

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理

李少华 李海涛 江亚晓 涂丽敏 李文标 潘玲 杨仕娥 陈永生

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

Li Shao-Hua Li Hai-Tao Jiang Ya-Xiao Tu Li-Min Li Wen-Biao Pan Ling Yang Shi-E Chen Yong-Sheng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 158801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172600

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[十二烷二酸修饰 TiO₂ 电子传输层改善钙钛矿太阳能电池的电流特性](#)

Improvement of current characteristic of perovskite solar cells using dodecanedioic acid modified TiO₂ electron transporting layer

物理学报.2018, 67(9): 098801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172779>

[无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展](#)

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报.2018, 67(2): 028801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

[双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物 \[6, 6\]-苯基-C61 丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响](#)

Influence of phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

物理学报.2017, 66(11): 118801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118801>

[二硒化铁/还原氧化石墨烯的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用](#)

Preparation of iron diselenide/reduced graphene oxide composite and its application in dyesensitized solar cells

物理学报.2016, 65(11): 118802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118802>

[新型碳材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展](#)

Progress of new carbon material research in perovskite solar cells

物理学报.2016, 65(5): 058801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058801>

综述

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理*

李少华 李海涛 江亚晓 涂丽敏 李文标 潘玲 杨仕娥 陈永生†

(郑州大学物理工程学院, 材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(2017年12月6日收到; 2018年4月22日收到修改稿)

基于有机-无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池具有能量转换效率高和制备工艺简单等优点, 引起了学术界的高度关注. 其中平面异质结结构太阳能电池具有结构简单, 可与其他类型电池相兼容以构筑叠层电池设计, 以及可低温制备等诸多优点, 成为当前的一个重要研究方向. 然而, 电池性能的优劣与钙钛矿薄膜质量的高低有着直接的联系. 本文对钙钛矿材料的特性、一步溶液法制备薄膜的成核-生长机理、电池结构的演变等进行了概述, 其中重点介绍了高质量钙钛矿薄膜溶液法制备过程的一些最新的质量控制方法; 最后对钙钛矿太阳能电池的发展及存在问题进行了总结和展望, 为今后的研究提供参考.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 平面异质结, 质量管理, 高效率

PACS: 88.40.H-, 72.40.+w, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.67.20172600

1 引言

近年来, 基于卤化铅的有机-无机杂化钙钛矿光吸收材料的太阳能电池、发光二极管等器件的高速发展引起了学术界和产业界的广泛关注^[1-5]. 其中研究最为深入和系统的MAPbX₃ (MA = CH₃NH₃, X = I, Br 或/和 Cl) 材料具有高的光吸收系数 (> 10⁴ cm⁻¹)、可调控的带隙 (1.5—2.3 eV), 强的低温自组装生长能力、低的激子结合能 (< 100 meV), 高的载流子迁移率 (10—100 cm²·V⁻¹·s⁻¹) 和长的扩散长度 (10²—10⁵ nm) 等优点^[6-8]. 更可贵的是材料可以通过低成本的溶液法制备, 摆脱了对传统的、昂贵的真空设备的依赖. 因此, 在短短的几年内, 钙钛矿太阳能电池的转换效率从最初的3.8%^[9]呈爆发式提升至当前的22.7%^[10], 可与晶硅太阳能电池相媲美. 然而, 要实现电池的大规模产业化, 必须进一

步加强薄膜的质量管理, 即高质量钙钛矿薄膜的可控制备有助于提高电池的效率、稳定性和重复性. 质量管理主要包括两个方面: 1) 形貌控制, 包括薄膜的表面覆盖率、致密度、粗糙度等; 2) 结晶质量控制, 主要包括晶粒尺寸、结晶取向、晶界及晶粒内部缺陷等. 本文首先分析了钙钛矿材料的特性, 然后简要介绍了电池结构的演变; 最后从材料成核-生长的热、动力学出发, 分析、总结了溶液法制备钙钛矿材料的一些最新研究进展. 期望本文能为高性能钙钛矿太阳能电池的研究提供参考.

2 钙钛矿材料的特性及太阳能电池结构

2.1 钙钛矿材料的特性

有机-无机杂化钙钛矿材料的结构通式为ABX₃, 如图1所示, 其中A为有机阳离子(MA⁺, FA⁺ (NH₂CH=NH₂⁺) 等), B为金属阳离子(一般为Pb²⁺或Sn²⁺), X为卤素阴离子. B阳离子与

* 国家自然科学基金(批准号: 61574129)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chysh2003@zzu.edu.cn

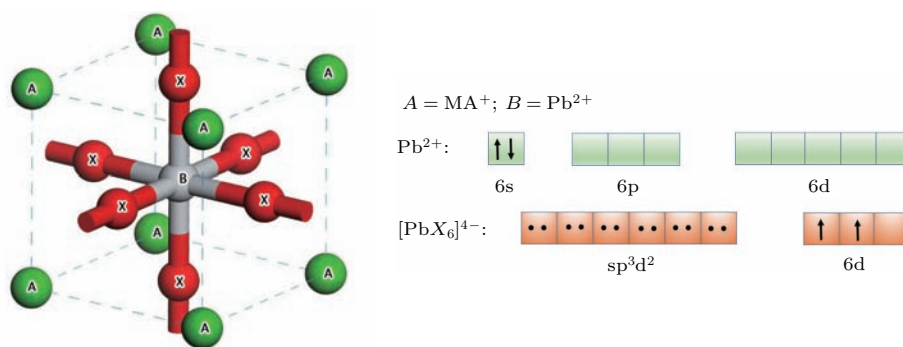


图1 钙钛矿结构示意图^[14]和离子价键结构

Fig. 1. Schematic diagram of perovskite structure^[14] and ionic valence bond structure.

6个X阴离子配位形成八面体结构, 相邻的8个八面体所围绕形成的空腔填充A阳离子. 进而通过卤素八面体共顶点连接构成三维取向的、具有长程有序的、杂化的钙钛矿结构. MAPbX₃材料中含有C, N, H, Pb, X等元素, 属于多元化合物半导体范畴. 材料可以采用溶液法制备, 并具有卓越的光、电特性, 与其高度的有序自组装生长有直接的关系. Pb²⁺离子具有空的6p, 6d轨道, 为强的路易斯酸. X⁻离子含有孤电子对, 为强的路易斯碱. 按照配合物的价键理论, Pb²⁺离子的外层轨道可采用sp³d²杂化, 形成6个等价的空轨道, 接受X⁻配体的孤对电子, 形成6个配位键, 即[PbX₆]⁴⁻配离子(即使在溶液中, 也会有[PbX_a]^{(a-2)-} (2 < a ≤ 6)配离子存在^[11]), 空间构型为八面体. Pb²⁺离子的两个6s电子被激发到剩余的两个高能量的6d轨道, 成为单电子, 且受原子核的束缚作用减弱, 吸收相应的光子能量后可转变为自由电子. 同时, 还剩余一个空的d轨道. 依据洪特规则, 当等价轨道上的电子为全充满、半充满或全空时, 能量最低. 所以配离子中的Pb²⁺离子更倾向于得到一个电子, 使3个高能的6d轨道形成半充满状态. 实验也证明钙钛矿材料具有更明显的p型导电特征^[12]. MA分子为共价键化合物, 具有极强的化学稳定性; 分子中的氮原子可提供孤对电子与H⁺离子形成强的配位键, 生成MA⁺离子后转变为弱的路易斯酸. 这样, 可以将这些元素划分为性质不同的三类基团. 同时, 三类基团的离子半径差异较大, I⁻(0.220 nm) > MA⁺(0.217 nm) > Br⁻(0.196 nm) > Cl⁻(0.181 nm) > Pb²⁺(0.119 nm), 不易产生离子间特别是阳离子间的替代, 这与理论计算的高的替位能相一致^[13]. 因此, 三类基团间不同的物理、化学性质, 促进了材料的自组装、有序生长, 并获得

卓越的光、电特性.

2.2 钙钛矿太阳电池结构

钙钛矿太阳电池主要由透明导电氧化物电极(TCO, 如FTO, ITO等)、电子传输材料(ETM, 如TiO₂, ZnO等)、钙钛矿光吸收层、空穴传输材料(HTM, 如spiro-OMeTAD, PEDOT: PSS, NiO_x等)、以及对电极(CE, 如Au, Ag, C等)几部分材料组成. 电池结构(图2)主要为介孔和平面异质结两大类, 具体的还有单载流子传输层(无HTM和无ETM)和介孔-平面异质结杂化结构太阳电池. 另外, 平面异质结结构又可分为n-i-p和p-i-n结构太阳电池.

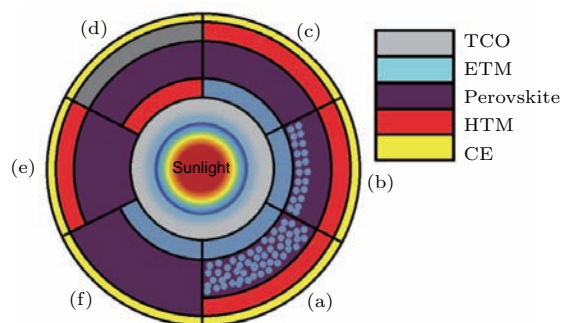


图2 钙钛矿太阳电池的结构 (a) 介孔结构; (b) 介孔-平面异质结杂化结构; (c) n-i-p结构; (d) p-i-n结构; (e) 无ETM结构; (f) 无HTM结构

Fig. 2. Perovskite solar cell structure: (a) Mesoporous; (b) mesoporous-planar hybrid; (c) n-i-p; (d) p-i-n; (e) ETM-free; (f) HTM-free.

