



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114868268 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 05

(21) 申请号 202080081740.6

(22) 申请日 2020.09.25

(30) 优先权数据

1913835.3 2019.09.25 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.05.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/076965 2020.09.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/058775 EN 2021.04.01

(71) 申请人 剑桥企业有限公司

地址 英国剑桥

(72) 发明人 安德里亚·卡洛·费雷里

乔治·卡卡维拉基斯

康斯坦丁诺斯·迪莫斯

科尔姆·奥里亚达

路易吉·奥奇平蒂

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 冯薇 黄亮

(51) Int.Cl.

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

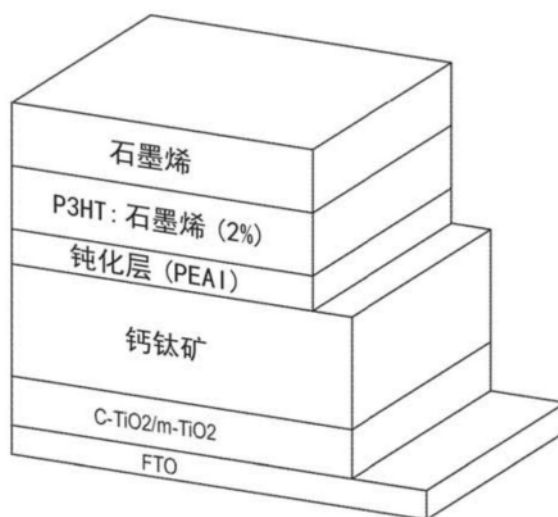
权利要求书6页 说明书17页 附图11页

(54) 发明名称

钙钛矿半导体器件

(57) 摘要

半导体器件,包括一种半导体器件,包括:包括导电材料的第一电极,其中导电材料通过墨水沉积(例如,层状材料墨水,例如石墨烯和/或石墨)来沉积,或其中导电材料包括CVD生长的石墨烯或碳纳米管;第一电荷传输层,其中所述第一电荷传输层掺杂有所述第一电极的导电材料;可选的绝缘层;钙钛矿有源层;第二电荷传输层;以及第二电极。



1. 一种半导体器件,包括:

第一电极,包括导电材料,其中所述导电材料通过墨水沉积(例如,层状材料墨水,例如石墨烯/石墨墨水)来沉积,或者其中所述导电材料包括CVD生长的石墨烯或碳纳米管;

第一电荷传输层,其中所述第一电荷传输层掺杂有所述第一电极的导电材料;

可选的第一绝缘层;

钙钛矿有源层;

可选的第二绝缘层;

第二电荷传输层;以及

第二电极。

2. 根据权利要求1所述的半导体器件,还包括:层间层,在所述第一电极与所述第一电荷传输层之间。

3. 根据权利要求2所述的半导体器件,其中,所述层间层包括:导电材料或超薄(低于5nm)绝缘膜;优选地,导电材料。

4. 根据权利要求3所述的半导体器件,其中,所述第一电极和所述层间层包括相同的导电材料。

5. 根据权利要求2所述的半导体器件,其中,所述层间层的厚度在2nm和50nm之间。

6. 根据权利要求2至4中任一项所述的半导体器件,其中,所述层间层由可印刷的导电墨水来沉积,所述导电墨水包括导电材料和溶剂。

7. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,其中,所述第一电极由可印刷的导电墨水来沉积,所述导电墨水包括导电材料和溶剂。

8. 根据权利要求6或7所述的半导体器件,其中,所述导电材料是层状材料,包括石墨烯、石墨烯/石墨、石墨和MXenes,优选地石墨烯/石墨,进一步优选地,其中,所述导电材料是纳米板,所述纳米板包括石墨/石墨烯纳米板。

9. 根据权利要求6或7所述的半导体器件,其中,所述导电材料是炭黑、碳/石墨、石墨和碳纳米管。

10. 根据权利要求6或7所述的半导体器件,其中,所述导电材料是金属墨水,例如纳米线墨水,所述金属墨水包括银和铜墨水,例如银和铜纳米线墨水。

11. 根据权利要求1至5中任一项所述的半导体器件,其中,所述第一电极通过CVD来沉积,并且所述导电材料是包括石墨烯或碳纳米管的(CVD)生长的纳米材料。

12. 根据权利要求1至5中任一项所述的半导体器件,其中,所述第一电极是第一纳米板电极,优选地,其中所述第一纳米板电极包括石墨/石墨烯纳米板。

13. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,其中,所述第一电荷传输层是半导体材料,优选地,有机半导体材料。

14. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,其中,所述第一电荷传输层是空穴传输有机半导体材料,所述空穴传输有机半导体材料选自PEDOT:PSS、PANI(聚苯胺)、聚吡咯、可选地取代的掺杂的聚(乙烯二氧噻吩)(PEDOT)组成的组;

聚(三芳基胺),例如PTAA(聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]);硫氰酸铜(CuSCN);基于苯并二噻吩(BDT)的聚合物;聚合物,聚(对苯)PPP;酞菁铅(PbPc);聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-(3-甲基丙基))二苯胺(TFB);聚噻吩(PT);聚(4,4'-双(N-咔唑基)-1,1'-

联苯) (PPN) ;

氧化镍 (NiO) ; 碘化铜 (CuI) ; CuInS₂ (量子点) ; 三元氧化物: Li_{0.05}Mg_{0.15}Ni_{0.8}O; 或者有机小分子HTM, 包括螺-OMeTAD; FDT (基于二噻吩核的三氮杂苯等) ; 或PCP-TPA, 基于三苯胺的化合物。

15. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述第一电荷传输层是空穴传输有机半导体材料, 所述空穴传输有机半导体材料选自由聚茱 (优选地, F8、TFB、PFB或F8-TFB) 或螺-OMeTAD或聚吡唑 (优选地, 聚 (9-乙基基吡唑)) 或4,4'-双 (N-吡唑基) -1,1'-联苯、或4,4'-双 (N-吡唑基) -1,1'-联苯、或聚 (3-己基噻吩-2,5-二酰基) (P3HT) 或聚 [(4,4'-双 (2-丁基辛氧基羰基-[2,2'-二噻吩]-5,5'-二酰基) -alt-(2,2'-二噻吩-5,5'-二酰基) (PDCBT) 组成的组。

16. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述第一电荷传输层是电子传输有机半导体材料, 所述电子传输有机半导体材料选自由聚 (茱)、优选地F8、TFB、F8BT或F8-TFB AB共聚物 (95:5 F8:TFB) 组成的组。

17. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述第一电荷传输层掺杂有0.5%至3%、0.5%至2.5%、1%至3%、1%至2%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%或3%的所述纳米板材料。

18. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述钙钛矿是卤化物钙钛矿。

19. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述钙钛矿是3D钙钛矿、2D钙钛矿、1D钙钛矿和/或准2D钙钛矿。

20. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述钙钛矿是有机金属卤化物钙钛矿或无机金属卤化物钙钛矿或混合有机-无机金属卤化物钙钛矿材料。

21. 根据权利要求18至20中任一项所述的半导体器件, 其中, 所述金属卤化物钙钛矿或金属-金属卤化物钙钛矿具有AMX₃结构, 其中A为一价阳离子, M为二价阳离子, 并且X为卤素阴离子。

22. 根据权利要求21所述的半导体器件, 其中, A能够是:

一价有机阳离子或一价金属阳离子;

具有A_{1-i}B_i结构的双阳离子, 其中A和B是不同的且均为一价有机阳离子或一价金属阳离子, 并且i在0和1之间;

具有A_αB_βC_γ结构的三价阳离子, 其中A、B、C是不同的且均为一价有机阳离子或一价金属阳离子, 并且α、β和γ的组合等于1; 或者

具有A_αB_βC_γD_δ结构的四价阳离子, 其中: A、B、C和D均为一价有机阳离子或一价金属阳离子, 其中A、B、C和D是不同的; 并且α、β、γ和δ的组合等于1。

23. 根据权利要求21至22中任一项所述的半导体器件, 其中, M可以是:

二价阳离子;

具有结构M_{1-j}N_j, 其中, M和N均为二价金属阳离子; 并且j在0和1之间; 或者

具有结构M_εN_ζO_η, 其中: M、N和O均为二价金属阳离子, 其中, M、N和O不同; 并且ε、ζ和η的组合等于1。

24. 根据权利要求21至23中任一项所述的半导体器件, 其中, X₃能够是:

卤素阴离子;

具有结构 $X_{3-k}Y_k$,其中,X和Y均为卤素阴离子,其中X和Y是不同的,并且k在0和3之间;或者

具有结构 $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$,其中:X、Y和Z均为卤素阴离子,其中A、B和C是不同的;并且 α 、 β 和 γ 的组合等于1。

25.根据权利要求21至24中任一项所述的半导体器件,具有选自以下项的结构:

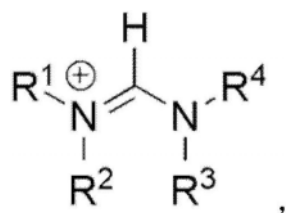
1	A	M	X_3
2	$A_{1-i}B_i$	M	X_3
3	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	M	X_3
4	A	$M_{1-j}N_j$	X_3
5	$A_{1-i}B_i$	$M_{1-j}N_j$	X_3
6	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	$M_{1-j}N_j$	X_3
7	A	M	$X_{3-k}Y_k$
8	$A_{1-i}B_i$	M	$X_{3-k}Y_k$
9	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	M	$X_{3-k}Y_k$
10	A	$M_{1-j}N_j$	$X_{3-k}Y_k$
11	$A_{1-i}B_i$	$M_{1-j}N_j$	$X_{3-k}Y_k$
12	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	$M_{1-j}N_j$	$X_{3-k}Y_k$
13	A	M	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
14	$A_{1-i}B_i$	M	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
15	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	M	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
16	A	$M_{1-j}N_j$	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
17	$A_{1-i}B_i$	$M_{1-j}N_j$	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
18	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	$M_{1-j}N_j$	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$

26.根据权利要求21至25中任一项所述的半导体器件,其中,所述一价阳离子是碱金属阳离子。

27.根据权利要求26所述的半导体器件,其中,所述碱金属阳离子选自铯(Cs^+)、铷(Rb^+)和/或钾(K^+)。

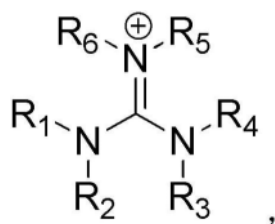
28.根据权利要求21至27中任一项所述的半导体器件,其中,所述一价阳离子是伯、仲或叔铵阳离子 $[\text{HNR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+$,其中, R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个是相同或不同的且选自氢、未取代或取代的 C_1 - C_{20} 烷基、和未取代或取代的 C_5 - C_{18} 芳基。

29.根据权利要求21至28中任一项所述的半导体器件,其中,所述一价阳离子具有形式 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{CH}=\text{NR}^3\text{R}^4]^+$:



其中,所述 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的每一个是相同或不同的且选自氢、未取代或取代的 C_1 - C_{20} 烷基、和未取代或取代的 C_5 - C_{18} 芳基。

30. 根据权利要求21至29中任一项所述的半导体器件,其中,所述一价阳离子具有形式 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})(\text{R}^3\text{R}^4\text{N})\text{C}=\text{NR}^5\text{R}^6$:



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的每一个是相同或不同的且选自氢、未取代或取代的 C_1 - C_{20} 烷基、和未取代或取代的 C_5 - C_{18} 芳基。

31. 根据权利要求21至30中任一项所述的半导体器件,其中,所述二价阳离子M是二价金属阳离子。

32. 根据权利要求31所述的半导体器件,其中,所述二价金属阳离子是锡(Sn^{2+})、铅(Pb^{2+})、钴(Co^{2+})和/或锌(Zn^{2+})。

33. 根据权利要求27至32中任一项所述的半导体器件,其中,X是选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物中的一种或多种的卤素阴离子,并且在所述 AMX_3 结构中,每个卤素是相同或不同的。

34. 根据权利要求33所述的半导体器件,其中,所述卤素离子或包括溴离子。

35. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,其中,所述第二电荷传输层是半导体材料,优选地,有机半导体材料。

36. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,其中,所述第二电荷传输层是电子传输材料(ETL),所述电子传输材料包括无机ETL,例如 TiO_2 ; ZnO ; SnO_2 ; ZrO_2 ; SrTiO_3 ; ZnSnO_4 ; 或 WO_3 , 或有机ETL, 如PCBM: 聚苯乙烯; PCBM: PMMAC60; PEHT; 或聚乙烯亚胺(PEI); PCBM。

37. 根据权利要求35所述的半导体器件,其中,所述第二电荷传输层是电子传输无机半导体材料,所述电子传输无机半导体材料选自二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氧化镁锌(MgZnO)和铝掺杂氧化锌(AZO)组成的组;或金属氧化物热传输剂,例如NiO。

38. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,其中,所述第二电极由透明导电材料形成。

39. 根据权利要求38所述的半导体器件,其中,所述第二电极选自:氧化铟锡(ITO)、氟掺杂氧化锡(FTO)、氧化铟锌、石墨烯、碳纳米管、银纳米线和/或厚度直至100-150nm的金属。

40. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,包括第一绝缘层。

41. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件,包括第二绝缘层。

42. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述绝缘层由绝缘聚合物形成且可选地选自自由聚(乙烯亚胺) (PEI)、乙氧基化聚乙烯亚胺 (PEIE)、聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、苯乙基碘化铵 (PEAI)、碘化胍 (GuI)、溴化胍 (GuBr)、正丁基碘化铵 (BAI)、正丁基溴化铵 (n-BABr) 和乙二胺二碘化铵 (EDAI₂) 组成的组。

43. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述绝缘层由氧化物或氮化物形成, 可选地, 选自自由氧化铝、二氧化硅、氮化硅、用氧化铝改性的氧化锌、氧化镍、含氟绝缘聚合物、聚(全氟丁烯基乙烯基醚) (Cytop) 或氧化镁组成的组。

44. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述绝缘层具有小于30nm的厚度。

45. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 所述绝缘层通过原子层沉积 (ALD)、旋涂或热蒸发来沉积。

46. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 一种或多种具有电子接受 (p型掺杂) 特性的金属盐存在于所述半导体器件的层之间的一个或多个界面处。

47. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 一种或多种具有电子接受 (p型掺杂) 特性的金属盐存在于所述第一电荷传输层与所述半导体器件中与所述第一电荷传输层相邻的层之间的界面处。

48. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 一种或多种具有电子接受 (p型掺杂) 特性的金属盐存在于所述第一电极与所述半导体器件中与所述第一电极相邻的层之间的界面处。

49. 根据任一前述权利要求所述的半导体器件, 其中, 一种或多种具有电子接受 (p型掺杂) 特性的金属盐存在于所述第一电极与所述第一层间层或所述第一电荷传输层之间的界面处。

50. 根据权利要求46至49中任一项所述的半导体器件, 其中, 所述金属盐能够操作为改善所述半导体器件的层之间的界面接触。

51. 根据权利要求46至49中任一项所述的半导体器件, 其中, 所述金属盐是锂金属盐; 所述锂金属盐可选地选自双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 盐。

52. 根据权利要求46至49中任一项所述的半导体器件, 其中, 所述金属盐是钴金属盐; 所述钴金属盐可选地选自三(2-(1H-吡唑-1-基)吡啶)钴(III) (FK102)、三(2-(1H-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶)钴(III)三[六氟磷酸盐] (FK209) 和双(2,6-二(1H-吡唑-1-基)吡啶)钴(III)三(双(三氟甲基磺酰基)亚胺) (FK269)、三[2-(1H-吡唑-1基)嘧啶]钴(III)三[双(三氟甲基磺酰基)亚胺] (MY11)、以及联吡啶钴配合物。

53. 根据权利要求46至49中任一项所述的半导体器件, 其中, 所述金属盐是铜金属盐; 所述铜金属盐可选地选自CuI、CuSCN、包括双[二(吡啶-2-基)甲烷]铜(II)双[双(三氟甲基-磺酰)亚胺][Cu(bpm)₂]和双[2,2'-(氯亚甲基)-联吡啶]铜(II)双[双(三氟甲基磺酰基)亚胺][Cu(bpcm)₂]铜(II)-吡啶配合物的铜(II)-吡啶配合物、以及Cu(bpcm)₂。

54. 根据权利要求46至49中任一项所述的半导体器件, 其中, 所述金属盐是银金属盐; 所述银金属盐可选地选自AgTFSI。

55. 根据权利要求46至49中任一项所述的半导体器件, 其中, 所述金属盐是铁金属盐; 所述铁金属盐可选地选自FeCl₃。

56. 根据权利要求46所述的半导体器件, 其中, 所述金属盐是双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂(LiTFSI)盐。

57. 一种半导体器件, 包括: 第一纳米板电极; 第一电荷传输层, 其中, 所述第一电荷传输层掺杂有纳米板材料; 绝缘层; 以及钙钛矿有源层。

58. 一种制造半导体器件的方法, 所述半导体器件包括第一电极、电荷传输层和钙钛矿有源层, 所述方法包括: 通过将包括分散在溶剂中的导电材料的可印刷导电墨水施加到器件来形成所述第一电极, 其中, 所述溶剂被选择为与钙钛矿层相容并且选自IPA、乙醇或乙酸乙酯。

59. 一种制造半导体器件的方法, 所述半导体器件包括由可充电材料制成的第一电极和相邻电荷传输层, 所述方法包括用所述第一电极中相同的可充电材料掺杂所述相邻电荷传输层。

60. 根据权利要求58或59所述的方法, 其中, 所述第一电极包括纳米板材料, 并且所述电荷传输层掺杂有所述纳米板材料。

61. 根据权利要求58至60中任一项所述的方法, 还包括将根据权利要求49至56中任一项所述的一种或多种金属盐施加到所述第一电极的表面。

62. 根据权利要求58至61中任一项所述的制造半导体器件的方法, 还包括将包括根据权利要求49至56中任一项所述的一种或多种金属盐的溶液沉积到所述第一电极上。

63. 根据权利要求58至62中任一项所述的方法, 其中, 所述半导体器件具有根据权利要求1至57的特征。

64. 一种形成根据权利要求1至57中任一项所述的半导体器件的方法。

65. 一种太阳能电池, 包括根据权利要求1至57中任一项所述的半导体器件、或根据权利要求58至64中任一项所述制造的半导体器件。

66. 一种发光器件, 包括根据权利要求1至57中任一项所述的半导体器件、或根据权利要求58至64中任一项所述制造的半导体器件。

67. 一种实质上如说明书参考所附示例描述的半导体器件。

68. 一种实质上如说明书参考所附示例描述的形成半导体器件的方法。

钙钛矿半导体器件

[0001] 导致本申请的项目已经接收到欧盟Horizon2020研究和石墨烯旗舰赠款协议No.785219和玛丽·斯克洛多夫斯卡-居里赠款协议No.747381下的创新计划的资助。

技术领域

[0002] 本发明涉及基于钙钛矿的半导体器件。半导体器件包括太阳能电池和发光器件。

背景技术

[0003] 之前已经描述了基于钙钛矿的半导体器件,例如在W02015166066、W02016083783和W02017001542中。由于金属卤化物钙钛矿器件的低成本下的高效率,人们对它们的使用非常感兴趣。

[0004] 例如,金属卤化物钙钛矿太阳能电池(PSC)因其高光伏效率和溶液可加工性而被认为是最有前途的低成本发电光伏(PV)技术。PSC潜力巨大,因为卤化物钙钛矿半导体与硅(Si)相比具有互补吸收光谱,因此可以通过在Si太阳能电池之上堆叠PSC实现串接太阳能电池,从而用这种方法显著提高已经建立的硅光伏的效率。

[0005] 然而,PSC的商业化仍面临不断的挑战,包括器件在环境条件下运行稳定性低、昂贵组件的使用,如金属电极(金或银)和空穴传输材料(螺-MeOTAD和PTAA),以及对包括高温超高真空沉积设备在内的高加工条件的需求。这些复杂性结合起来增加了制造成本和复杂性,并降低了器件制造的可扩展性。

[0006] 因此,仍然需要新的基于钙钛矿的半导体器件来克服或减轻上文提出的部分或全部问题。

发明内容

[0007] 申请人已经发现,根据本发明,将特定电极与掺杂的注入层和钙钛矿有源层一起使用可以提供具有增强特性的半导体器件。

[0008] 根据本公开的一方面,提供了一种半导体器件,包括:

[0009] 包括导电材料的第一电极,其中导电材料通过墨水沉积(例如,层状材料墨水,例如石墨烯和/或石墨)来沉积,或其中导电材料包括CVD生长的石墨烯或碳纳米管;

[0010] 第一电荷传输层,其中所述第一电荷传输层掺杂有所述第一电极的导电材料;

[0011] 可选的绝缘层;

[0012] 钙钛矿有源层;

[0013] 第二电荷传输层;以及

[0014] 第二电极。

[0015] 根据本发明的器件与现有器件相比具有改进的性能。改进的性能可以是效率提高(例如电源转换效率或PCE)。改进的性能可以是器件稳定性的提升。根据本发明的制造器件可以降低生产成本,从而使得器件成本效率的整体改善。

[0016] 在第一电极中提供导电材料并作为第一电荷传输层中的掺杂剂的另一优点是增

强第一电荷传输层(其可以是空穴传输注入层)的低初始电导率并形成更好的网络以从钙钛矿有源层中提取空穴。

[0017] 通过避免对标准金属电极的需要,同时保持足够的性能水平,可以提高器件的可扩展性并可以显著提高生产速度,例如,通过避免金属基电极所需的热蒸发工艺。通过利用本发明,例如,可制造具有商业吸引力的效率和成本的可印刷电极。

[0018] 在另一方面,提供了一种制造半导体器件的方法,包括:通过墨水沉积将第一电极施加到器件,其中,墨水包括分散在溶剂中的导电材料,其中,选择的溶剂与钙钛矿层相容,其中,溶剂选自IPA、乙醇和乙酸乙酯。

[0019] 可选地,第一电极可以是纳米板电极,即印刷纳米板电极,其中,纳米板可以包括微流化的石墨或石墨烯。有利地,这允许以低成本和完全可印刷的方法制造PSC。

[0020] 通过利用分散在溶剂中的导电材料(例如墨水)来形成第一电极,提高了器件的可扩展性,并且可以显著提高生产速度,例如,通过避免金属基电极所需的热蒸发工艺。通过利用本发明,可以制造具有商业吸引力的效率和成本的基于可印刷电极的器件。本发明中特定溶剂的使用保护了器件中的其他层。

[0021] 在另一方面,提供了一种制造半导体器件的方法,该半导体器件包括第一电极,该方法包括:用第一电极的导电材料掺杂与第一电极相邻的电荷传输层。例如,使用石墨烯/石墨电极并用石墨烯/石墨掺杂相邻的电荷传输层。

[0022] 这种方法提高了器件的效率,例如,功率转换效率(PCE)。

[0023] 本发明的另一方面,提供了一种半导体器件,包括:第一电极;第一电荷传输层,其中,第一电荷传输层掺杂有第一电极的导电材料;绝缘层;以及钙钛矿有源层。已经发现,这种组合在效率和稳定性方面都具有特别有利的特性。

[0024] 在本发明的另一方面,提供了一种半导体器件,其包括掺杂有用于形成相邻电极的材料的电荷注入层。这种方法提高了器件的性能。

[0025] 在另一方面,提供了一种太阳能电池,包括根据本发明的半导体器件。

[0026] 在另一方面,提供了一种LED,包括根据本发明的半导体器件。

附图说明

[0027] 图1示出了根据本发明的示例性器件。

[0028] 图2示出了根据本发明的另一示例性器件。

[0029] 图3示出了根据本发明制造的墨水的粘度作为剪切率的函数。

[0030] 图4示出了纳米板电极墨水在几个月内的稳定性。

[0031] 图5示出了新鲜墨水与已在室温下储存数月的墨水的图像。

[0032] 图6示出了电荷传输层掺杂的示意图。

[0033] 图7示出了(a)玻璃上的卤化物钙钛矿膜、(b)在钙钛矿层之上的刀片涂层石墨烯墨水、(c)墨水在室温下固化后的钙钛矿/石墨烯异质结构、和(d)印刷和固化的微流化石墨烯膜的厚度。

[0034] 图8示出了根据本发明制造的器件的I-V曲线。

[0035] 图9示出了根据本发明制造的PSC与具有Au背电极的器件的稳定性测试(将无封装的器件暴露在60°C/60%相对湿度的恶劣条件下)。

[0036] 图10示出了根据本发明制造的器件与具有金背电极但其他方面相同的器件对比的I-V曲线。

[0037] 图11示出了根据本发明的PSC的将器件在无封装的情况下暴露在环境条件下的稳定性测试。

[0038] 图12示出了其中IPA中的纳米板浓度为1mg/ml的制备的石墨烯层间层墨水。

[0039] 图13示出了根据本发明用石墨烯对电极制造的PSC的(a)正面图、(b)背面图和(c)正面示意图。

[0040] 图14示出了(a)根据本发明的具有25 μ m厚的石墨烯对电极的示例性器件,(b)根据本发明的具有石墨烯层间层和10 μ m厚的石墨烯对电极的示例性器件和(c)根据本发明的使用LiTFSI/ACN溶液进行器件制造后处理的示例性器件。

[0041] 图15示出了根据本发明制造的器件在制造后LiTFSI处理之前和之后的I-V曲线。

[0042] 图16示出了根据本发明制造的器件在制造后LiTFSI处理之前和之后的(a)光电压对光强度、(b)光电压升高和(c)归一化光电压衰减。

具体实施方式

[0043] 以下实施例适用于本发明的所有方面。本发明提供了一种半导体器件包括:一种半导体器件,包括:包括导电材料的第一电极,其中导电材料通过墨水沉积(例如,层状材料墨水,例如石墨烯和/或石墨)来沉积,或其中导电材料包括CVD生长的石墨烯或碳纳米管;第一电荷传输层,其中所述第一电荷传输层掺杂有所述第一电极的导电材料;可选的绝缘层;钙钛矿有源层;第二电荷传输层;以及第二电极。

[0044] 术语“半导体器件”可以是太阳能电池。半导体器件可以是发光器件。半导体器件可以是晶体管、光电检测器或激光器。

[0045] 在另一实施例中,提供了一种包括如本文所述的半导体器件的太阳能电池。在另一实施例中,提供了一种包括如本文所述的半导体器件的发光器件。

[0046] 根据本发明的“第一电极”通过墨水沉积来沉积或包括CVD生长的纳米材料。合适的电极由可印刷的导电墨水沉积。这种墨水可以是包括低温加工和溶剂相容的钙钛矿相容墨水。

[0047] 适用于可印刷导电墨水的导电材料包括层状材料墨水。合适的层状材料墨水包括石墨烯、石墨和MXenes。层状材料可以是纳米板,包括石墨/石墨烯纳米板。第一电极可以是第一纳米板电极。

[0048] 适用于可印刷导电墨水的导电材料还包括碳墨水(例如炭黑、碳/石墨、石墨和碳纳米管墨水)。

[0049] 适用于可印刷导电墨水的导电材料还包括金属墨水,例如纳米线墨水,包括银和铜墨水,例如银和铜纳米线墨水。

[0050] 一旦被沉积,则第一电极将包括导电材料,例如石墨烯、石墨、碳纳米管、银或铜纳米线等。

[0051] 在备选实施例中,第一电极不是通过墨水沉积来沉积,而是包括化学气相沉积(CVD)生长的纳米材料,纳米材料包括石墨烯或碳纳米管。

[0052] 因此,第一电极包括多种材料,主要是通过CVD但更优选地通过墨水沉积来沉积的

纳米材料。一旦被沉积,该层形成合适的电极。

[0053] 在优选实施例中,第一电极是第一纳米板电极。在另一实施例中,第一电极是层状材料电极。在另一实施例中,第一电极是石墨烯/石墨纳米板电极。

[0054] “第一纳米板电极”包括包含石墨/石墨烯纳米板的层状材料。通常,单个纳米板将被理解为包括多个堆叠层,成型板,即宽度大于其厚度的结构。这也可以称为纵横比。石墨纳米板也可以被定义为“单层/多层石墨烯”。

