] 图3为对比例1、对比例2和实施例1得到的钙钛矿薄膜的X射线衍射图谱。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例,详述本发明的技术方案。

[0024] 一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,具体包括以下步骤:

[0025] 步骤1、清洗衬底:

[0026] 1.1将带电子传输层的FTO导电玻璃依次在丙酮、酒精、水中分别超声清洗20min,在真空干燥箱中烘干;

[0027] 1.2对上步处理后的带电子传输层的FTO导电玻璃进行紫外-臭氧处理,以增加衬底的亲水性;

[0028] 步骤2、以碘化铅为溶质、有机溶剂为溶剂,搅拌溶解,配制得到质量浓度为0.3~0.6g/mL的碘化铅溶液;以碘甲胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI)作为溶质、异丙醇作为溶剂,搅拌溶解,配制得到质量浓度为30~70mg/mL的碘甲胺的异丙醇溶液;

[0029] 步骤3、将步骤2配制的碘化铅溶液置于加热搅拌台上,在60~70℃下预热处理10~15min;

[0030] 步骤4、采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜,旋涂转速为3000rpm,时间为30s;具体过程为:首先,在步骤1清洗干净的衬底上滴加步骤3预热处理后的碘化铅溶液,开始旋涂;旋涂5~25s后滴加步骤2配制的碘甲胺的异丙醇溶液,继续旋涂,其中,碘化铅溶液与碘甲胺的异丙醇溶液的体积比为(0.6~1.6):1;继续旋涂的过程中,碘甲胺的异丙醇溶液与碘化铅反应生成钙钛矿,在150℃下烘烤10~60min,去除残余溶液和表层过量MAI,即可得到钙钛矿薄膜。

[0031] 进一步地,步骤2至步骤4是在氮气气氛的手套箱中进行的。

[0032] 进一步地,步骤4采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜时,加速度为1000rpm/s。

[0033] 实施例1

[0034] 一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,具体包括以下步骤:

[0035] 步骤1、清洗衬底:

[0036] 1.1将带 TiO_2 电子传输层的FTO导电玻璃依次在丙酮、酒精、水中分别超声清洗20min,在真空干燥箱中烘干;

[0037] 1.2对上步处理后的带 TiO_2 电子传输层的FTO导电玻璃进行20min的紫外-臭氧处理,以增加衬底的亲水性;

[0038] 步骤2、以碘化铅为溶质、DMF为溶剂,搅拌12h,配制得到质量浓度为0.416g/mL的碘化铅溶液;以碘甲胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, MAI)作为溶质、异丙醇作为溶剂,搅拌12h,配制得到质量浓度为50mg/mL的碘甲胺的异丙醇溶液;

[0039] 步骤3、将步骤2配制的碘化铅溶液置于加热搅拌台上,在70℃下预热处理15min;

[0040] 步骤4、采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜,旋涂转速为3000rpm,时间为30s,加速度为1000rpm/s;具体过程为:首先,在步骤1清洗干净的衬底上均匀滴加50微升步骤3预热处理后的碘化铅溶液,开始旋涂;旋涂10s后滴加50微升步骤2配制的碘甲胺的异丙醇溶液,继续旋涂20s;继续旋涂的过程中,碘甲胺的异丙醇溶液与碘化铅反应生成钙钛矿,在150℃下烘烤10min,即可得到钙钛矿薄膜。

[0041] 实施例2

[0042] 按照实施例1的步骤制备钙钛矿薄膜,将滴加MAI的异丙醇溶液的时间设置为:旋涂0s、5s、15s、20s、25s、30s后,滴加碘甲胺的异丙醇溶液。实施例2得到的钙钛矿薄膜的SEM如图2所示。

[0043] 对比例1

[0044] 对比例1为传统一步法制备钙钛矿薄膜。具体过程为:

[0045] (1) 清洗衬底:

[0046] 1.1将带TiO₂电子传输层的FTO导电玻璃依次在丙酮、酒精、水中分别超声清洗20min,在真空干燥箱中烘干;

[0047] 1.2对上步处理后的带TiO₂电子传输层的FTO导电玻璃进行20min的紫外-臭氧处理,以增加衬底的亲水性;