介孔结构钙钛矿太阳电池一脉相承于染料敏化太阳电池. 2009年, Kojima等^[9]首次将纳米MAPbX₃ (X = Br, I)材料作为敏化剂应用于含液态电解液的敏化太阳电池, 并获得了3.8%的转换效率. 经过优化钙钛矿材料的制备工艺, 电池

效率可提高到6.5%^[15]. 但是, 由于MAPbX₃易溶于极性电解液, 使电池的稳定性极差. 2012年, Kim等^[16]引入spiro-OMeTAD固态HTM, 并采用MAPbI₃作为吸光层, 将电池效率提高到了9.7%, 同时稳定性也得到了提高, 使钙钛矿太阳能电池迅速成为新的研究热点. 随后, 基于纳米Al₂O₃绝缘介孔的“介孔超结构杂化太阳能电池”^[17]和单载流子传输层结构太阳能电池^[18]的成功构筑, 充分证实了钙钛矿材料极佳的双极性电荷传输特性, 为平面异质结钙钛矿电池的研制提供了基础.

2012年, Lee等^[17]首先制备了FTO/cl-TiO₂ (cl为致密层)/MAPbI_{3-x}Cl_x/spiro-OMeTAD/Ag结构的平面异质结钙钛矿太阳能电池, 但效率仅1.8%. 随后, Eperon等^[19]通过对沉积工艺的优化, 提高了钙钛矿的覆盖率, 将器件效率提高到11.4%. 2013年, Liu等^[20]采用双源共蒸发法沉积了钙钛矿薄膜, 电池的转换效率达到了15.4%. Yang课题组^[21]通过优化钙钛矿层的生长过程及改善载流子的传输特性, 将转换效率提高到了19.3%. 与此同时, Jeng等^[22]在ITO上沉积PEDOT:PSS作为HTM, PCBM([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯)为ETM, 制备了第一个p-i-n倒结构平面异质结太阳能电池, 效率为3.9%. Shao等^[23]通过溶剂退火的方式, 降低了PCBM的能量无序度, 进一步将效率提高到19.4%. 相比于介孔结构太阳能电池, 平面结构避免了具有庞大的比表面积的纳米多孔层的引入, 器件结构更为简单、灵活, 可以实现叠层电池的构筑设计. 同时, 提高了钙钛矿材料的结晶质量^[24,25], 降低了界面复合, 有助于获得更高的开路电压(V_{OC}). 另外, 也可以对传统的薄膜太阳能电池(如铜铟镓硒(CIGS)、碲化镉(CdTe)等)的界面处理的方法和理论进行移植或借鉴. 但是, 由于在成膜过程中缺乏介孔的“钉扎”作用, 薄膜对制备工艺和气氛非常敏感, 质量难以控制, 导致器件的重复性、稳定性较差. 因此, 要获得高性能的器件, 必须加强钙钛矿层的质量管理, 对薄膜的成核-生长机理进行深入、系统的研究, 实现可控制备.

3 高质量钙钛矿材料的制备

3.1 薄膜的成核-生长过程

杂化钙钛矿材料相比于传统半导体材料的优势之一在于可以采用简单的溶液法进行制备, 具体

可分为一步法和两步法. 前者是先将碘甲胺(MAI)和卤化铅(PbX₂)前驱物按照一定的比例溶解于适当的溶剂, 配置成混合溶液; 再经旋涂及热退火后反应生成钙钛矿薄膜. 而后者是先沉积PbX₂薄膜, 后浸渍于MAI溶液中(分步液浸法)或在其上旋涂一层MAI层(两步旋涂法), 再经100 °C退火成膜; 也可以将PbX₂薄膜置于MAI气氛中, 150 °C低温原位反应生成钙钛矿薄膜(气相辅助溶液法). 相比于两步法, 一步法工艺简单, 膜内组分分布均匀, 界面应力小, 因此被广泛应用于钙钛矿太阳能电池的制备. 但是由于反应速率较快, 其结晶过程难以控制, 得到的钙钛矿薄膜均匀性差、覆盖率低, 且对成膜条件十分敏感, 导致器件性能参差不齐. 因此, 要制备出均匀、致密、连续、低缺陷、大晶粒、无孔洞的高质量的钙钛矿薄膜, 必须首先对薄膜的成核-生长过程和机理进行深入的研究和剖析.

成核是生长的初始阶段. 采用溶液法制备固体薄膜, 溶液必须达到过饱和状态才开始结晶、成核. 成核过程可分为均匀(homogeneous)和非均匀(heterogeneous)成核, 如图3(a)所示: 在液相内直接产生晶核为均匀成核, 且在溶液内各处的成核概率相同; 优先成核于某些区域, 如尘埃、溶胶颗粒表面或衬底表面等, 为非均匀成核. 在成核过程中, 材料由液态转变为固体, 体自由能(ΔG_V)降低; 但由于核表面和固/液界面的出现, 使表面和界面自由能(ΔG_S)增加. 因此, 根据经典均匀成核理论(假设晶核为圆球型), 总的自由能变化(ΔG(r))为

$$\Delta G(r) = \left(-\frac{4\pi r^3}{3V_M} \right) RT \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma_{CL}, \quad (1)$$

式中V_M为晶核的摩尔体积, R为气体常数, T为绝对温度, γ_{CL}为溶液/晶核间的界面能, S为过饱和度(S = C/C₀, C₀为溶解度). 等式右侧第一项为ΔG_V, 第二项为ΔG_S, 其随核半径r的变化规律如图3(b)所示. 随着r的增大, ΔG(r)有一最大值ΔG_{Hom}^{*}, 为均匀成核能, 对应的r为临界半径r*. 当r < r*时, 晶核不能生成; 当r > r*时, 晶核可以自发生成; 当r = r*时, 晶核生成和消失的概率相等, 为临界晶核.

对于非均匀成核过程, 由于有固体表面的存在, 有效界面能减小, 从而使成核能ΔG_{Hen}^{*}降低(ΔG_{Hen}^{*} = ΔG_{Hom}^{*}f(θ)). f(θ)为溶液、衬底、晶核间的界面能, 与三相间的接触角θ有关:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2, \quad (2)$$

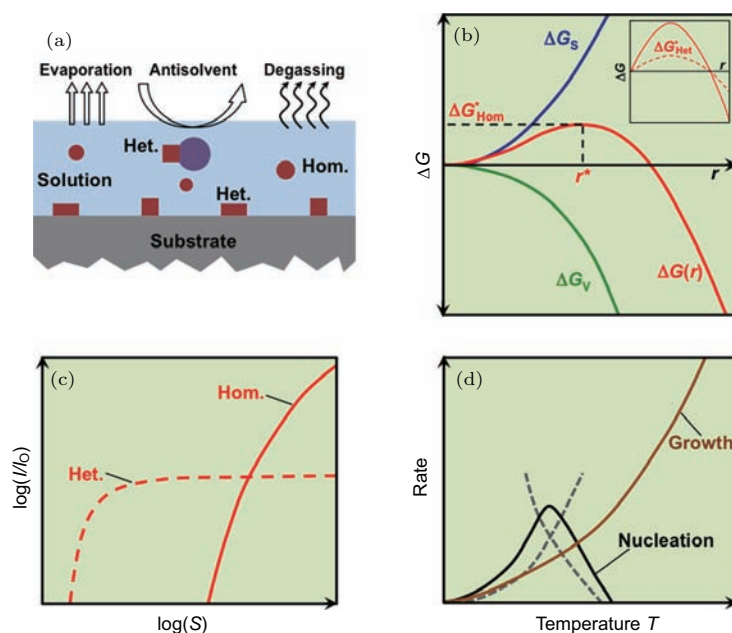


图3 过饱和溶液的成核-生长示意图 [26] (a) 均匀与非均匀成核; (b) 成核过程中自由能随核半径的变化; (c) 成核速率随过饱和度的变化; (d) 成核和生长速率随温度的变化

Fig. 3. Schematic diagram of nucleation-growth of supersaturated solution [26]: (a) Homogeneous and heterogeneous nucleation; (b) free energy as a function of nucleus radius; (c) nucleation rate with supersaturation rate; (d) nucleation and growth rate changes with temperature.

式中 $\cos(\theta) = (\gamma_{SL} - \gamma_{SC})/\gamma_{CL}$, γ_{SL} , γ_{SC} 分别为衬底/溶液、衬底/晶核间的界面能. 当 $\theta = 0$ 时, $f(\theta) = 0$, 即 $\Delta G_{Hen}^* = 0$, 晶体完全润湿衬底, 与外延生长相类似; 当 $\theta = \pi$ 时, $f(\theta) = 1$, $\Delta G_{Hen}^* = \Delta G_{Hom}^*$, 衬底对成核过程无贡献. γ_{SC} 可分为 $\gamma_{化学}$ 和 $\gamma_{结构}$ 两部分. 当界面两侧异相原子间的化学交互作用比较弱或晶格不匹配度比较大时, 界面能位垒升高, 晶核的形成能增加. 在经典的成核理论中, 成核速率为

$$I \propto \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right), \quad (3)$$

式中 Q_D 为溶质越过固/液界面的扩散激活能. 图 3(c) 为均匀和非均匀成核速率随过饱和度 S 的变化情况. 非均匀成核过程, 由于其 ΔG_{Hen}^* 较小, 可以在较低的 S 值下获得高的成核速率, 且随着 S 的增大迅速达到饱和 (受限于成核面积); 而对于均匀成核, 则需要更高的 S 值. 当沉积薄膜时, 希望材料在衬底表面具有高的非均匀成核速率, 并对溶液胶粒表面的成核进行抑制. 另外, 成核速率受温度影响比较大, 如图 3(d) 所示. 随 T 升高, (3) 式右侧第一指数项增大, 而第二指数项减小, 致使呈现出一最佳温度值, 即太高和太低的衬底温度均不利于成核速率的增加.