[0055] 为避免疑义,术语第一纳米板电极是指包括纳米板的电极。电极本身不是纳米级的,而是包括纳米级材料。

[0056] 更一般地,纳米板通常涉及高纵横比结构,即具有大于约5的长厚比。单独纳米板的厚度可以小于约100nm并且大于约500nm。当形成成为电极时,纳米板可以形成或类似向列结构,即与以下状态相关的结构:纳米板总体地或局部地平行定向,但未在明确定义的平面内排列(例如块状石墨中的层)。

[0057] 当在块状材料中或在制造过程中,石墨纳米板可被称为微流化石墨,包括多层堆叠的石墨烯。优选地,这可以对应于约10nm或更小的厚度,或者约20个或更少的单独堆叠石墨烯层。最优选地,这些层是原始石墨并且纳米板是石墨纳米板。

[0058] 然而,应理解,石墨烯纳米板可以包括更多或更少层的堆叠石墨烯层。有利地,在制造微流化石墨中包括的剥离步骤期间使用高压(>30kpsi)可以实现具有非常小的厚度(例如,单层/几层石墨烯,小于10层厚)的石墨/石墨烯纳米板,以实现仅单层/几层石墨烯的有用浓度。

[0059] US 2018/0312404(其内容通过引用并入本文)公开了通过高剪切微流体工艺生产层状材料分散体的方法。这种层状材料适用于本发明。

[0060] 在优选实施例中,第一纳米板电极由包括石墨/石墨烯纳米板的导电墨水制成。导电墨水包括分散在合适载液中的纳米板。

[0061] 纳米板电极可以由前驱体物质印刷,该前驱体物质可以是在合适的溶液包括约5g/L或更高浓度的石墨烯纳米板的分散体。这形成了一种粘稠的糊状物,允许后续的打印,例如通过丝网和柔版印刷、喷涂、刮刀法等。有利地,由高浓度提供的高粘度防止纳米板中的絮凝(即不利的结块)。更优选地,层状材料(例如石墨纳米板)以约至少10g/L的浓度存在于前驱体分散体中。

[0062] 优选地,导电墨水通过用微流化器处理石墨得到石墨/石墨烯纳米板。

[0063] 本发明允许通过微流化从层状材料中生产稳定的纳米板,而不需要稳定剂。这允许在石墨/石墨烯纳米板的情况下生产高电导率的纯分散体(对于约20μm膜的薄层电阻低于每平方5欧姆)。

[0064] 纯度和无添加剂允许这些分散体在室温或低温加工中应用,无需像退火那样的高温处理以获得高导电性,这使得它们能够用于具有不能承受高温加工的其他材料或元件的器件,例如卤化物钙钛矿吸收物和有机空穴传输材料。

[0065] 分散体的浓度可以为5g/L或更高,优选地形成粘性糊状物,可通过丝网印刷和柔版印刷、喷涂和刮刀法施加该粘性糊状物。

[0066] 在优选的实施例中,纳米板分散在溶剂中,该溶剂与器件中的其他层例如电荷传输层或有源钙钛矿层相容。可选择溶剂以使得用于电荷传输层的材料不可溶。可选择溶剂

以与钙钛矿层相容。可选择溶剂以与微流化器设备相容。合适的溶剂是IPA。其他合适的溶剂包括乙醇和乙酸乙酯。

[0067] 因此,在本发明的一个方面,提供了一种制造具有纳米板电极的半导体器件的方法,其中,纳米板电极通过导电墨水施加并且导电墨水使用钙钛矿相容和/或电荷传输层相容的溶剂,例如IPA、乙醇和乙酸乙酯,最优选地IPA。

[0068] 例如,IPA中石墨的直接微流化允许生产稳定的石墨/石墨烯纳米板墨水,而不需要稳定剂(这有利于所需的低温处理)。

[0069] 作为另一示例,P3HT在IPA中的溶解度小于0.1mg/ml,因此注入层可以保护下面的所有其他层。

[0070] “第一电荷传输层”可以由半导体材料形成。在另一实施例中,第一电荷传输层可以由有机半导体材料形成。

[0071] 第一电荷传输层可以是空穴传输有机或无机半导体材料。该材料可以选自自由PEDOT:PSS、PANI(聚苯胺)、聚吡咯、可选地取代的掺杂聚(乙烯二氧噻吩)(PEDOT)组成的组。

[0072] 有机空穴传输材料包括聚(三芳基胺),例如PTAA(聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺]);基于苯并二噻吩(BDT)的聚合物;聚合物,聚(对苯)PPP;酞菁铅(PbPc);聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-(3-甲基丙基))二苯胺(TFB);聚噻吩(PT);聚(4,4'-双(N-咔唑基)-1,1'-联苯)(PPN)。

[0073] 无机空穴传输材料包括氧化镍(NiO);硫氰酸铜(CuSCN);碘化铜(CuI);CuInS₂(量子点);三元氧化物:Li_{0.05}Mg_{0.15}Ni_{0.8}O。

[0074] 第一电荷传输层可以是包括螺-OMeTAD的小有机分子HTM;FDT(以二噻吩为核心的三氮杂苯等);以及PCP-TPA,一种基于三苯胺的化合物。

[0075] 第一电荷传输层可以是空穴传输有机半导体材料,该空穴传输有机半导体材料选自自由聚芴(优选地F8、TFB、PFB或F8-TFB)或螺-OMe TAD或聚咔唑(优选聚(9-乙烯基咔唑))或4,4'-双(N-咔唑基)-1,1'-联苯,或聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT)组成的组。

[0076] 在优选实施例中,第一电荷传输层是聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT)。在优选实施例中,第一电荷传输层是聚[2,2'""-双[(2-丁基辛基)氧基]羰基][2,2':5',2'':5'',2'':4-噻吩]-5,5'""-二基](PDCBT)。在优选实施例中,第一电荷传输层是聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)。在优选实施例中,第一电荷传输层是硫氰酸铜(CuSCN)。在优选实施例中,第一电荷传输层是二酮吡咯并吡咯(pDPP5T-2)。

[0077] 更优选地,第一电荷传输层为P3HT、PDCBT或CuSCN。

[0078] 在最优选实施例中,第一电荷传输层是P3HT。在最优选实施例中,第一电荷传输层是PDCBT。在最优选实施例中,第一电荷传输层是CuSCN。

[0079] 在优选实施例中,第一电荷传输层是掺杂电荷注入层。在优选实施例中,电荷传输层掺杂有第一电极材料。例如,在第一电极中使用石墨烯/石墨层状材料的器件可以具有掺杂有相同层状材料的电荷注入层。

[0080] 更详细地,在进一步优选的实施例中,第一电荷传输层可以是邻近第一电极设置的空穴注入层(或更一般地,空穴传输材料)。第一电极可以包括石墨烯/石墨纳米板并且第一电荷传输层掺杂有石墨烯/石墨纳米板。有利地,用石墨烯掺杂空穴注入/传输层的效果

是提供非吸湿性掺杂剂,同时实现高导电性。

[0081] 如前所述,已知传统的PSC器件在空穴传输层中使用锂盐掺杂剂,这不利于太阳能电池的长期稳定性,并且相对昂贵。使用石墨烯/石墨纳米小片等可以避免空穴传输层中对此类锂盐的需要。

[0082] 进一步有利地,可以印刷石墨烯/石墨纳米小片(或微流化石墨)或其他导电材料以形成电极,这允许完全可印刷的PSC器件。

[0083] 在优选实施例中,电荷传输层有0.5至3%、0.5至2.5%、1至3%、1至2%、0.5、1、1.5、2、2.5或3%的掺杂。

[0084] 在优选实施例中,电荷传输层掺杂有与第一电极相同的材料。然而,在其他实施例中,也可以使用不同但合适的电荷掺杂材料。在优选示例中,第一电荷传输层(可以是空穴传输层)掺杂有少量(约2%)低浓度(例如约2mg/ml)的微流化石墨墨水,第一电极还包括更高浓度的(达100%浓度)相同微流化石墨(即石墨烯纳米板)。

[0085] 因此,根据本发明,提供了一种包括掺杂有电极材料的电荷注入层在内的半导体器件。在优选实施例中,电极材料是石墨烯/石墨。在另一优选实施例中,电荷注入层是空穴注入层。在另一优选实施例中,空穴注入层是P3HT。在又一实施例中,电荷注入层有0.5至3%、0.5至2.5%、1至3%、1至2%、0.5、1、1.5、2、2.5或3%的掺杂。在优选实施例中,有源层是钙钛矿。在另一优选的实施例中,在有源层和掺杂的电荷注入层之间存在绝缘层。

[0086] “绝缘层”可以由绝缘聚合物形成并且选自聚(乙烯亚胺)(PEI)、聚乙烯亚胺-乙氧基化(PEIE)、聚苯乙烯(PS)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和如苯乙基碘化铵(PEAI)、碘化胍(GuI)、溴化胍(GuBr)、碘化正丁基铵(BAI)、溴化正丁基铵(n-BABr)和二碘化乙二铵(EDAI₂)的有机卤化物盐组成的组。在优选实施例中,绝缘层是有机卤化物盐。在另一优选实施例中,绝缘层是苯乙基碘化铵(PEAI)。

[0087] 绝缘层可以通过包括原子层沉积、ALD、旋涂或热蒸发等任何合适的方式沉积。

[0088] 在实施例中,所选的三氧化钼和三氧化钨的小于30nm的薄层的材料沉积在电极和钙钛矿层之间、在电荷传输层和电极之间、在电极和电荷传输层之间、在钙钛矿层和电荷传输层之间或在钙钛矿层和电极之间。

[0089] “钙钛矿有源层”可以包括卤化物钙钛矿。卤化物钙钛矿可以是有机金属卤化物钙钛矿或无机金属卤化物钙钛矿或混合有机-无机金属卤化物钙钛矿材料。本发明在钙钛矿有源层的选择上没有特别限制,只要它具有所需的性能即可。因此,在本发明的实施例中,可以使用任何合适的钙钛矿层。钙钛矿可以是3D钙钛矿。钙钛矿可具有较低的维度。钙钛矿可以是2D钙钛矿。钙钛矿可以是1D钙钛矿。钙钛矿可以是准2D钙钛矿(即2D/3D钙钛矿)。

[0090] 在实施例中,钙钛矿可以是有机金属卤化物钙钛矿,并且可以具有AMX₃结构,其中A是一价有机阳离子或一价金属阳离子,M是二价阳离子,X是卤素阴离子。

[0091] 在实施例中,A可以是一价有机阳离子或一价金属阳离子。

[0092] A可以是具有A_{1-i}B_i结构的双阳离子,其中:A和B均为一价有机阳离子或一价金属阳离子,其中A和B不同;并且i介于0和1之间。

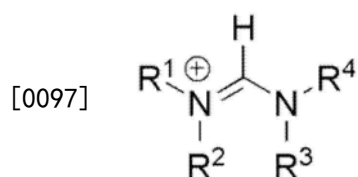
[0093] A可以是具有A_αB_βC_γ结构的三价阳离子,其中:A、B、C分别为一价有机阳离子或一价金属阳离子,其中A、B、C不同;且α、β和γ的组合等于1。

[0094] A可以是具有A_αB_βC_γD_δ结构的四价阳离子,其中:A、B、C和D均为一价有机阳离子或

一价金属阳离子,其中A、B、C和D是不同的;并且 α 、 β 、 γ 和 δ 的组合等于1。

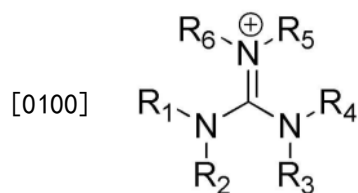
[0095] 一价有机阳离子可以是伯、仲或叔铵阳离子 $[\text{HNR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^+$,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的每一个可以相同或不同并且选自氢、未取代或取代的 C^1 - C_{20} 烷基以及未取代或取代的 C^5 - C_{18} 芳基。烷基的合适取代基的示例是具有1-20个碳原子的烷氧基、羟基、其中每个烷基可以相同或不同且具有1-20个碳原子的单和双烷基氨基、氰基、硝基、硫醇基、亚磺酰基、磺酰基和具有5至18个碳原子的芳基。烷基的合适取代基的示例是具有1-20个碳原子的烷基、各自具有2-20个碳原子的烯基和炔基、具有1-20个碳原子的烷氧基、具有1-20个碳原子的卤代烷基、羟基、其中每个烷基可以相同或不同且具有1至20个碳原子的单和双烷基氨基、氰基、硝基、硫醇基、亚磺酰基和磺酰基。

[0096] 在实施例中,一价有机阳离子可以具有 $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{CH}=\text{NR}^3\text{R}^4]^+$ 的形式:



[0098] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的每一个可以相同或不同,并且选自氢、未取代或取代的 C_1 - C_{20} 烷基和未取代或取代的 C_5 - C_{18} 芳基。

[0099] 在实施例中,一价有机阳离子可以是 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})(\text{R}^3\text{R}^4\text{N})\text{C}=\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6$ 的形式:



[0101] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以相同或不同,并且选自氢、未取代或取代的 C_1 - C_{20} 烷基和未取代或取代的 C_5 - C_{18} 芳基。

[0102] 在实施例中,一价金属阳离子可以是碱金属阳离子。

[0103] 在实施例中,一价金属阳离子是铯(Cs^+)、铷(Rb^+)和/或钾(K^+)。

[0104] 在实施例中,M是二价阳离子。

[0105] 在另一实施例中,M具有 M_{1-j}N_j 的结构,其中,M和N均为二价金属阳离子;且j介于0和1之间。

[0106] 在另一实施例中,M具有 $\text{M}_\varepsilon\text{N}_\zeta\text{O}_\eta$ 结构,其中:M、N和O均为二价金属阳离子,其中,M、N和O不同;并且 ε 、 ζ 和 η 的组合等于1。

[0107] 二价阳离子M可以是二价金属阳离子,例如但不限于锡离子(Sn^{2+})、铅离子(Pb^{2+})、钴离子(Co^{2+})和/或锌离子(Zn^{2+})。

[0108] 在实施例中,X是卤素阴离子。

[0109] 在另一实施例中,X具有结构 X_{3-k}Y_k ,其中,X和Y均为卤素阴离子,其中X和Y不同;并且k介于0和3之间。

[0110] 在又一实施例中,X具有 $\text{X}_\alpha\text{Y}_\beta\text{Z}_\gamma$ 结构,其中:X、Y和Z均为卤素阴离子,其中A、B和C是不同的;并且 α 、 β 和 γ 的组合等于1。