[0048] (2) 钙钛矿前驱液的配制:

[0049] 取0.2g MAI和0.578g碘化铅加入1mL DMF中,在60℃下搅拌12h至溶液澄清透明,得到钙钛矿前驱液;

[0050] (3) 钙钛矿薄膜的制备:

[0051] 取50微升步骤(2)得到的钙钛矿前驱液滴加至步骤(1)清洗干净的衬底上,以3000rpm的转速旋涂30s,然后在100℃下烘烤20min,即可得到钙钛矿薄膜。

[0052] 对比例2

[0053] 对比例2为传统两步旋涂法制备钙钛矿薄膜。对比例2与实施例1相比,区别为:步骤4中采用旋涂法在步骤1清洗后的衬底上形成钙钛矿薄膜时,具体过程为:首先,取50微升步骤3预热处理后的碘化铅溶液滴加在清洗干净的衬底上,以3000rpm的转速旋涂30s后,在100℃下烘烤5min;然后待上步处理后的衬底冷却至室温后,在其表面滴加50微升步骤2配制的碘甲胺的异丙醇溶液,以3000rpm的转速旋涂30s后,在150℃下烘烤20min,即可得到钙钛矿薄膜。

[0054] 如图1所示,为对比例1(a)、对比例2(b)和实施例1(c)得到的钙钛矿薄膜的SEM图;由图1可知,实施例1得到的钙钛矿薄膜表面平整致密,无针孔,晶粒尺寸可达到1.86微米。

[0055] 如图2所示,为纯的碘化铅薄膜,以及在碘化铅溶液旋涂0s、5s、10s、15s、20s、25s、30s后,滴加碘甲胺的异丙醇溶液得到的钙钛矿薄膜的SEM图,反映了MAI的异丙醇溶液的滴加时机对制得的钙钛矿薄膜的影响。由图2可知,在不同的时机滴加MAI的异丙醇溶液,得到的钙钛矿薄膜的表面形貌差异较大,基本呈现多针孔膜-平整膜-细碎晶粒膜的变化趋势,在旋涂10s后滴加MAI的异丙醇溶液得到的薄膜形貌最优。

[0056] 如图3所示,为对比例1、对比例2和实施例1得到的钙钛矿薄膜的X射线衍射图谱。由图3可知,实施例1得到的钙钛矿薄膜呈现纯相钙钛矿结构,无碘化铅等杂质残留,相较于对比例1和对比例2得到的薄膜,衍射峰强最强、半高宽最小,结晶质量最佳。

[0057] 本发明提供一种基于反溶剂动态旋涂制备钙钛矿薄膜的方法,有效解决了传统一步旋涂法得到的薄膜多针孔和传统两步旋涂法得到的薄膜晶粒小的问题,通过反溶剂(异丙醇)快速萃取碘化铅,并与反溶剂内溶解的MAI反应生成钙钛矿晶体,最终在粗糙不平的介孔衬底上得到了高质量的钙钛矿薄膜。