随着沉积时间的延长, 晶核开始长大为岛状晶粒, 最后成膜, 有三种生长类型 [27]: 核生长型 (Volmer-Weber)、层生长型 (Frank-van der Merwe) 和层核生长型 (Stranki-Krastanob). 当在异质衬底上生长薄膜, 且两者性质、结构相差比较大时, 表现为核生长型, 形成的薄膜一般为多晶结构, 结晶特性和衬底无关. 薄膜的形成过程可大致分为: 成核-小岛-网络-连续. 当成核密度达到最大值时, 后续生长基元的扩散和在核表面的反应沉积作用使晶核长大形成不连续的小岛. 当小岛生长至相互接触时, 便产生相互间的结合, 形成网络状的薄膜. 结合主要有两个途径: 熟化和聚合. 前者为小尺寸颗粒组分向大尺寸颗粒的“转移”, 后者为颗粒之间的直接合并. 具体采用哪一种途径与晶粒的浓度梯度或气压有关: 当两晶粒的浓度梯度相差较大时, 以熟化为主; 相差较小时以聚合为主. 最后, 随着在衬底平面方向生长的延伸, 逐步形成连续的薄膜. 生长过程又分为“扩散限制”和“表面反应限制”控制. 当固/液界面的化学反应较扩散还快很多时, 因为扩散速率不足以提供足够的反应物供反应进行, 故称为“扩散限制”. 反之, 当扩散速率比界面的化学反应还快时, 称为“表面反应限制”. 前者常为高温生长, 受沉积温度影响较小; 后者为低

温生长, 随温度的升高呈指数增加, 如图 3(d) 所示. 因此, 当采用升高沉积温度的方法来增加成核速率时, 还需要考虑其对生长速率的影响. 如生长速率高于成核速率, 则很难获得致密的薄膜.

MAPbX₃ 钙钛矿薄膜具有强的自组装生长能力. 在分步液浸法制备钙钛矿薄膜时, 将预先沉积在厚度约 400 nm 的 TiO₂ 介孔内的 PbI₂ 薄膜浸没于 MAI 的异丙醇溶液中, 仅需约 1 min 的反应时间, 可使 PbI₂ 完全反应生成钙钛矿 [28]. 这说明生成钙钛矿的反应速率特别快, 生长应为扩散限制, 而非表面反应限制. 同时, 采用一步溶液法制备薄膜时, 由于材料在异质衬底表面的润湿性较差, 常表现出明显的核生长型特征 [29,30]. 在配置溶液时常采用高沸点极性有机试剂作为溶剂, 比如二甲基甲酰胺 (DMF)、 γ -丁内酯 (GBL)、二甲亚砜 (DMSO) 等. 溶剂的不同, 会对样品形貌产生明显的影响 [31]. 采用 GBL 为溶剂时, 薄膜由一系列独立的岛状团簇晶体组成; 而以 DMF 或 DMSO 为溶剂时, 薄膜倾向于形成针状的晶体, 如图 4 所示. 衬底有大面积的裸露, 不仅会降低器件对光的吸收, 还可造成短路, 降低器件的性能. 因此, 要提高薄膜的覆盖率, 必须提高成核速率, 增加成核密度, 并对生长速率加以调控. 另外, 除了薄膜的形貌, 其结晶特性也为影响载流子运输的另一关键因素, 低缺陷态密度的大尺寸晶粒必然有利于载流子的

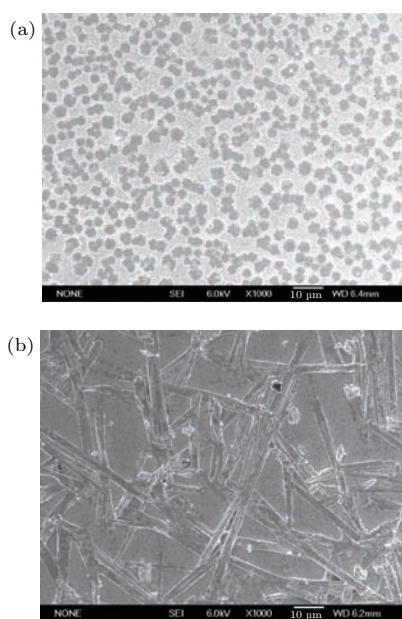


图 4 采用不同的溶剂一步法制备的薄膜的形貌 (a) GBL; (b) DMSO

Fig. 4. Images of films prepared by one-step with different solvents: (a) GBL; (b) DMSO.

传输和收集. 因此, 需要对薄膜的整个制备过程, 包括前驱液的配置、旋涂工艺、退火工艺, 以及后处理工艺进行系统、深入的研究.

3.2 钙钛矿薄膜的制备

3.2.1 前驱液的配置

薄膜的前驱液由沉积前驱物和溶剂组成. 通过改变前驱物和溶剂, 以及其配比, 可以调节 (1) 和 (2) 式中的 S 和 γ , 从而影响薄膜的成核和生长速率. 对于 MAPbI₃ 薄膜, 常用的 Pb 源有 PbI₂, PbCl₂, PbAc₂ 和 Pb(NO₃)₂ 等. Moore 等 [32] 采用 DMF 作为溶剂, 研究了这四种铅源对薄膜生长特性的影响, 如图 5(a) 所示, 并推导出生长激活能. 当 PbI₂ 为 Pb 源时, 生长时间几乎可忽略, 说明生长速率很高, 激活能很低, 但实验结果却为四种 Pb 源中激活能最高的. 这主要是由于实验采用的 PbI₂ 与 MAI 的配比为 1 : 3 的非化学计量比条件, 过量的 MAI (挥发温度为 245.0 °C) 的去除需要更高的温度和时间所致. 而对于其他三种 Pb 源, 反应过程中会分别产生 MAAc (挥发温度为 97.4 °C), MAcl (挥发温度为 226.7 °C) 和 MANO₃ 三种中间产物 (intermediate products). 一方面, 溶液中 Cl⁻, Ac⁻, NO₃⁻ 等杂质离子的存在, 必然会增加钙钛矿成核的难度, 使成核速率降低; 另一方面, 要获得纯的、高质量的钙钛矿材料, 在薄膜生长过程中这些杂质必须完全通过挥发的途径去除, 必然增加额外的能量消耗, 降低了薄膜的生长速率. 当采用 PbAc₂ 时, MAAc 非常容易挥发, 生长反应具有较低的激活能, 在有部分溶剂残余的情况下生长也可充分完成. Zhang 等 [33] 采用该前驱物制备了致密、均匀、光滑的可与气相辅助溶液法相媲美的钙钛矿薄膜 (见图 5(b)), 说明薄膜的成核速率也得到了增加. 同时, 前驱物中的少量结晶水也有助于晶体的生长 [34]. NO₃⁻ 具有强的氧化性, MANO₃ 很易发生分解反应而去除, 所以 Pb(NO₃)₂ 作为 Pb 源时反应具有更低的激活能, 使生长速率增高, 但薄膜的形貌变差, 且难以控制. 因此, 在前驱液中 Pb : I = 1 : 3 的化学计量比条件下, 根据中间产物的有无和去除难易程度, 四种 Pb 源的生长激活能大小顺序应为: PbCl₂ > PbAc₂ > Pb(NO₃)₂ > PbI₂. Sakai 等 [35] 采用部分 PbI₂ 替代 PbCl₂ 后, 发现微量的 PbI₂ 有助于四方形籽

晶的均匀生长,从而使薄膜致密、无针孔,结晶度高,晶粒尺寸大.另外,可以在溶液中引入一些结构相似的纳米晶粒作为籽晶,诱导钙钛矿的成核. Li等^[36]在前驱液中加入了微量的PbS纳米颗粒作为籽晶,提高了薄膜的结晶质量和光电特性. Bi等^[37]引入聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA)来调控钙钛矿结晶的成核及生长.一方面,降低了成核能垒,比均匀成核快了几个数量级.另一方面,由于聚合物可以与PbI₂形成中间相加合物,使得随机成核调整为最小化吉布斯自由能,朝着热动

力学偏爱的取向生长,降低了晶体生长速度.成功制备高度光滑的钙钛矿薄膜,具有超长的光致发光寿命($\tau = 259.3$ ns),表明其具有优异的电学性能.在AM1.5G光照条件下,电池的转化效率高达21.6%,认证效率为21.02%. Kim等^[38]通过调控 $x(\text{FAI-PbI}_2):(1-x)(3\text{MAI-PbCl}_2)$ 前驱液中的组分比例,制备了晶粒尺寸为2—5 μm 的(111)单轴取向的钙钛矿薄膜,缺陷态密度约 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,载流子迁移率高达 $71 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (9 GHz),电池稳定效率为19.0%.

