

## 一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜及其制备方法和应用

### 技术领域

本发明涉及柔性电子器件技术领域，具体涉及一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜及其制备方法和应用。

### 背景技术

基于柔性基底的钙钛矿太阳能电池能够轻易与其他电子器件相结合，从而推动可穿戴电子设备的快速发展与广泛应用，受到了人们的特别关注。近年来，该类电池的发展十分迅速，效率已经从最初的 2.62% 提高到了 20% 以上。到目前为止，用于柔性钙钛矿太阳能电池的基底通常为负载于 PEN 或 PET 塑料薄膜表面的氧化铟锡(ITO)，但 ITO 的内在脆弱性在弯曲后容易引起器件开裂，影响柔性器件的稳定性。

目前，用于替代 ITO 的材料有银纳米线(Ag-NWs)、铝掺杂氧化锌(AZO)、碳纳米管(CNT)、石墨烯等，但总体来讲，各类薄膜与 PET/PEN 的复合工艺较复杂、成本较高，且复合后柔性导电基底所表现出的透光率与导电率也差强人意。因此，寻找一种高透光性、高导电率的薄膜材料来替代 ITO 作为柔性基底对于钙钛矿太阳能电池的商业应用具有重要的意义。

### 发明内容

针对现有技术存在的上述问题，本发明提供一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜及其制备方法和应用，其制备方法是通过简易蒸镀法将 Ag/Zn 负载于 PET/PEN 表面形成导电薄膜，薄膜结合性高、导电率与透光率强。本发明的技术方案为：

第一个方面，本发明提供一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1：将银粒和锌粒分别去除表面杂质并清洗干燥；

步骤 2：将基底处理成方形片，浸入乙醇溶液中超声处理，再采用紫外臭氧处理；

步骤 3：将预处理得到的银粒和锌粒混合均匀后采用真空旋转蒸镀法将其负载于基底上，即得。

进一步地，所述基底采用 PET 或者 PEN 塑料基底。

进一步地，所述银粒和所述锌粒的质量比为 1：（0.8~1.2）。

进一步地，所述真空旋转蒸镀法实施采用的装置包括装置本体，所述装置本体内设有蒸镀室，所述蒸镀室内设有用于放置银粒/锌粒混合料的电极盘，所述电极盘上方设有用于放置基底片的卡槽，所述卡槽连接外置旋转电机；所述蒸镀室通过管道外接抽真空仪。

优选地，所述电极盘与所述卡槽的垂直距离为 15cm。

进一步地，所述电极盘的材质为金属钼或金属钨。

进一步地，所述真空旋转蒸镀法的控制参数为：转速为 60~120rpm，真空度为 0.6 Pa 以下，蒸镀电流 15~25A 预热 3~5min 后升至 40~50A 蒸镀。

第二个方面，本发明提供一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜，是采用上述制备方法获得。

优选地，所述柔性 Ag/Zn 导电薄膜中 Ag 的质量含量为 0.15~0.35 mg/cm<sup>2</sup>，Zn 的质量含量为 0.15~0.35 mg/cm<sup>2</sup>。