[0111] 卤素阴离子可以选自氯化物、溴化物、碘化物和氟化物,硫属化物阴离子可以选自硫化物、硒化物、碲化物和砷化物。

[0112] 优选地,卤素阴离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和氟离子。优选地,X、Y或Z中的至少一种包括溴化物。

[0113] 如上所述的本发明包括上述钙钛矿的所有组合。例如,钙钛矿可以采用以下形式:

[0114]

	A	M	X_3
--	---	---	-------

[0115]

1	A	M	X_3
2	$A_{1-i}B_i$	M	X_3
3	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	M	X_3
4	A	$M_{1-j}N_j$	X_3
5	$A_{1-i}B_i$	$M_{1-j}N_j$	X_3
6	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	$M_{1-j}N_j$	X_3
7	A	M	$X_{3-k}Y_k$
8	$A_{1-i}B_i$	M	$X_{3-k}Y_k$
9	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	M	$X_{3-k}Y_k$
10	A	$M_{1-j}N_j$	$X_{3-k}Y_k$
11	$A_{1-i}B_i$	$M_{1-j}N_j$	$X_{3-k}Y_k$
12	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	$M_{1-j}N_j$	$X_{3-k}Y_k$
13	A	M	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
14	$A_{1-i}B_i$	M	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
15	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	M	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
16	A	$M_{1-j}N_j$	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
17	$A_{1-i}B_i$	$M_{1-j}N_j$	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$
18	$A_\alpha B_\beta C_\gamma$	$M_{1-j}N_j$	$X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$

[0116] 钙钛矿同样可以是四价阳离子和/或三元金属,并且其排列可用。

[0117] 特别优选的是三价阳离子钙钛矿。同样还优选的是混合卤化物钙钛矿。

[0118] “第二电荷传输层”可以由半导体材料形成。在另一实施例中,第二电荷传输层可以由有机半导体材料形成。

[0119] 第二电荷传输层可以是电子传输有机半导体材料。该材料可以选自由聚(茱),优选地F8、TFB、F8BT或F8-TFB AB共聚物(95:5 F8:TFB)组成的组。

[0120] 电子传输半导体材料可以选自电子传输材料(ETLs),包括无机ETL如 TiO_2 ; ZnO ; SnO_2 ; ZrO_2 ; $SrTiO_3$; $ZnSnO_4$; 或 WO_3 ; 或有机ETL,如PCBM:聚苯乙烯; $C60$; PEHT; 或聚乙烯亚胺(PEI)或聚(乙烯亚胺)乙氧基化(PEIE)或2-甲氧基乙醇;PCBM或PCBM:PMMA。该材料可以是介孔膜。备选地,材料可以是块状/致密薄膜。

[0121] 第二电荷传输层可以是选自由二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氧化镁锌(MgZnO)和铝掺杂的 ZnO (AZO)组成的组的电子传输无机半导体材料。

[0122] 在优选实施例中,第二电荷传输层是 TiO_2 。在优选实施例中,第二电荷传输层是 ZnO 。在优选实施例中,第二电荷传输层是 SnO_2 。在优选实施例中,第二电荷传输层是C60。在优选实施例中,第二电荷传输层是PCBM。在优选实施例中,第二电荷传输层是 ZnSnO_4 。

[0123] 在最优选实施例中,第二电荷传输层是 TiO_2 。在最优选实施例中,第二电荷传输层是 SnO_2 。在最优选实施例中,第二电荷传输层是PCBM或PCBM:PMMA。

[0124] 为避免疑义,本文所述的电荷传输层(第一和/或第二电荷传输层)可包括以上概述材料的组合。例如,电子传输层可以包括涂覆有PEIE的 ZnO 。其他组合包括涂覆有LiTFSI或C60、PCBM、PCBM:PMMA、PCBA、苯甲酸的致密和/或介孔 TiO_2 。

[0125] 在实施例中,该器件可以包括 TiO_2 电子传输层和螺-MeOTAD空穴传输层。该器件可以是太阳能电池。在备选实施例中,该器件可以包括 ZnO -PEIE电子传输层和TFB空穴传输层。该器件可以是LED。

[0126] “第二电极”可以优选地由透明导电材料形成。

[0127] 第二电极可以由氧化铟锡(ITO)、掺氟氧化锡(FTO)、氧化铟锌、石墨烯、碳纳米管和银纳米线形成。电极可以由金属形成。金属的厚度可达100-150nm。

[0128] 图1中示出了根据本发明的示例器件,其示出了第一电极(102)、第一电荷注入层(104)、绝缘层(106)、钙钛矿有源层(108)、第二电荷注入层(110)、第二电极层(112)。第一电荷注入层(104)可以是掺杂的电荷注入层。该层可以掺杂有与第一电极相同的材料,例如,石墨烯。

[0129] 每个区域之间可以存在附加层或区域。例如,绝缘层可以存在于钙钛矿有源层和第二电荷注入层之间。然而,通常,所描述的每个区域都与如本文所公开的前区域和后区域两者接触。本发明不排除附加层的存在。实际上,本发明的一个优点是它可以结合到,例如,串接太阳能电池中。为避免疑义,本发明描述的多层已被确定为可导致有利的特性。本发明不排除在器件中存在另外的层。这些另外的层可以在本文所述的层的任一侧。这些另外的层同样可以在本发明所述的层之间。然而,在后面的实施例中,另外的层不会否定本发明所述的当前层取向所得到的技术效果。

[0130] 在根据本发明的实施例中,第一电极可以具有 $>1\mu\text{m}$ 的层厚度。在实施例中,第一电荷注入层具有 $>10\text{nm}$ 的层厚度。在实施例中,绝缘层具有 $<30\text{nm}$ 的层厚度。在实施例中,有源钙钛矿层具有 $>100\text{nm}$ 的层厚度。在实施例中,电子注入层具有 $>100\text{nm}$ 的层厚度,例如致密的(c-) $\text{TiO}_2 > 10\text{nm}$;介孔(m-) $\text{TiO}_2 > 100\text{nm}$ 。在实施例中,第二电极可以具有 $>250\text{nm}$ 的层厚度。

[0131] 图2示出了另一示例器件。虽然石墨烯如图所示为以2%掺杂,但可以如本文所述进行改变。

[0132] 在本发明的实施例中,在第一电极和第一电荷传输层之间可以存在层间层。根据本发明的“层间层”可以包括导电材料。备选地,根据本发明的“层间层”可以包括超薄(低于5nm)绝缘膜。层间层可以通过墨水沉积来沉积或包括CVD生长的纳米材料。导电层间层可以包括已被描述为适用于形成第一电极的任何材料。超薄绝缘层间层可包括本文定义的任何绝缘材料。

[0133] 在实施例中,层间层可以包括与第一电极相同的材料。层间层材料可以由包括石墨/石墨烯纳米板的导电墨水生产。导电墨水包括分散在合适载液中的纳米板。层间层可以由前驱体物质印刷,该前驱体物质可以是在合适溶液中包括各浓度的石墨烯纳米板的分散体。在层间层和第一电极均由前驱体物质印刷的情况下,印刷层间层的前驱体物质的石墨烯纳米小片的浓度可以低于印刷第一电极的石墨烯纳米小片的浓度。

[0134] 印刷层间层的前驱体物质的石墨烯纳米小片的浓度可以是约0.1g/L至5g/L。其他范围包括0.2g/L至4g/L、0.5g/L至3g/L、0.5g/L至2g/L、1g/L至5g/L、约1g/L、1g/L或更多。

[0135] 根据本发明的层间层可以通过旋涂来沉积。

[0136] 在实施例中,层间层的厚度可以约在2到50nm之间。在优选实施例中,层间层可以具有约2至40nm、2至30nm、5至20nm、5至15nm或约10nm的厚度。

[0137] 本文所述的层间层可以作为第一电极和第一电荷传输层之间的导电桥。不希望受理论束缚,本文所述的层间层也可以在第一电极的形成过程中作为支架,这可以使得第一电极的均匀性提高同时提高器件的再现性。与没有层间层的器件相比,包括本文所述层间层能够制造更薄的第一电极,而不会降低器件的可实现的PCE。例如,与具有较厚的第一电极且没有层间层的器件相比,具有层间层的器件的第一电极可具有小于5 μm 的厚度且不损失PCE。优选地,具有层间层的器件的第一电极的厚度约为10 μm 。

[0138] 在优选实施例中,该器件可以包括如本文所定义的在第一电极和第一电荷传输层之间的层间层,其中,第一电极的厚度小于25 μm 、优选地小于20 μm 、小于15 μm 、小于12 μm ,小于10 μm ,小于8 μm ,小于6 μm ,约1到25 μm ,约3到20 μm ,约5到15 μm ,约7到12 μm ,约5 μm ,约6 μm ,约7 μm ,约8 μm ,约9 μm ,约10 μm ,约11 μm ,约12 μm ,约13 μm ,约14 μm ,约15 μm ;优选地,约10 μm 。层间层可具有约2至40nm、2至30nm、5至20nm、5至15nm或约10nm的厚度。

[0139] 在本发明的实施例中,金属盐或具有电子接受(p型掺杂)特性的盐可以存在于半导体器件的层之间的一个或多个界面处。与在层之间的一个或多个界面处不存在所述金属盐的器件相比,此类器件可以表现出改善的性能,包括改善的填充因子和/或改善的PCE。不希望受理论束缚的是,改善的性能可以是由于半导体器件的层之间的界面接触的改善、界面处的陷阱辅助复合的减少和/或载流子寿命的增加。

[0140] 根据实施例,金属盐可以存在于钙钛矿有源层和与钙钛矿有源层相邻的半导体器件的层之间的界面处,在第一电荷传输层和与第一电荷传输层相邻半导体器件的层之间的界面处,和/或在第一电极和与第一电极相邻的半导体器件层之间的界面处。例如,界面处金属盐的存在可以减少根据本发明制造的器件的层之间存在间隙。

[0141] 在器件制造后,可以将金属盐引入到根据本发明制造的器件中。在实施例中,可以通过将金属盐施加到第一电极的表面来将金属盐引入器件中。在实施例中,可以通过将包括金属盐的溶液沉积到第一电极上来将金属盐引入器件中。所述溶液可以包括在乙腈(ACN)中的金属盐。所述溶液可以在第一电极的之上旋铸/渗透。备选地,可以通过溶液处理或热蒸发来施加盐。

[0142] 不希望受理论束缚的是,溶液不能比第一电极和第一层间层或第一电荷传输层之间的界面进一步深入地渗透器件。

[0143] 应理解,在根据本发明的器件制造之后将盐沉积到完成的器件上不同于在制造过程中将盐施加到器件的每一层。还应当理解,根据本发明的用金属盐进行的制造后处理可

以改善具有层间层或不具有层间层的器件。

[0144] 在本发明的实施例中,可以使用具有电子接受(p型掺杂)特性的任何合适的金属盐。

[0145] 金属盐可以是锂金属盐。示例性(但不限于)锂金属盐是双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂(LiTFSI)盐。

[0146] 金属盐可以是钴金属盐。示例性(但不限于)钴金属盐包括三(2-(1H-吡啶-1-基)吡啶)钴(III)(FK102)、三三(2-(1H-吡啶-1-基)-4-叔-丁基吡啶)钴(III)三[六氟磷酸盐](FK209)和双(2,6-二(1H-吡啶-1-基)吡啶)钴(III)三(双(三氟甲基磺酰基)亚胺)(FK269)、三[2-(1H-吡啶-1-基)咪啶]钴(III)三[双(三氟甲基磺酰基)亚胺](MY11)和联吡啶钴配合物。

[0147] 金属盐可以是铜金属盐。示例性(但不限于)铜金属盐包括CuI、CuSCN、包括双[二(吡啶-2-基)甲烷]铜(II)双[双(三氟甲基-磺酰)亚胺][Cu(bpm)₂]和双[2,2'-(氯亚甲基)-联吡啶]铜(II)双[双(三氟甲基磺酰)亚胺][Cu(bpcm)₂]的铜(II)-吡啶络合物,和Cu(bpcm)₂。

[0148] 金属盐可以是银金属盐。示例性(但不限于)银金属盐包括AgTFSI。金属盐可以是铁金属盐。示例性(但不限于)铁金属盐包括FeCl₃。

[0149] 优选地,金属盐是双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂(LiTFSI)盐。

[0150] 现在将参考以下非限制性示例描述本发明。

[0151] 材料和制造技术

[0152] 材料

[0153] 除非另有说明,否则所有其他材料均购自Sigma-Aldrich。

[0154] FTO(TEC7)、用于c-TiO₂(乙酰丙酮和二异丙醇钛双(乙酰丙酮))的前驱体溶液、Li-TFSI粉末、P3HT粉末和所有使用的溶剂(IPA、乙醇、DFM、DMSO、氯苯、二氯苯)购自Sigma-Aldrich。用于m-TiO₂层的30NR-D糊状物、用于钙钛矿溶液制备的有机盐(溴化甲基铵和)碘化甲脒和PEAI粉末购自GreatCell Solar。用于钙钛矿溶液制备的所有其他化合物(PbI₂、PbBr₂和CsI)均购自TCI。石墨粉末购自Imerys Graphite and Carbon。

[0155] 纳米板电极墨水的制备

[0156] 根据US 2018/0312404中描述的工艺制备合适的纳米板电极墨水。

[0157] 由于形成亚稳态胶体悬浮液的复杂网络,糊状物的高粘度防止石墨/石墨烯纳米板的絮凝。这可以从图3中看出,该图示出了根据本发明制备的墨水的粘度作为剪切率的函数。

[0158] 与新鲜分散体相比,根据本发明制造的墨水可稳定数月,且表现出可忽略不计的电导率下降(约2()μm膜的薄层电阻略高于5欧姆每平方)。这可以从图4中看出。图4a示出了新鲜和陈旧墨水基膜的薄层电阻比较。图4b示出了薄层电阻对新鲜样品的微流化循环次数的依赖性。尽管随着时间的变化略有下降,但在400℃烧结后,老化的墨水基膜的薄层电阻仍然显著低于商业碳墨水。

[0159] 优选地,根据本发明的分散体通过10次或更多次微流化循环生产,优选15次或更多次、20次或更多次、30次或更多次、40次或更多次、50次或更多次、60次或更多次、或70次或更多次微流化循环。