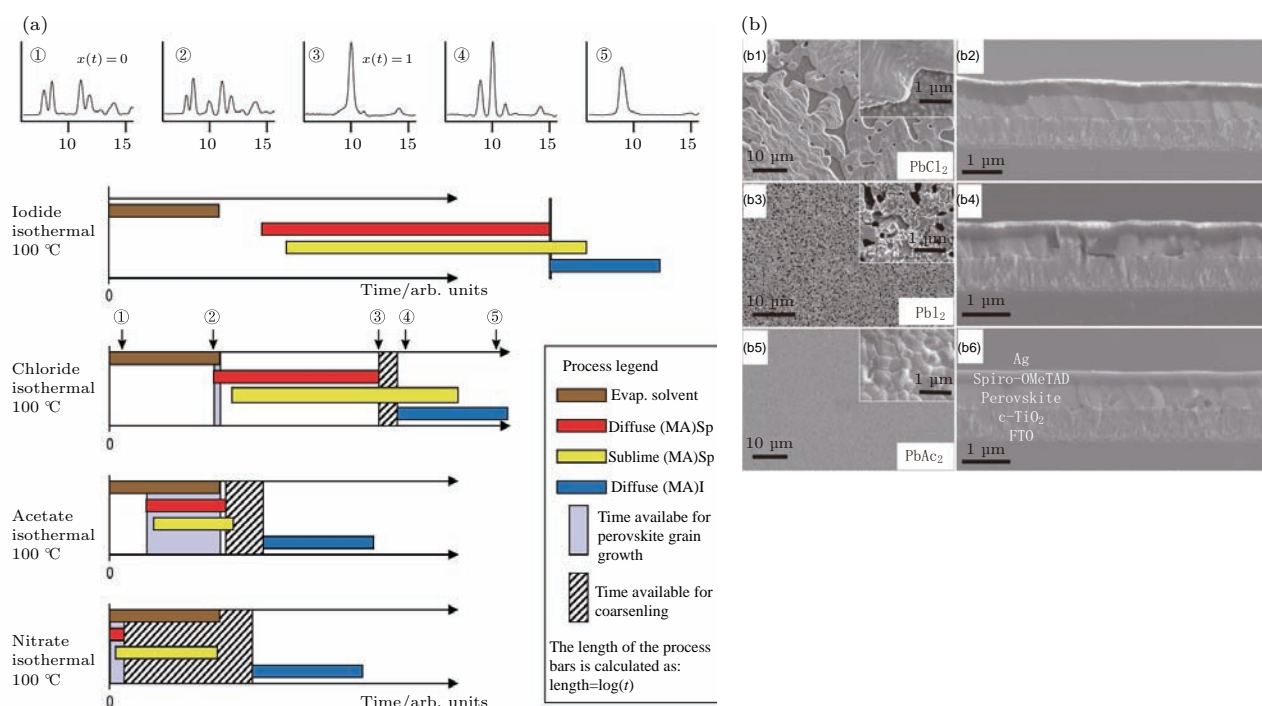


图5 采用不同铅源制备钙钛矿薄膜的成膜过程(a)^[32]和形貌图(b)^[33]

Fig. 5. The formation process (a)^[32] and topography (b)^[33] of perovskite films with different lead sources.





选择溶剂时要考虑其挥发性、沸点、极性、溶解度以及对衬底的润湿性等一系列性能.当溶剂确定后,其在衬底层的润湿性越好,越有利于形成致密的钙钛矿薄膜^[39].表1列出了溶液法制备钙钛矿时常用的四种溶剂的性能^[40-42].溶剂均为路易斯碱,其键的不饱和度(标准键级与Mayer键级的差值^[40])的大小表示了配位能力的高低.因此,四种溶剂与Pb²⁺离子的配位能力为: DMSO > DMF > NMP (N-甲基吡咯烷酮) > GBL. GBL具有低的键不饱和度和溶剂化能(ΔH_{Solv}),在MAI存在的情况下才可溶解PbI₂.经旋涂后形成的前驱膜中存在有MAI-PbI₂-L (L = DMSO, DMF, NMP, GBL)中间相(intermediate phases),

如图6(a)所示.其中,MAI-PbI₂-DMSO中间相分子式为MA₂Pb₃X₈(DMSO)₂^[43].图6(b)为各种中间相的稳定性特性.对于MAI-PbI₂-GBL,其在前驱膜中的比例很低,MAI和PbI₂几乎完全反应为MAPbI₃;且在50 °C退火5 min后,中间相完全消失.而对于MAI-PbI₂-DMSO,即使在100 °C退火5 min后仍有部分残余.因此,四种中间相的稳定性强弱顺序为: MAI-PbI₂-DMSO > MAIPbI₂-DMF > MAI-PbI₂-NMP > MAI-PbI₂-GBL,和溶剂与Pb²⁺离子的配位能力相一致^[41].中间相的生成能减缓钙钛矿的反应速率: MAI和PbI₂反应过程,如分步液浸法,反应速率很高,说明其反应的激活能E_a很低,其反应机理如图6(c)所

示. 当有中间相产生时, 反应会经历: 反应物 → 中间相或中间产物 → 目标产物(即钙钛矿材料)三个过程, 对应的激活能分别为 E_{a1} 和 E_{a2} . 如 $E_{a1} < E_a \ll E_{a2}$, 中间相可稳定存在, 成核开始于中间相, 需要一定的温度退火才可进一步反应为钙钛矿, 如 DMSO, DMF, NMP 三种溶剂情况. 如 $E_{a1} < E_a \approx E_{a2}$, 中间相和钙钛矿可共存, 如 GBL 溶剂情况. 同时, 在前驱液中, 由于溶剂分子为强的溶剂化能力, 存在大量的胶体颗粒 $[\text{PbI}_n\text{L}_{6-n}]^{(n-2)-}$ ($1 \leq n \leq 6$) [44-46]. 研究发现, 薄膜的晶粒尺寸与前驱液的老化时间有关, 随着老化时间的延长, 晶粒尺寸增大 [47]. 其原因是与胶粒的尺寸和浓度的变化有关. 在成核过程中, 这些胶粒表面可以作为成核活性点, 提高非均匀成核速率, 有利于晶核的形成和生长. 而过高的成核密度反而降低晶粒尺寸. 但是, 溶液中的非均匀成核的增强, 使前驱液的过饱和度迅速降低 [45], 必然会影响衬底表面的成核速率和成核密度. 同时, 溶剂分子的强的配位作用, 也使晶核的生成能增加, 使薄

膜的致密度降低, 如图 4 所示. 两种不同配位作用的溶剂混合使用, 即溶剂工程, 可以发挥各自的优势, 以实现增加成核密度和抑制快速生长的目的, 形成致密的薄膜 [48].

表 1 溶剂的各种性质 (1 mmHg = 1.33322 × 10² Pa) [40-42]
Table 1. Various properties of solvents (1 mmHg = 1.33322 × 10² Pa) [40-42].

	DMSO	NMP	DMF	GBL
分子式				
摩尔质量/g·mol ⁻¹	78.13	99.13	73.09	86.09
密度/g·mL ⁻¹ , 25 °C	1.0955	1.030	0.9445	1.124
蒸汽压/mmHg, 20 °C	0.42	0.53 (25 °C)	2.7	1.5
极性	7.2	6.7	6.4	—
黏度/mPa·s, 25 °C	2.0	1.67	0.92	1.7
沸点/°C	189	202	152.8	204
键不饱和度	0.49	0.10	0.12	0.01
$\Delta H_{\text{Solv}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-399	-392	-393	-377

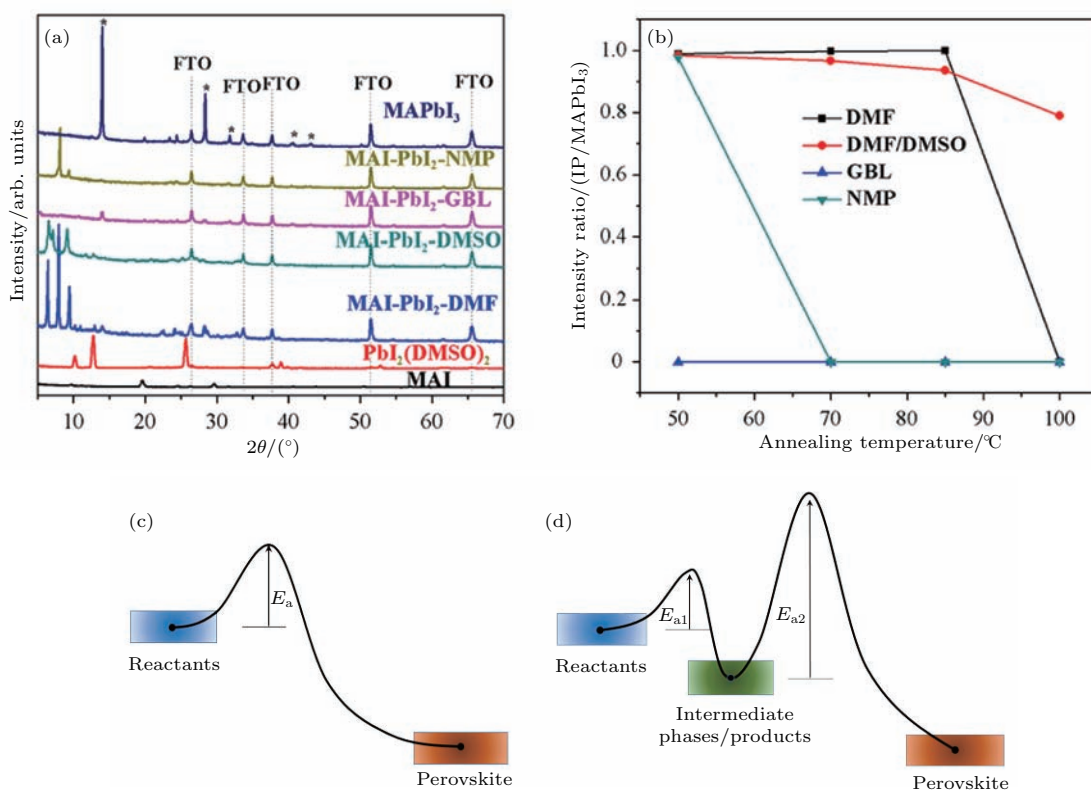


图 6 (a) 钙钛矿薄膜中间相的 X 射线衍射 (XRD) 图谱 [41]; (b) 中间相与 MAPbI₃ 的峰强度比随退火温度的变化 [41]; (c) PbI₂, (d) PbCl₂ 和 CH₃NH₃I 之间反应的可能的动力学过程

Fig. 6. (a) The X-ray diffraction (XRD) spectra of intermediate phases [41]; (b) the peak intensity ratio of intermediate phase over MAPbI₃ as a function of annealing temperature [41]; possible dynamics process for the reactions between (c) PbI₂ and (d) PbCl₂ with CH₃NH₃I.