第三个方面，本发明提供一种钙钛矿太阳能电池，采用的是上述柔性 Ag/Zn 导电薄膜。

进一步地，所述太阳能电池按照从下向上的顺序依次包括：上述柔性 Ag/Zn 导电薄膜、氧化锌层、钙钛矿固体层、空穴传输层和 Au/Ag 纳米层。

与现有技术相比，本发明的有益效果在于：

其一，本发明的柔性 Ag/Zn 导电薄膜的导电层形貌为 Ag 纳米粒子与 Zn 纳

米粒子的复合物，粒径均一，电子迁移率高，导电性与透光性良好，并且导电层与透明基底层结合力强。

其二，本发明制备柔性导电薄膜的时间较短，可在 20~40 min 完成整个流程，工艺路径短，操作简单，成本低，适合于商业生产。

### 附图说明

图 1 是本发明的真空旋转蒸镀装置的结构示意图，其中，1-旋转电机，2-卡槽，3-基底，4-Ag/Zn 金属粒，5-金属电极。

图 2 是本发明实施例 1 中空白 PET 透明薄膜及 Ag/Zn 导电薄膜的透过率曲线图。

图 3 是本发明实施例 1 中柔性 Ag/Zn 导电薄膜的 SEM 图及实物照片图，其中图 a 为 SEM 图，图 b 为实物图。

图 4 是本发明实施例 2 中柔性 Ag/Zn 导电薄膜的透过率曲线图。

图 5 是本发明实施例 2 中柔性 Ag/Zn 导电薄膜的实物照片图。

图 6 是本发明实施例 3 中柔性 Ag/Zn 导电薄膜的透过率曲线图。

图 7 是本发明实施例 3 中柔性 Ag/Zn 导电薄膜的实物照片图。

图 8 是本发明实施例 4 的钙钛矿太阳能电池的结构示意图。

图 9 是本发明实施例 4 的钙钛矿太阳能电池 I-V 测试曲线图。

图 10 是本发明实施例 5 的钙钛矿太阳能电池 I-V 测试曲线图。

图 11 是本发明实施例 6 的钙钛矿太阳能电池 I-V 测试曲线图。

图 12 是本发明对比例 1 中柔性导电薄膜的透过率曲线图。

图 13 是本发明对比例 1 中柔性导电薄膜的 SEM 图及实物照片图，其中图 a 为 SEM 图，图 b 为实物照片图。

图 14 是本发明对比例 2 中柔性导电薄膜的透过率曲线图。

图 15 是本发明对比例 2 中柔性导电薄膜的 SEM 图及实物照片图，其中图 a 为 SEM 图，图 b 为实物照片图。

## 具体实施方式

在本发明的描述中，需要说明的是，实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

下面结合具体的实施例对本发明做进一步详细说明，所述是对本发明的解释而不是限定。

### 实施例 1

本实施例提供一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜的制备方法，采用的真空旋转蒸镀装置的结构如图 1 所示，具体制备方法包括以下步骤：

将 Ag 粒在乙醇溶液中超声 20min 去除表面杂质后吹干待用；将 Zn 粒浸入稀浓硫酸溶液（将浓硫酸用去离子水按照 1：100 的比例进行稀释）中 20 min 以去除表面氧化膜，随后用去离子水冲洗后放入去离子水中待用；将 PET 塑料基底剪裁为 10 cm×10 cm 大小的方形片后，放入乙醇溶液中超声 20min，并采用紫外臭氧处理 10 min 后待用；按照质量比 1：1 称取 Zn 粒 0.0269g 和 Ag 粒 0.0265g 混合在一起，放置于蒸镀装置的金属电极上；将处理好的 PET 薄片放入蒸镀装置的卡槽内，并抽真空至 0.4 Pa，启动旋转电机，转速调整为 80 r/min；接通金属电极电流，并迅速调节电流至 20 A 进行预热 5min 后，缓慢调节电流升高至 45 A 进行蒸镀；待金属电极上的混合金属蒸镀完全后立刻调节电流至零，等待 15 min 后关闭旋转电机，打开反应仓，取下柔性 Ag/Zn 导电薄膜。空白 PET 透明薄膜透过率曲线与经此工艺处理后得到的 Ag/Zn 导电薄膜的透过率曲线如图 2 所示，柔性 Ag/Zn 导电薄膜透光率在可见光区为 85%左右，面电阻为 21Ω 左右，薄膜 SEM 表征结果及实物照片如图 3 所示，金属 Ag 以均匀的纳米粒子（20~30 nm）平铺于 PET 基底表面，Zn 粒子（60~70 nm）呈零散分布态势。

### 实施例 2

## 说明书

本实施例提供一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜的制备方法，采用的真空旋转蒸镀装置的结构如图 1 所示，具体制备方法包括以下步骤：