[0160] 根据本发明制备的分散体可以在室温下储存几个月。这可以从图5中看出,该图示出了根据本发明制造的石墨/石墨烯纳米板墨水的长期稳定性。左图像示出了新鲜墨水,并且右图像示出了陈旧墨水。

[0161] 用于电荷传输层掺杂的石墨烯分散体的制备

[0162] 少量(约1ml)微流化石墨烯墨水在80℃下干燥一整夜以确保溶剂(IPA)完全蒸发。将所获得的石墨烯粉末分散在二氯苯(DCB)中,其中浓度为约2mg/ml,并在超声波浴中超声处理约1小时。一旦获得均匀的石墨烯分散体,石墨烯溶液就与不同重量百分比浓度的聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT)粉末混合。然后,将氯苯(CB)添加到P3HT:石墨烯混合物中,以保持CB和DCB溶剂之间的比例恒定。最后,将CB/DCB中的P3HT:石墨烯混合物超声处理约30分钟,以确保共混物的适当混合。

[0163] 示出电荷传输层掺杂的示意图如图6所示。

[0164] 在步骤b)中,优选地,干燥的墨水量至少为100μl,以确保在1ml的P3HT溶液的掺杂过程中足量。DCB中石墨烯的浓度不同:0.1、0.3、0.5、0.75、1、1.5、2和5mg/ml。测试了不同的石墨烯/P3HT掺杂比,并且还测试了不同的DCB/CB比(1、2.5、5、7.5、10、15、20和25%)。通过使用石墨烯电极和掺杂不同量石墨烯的P3HT空穴传输层研究了不同掺杂百分比的影响。0%的掺杂使得PV功率转换效率(PCE)为11.5%。掺杂电荷传输层导致以下PCE值:1%和2%的掺杂将PCE提高到约13%(2%的掺杂稍好一些)。5%的掺杂具有约11.5%的PCE性能。10%和15%的掺杂具有约5%的PCE。

[0165] 在优选实施例中,电荷传输层掺杂有0.1至5%之间的纳米板材料(例如石墨烯/石墨)。优选地,电荷传输层掺杂有0.5至3%、0.5至2.5%、1至3%、1至2%、0.5、1、1.5、2、2.5或3%的纳米板材料。

[0166] 太阳能电池制造

[0167] 太阳能电池是通过使用锌粉末和浓盐酸的湿法蚀刻以在氟掺杂的氧化锡(FTO)玻璃基板(Aldrich,70hm/sq)上进行图案化制造的。之后,用含有去离子水、丙酮和异丙醇中的洗涤剂对图案化的玻璃/FTO基板进行超声清洗。通过喷雾热解将致密的TiO₂(c-TiO₂)层沉积在以450℃预热的玻璃/FTO基板上。将介孔TiO₂(m-TiO₂)溶液(乙醇中的30NR-D)旋涂在c-TiO₂膜之上,然后在450℃下烧结30分钟。m-TiO₂的掺杂是通过旋涂0.1M Li-TFSI乙腈溶液,然后在450℃下进行额外的30分钟的烧结步骤来完成的。参见:F.Giordano等,Nat.Comm.2016,7,10379.冷却至150℃后,将样品转移到填充氮气的手套箱内,然后将三价阳离子铅基混合卤化物前驱体溶液旋涂在m-TiO₂层之上(使用双旋程序),然后用CB进行反溶剂淬火步骤。

[0168] 紧接着之后,为了将旋涂的前驱体膜转化为钙钛矿,将样品放在100℃的热板上60分钟。参见M.Saliba等,Energy Environ.Sci.2016,9,1989.将样品冷却至室温后,将苯乙基碘化铵溶液旋涂在钙钛矿膜之上,作为薄钝化层。随后,将CB/DCB溶液中的P3HT(未掺杂或以不同Wt%浓度掺杂的石墨烯)旋涂在PEAI钝化的钙钛矿膜之上。最后,通过将微流化石墨刮刀涂覆在P3HT或P3HT:Gr层之上,完成该器件。湿法微流化石墨膜的厚度设定为1-1.5mm,该石墨膜经过干燥处理后转变为约20μm厚的膜。糊状物的沉积是在惰性气氛中实现的,紧接之后将样品在80℃下退火约30分钟,以实现石墨烯电极与P3HT或P3HT:Gr层之间良好的界面接触。无封装的器件在环境条件下进行表征测试。

[0169] 器件的表征

[0170] 将器件放置在具有单太阳光强度 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$, 使用Si参考电池校准) 的太阳模拟器下, 并使用源表 (Keithley, 2400) 测量电流-电压曲线。稳定性测试是在室温或 $60^\circ\text{C}/60\%$ 相对湿度的环境条件下, 在气候室 (Weiss WKL) 内进行的。

[0171] 讨论

[0172] 可以看出, 本发明使用了高导电性 (图4) 且稳定 (图5) 的墨水, 可以在室温 (或优选地, 低温, 即 80°C) 下固化, 且相比于其他用于PV器件的相似的材料, 例如多孔炭黑, 墨水表现出显著较低的薄层电阻。为了测试其与PSC制造的相容性, 对墨水适印性和最终的卤化物钙钛矿稳定性一起进行了测试。不同制造阶段的最终结构如图7所示。

[0173] 通过施加 (印刷) 这种新墨水在钙钛矿层之上制备微流化石墨层 (约 $20\mu\text{m}$ 厚度), 可以避免钙钛矿层的降解。这是因为当在氮气填充的手套箱中干燥时, 墨水是由钙钛矿相容溶剂 (异丙醇) 加工而成的, 并且可以在室温或低温 (如果需要) 下固化。

[0174] 允许室温固化的工艺避免了对高温降解敏感的钙钛矿有源层的降解。因此, 本发明利用基于相容溶剂的导电墨水, 允许在低温下制备半导体器件。例如, 器件可以在低于 100°C , 优选地, 低于 80°C 的温度下固化。

[0175] 随后, 如文本所述制备具有典型介观架构的PSC, 以生产具有以下架构的器件: $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{钙钛矿}/\text{PEAI}/\text{P3HT}:\text{Gr}/\text{Gr}$ -电极)。按照上述过程, 将微流化石墨墨水印刷在样品上, 然后在 80°C 下固化以完成器件制造。然后将所制备的具有石墨烯基背电极的PSC暴露于太阳模拟器, 并且获得特征I-V曲线以计算器件的光伏性能。结果如图8所示, 可以看出该器件实现了13.23%的出色的PCE。

[0176] 根据本发明的半导体器件的优化, 在PSC中实现了非常高的PCE, 并且显著高于在现有技术中实现的约11.5%的PCE。PCE的这种改进是由于使用了本发明的特征, 并且代表了有史以来关于完全可印刷PSC的最高报道。

[0177] 由于用于制造的可印刷条件, 本发明还可以显著降低成本。这允许用成本效益可扩展的工艺来制造根据本发明的器件。例如, 考虑到PSC, 降低制造成本可以确保器件在能量产生方面具有成本效益。

[0178] 除了有利的性能和产品成本之外, 还测试了根据本发明的器件以确定其耐用性。针对包括金电极且无石墨烯掺杂的空穴传输层的器件, 对根据本发明的器件 (具有 $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{钙钛矿}/\text{PEAI}/\text{螺-0metad}/\text{Au}$ 架构) 进行测试。结果如图9所示, 示出了PSC的稳定性测试。根据本发明的包括2%石墨烯掺杂的P3HT空穴注入层和根据本发明制造的石墨烯背电极的器件针对相似的器件进行测试, 该器件包括螺-OMe TAD (具有Li掺杂) /Au器件。可以清楚地看出, 与具有金电极的器件相比, 根据本发明的器件在 $60^\circ\text{C}/60\%$ 相对湿度应力测试下显著更稳定。还可以看出, 即使在这些条件下, 根据本发明的器件也优于现有技术标准PSC (例如, 参见Domanski等, ACS Nano, 2016, 10, 6306-6314)。

[0179] 重要的是要注意, 根据本发明的器件的制备没有任何封装工艺以阻止氧气/水分扩散在器件内扩散。不希望受理论束缚的是, 厚石墨烯糊状物基膜可以起到封装作用。

[0180] 在另一实验中, 通过根据本发明的器件 (P3HT:Gr/Gr) 针对相同但使用Au背电极 (P3HT:Gr/Au) 的器件来评估PCE。结果如图10所示。可以看出, 与金器件相比, 具有微流化石墨的器件具有显著更高的光伏效率。

[0181] 在另一实验中,进一步评估了根据本发明的器件的稳定性。图11示出了根据本发明的器件在超过400小时的稳定性测试(D1 ISOS协议,自降解)中不会衰减。实际上,其效率似乎在提高。

[0182] 总之,本发明确定了具有改进性能的半导体器件。改进的性能可以提高效率。改进的性能可以提增加稳定性。本发明还确定了降低生产成本的半导体器件制造工艺。

[0183] 本发明避免了对传统沉积金属电极的需要,但仍保持足够的性能水平。使用可印刷电极提高了器件的可扩展性,并且可以显著提高生产速度,例如,通过避免金属基电极所需的热蒸发过程。通过利用本发明,可以制造具有商业吸引力的效率和成本的基于可印刷电极的器件。

[0184] 本发明中的器件可用于例如PSC,包括钙钛矿单结和串接太阳能电池。

[0185] 本发明简化了材料制备的制造复杂性(材料生产步骤更少),并提供了一种低成本、可低温固化和高导电性的电极材料。

[0186] 包括层间层

[0187] 根据本发明的半导体器件可以包括在第一电极与第一电荷传输层之间的层间层。现在将描述根据本发明的包括石墨烯层间层的半导体器件的非限制性示例。

[0188] 石墨烯层间层墨水形成

[0189] 使用与前述对电极使用的墨水相同的墨水来制备石墨烯层间层墨水。在第一步骤中,将固定量的微流化石墨烯墨水在80℃下干燥一整夜。之后,将干燥后的石墨烯纳米板粉末以1mg/ml的浓度分散在异丙醇(IPA)中。最后,将分散体超声处理约15分钟,直到石墨烯纳米板粉末很好地分散,从而形成稳定的墨水(参见图12)。

[0190] 具有层间层的太阳能电池的制造

[0191] 异质结构子电池是基于前面描述的直到形成P3HT或P3HT:Gr层的步骤制造的,(参见:太阳能电池制造)。然而,在P3HT或P3HT:Gr层形成之后,通过在P3HT:石墨烯混合HTL膜之上以3000rpm的速度沉积(旋涂)所制备的墨水来制备石墨烯层间层薄膜。随后通过将微流化石墨烯墨水刮刀涂覆在石墨烯层间层之上来完成器件。图13a、13b和13c分别示出了设备的正面图、背面图和正面示意图。

[0192] 湿法微流化石墨烯纳米板膜的厚度设置为约0.5mm,在干燥过程后转化为约10μm厚的膜。糊状物的沉积是在环境条件下实现的,紧接之后将器件转移到烘箱中,在80℃下干燥约半小时。然后将未封装的器件放置到干燥箱中一整夜。

[0193] 讨论

[0194] 这些器件的表征如前所述(参见:器件的表征)。

[0195] 图14a示出了根据前述的制造方法制造的无层间层的器件示例的示意图(参见:太阳能电池制造)。图14b示出了根据制造具有层间层的太阳能电池所述的方法制造的具有约10nm厚层间层的器件的示例的示意图。

[0196] 可以看出,与无层间层的器件相比(石墨烯对电极厚度约为25μm),本发明包括薄的(约10nm)石墨烯层间层膜(沉积在对电极和空穴传输层之间),且具有较薄得多的(约10μm厚)的石墨烯对电极。这可以是由于石墨烯层间层膜充当了最佳的石墨烯对电极沉积的桥/支架。与没有层间层的器件(63%)相比,具有薄石墨烯层间层和约10μm厚石墨烯对电极的器件表现出提高的填充因子(>64%)。具有层间层和约10μm厚石墨烯对电极的器件实现

了>13%的PCE(参见图15的特征I-V曲线;“在LiTFSI制造后之前”),与具有约25 μ m厚石墨烯对电极的器件相似。因此,通过包括石墨烯层间层膜,所需的石墨烯对电极墨水减少了2倍以上,同时保持了高PCE。

[0197] 因此,通过包括薄的石墨烯层间层膜,本发明可以实现生产石墨烯对电极所需材料的显著减少。

[0198] 制造后处理

[0199] 根据本发明的半导体器件性能的进一步改进可以通过用金属盐对器件进行制造后处理来实现。不希望受理论束缚的是,这样的处理可以显著改善第一电极与第一层间层或第一电荷传输层之间的界面接触。用金属盐进行的制造后处理可以减少器件的层之间存在的间隙。

[0200] 金属盐可以通过溶液处理或热蒸发而沉积在器件上。

[0201] 应当理解,在器件制造之后将盐沉积到完成的器件上与在制造过程中将盐施加到器件的每一层上是不同的。还应理解,使用金属盐的制造后处理可改善具有或不具有层间层的器件。

[0202] 制造后处理可以包括将包括金属盐的溶液沉积到第一电极上。不希望受理论束缚的是,溶液不能比第一电极和第一层间层或第一电荷传输层之间的界面进一步深入地渗透器件。

[0203] 在非限制性示例中,对如前所述的制备有层间层的太阳能电池进行用LiTFSI盐的制造后处理(参见:具有层间层的太阳能电池的制造)。

[0204] 遵循以下步骤,示意性地在图14c中示出:在没有封装情况下,在干燥箱内放置一整夜并表征初始I-V之后,将器件放置在填充氮气的手套箱内,并在3000rpm下,将20mM LiTFSI(Sigma-Aldrich)的乙腈(ACN)溶液旋铸/渗透到石墨烯对电极之上。然后,将器件再次储存于干燥箱一整夜。最后,使用与处理前完全相同的实验条件来测试经过LiTFSI处理的器件。

[0205] 图15示出了制造后LiTFSI处理之前和之后器件所获得的I-V曲线比较。可以看出,器件制造后处理之后的器件效率的绝对值可重复地提高3%,相当于与处理之前的PCE相比提高21%的PCE。

[0206] 本文所述的非限制性实施例中制备和测试的不同器件的各种光伏参数汇总(短路电流, I_{sc} ;开路电压, V_{oc} ;FF;PCE)在表1中提供。