综述可知, 溶液中反应中间产物和中间相的生成会对钙钛矿薄膜的生长过程产生影响. 因此, 可以在前驱液中人为地引入一些添加剂来改善或控制薄膜的形貌和结晶特性^[49-55]. Li等^[56]通过在前驱液中添加MACl和热甩涂相结合的方法, 使晶粒的生长滞后(存在MAPbCl₃和MAPbI_xCl_y中间相)、而衬底表面的晶核生长速率增加, 在90 °C温度下制备了平均晶粒尺寸为3.6 μm的钙钛矿薄膜, 电池效率也从13.26%提高到了18.34%. Li等^[57]在前驱液中添加DMSO和MACl, 将胶粒的尺寸从约100 nm提高到了约500 nm, 晶粒尺寸从120 nm增大到了1 μm. 实验说明Cl⁻的引入有助于降低生长激活能, 促进了熟化过程. 最后, 通过优化MACl的浓度, 将晶粒尺寸增大到了3 μm, 电池效率达到了19.14%. Si等^[58]选用NH₄I作为添加剂, 利于NH₄PbI₃中间相的产生调控了钙钛矿薄膜的成核和生长过程, 提高了薄膜的质量, 降低了缺陷态密度. Wu等^[59]在PbI₂和MAI的DMF溶液中添加了醋酸甲胺(MAAc)和氨基硫脲(TSC), 以控制薄膜的形貌和结晶质量, 获得了大晶粒尺寸的、致密、光滑、低缺陷态密度的钙钛矿薄膜,

并提高了电池的效率 and 稳定型. Huang等^[60]在钙钛矿前驱体溶液引入高弹体材料聚氨酯(PU), 在调控钙钛矿晶体成核、减缓其结晶速率的同时, 提高了钙钛矿薄膜的耐弯折性能. Fei等^[61]在前驱液中引入硫脲, 随后在旋涂过程中用乙酸乙酯(EA)连续处理以除去由于硫脲过多产生的中间相PbI₂·S=C(NH₂)₂, 对成核和生长过程进行了控制, 最终制备了光滑的大尺寸晶粒薄膜(如图7所示), 降低了表面缺陷态, 促进了界面处的电荷分离; 获得了18.46%的转换效率, 电池的重复性和稳定性也显著提高. Zhu等^[62]进一步研究发现, 硫脲中的S原子和PbI₂形成的中间体具有高的热稳定性, 很难通过退火去除; 但利于薄膜的熟化生长, 可获得微米级的晶粒. 而采用DMSO和尿素共配位, 实现了薄膜的形貌和质量的完美结合, 提高了电池的效率 and 稳定性. Li等^[63]发现将配位作用较弱的己内酰胺(CPL)作为添加剂引入到前驱液中, 其与PbI₂生成的中间体可通过氯苯反溶剂和退火分解. 当CPL与PbI₂为化学计量比时, 经反溶剂处理后残余的CPL在热退火过程中促进了晶粒的熟化生长过程, 使晶粒尺寸增大, 提高了电池的效率; 同时,

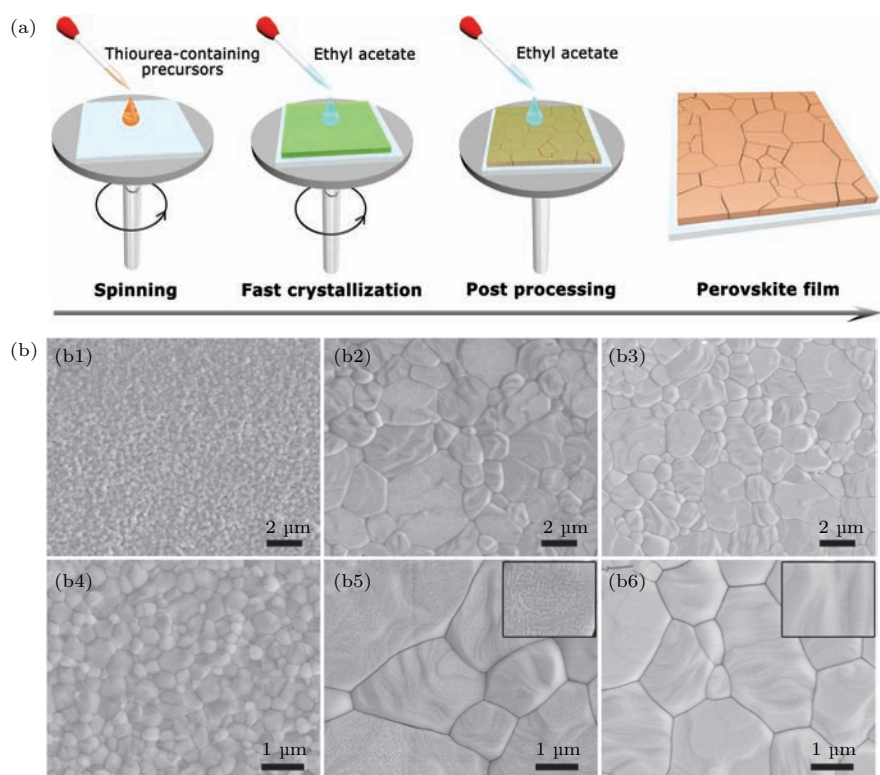


图7 (a) 钙钛矿薄膜的制备过程; (b) 不同制备条件下样品的扫描电子显微镜 (SEM) 形貌图: (b1), (b4) 未添加硫脲; (b2), (b5) 添加硫脲; (b3), (b6) 添加硫脲和乙酸乙酯处理^[61]

Fig. 7. (a) Preparation process of perovskite film; (b) scanning electron microscope (SEM) micrographs of samples under different conditions: (b1), (b4) without additive; (b2), (b5) thiourea; (b3), (b6) thiourea and ethyl acetate^[61].

在热退火后仍有微量存在的CPL对晶粒间界和界面起到了一定的钝化和修饰作用, 增强了电池的稳定性. Foley等^[40]采用溶剂化能力更强的四亚甲基亚砷(THTO , $\Delta H_{\text{Solv}} = -538 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)作为添加剂, 抑制了前驱液中的均匀成核和胶粒的形成, 并促进了(100)择优的生长. Sun等^[64]在前驱液中添加了2-吡啶基硫脲, 促进了二维 PbI_2 结构向四方相钙钛矿结构的转变, 提高了薄膜的均匀性和晶粒尺寸, 同时增强了电池的效率 and 稳定性.

然而, 在前驱液的配置过程中, MA^+ 离子会发生去质子分解反应, 形成可挥发的甲胺分子(MA^0), 如(4)式. 同时, 溶液中的 I^- 离子也易于氧化, 如(5)式. 结果导致薄膜中产生大量的碘空位(V_I)和甲胺空位(V_{MA}), 成为非辐射复合中心, 使电池的性能降低. Yang等^[65]在溶液中引入额外的碘离子(图8(a)), 降低了深层 V_I 缺陷的浓度, 使小面积上电池效率达到22.1%, 在 1 cm^2 上认证效率达到19.7%. Liu等^[44]在前驱液中添加了甲胺溶液,

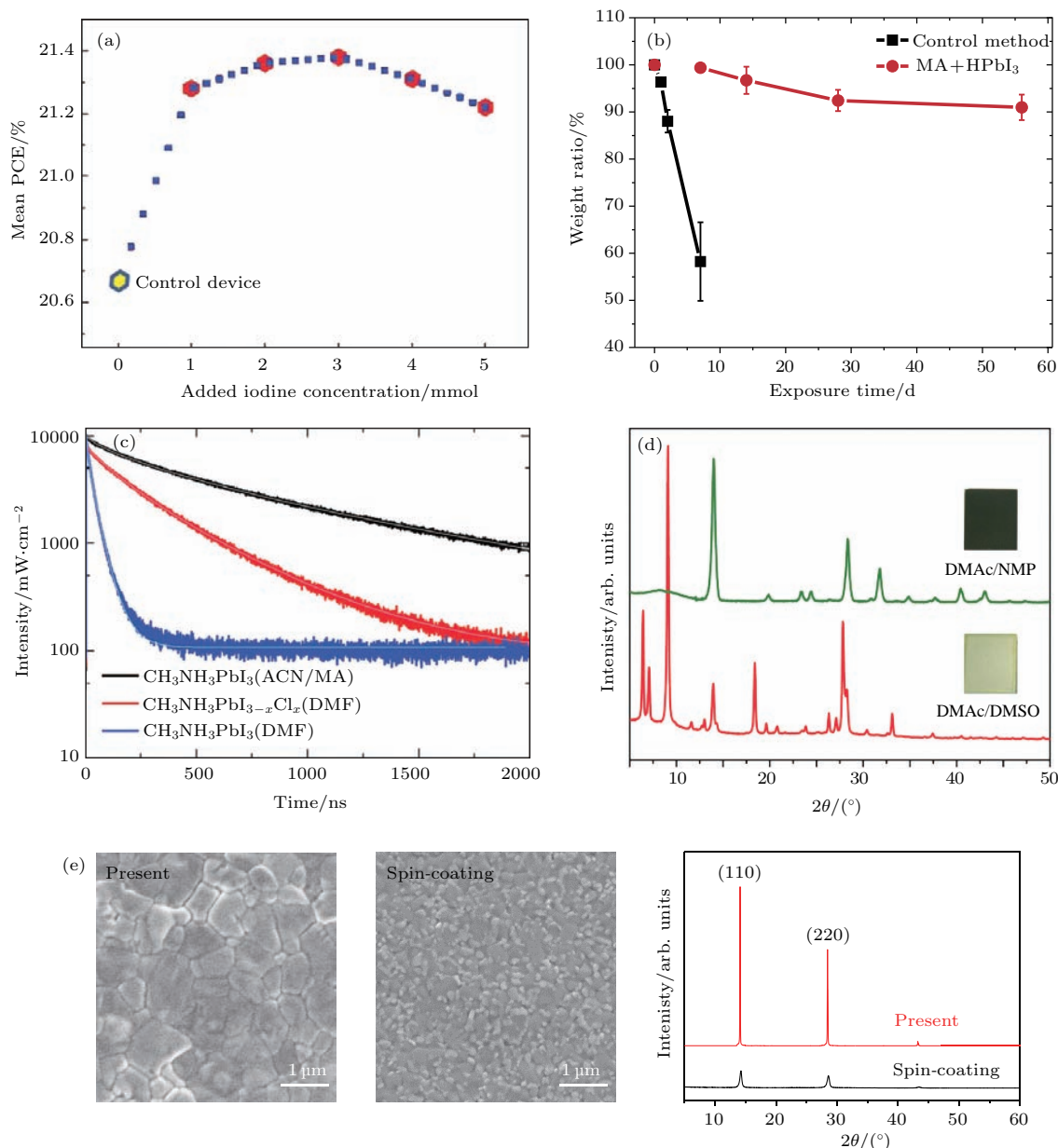
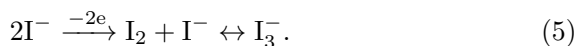
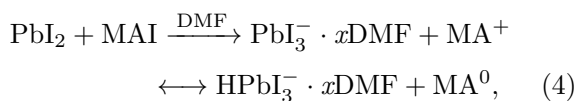