将 Ag 粒在乙醇溶液中超声 20min 去除表面杂质后吹干待用；将 Zn 粒浸入稀浓硫酸溶液（将浓硫酸用去离子水按照 1：100 的比例进行稀释）中 20 min 以去除表面氧化膜，随后用去离子水冲洗后放入去离子水中待用；将 PET 塑料基底剪裁为 10 cm×10 cm 大小的方形片后，放入乙醇溶液中超声 20min，并采用紫外臭氧处理 10 min 后待用；按照质量比 1：1 称取 Zn 粒 0.015g 和 Ag 粒 0.0152g 混合在一起，放置于蒸镀装置的金属电极上；将处理好的 PET 薄片放入蒸镀装置的卡槽内，并抽真空至 0.5 Pa，启动旋转电机，转速调整为 90 r/min；接通金属电极电流，并迅速调节电流至 22 A 进行预热 5min 后，缓慢调节电流升高至 40 A 进行蒸镀；待金属电极上的混合金属蒸镀完全后立刻调节电流至零，等待 15 min 后关闭旋转电机，打开反应仓，取下柔性 Ag/Zn 导电薄膜。经此工艺处理后得到的 Ag/Zn 导电薄膜的透过率曲线如图 4 所示，柔性 Ag/Zn 导电薄膜透光率在可见光区为 80%，面电阻为 30  $\Omega$  左右，薄膜实物照片如图 5 所示。

### 实施例 3

本实施例提供一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜的制备方法，采用的真空旋转蒸镀装置的结构如图 1 所示，具体制备方法包括以下步骤：

将 Ag 粒在乙醇溶液中超声 20min 去除表面杂质后吹干待用；将 Zn 粒浸入稀浓硫酸溶液（将浓硫酸用去离子水按照 1：100 的比例进行稀释）中 20 min 以去除表面氧化膜，随后用去离子水冲洗后放入去离子水中待用；将 PET 塑料基底剪裁为 10 cm×10 cm 大小的方形片后，放入乙醇溶液中超声 20min，并采用紫外臭氧处理 10 min 后待用；按照质量比 1：1 称取 Zn 粒 0.0350g 和 Ag 粒 0.0349g 混合在一起，放置于蒸镀装置的金属电极上；将处理好的 PET 薄片放入蒸镀装置的卡槽内，并抽真空至 0.6 Pa，启动旋转电机，转速调整为 70 r/min；接通金属电极电流，并迅速调节电流至 18 A 进行预热 5min 后，缓慢调节电流升高至 50 A 进行蒸镀；待金属电极上的混合金属蒸镀完全后立刻调节电流至

零，等待 15 min 后关闭旋转电机，打开反应仓，取下柔性 Ag/Zn 导电薄膜。经此工艺处理后得到的 Ag/Zn 导电薄膜的透过率曲线如图 6 所示，柔性 Ag/Zn 导电薄膜透光率在可见光区为 55%，面电阻为  $15\ \Omega$  左右，薄膜实物照片如图 7 所示。

此外，在本发明的具体实施例中，Ag/Zn 混合金属蒸镀用量较少，PET 基底不耐照，容易受下方加热电极影响而产生褶皱，用量过大则 Ag 的有效镀膜会形成镜面，造成光的反射，影响透光性，难以用于钙钛矿电池，因此，柔性 Ag/Zn 导电薄膜中 Ag 的质量含量为  $0.15\sim 0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ ，Zn 的质量含量为  $0.15\sim 0.35\text{mg}/\text{cm}^2$  为佳。

### 实施例 4

将实施例 1 获得的柔性 Ag/Zn 导电薄膜组装成钙钛矿太阳能电池，电池结构如图 8 所示，具体组装过程如下：采用旋涂法分别将 ZnO 纳米粒子、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿层、Spiro-OMeTAD 空穴传输层依次涂覆于上述柔性导电膜，最后蒸镀 Au 电极组装成柔性器件，获得的钙钛矿太阳能电池 I-V 测试曲线如图 9 所示，其光电转换效率可达 9.85%。

### 实施例 5

将实施例 2 获得的柔性 Ag/Zn 导电薄膜组装成钙钛矿太阳能电池，电池结构如图 8 所示，具体组装过程如下：采用旋涂法分别将 ZnO 纳米粒子、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿层、Spiro-OMeTAD 空穴传输层依次涂覆于上述柔性导电膜，最后蒸镀 Au 电极组装成柔性器件，获得的钙钛矿太阳能电池 I-V 测试曲线如图 10 所示，其光电转换效率可达 7.92%。