[0207] 表1.不同器件的光伏参数汇总

[0208]

器件	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	% Δ PCE
无层间层	23.00	0.911	63.07	13.21	-
层间层	22.46	0.914	64.15	13.17	-
层间层+LiTFSI处理	23.46	0.963	70.44	15.93	+20.9

[0209] 在LiTFSI处理之后,在根据本发明制造的器件的所有光伏参数都增加,其中相比于LiTFSI处理之前的相同器件, I_{sc} 、 V_{oc} 和FF分别达到约23.5mA/cm²(增加4.5%)、约0.96V(增加5.5%)和约70.4%(增加约10%)(见表1)。根据本发明制造的器件的最大效率约为16%,这是有史以来报道的任何具有HTL的单片集成全印刷PSC中最高的(如果不是最高的)之一。

[0210] 图16a示出了制造后LiTFSI处理之前和之后器件的测量光电压响应与光强度的比较。在不同的光强度下观察到经LiTFSI处理的器件的光电压增加,并且在制造后LiTFSI处理之后,各太阳能电池的理想因子得到了改善(经LiTFSI处理的电池约为1.6,相比于未处理的电池约为2)。不希望受理论束缚,这可能表明界面处的陷阱辅助复合减少。特别地,陷阱辅助复合可以在钙钛矿有源层与第一电荷传输层之间的界面处,以及在第一电荷传输层与层间层和/或第一电极之间的界面处减少。

[0211] 图16b示出了使用LiTFSI溶液处理的器件更高的光电压以及光电压更快的上升。这可以表明在相应的选择性接触处有更快的电荷载流子提取。图16c示出了LiTFSI处理的器件的光电压衰减较慢(更长的寿命),这可能进一步表明界面处的复合减少和载流子的寿命增加。

[0212] 不希望受理论束缚,在根据本发明制造的器件中观察到的界面处复合减少和电荷载流子提取更快可能是由于器件的各个层之间的界面接触得到改善。例如,使用LiTFS进行制造后处理可以减少给定界面处的层间间隙的存在。

[0213] 在具有不同界面设计的器件上进行的进一步实验表明,制造后LiTFSI处理普遍适用于改进任何具有根据本发明的可印刷对电极的完全可印刷太阳能电池结构的PCE。

[0214] 参考文献

[0215] 1 <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>。

[0216] 2 <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-perovskite-solar-cell-achieves-28-efficiency>。

[0217] 3 T.Leijtens,G.E.Eperon,N.K.Noel,S.N.Habisreutinger,A.Petrozza,H.J.Snaith,Adv.Energy Mater.,2015,5,1500963。

[0218] 4 K.Domanski,J.-P.Correa-Baena,N.Mine,M.K.Nazeeruddin,A.Abate,M.Saiba,W.Tress,A.Hagfeldt,M.Gratzel,ACS Nano,2016,10,6306-6314。

[0219] 5 R.Cheacharoen,C.C.Boyd,G.F.Burkhard,T.Leijtens,J.A.Raiford,K.A.Bush,S.F.Bent,M.D.McGehee,Sustainable Energy Fuels,2018,2,2398-2406。

[0220] 6 R.Cheacharoen,N.Rolston,D.Harwood,K.A.Bush,R.H.Dauskardt,M.D.McGehee,Energy Environ.Sci.,2018,11,144-150。

[0221] 7 N.Arora,M.I.Darl,A.Hinderhofer,N.Pellet,F.Schreiber,S.M.Zakeeruddin,M. Grätzel,Science,2017,358,768-771。

[0222] 8 Z.Wang,Q.Lin,F.P.Chmiel,N.Sakai,L.M.Herz,H.J.Snaith,Nat.Energy,2017,2。

[0223] 9 G.Kakavelakis,I.Paradisanos,B.Paci,A.Generosi,M.Papachatzakis,T.Maksudov,L.Najafi,A.E.Castillo,G.Kioseoglou,E.Stratakis,F.Bonaccorso,E.Kymakis,Adv.Energy Mater.,2018,8,1702287。

[0224] 10 A.Mei,X.Li,L.Liu,Z.Ku,T.Liu,Y.Rong,M.Xu,M.Hu,J.Chen,Y.Yang,M. Grätzel,H.Han,Science,2014,345,295-298。

[0225] 11 G.Grancini,C.Roldán-Carmona,I.Zimmermann,E.Mosconi,X.Lee,D.Martineau,S.Narbey,F.Oswald,F.De Angelis,M.Graetzel,M.K.Nazeeruddin,

Nat. Commun. 2017, 8, 15684.

[0226] 12 F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, C. J. Brabec, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 100, 138-146.

[0227] 13 P. Zhou, T. Bu, S. Shi, L. Li, Y. Zhang, Z. Ku, Y. Peng, J. Zhong, Y. -B. Cheng, F. Huang, J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 5733-5737.

[0228] 14 CN109216554A, CN103794374A, US9718972 B2.

[0229] 15 P. G. Karagiannidis, S. A. Hodge, L. Lombardi, F. Tomarchio, N. Decorde, S. Milana, I. Goykhman, Y. Su, S. V. Mesite, D. N. Johnstone, R. K. Leary, P. A. Midgley, N. M. Pugno, F. Torrisi, A. C. Ferrari, ACS Nano, 2017, 11, 2742-2755.

[0230] 16 F. Giordano, A. Abate, J. P. Correa Baena, M. Saliba, T. Matsui, S. H. Im, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, M. Graetzel, Nat. Commun. (2016, 7, 10379)。

[0231] 17 M. Saliba, T. Matsui, J. -Y. Seo, K. Domanski, J. -P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Gratzel, Energy Environ. Sci. (2016, 9, 1989)。

[0232] 18 T. S. Sherkar, C. Momblona, L. Gil-Escrig, J. Avila, M. Sessolo, H. J. Bolink, L. J. A. Koster, ACS Energy Lett. 2017, 2, 5, 1214-1222.

[0233] 19 Tingwei He, Saisai Li, Yuanzhi Jiang, Chaochao Qin, Minghuan Cui, Lu Qiao, Hongyu Xu, Jien Yang, Run Long, Huanhua Wang & Mingjian Yuan, NATURE COMMUNICATIONS | (2020) 11:1672 | <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15451-1>.

[0234] 20 Zhang et al ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 30, 33751-33758.