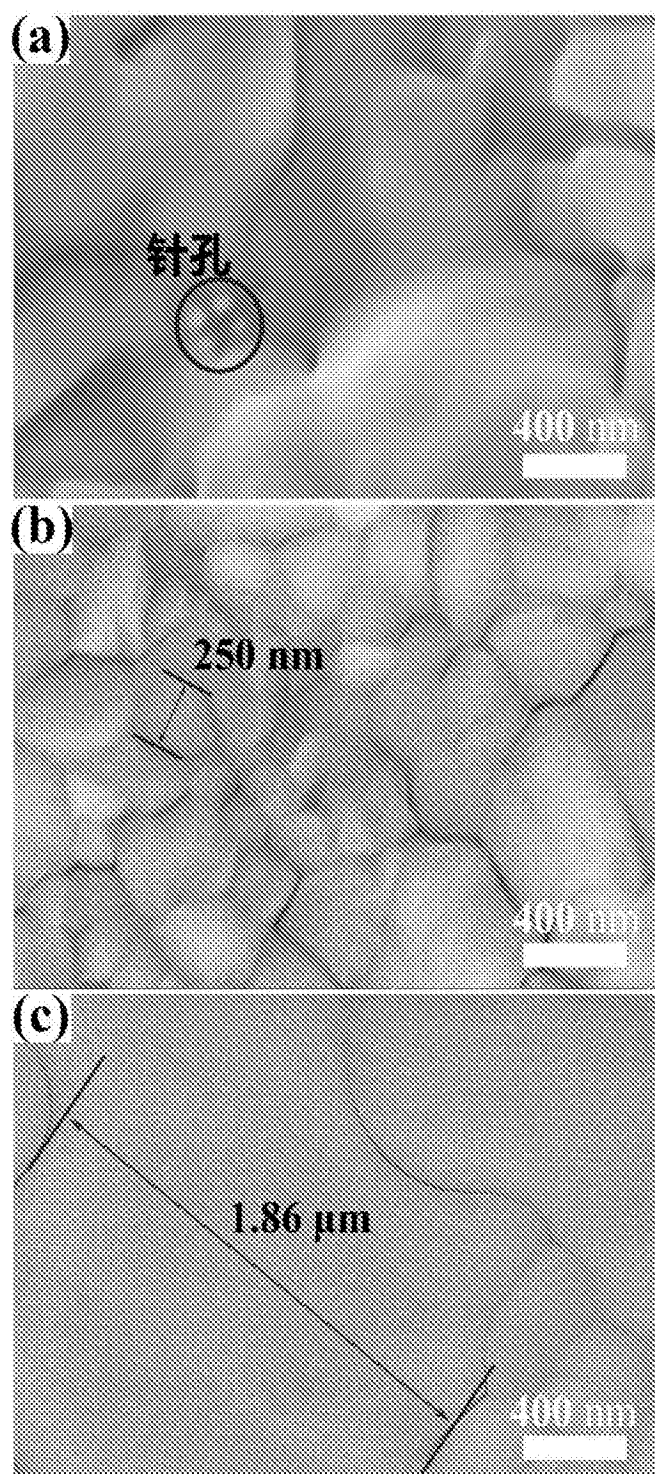


图1

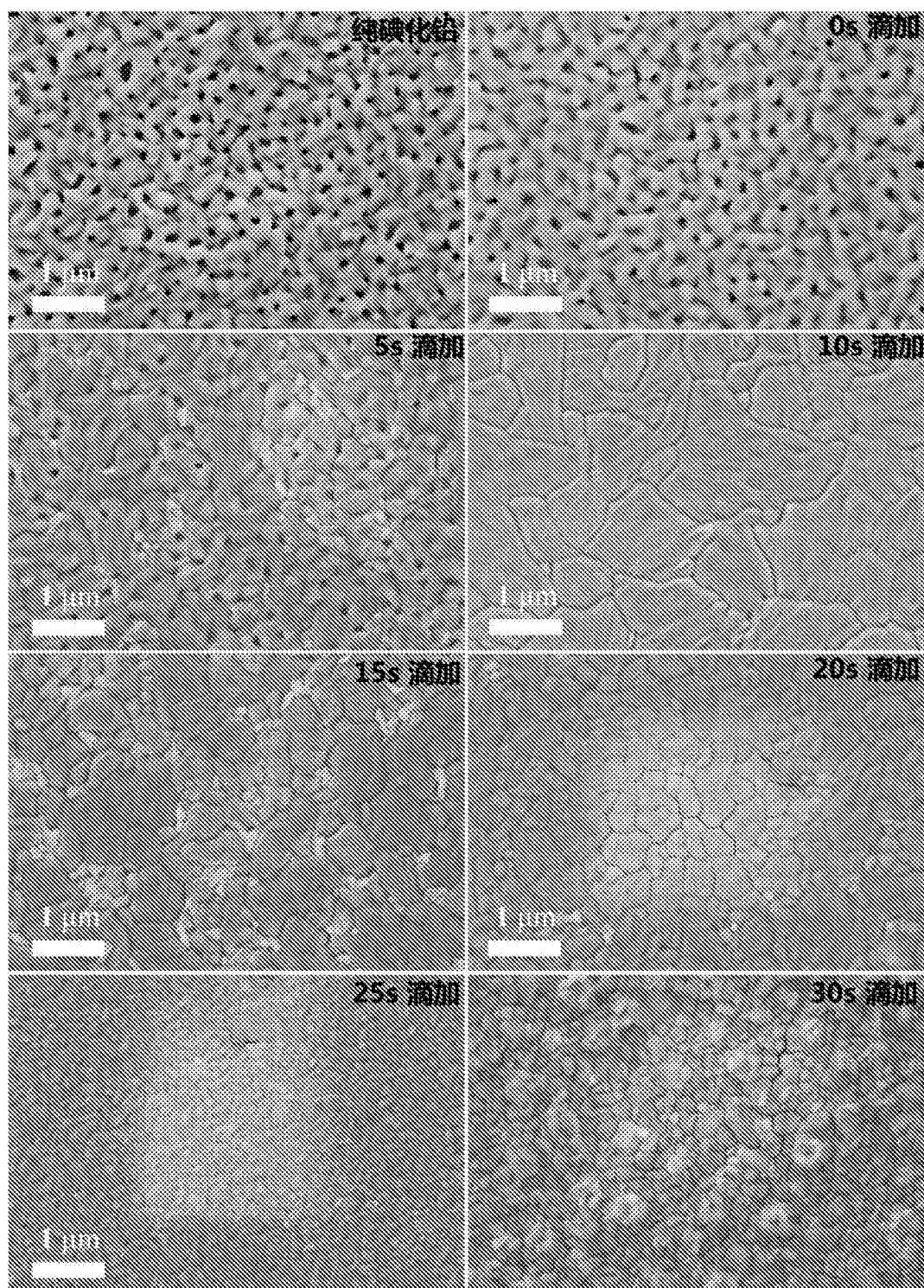