图8 (a) 碘添加量对电池性能的影响^[65]; (b) PbI_2 和 HPbI_3 作为铅源所制备的电池的稳定性^[66]; 不同溶剂制备的薄膜的瞬态光致发光光谱 (c)^[67] 和 XRD 谱图 (d)^[68]; (e) 不同方法制备的薄膜的 SEM 和 XRD 图^[69]

Fig. 8. (a) The effect of iodine addition on device performance^[65]; (b) the stability of devices prepared using PbI_2 and HPbI_3 , respectively^[66]; (c) the transient photoluminescence spectroscopy^[67] and (d) XRD patterns of thin films prepared with different solvents^[68]; (e) SEM and XRD patterns of films prepared by different methods^[69].

能够有效抑制碘单质的生成. 同时, 通过配位作用调控前驱液的胶粒大小, 降低多碘-铅配合物的浓度, 进而影响钙钛矿薄膜的成膜过程及薄膜质量. 另外, 一定量的甲胺乙醇添加剂还能够降低结晶过程中的成核速率, 有效促进钙钛矿晶粒的长大, 消除晶界对器件性能的不利影响. 通过这一简单的方法, 基于厚度为650 nm的高质量薄膜的钙钛矿太阳能电池获得了20.02%的转化效率和超过19%的稳定输出效率. Long等^[66]采用HPI₃作为铅源, 和过量的甲胺溶液混合, 抑制了V_I和V_{MA}的产生, 提高了电池的转换效率和稳定性(图8(b)). 但是, 溶液法中这些溶剂的使用, 一方面会对产业化生产增加额外的溶剂处理问题和毒性问题, 另一方面需要后续的退火处理增加了生产的成本. Noel等^[67]采用低沸点、低黏度的乙腈(ACN)作为溶剂, 同时通入甲胺气体以提高前驱物在溶液中的溶解度, 经旋涂、干燥后, 可直接形成光滑、致密、低缺陷态密度的钙钛矿薄膜(图8(c)), 且电池效率达到了19.0%. Fang等^[68]采用DMAc(二甲基乙酰胺)和NMP混合液作为溶剂, 在反溶剂处理过程中, 可促进晶体的室温瞬间成核和生长(图8(d)), 并获得了17.09%的电池效率, 与经100°C退火处理的效率(17.38%)相当. Chen等^[69]分别将反应前驱物PbI₂和MAI与MA⁰气体反应, 生成PbI₂·*n*MA⁰和CH₃NH₃I·*m*MA⁰中间产物, 相互混合后通过压力辅助软膜法直接成膜. 整个过程无需溶剂, 薄膜致密、均匀, 具有大尺寸的晶粒(图8(e)), 且易于实现大面积制备, 36 cm²的钙钛矿电池的认证效率为12.1%.



3.2.2 旋涂工艺

在旋涂过程中, 前驱膜的厚度与甩胶机的转速和溶剂的挥发性有关, 如图9(a)所示^[70]: 转速越高, 薄膜越薄; 溶剂挥发性越强, 薄膜越厚. 尽管转速对形貌的影响较小, 但采用低、高速相结合的两步旋涂法更有利于获得高质量的薄膜. 在旋涂的后期, 由于溶剂的挥发, 前驱液达到过饱和状态, 晶核开始形成. 要制备均匀、致密的前驱膜, 衬底与前驱液界面上需具有非常高的非均匀成核速率, 同时抑制溶液内的均匀成核和非均匀成核. 这要求在非

常短的时间内或瞬间获得高的过饱和度, 即增强溶剂的瞬时挥发或去除速率. 常用的加快溶剂的挥发方法除了调控溶剂的性能外, 还可通过控制旋涂时衬底温度、气氛, 滴加反溶剂等. Yu等^[71]发展了界面沉积技术, 其过程如图9(b)所示, 在高速旋涂过程中滴加与前驱液溶剂DMF不混溶的、易挥发的正己烷(*n*-hexane), 由于盐析效应使DMF的挥发性增强, 在*n*-hexane/DMF界面附近的前驱液中反应物的过饱和度迅速增大, 进而均匀成核, 并向衬底表面下沉, 对表面的非均匀成核进行补充, 增加了衬底表面的成核密度, 形成致密的钙钛矿薄膜. 当*n*-hexane完全挥发后, 由于反应物的大量成核消耗, 情况又挥发到常规旋涂状态. 随着DMF的继续挥发, 溶液再次达到过饱和, 开始二次成核和生成, 形成多孔的表面结构.

Zheng等^[30]系统研究了旋涂时衬底温度、转速、前驱液浓度对薄膜形貌的影响, 并在衬底温度为150 °C条件下制备了最大晶粒尺寸为30 μm的薄膜. Nie等^[72]引入了热甩法(hot-casting technique)概念, 获得了毫米级尺寸的晶粒, 电池效率约18%. Liao等^[73]将预热的衬底在前驱液中迅速浸渍获得了致密的、大面积的钙钛矿薄膜, 但晶粒尺寸较小. 其制备的单电池效率分别为18.2% (0.09 cm²)和15.4% (~1 cm²), 5 cm × 5 cm串联组件的效率为12.0%.

Huang等^[74]在高速旋涂过程中, 向衬底表面吹拂Ar气, 提高了溶剂的挥发速率, 使溶液的过饱和度增加, 成核速率和密度增大, 最终制备了致密、均匀的钙钛矿薄膜, 电池的最高效率达到了17.0%. Bai等^[34]也通过导入干燥的空气, 获得了高质量的薄膜, 但条件不易控制. 同时, Li等^[75]发明了一种简单的真空闪蒸液相制备方法(vacuum flash-assisted), 可以得到大面积的、光滑的晶态钙钛矿薄膜. 制备的1 cm²面积的电池的最高效率可达20.5%, 认证的效率达19.6%. Ding等^[76]将两者相结合, 即GGPM(gas-flow-induced gas pump)法, 使溶剂迅速挥发, 溶液一直处于高过饱和态, 成核优于生长, 最终制备出均匀、致密、大面积(144 cm²)的钙钛矿薄膜. 面积为1.1275 cm²的电池的最高效率为17.03%, 平均效率为15.63% ± 0.80%. 因此, 要获得致密的、晶粒尺寸均匀的薄膜, 须抑制生长, 达到优先成核状态, 在衬底表面形成高的成核密度.