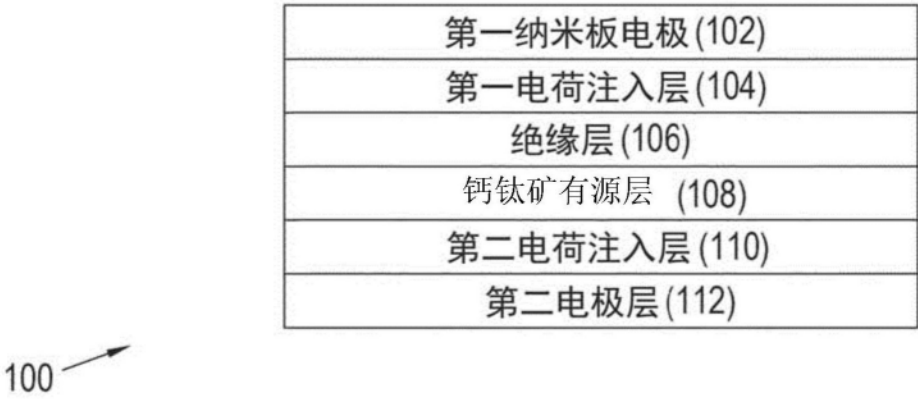


图1

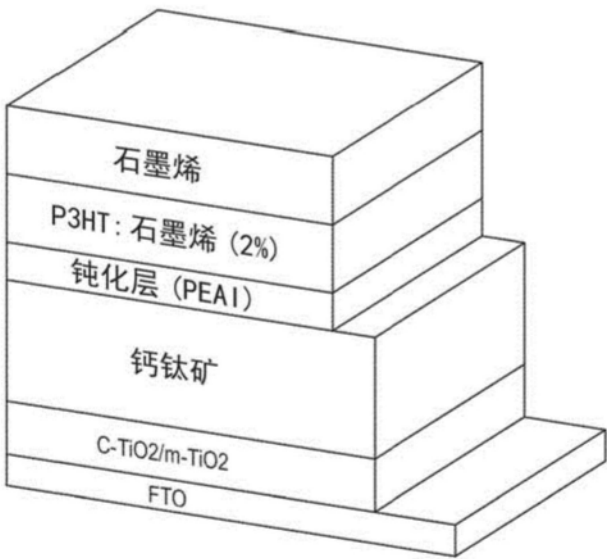


图2

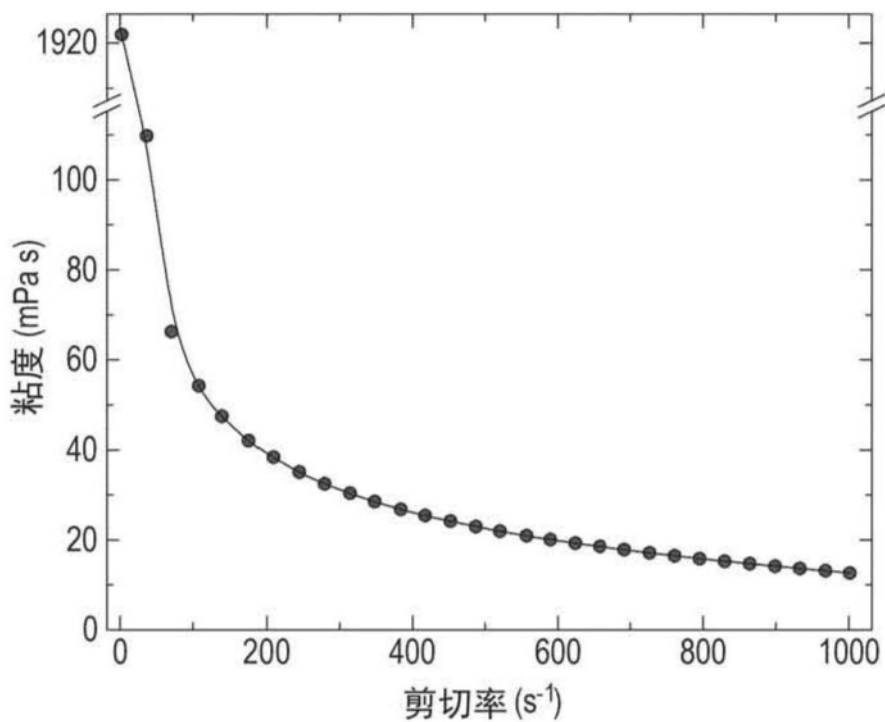


图3

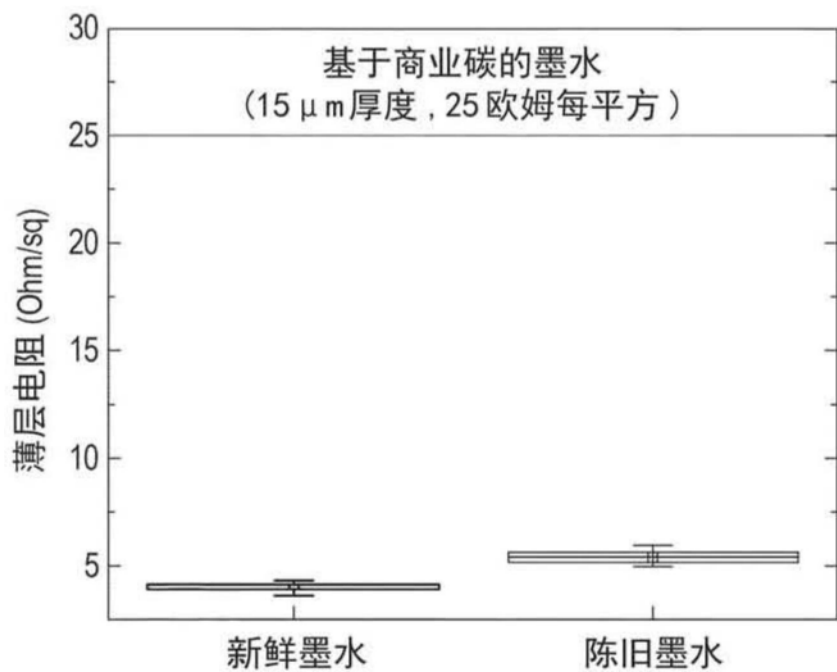


图4a

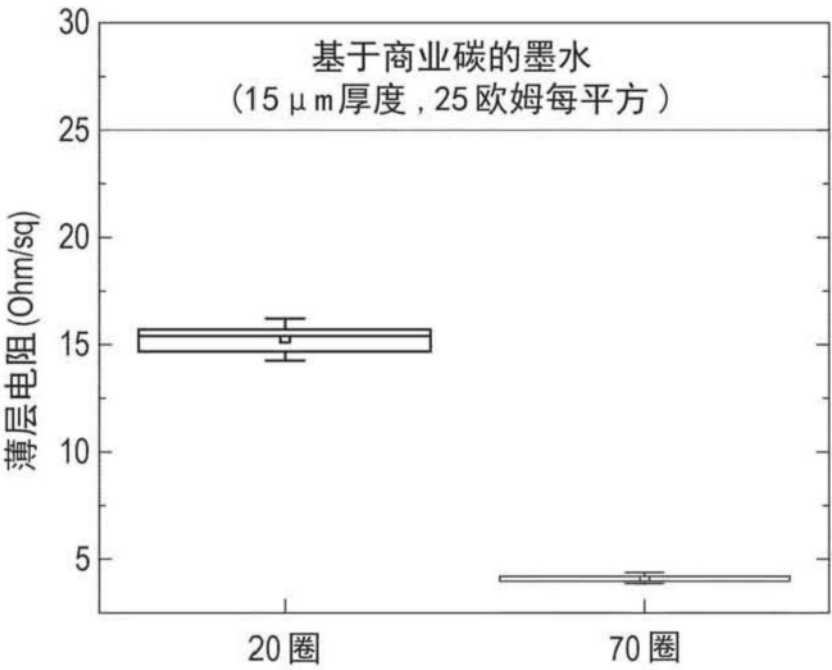


图4b

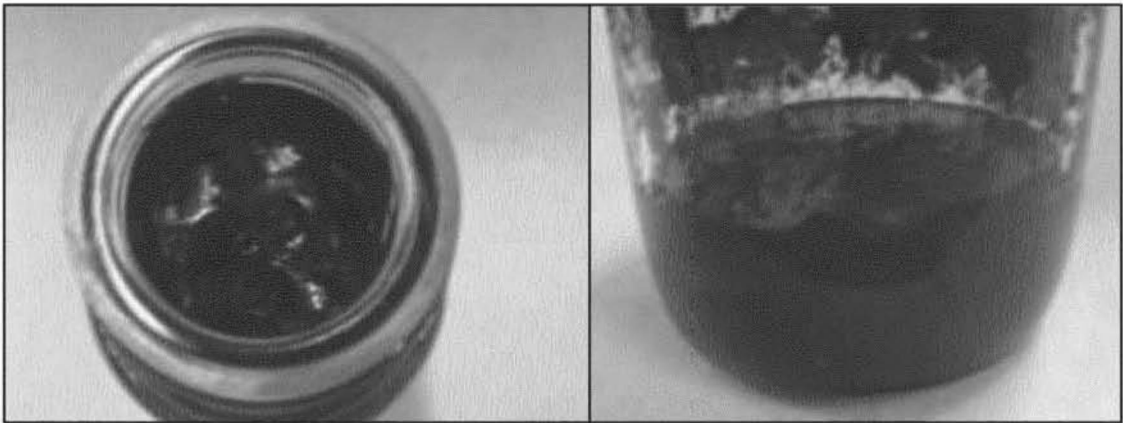


图5

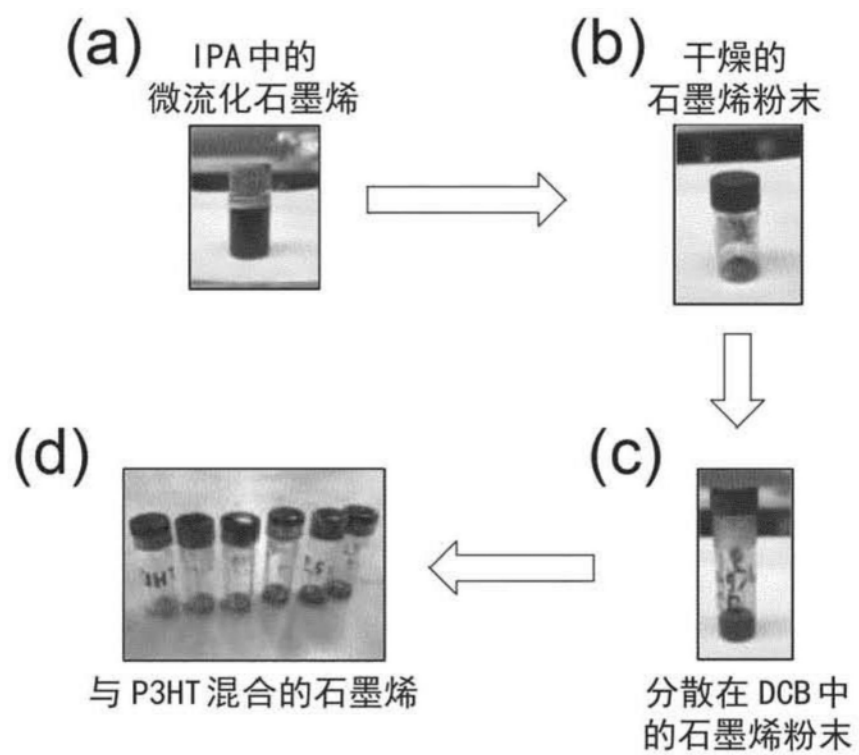


图6

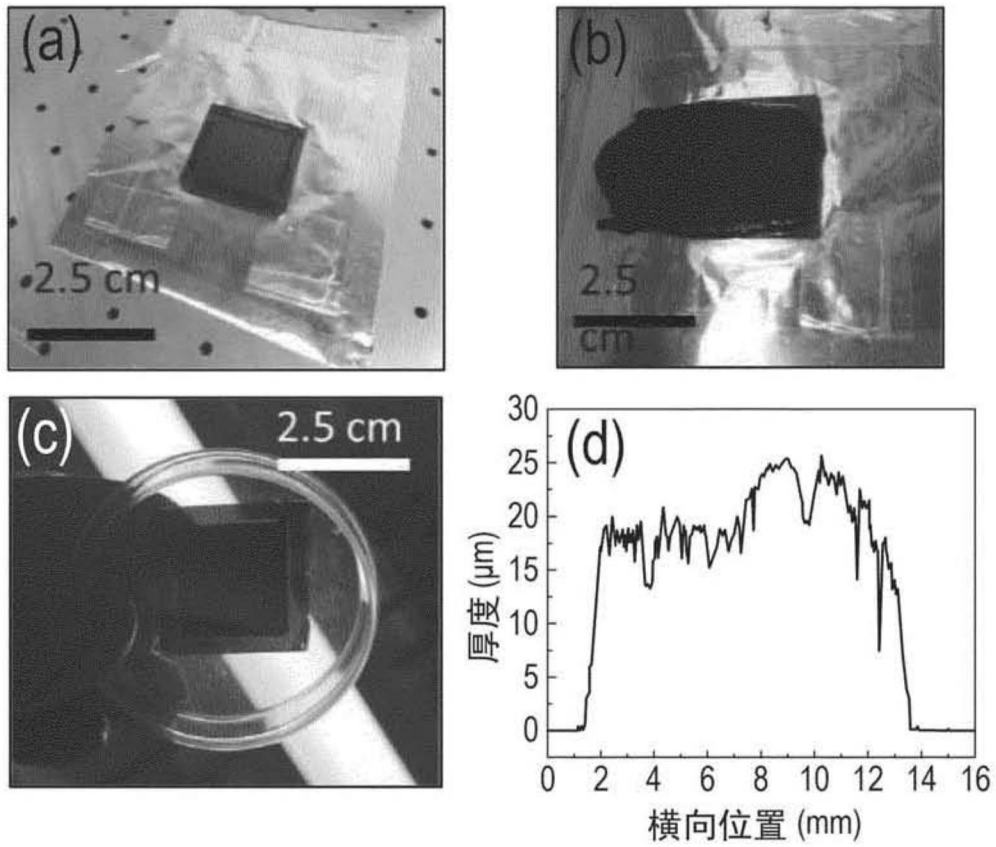


图7

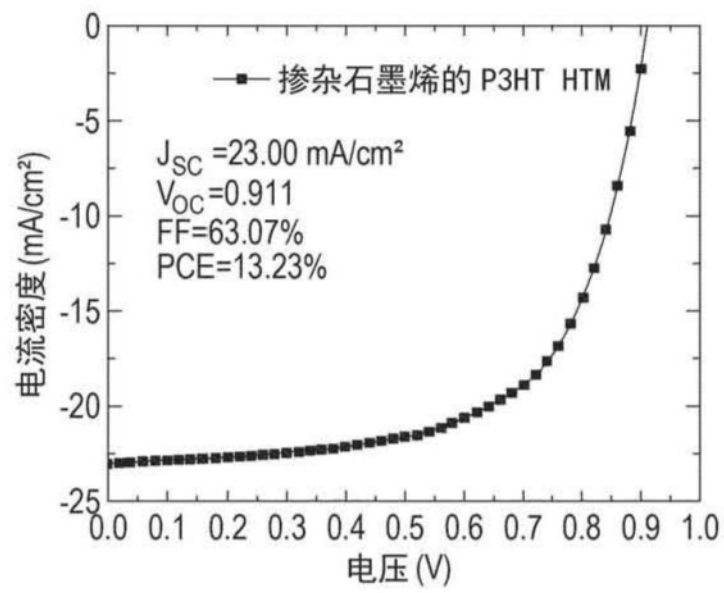
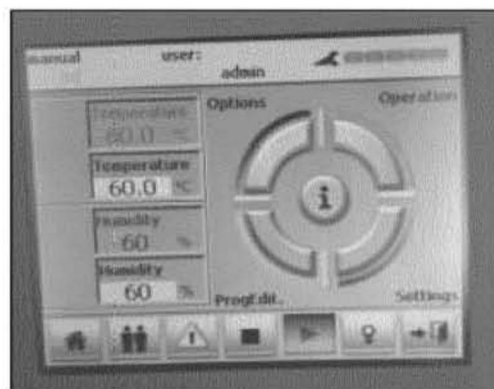
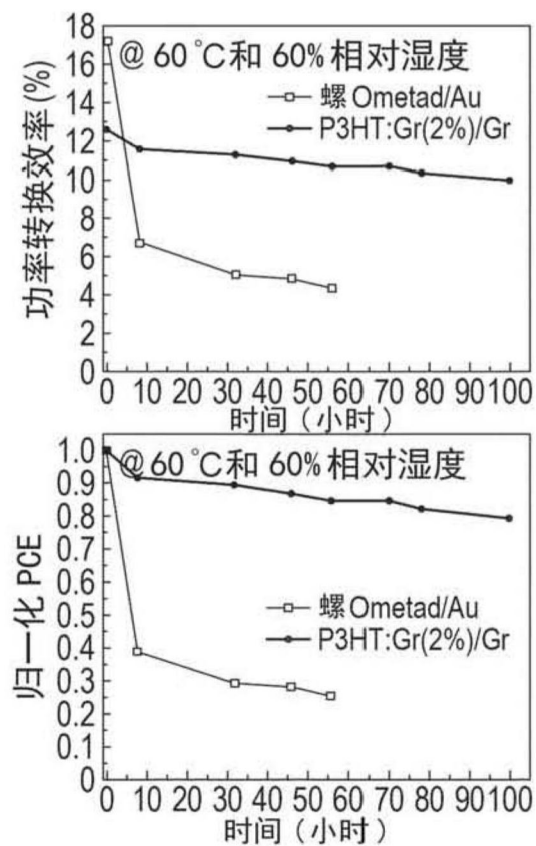


图8



P3HT:Gr(2%)/Gr

螺 Ometad/Au

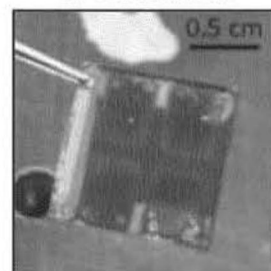
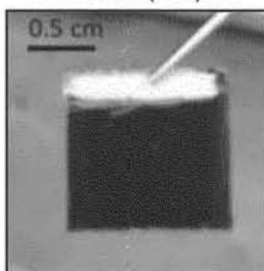


图9

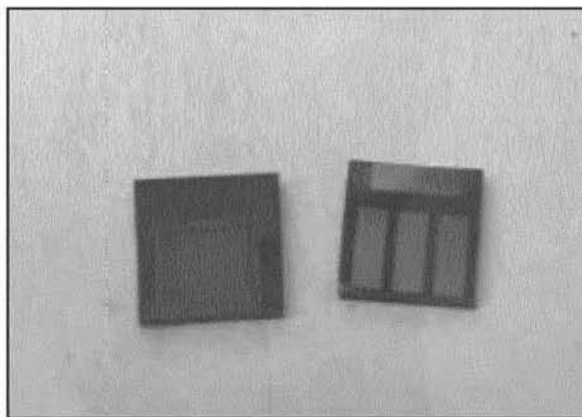
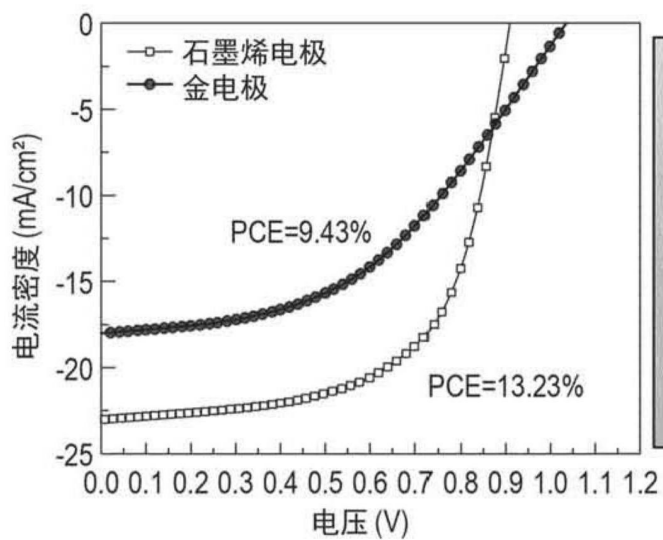