图2

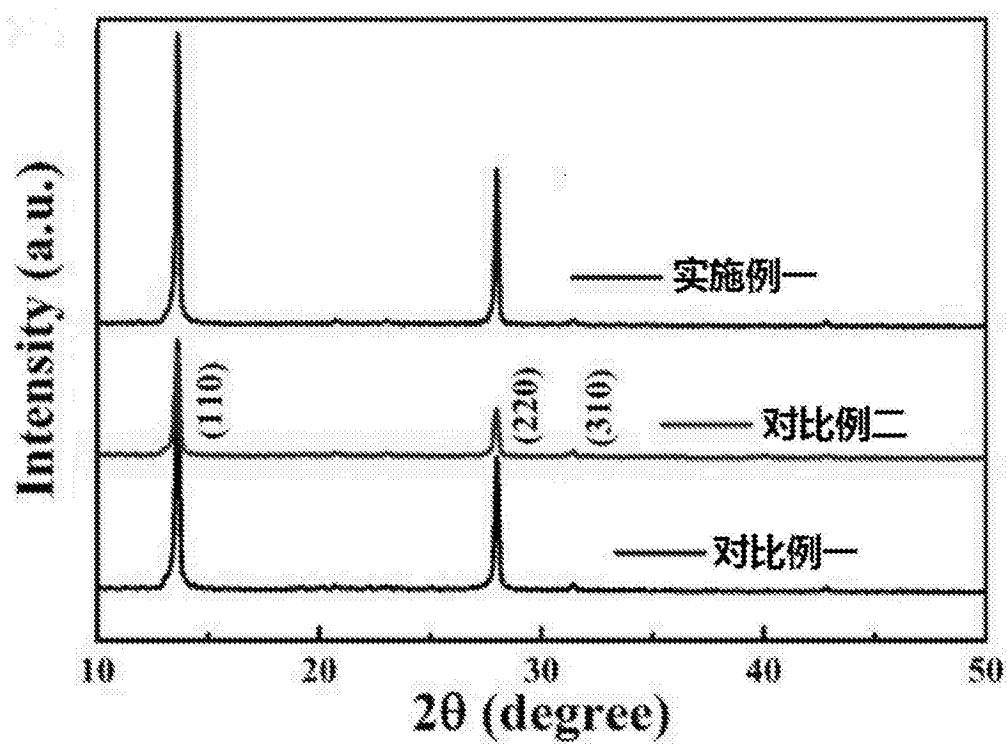


图3