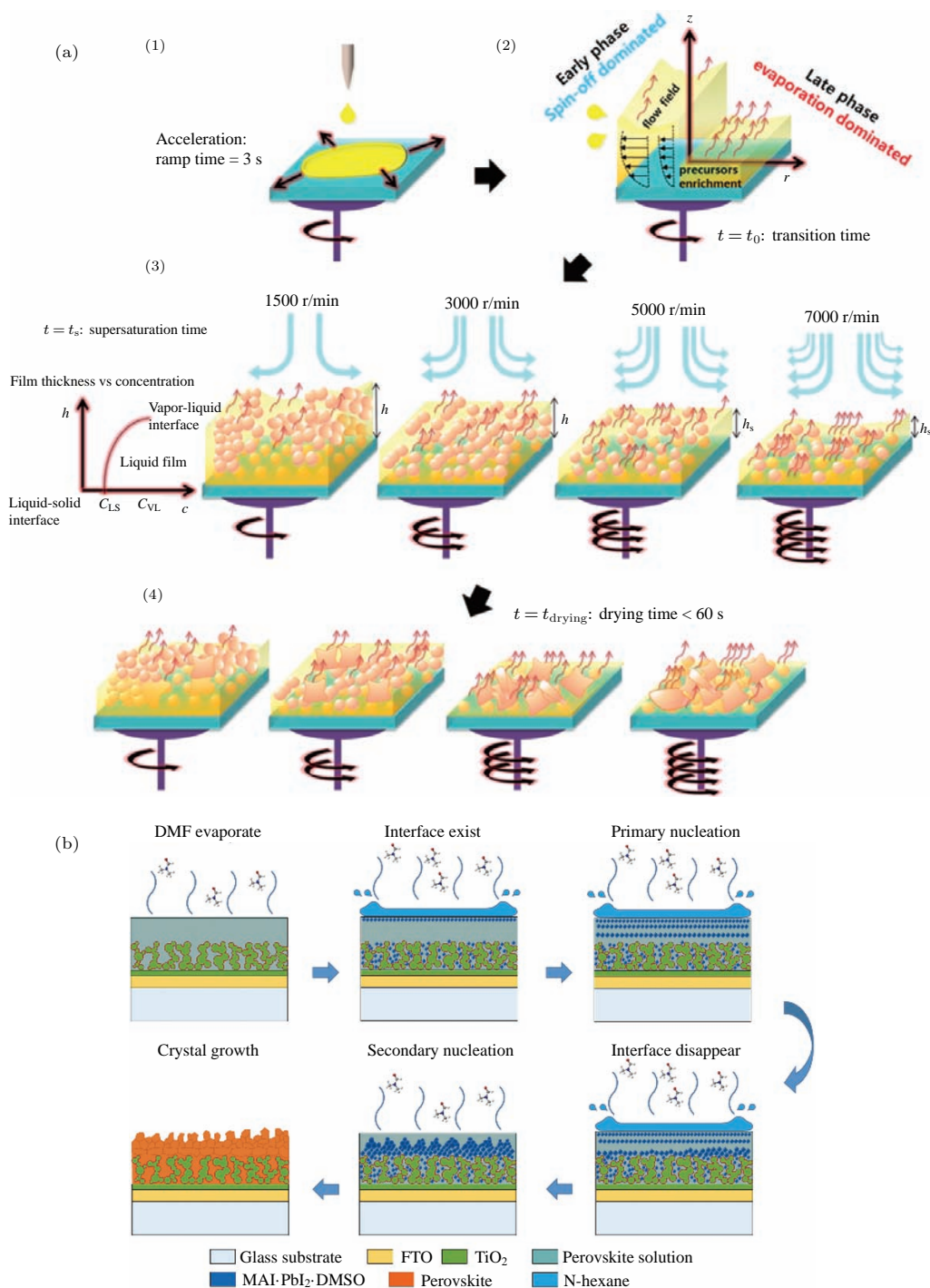


图9 (a) 转速对薄膜旋涂的影响^[70]; (b) 界面沉淀过程示意图^[71]

Fig. 9. (a) Effect of rotation speed in spin-coating process^[70]; (b) schematic diagram of interface precipitation^[71].

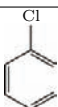
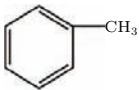
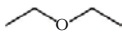

萃取是常用的利用材料溶解度的不同进行材料分离的方法. 在前驱液中添加另一种对钙钛矿前驱物不溶, 而对原溶剂可互溶的试剂, 必然可降低前驱物的溶解度而使之析出, 即反溶剂-溶剂萃取. 表 2 列出了制备钙钛矿时常用的四种反溶剂溶剂的性能. Jeon 等^[31] 和 Xiao 等^[77] 在高速旋涂过程中滴加甲苯和氯苯制备了高质量的钙钛矿薄膜. 反

溶剂法的应用准则为^[78]: 1) 前驱液的溶剂为极性, 沸点较高, 且能充分溶解反应前驱物; 2) 反溶剂为非极性, 易挥发; 3) 钙钛矿前驱物不溶于反溶剂, 而极性溶剂能在反溶剂中溶解、扩散. 这样, 在反溶剂处理过程中, 一方面迅速去除了过量的、难挥发的溶剂; 另一方面, 使前驱膜在很短的时间内达到高的过饱和度, 从而促使在衬底表面形成高的非均匀

成核速率和成核密度,提高了薄膜的覆盖率,并抑制了二次成核. 尽管反溶剂法对旋涂时的转速和滴加时间、位置比较敏感,但由于比较方便、快捷、成膜质量高而得到了广泛应用^[79-83]. 同时,在反溶剂中加入一些添加剂可以钝化薄膜表面和晶粒间界的缺陷^[84-86]. Zhang等^[87]在氯苯反溶剂中引入了 α -bis-PCBM可以抵抗水分子对界面的侵蚀,减少空穴传输层中产生的空隙或针孔,增加了电子提取效率,促进了钙钛矿结晶,提高了电池的效率 and 稳定性. 另外,还需要考虑反溶剂的温度和滴加的策略. 降低反溶剂的温度,可以减慢反溶剂挥发,

能更加充分地对前驱液溶剂进行萃取,达到更高的过饱和度,从而促进成核;同时可以使前驱液温度较低,抑制生长,获得高质量的薄膜^[88]. 在常规反溶剂法中,由于反溶剂蒸发速率过快或者滴加量过多,会使薄膜开裂或出现圆形波纹. Ye等^[89]通过连续喷射反溶剂小液滴,制备了异常光滑的钙钛矿薄膜,且电池效率为19.21%,FF(填充因子)可高达80.84%. Troughton等^[90]发现采用亲水性的乙酸乙酯(EA)作为反溶剂,有助于降低薄膜表面的含水量,从而提高了电池的耐湿性.

表2 常用反溶剂的各种性质
Table 2. Properties of commonly used anti-solvent.

	氯苯	甲苯	乙醚	乙酸乙酯
分子式				
摩尔质量/g·mol ⁻¹	112.55	92.14	74.12	88.11
密度/g·mL ⁻¹ , 25 °C	1.11	0.87	2.6	0.902
蒸汽压/mmHg, 20 °C	1.33	4.89 (30 °C)	58.93	13.33 (27 °C)
极性	2.7	2.4	2.9	4.3
黏度/mPa·s, 20 °C	0.80	0.58	2.95 (0 °C)	0.45
沸点/°C	132.2	110.6	34.6	77.2

3.2.3 退火

旋涂制备的前驱膜常需要退火,以充分去除残余的溶剂和反应中间物,使中间相分解,薄膜快速成核和生长,进而获得具有择优取向的高质量薄膜. 因此,升温的节奏和高低对薄膜的形貌有很大的影响. Kang等^[70]研究发现相比于一步快速升温,采用多步梯度升温可以将成核(较低的温度)和生长(较高的温度)相分离,更有利于获得致密的薄膜. 当晶粒尺寸比较小时, $S_g < d$ (S_g 为晶粒平均粒径, d 为薄膜厚度),即在厚度方向存在多个晶粒,晶粒的长大主要通过熟化过程进行,这时衬底表面能、衬底和钙钛矿间的界面能大小对晶粒的生长或粗化的影响可以忽略. 而当晶粒尺寸增大到与薄膜厚度相当,即厚度方向为单个晶粒时,衬底和晶粒间的附着力的大小会对晶粒的生长产生很大的影响. Bi等^[91]通过选择不同的HTM,研究了钙钛矿薄膜的成膜特性,发现HTM的疏水性越强,形成的

薄膜的晶粒尺寸越大,且晶界近乎垂直. 因此,通过材料的合理选取,可以制备出 $S_g > d$ 的钙钛矿薄膜. 在这种薄膜中,载流子的传输平行于晶粒间界,降低了晶粒间界缺陷的复合作用,从而获得了高的转换效率. 同时,由于晶粒尺寸大,比表面积低,使电池的稳定性提高.

生长的传质过程为扩散和凝聚. 在有液相存在的条件下,可以加快扩散过程,有利于晶粒的增大. 因此,可以对退火过程中溶剂的挥发速率进行控制,来达到提高薄膜质量的目的,即利用前驱膜内部的溶剂. Wang等^[92,93]在退火过程中,将PbI₂和MAPbI₃薄膜分别置于钙钛矿前驱膜表面,使制备的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸提高了5倍左右,电池效率也得到了提高. 同时,他们改变退火时前驱膜的放置方向,将前驱膜面朝下,显著提高了薄膜的晶粒尺寸和结晶质量,电池效率从14.19%提高到了18.64%,稳定性也得到了提升^[94]. 另外,也可以从外部提供溶剂气氛,使前驱膜中产生一定的

液相, 促进晶粒的生长. 2014年, Xiao等^[95]在对两步旋涂法制备的前驱膜进行退火时引入了微量DMF溶剂, 即溶剂退火, 发现晶粒尺寸增大了近一倍, 并在厚度方向实现了单晶粒生长, 改善了薄膜的结晶质量和光电特性, 提高了电池性能. 随后, Liu等^[96]进一步研究了不同退火气氛(N_2 , H_2O , GBL, DMF, DMSO)对一步法制备的钙钛矿薄膜性能的影响, 发现DMSO气氛更有利于提高薄膜的质量. Jiang等^[97]对常规热退火、DMF溶剂退火和 MA^0 气氛退火进行了比较, 如图10(a), 发现尽管 MA^0 气氛退火后薄膜的晶粒尺寸和常规退火后的相当, 当晶粒间界消失, 形成连续的薄膜, 提高了载流子的寿命, 使电池的复合电阻提高10倍以上. Ummadisingu等^[98]发现光照对金属卤化物成膜速率和形貌具有重要影响. 在分步液浸法中, 光照产生的电子-空穴对被表面俘获, 使表面张力越低, 成核密度越高, 加速钙钛矿的成膜. 然而在一部法中, 在黑暗条件下获得的薄膜具有最佳的光伏性能, 如图10(b). 而光照使得薄膜上大尺寸晶体

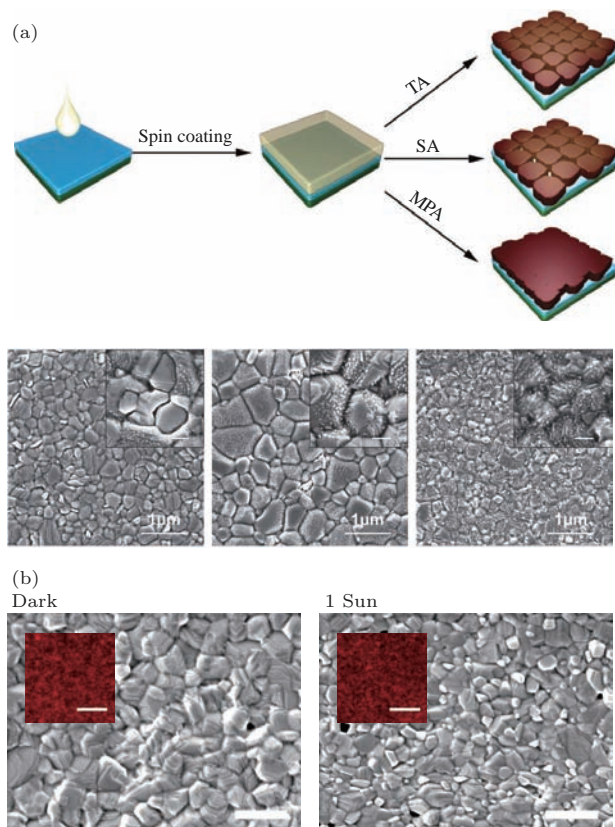


图10 (a) 不同退火方法对薄膜生长的影响^[97]; (b) 在暗、光条件下制备的薄膜的SEM形貌图^[98]

Fig. 10. (a) Effect of annealing methods on film growth^[97]; (b) SEM topography of films prepared under dark and light conditions^[98].