图10

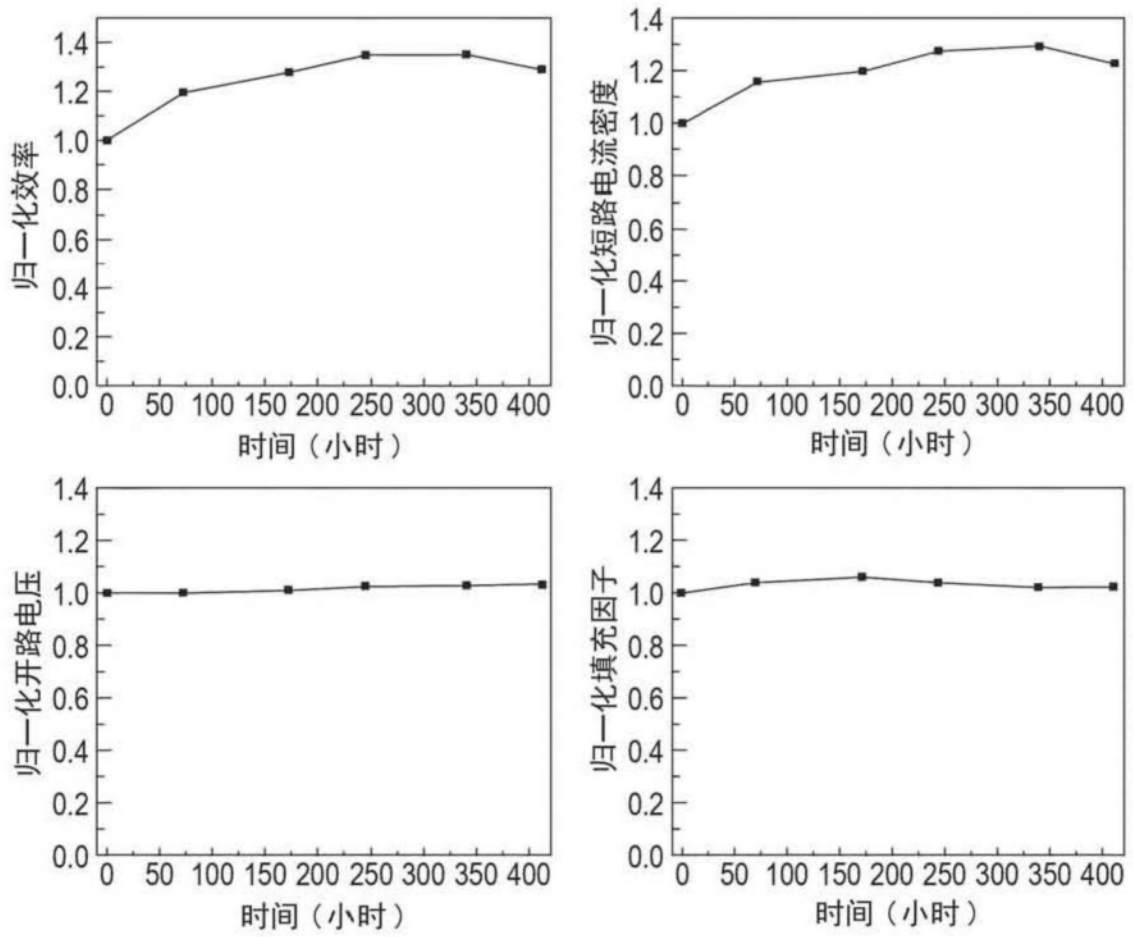


图11

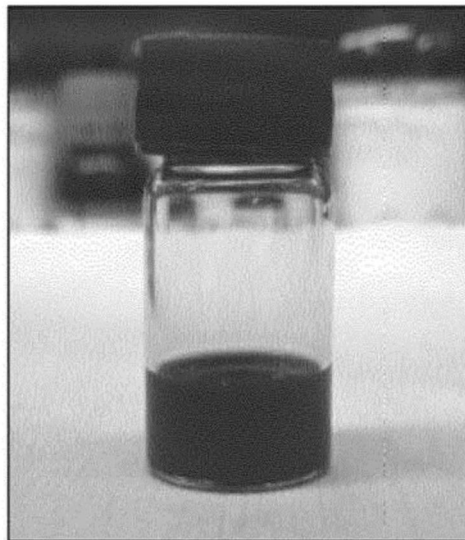


图12

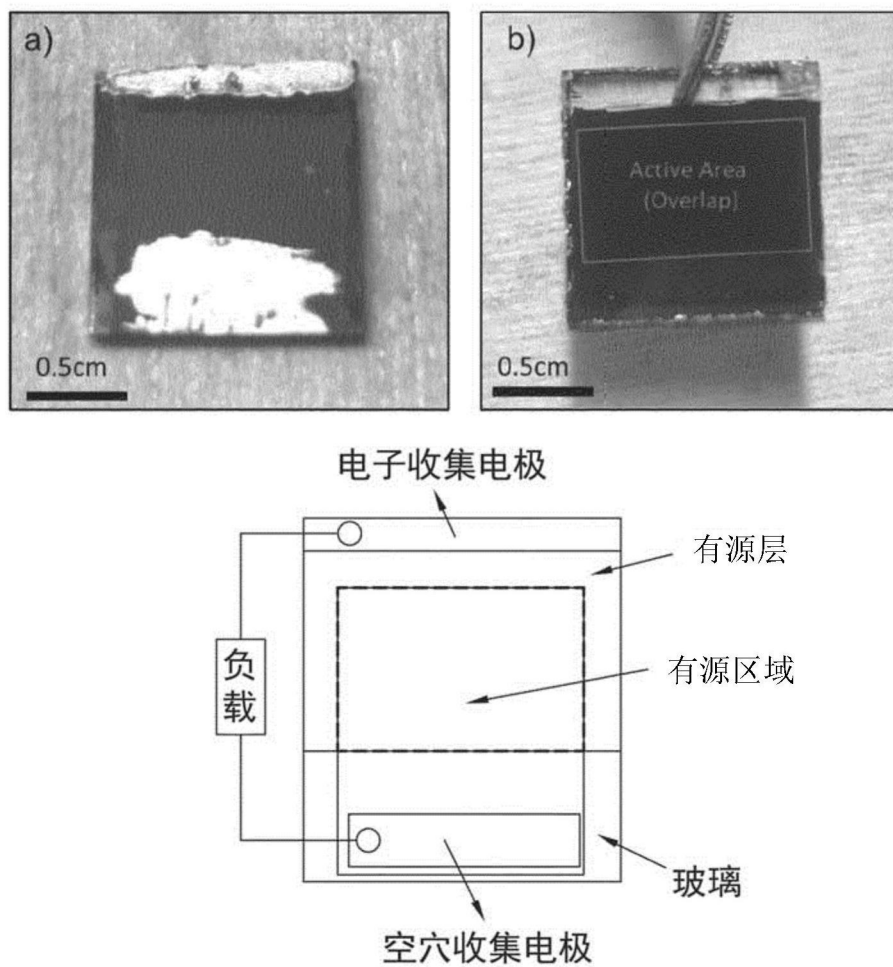


图13

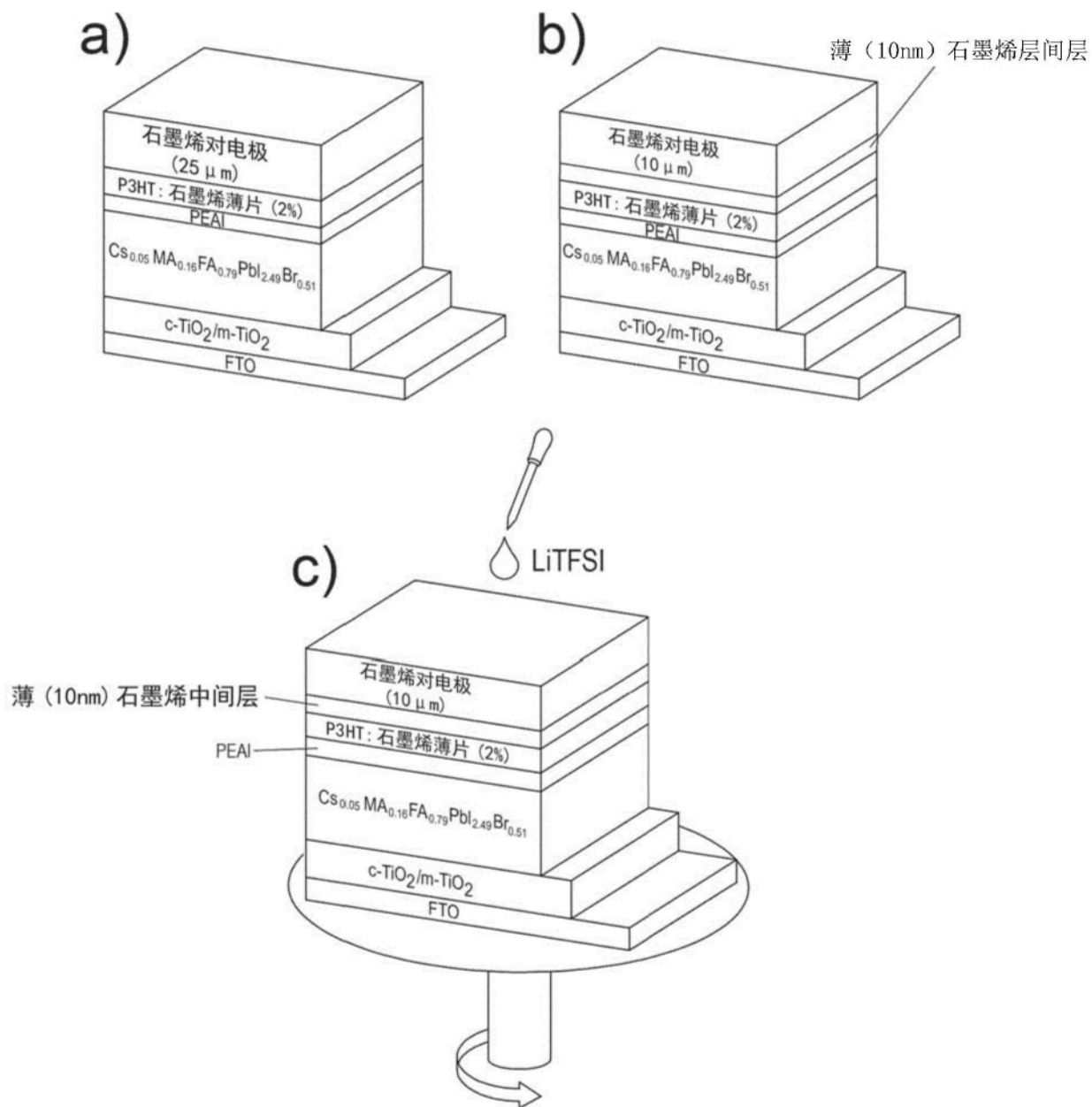


图14

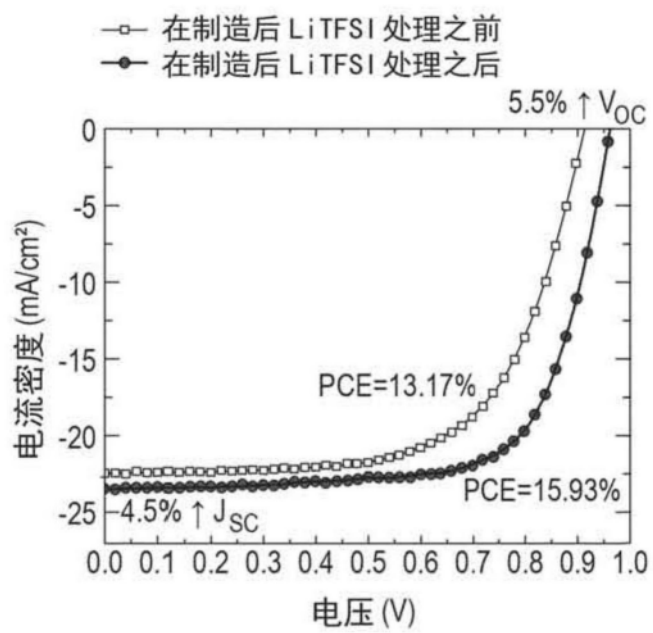


图15

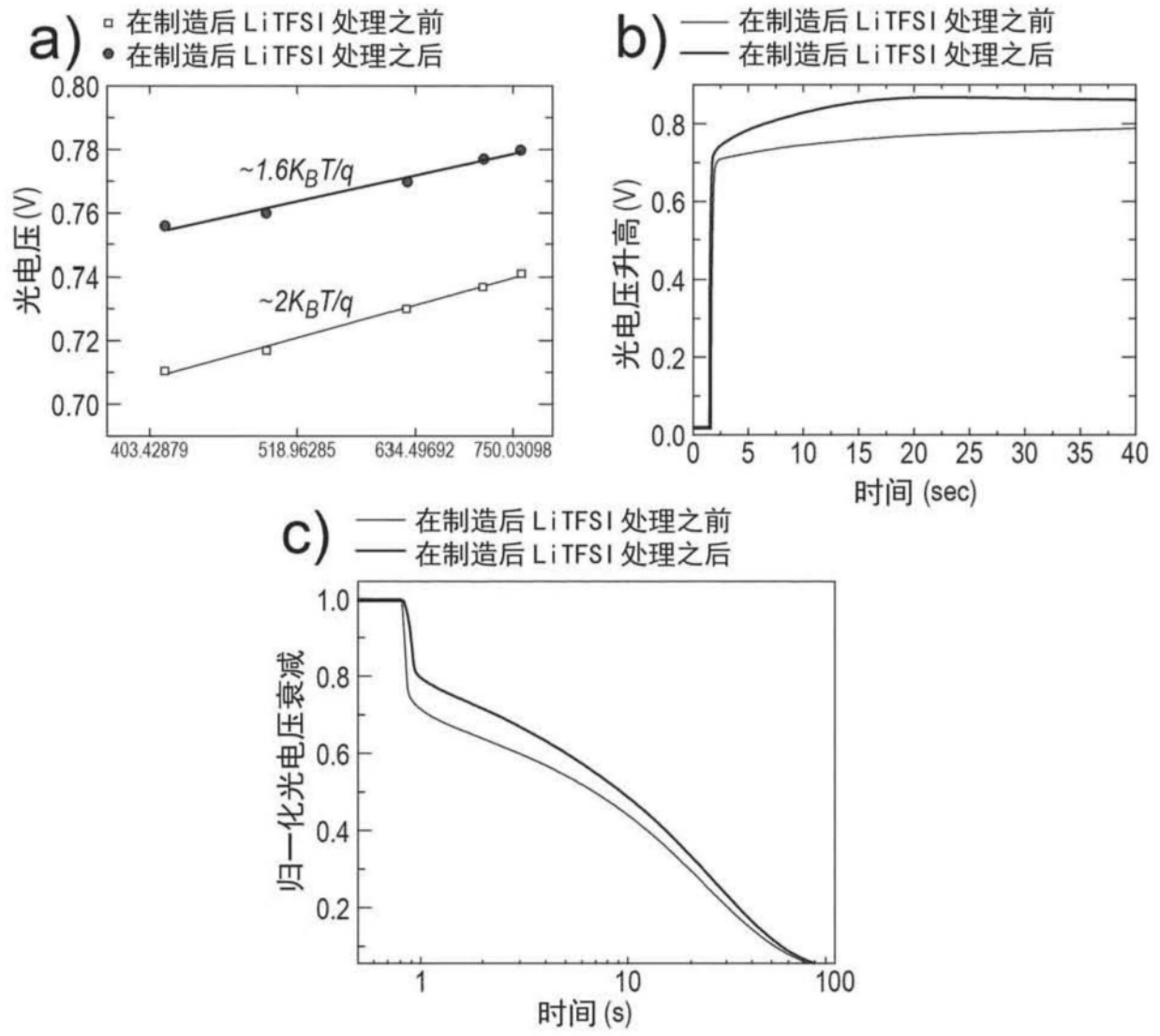


图16