### 实施例 6

将实施例 3 获得的柔性 Ag/Zn 导电薄膜组装成钙钛矿太阳能电池，电池结构如图 8 所示，具体组装过程如下：采用旋涂法分别将 ZnO 纳米粒子、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  钙钛矿层、Spiro-OMeTAD 空穴传输层依次涂覆于上述柔性导电膜，最后蒸镀 Au 电极组装成柔性器件，获得的钙钛矿太阳能电池 I-V 测试曲线如图 11 所示，其光电转换效率可达 4.15%。

### 对比例 1

本对比例提供一种柔性 Zn 导电薄膜的制备方法，采用的真空旋转蒸镀装置的结构如图 1 所示，具体制备方法包括以下步骤：

将 Zn 粒浸入稀浓硫酸溶液（将浓硫酸用去离子水按照 1：100 的比例进行稀释）中 20 min 以去除表面氧化膜，随后用去离子水冲洗后放入去离子水中待用；将 PET 塑料基底剪裁为 10 cm×10 cm 大小的方形片后，放入乙醇溶液中超声 20min，并采用紫外臭氧处理 10 min 后待用；称取 Zn 粒 0.0269g 放置于蒸镀装置的金属电极上；将处理好的 PET 薄片放入蒸镀装置的卡槽内，并抽真空至 0.4 Pa，启动旋转电机，转速调整为 80 r/min；接通金属电极电流，并迅速调节电流至 20 A 进行预热 5min 后，缓慢调节电流升高至 45 A 进行蒸镀；待金属电极上的混合金属蒸镀完全后立刻调节电流至零，等待 15 min 后关闭旋转电机，打开反应仓，取下柔性薄膜。薄膜透过率曲线如图 12 所示，薄膜透光率在可见光区为 35%左右，面电阻为 200  $\Omega$  左右，薄膜 SEM 表征结果及实物照片如图 13 所示，金属 Zn 颗粒较大。由于单独镀 Zn 薄膜导电性差，采用其组装电池不具有现实价值和意义。

### 对比例 2

本对比例提供一种柔性 Ag 导电薄膜的制备方法，采用的真空旋转蒸镀装置的结构如图 1 所示，具体制备方法包括以下步骤：

将 Ag 粒在乙醇溶液中超声 20min 去除表面杂质后吹干待用；将 PET 塑料基底剪裁为 10 cm×10 cm 大小的方形片后，放入乙醇溶液中超声 20min，并采用紫外臭氧处理 10 min 后待用；称取 Ag 粒 0.0629g 放置于蒸镀装置的金属电极上；将处理好的 PET 薄片放入蒸镀装置的卡槽内，并抽真空至 0.6 Pa，启动旋转电机，转速调整为 70 r/min；接通金属电极电流，并迅速调节电流至 18 A 进行预热 5 min 后，缓慢调节电流升高至 50 A 进行蒸镀；待金属电极上的混合金属蒸镀完全后立刻调节电流至零，等待 15 min 后关闭旋转电机，打开反应仓，取下柔性 Ag 导电薄膜。薄膜透过率曲线如图 14 所示，薄膜透光率在可见光区为 8%左右，面电阻为 10  $\Omega$  左右，薄膜 SEM 表征结果及实物照片如图 15 所示，

## 说明书

---

金属 Ag 颗粒大小为 20~30 nm 紧密分布，表现为一定的镜面现象。由于单独镀 Ag 薄膜容易出现镜面现象，透光率差，采用其组装电池不具有现实价值和意义。

综上所述，本发明开发了一种柔性 Ag/Zn 导电薄膜，该薄膜的导电层形貌为 Ag 纳米粒子与 Zn 纳米粒子的复合物，粒径均一，电子迁移率高，导电性与透光性良好，并且导电层与透明基底层结合力强，较比单一的 Ag 导电薄膜或者 Zn 导电薄膜透光性更好。此外，本发明制备柔性导电薄膜的时间较短，可在 20~40 min 完成整个流程，工艺路径短，操作简单，成本低，适合于商业生产。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。