之间产生更多晶界, 因此导致太阳电池效率下降. Xie等^[99]提出了一种垂直结晶方法, 即控制 $MACl$ 分子在 δ -相 $FAPbI_3$ 薄膜垂直方向扩散, 使薄膜重新结晶为 α -钙钛矿相, 有效地制备出了结晶性良好的钙钛矿薄膜, 并制备了效率高达20.65%的稳定性好的太阳电池. 最近, Sanchez等^[100]开发了一种快速红外线焙烧的方式用于制备高效的钙钛矿太阳电池. 这种方法的优点是: 1) 无需使用反溶剂诱导钙钛矿薄膜结晶, 这大大减少了在电池制备过程中消耗的有机溶剂, 使制造过程环境友好; 2) 制备温度低, 可以同时应用于柔性器件和大面积器件; 3) 制备薄膜所需时间短, 可以增加生产效率.

3.2.4 后处理

当制备的钙钛矿薄膜具有大量的晶粒间界, 甚至产生微狭缝时, 可以经过后处理来使薄膜重构, 消除晶粒间界, 提高薄膜的质量. 2014年, Zhao和Zhu^[101]发现当 $MAPbI_3$ 薄膜处于 NH_3 气氛中时, 薄膜颜色由深棕色迅速变为无色; 当脱离气氛时, 薄膜又迅速恢复原色, 且结构发生变化. 2015年, Zhou等^[102]用 MA^0 气体处理 $MAPbI_3$ 时, 反应生成液态的中间相 $MAPbI_3 \cdot MA^0$, 可以有效修复材料中的缺陷结构, 使晶体结构重构, 晶格取向性得到明显提高, 有利于载流子在钙钛矿薄膜内部的分离和传输. 因此, 尽管经处理后, 晶粒尺寸减小, 但表面粗糙度降低, (110)择优生长取向得到增强, 晶化率升高, 载流子复合降低, 致使电池效率提高, 如图11(a)所示, 并钙钛矿薄膜太阳电池的制备过程中得到了广泛的应用^[103-109]. $FAPbI_3$ 与 $MAPbI_3$ 带隙相当, 且具有更强的稳定性, 但其低温稳定相为非钙钛矿的 δ 黄相. Zhou等^[110]在 $150^\circ C$ 温度下, 将制备的 $MAPbI_3$ 薄膜经甲脒(FA)气体处理后, 薄膜中的 MA^+ 转变为 FA^+ (图11(b)), 且薄膜的形貌保持不变, 有效避免了黄相的形成, 并制备了效率为18.1%的 $FAPbI_3$ 太阳电池. Noel等^[51]研究表面经噻吩和吡啶气体处理后, 可钝化晶粒内或表面的适配的 Pb^{2+} 离子, 抑制载流子的复合, 提高其寿命, 增加电池效率. 可能由于气体浓度不足或作用时间过短, 未发现薄膜的漂白现象和晶体结构的重构. Jain等^[111]将 $MAPbI_3$ 薄膜置于吡啶气氛中1 min后, 薄膜变为乳白色. 当脱离气氛约30 min后, 薄膜又慢慢恢复原色, 表面平整(图11(c)), 且薄膜的结构

和光电特性的变化规律与MA气体处理相同, 电池效率也从未处理的9.5%提高到了18.5%, 增加了近一倍. 为进一步增大晶粒的尺寸, Jacobs和Zang^[112]在MA气氛中对制备的MAPbI₃薄膜进行退火后处理, 通过改变退火温度, 将晶粒尺寸提高到了15 μm (图11(d)). 另外, MA气体可以作为

反应物直接与HPbI₃, PbX₂, NH₄PbI₃等前驱物反应, 生成MAPbX₃薄膜^[113–118]. 采用C₂H₅NH₂, CH₃(CH₂)₃NH₂气体处理MAPbI₃薄膜同样可发生漂白现象, 但在处理过程中发生质子交换反应, 且MA分子量较小、易挥发, 使处理后薄膜的组分发生了变化^[102].

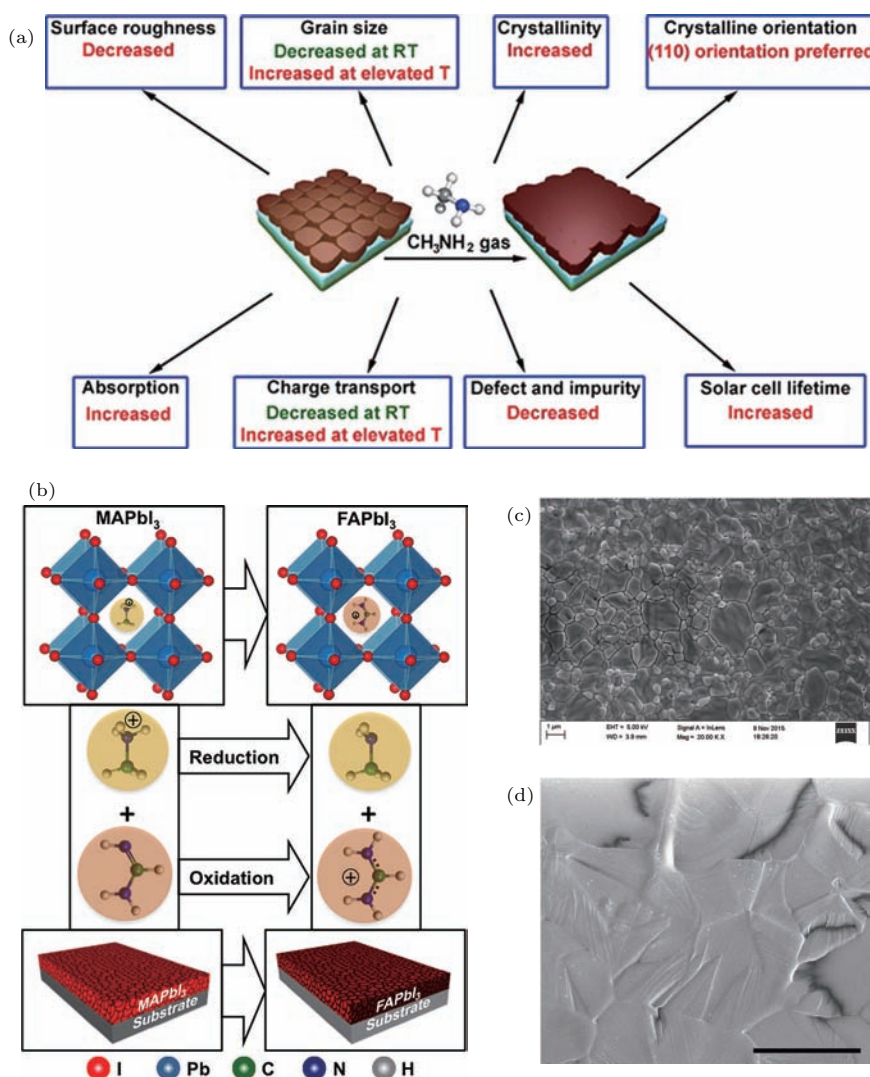


图11 (a) MA⁰气体处理对薄膜性能的影响^[102]; (b) FA⁰处理过程中薄膜组分的变化过程示意图^[110]; (c) 吡啶处理后薄膜的SEM形貌^[111]; (d) 在MA⁰气体中退火后薄膜的SEM形貌^[112]
 Fig. 11. (a) Effect of MA⁰ gas treatment on film properties^[102]; (b) schematic diagram of film composition during FA⁰ treatment^[110]; (c) SEM morphology of the film after pyridine treatment^[111]; (d) SEM morphology of the film after annealing in MA⁰ gas^[112].

在MA⁰气体处理过程中, MAPbI₃薄膜由有序的三维连续固体结构变为液态、无序的中间相MAPbI₃·MA⁰结构, 主要源于两种过渡态产物的形成^[69,114]: 1) [PbI_x·nMA⁰]²⁺ (2 ≤ x ≤ 5)基团: Pb²⁺离子为强的路易斯酸, MA⁰为强的路易斯碱, Pb²⁺离子可以与MA⁰分子中的N原子形成强

的配合物; 2) [MA·mMA⁰]⁺基团, MA⁺也为路易斯酸, 可以和MA⁰分子中的N原子形成N—H—N氢键. 两种过渡态产物的快速形成, 可以在很短的时间内(约2 s)使三维固态结构坍塌, 转变为液态. 尽管, CsI, KI等碘化物置于MA⁰(分子量为31)气氛中, 由于吸附作用而形成不稳定的液态

$Y-MA^0-I$ ($Y = Cs, K$ 等) [106,113]. 但是, 在处理 $CsPbI_3$ 薄膜时, 薄膜的形貌和结晶特性几乎未发生明显变化或改善 [105,118]. $MAPbI_3$ 可以看作是一种多孔材料: 相邻两层的 8 个 $[PbI_6]^{4-}$ 八面体构成的空腔填充有 MA^+ 离子, 见图 12; 而同一层的 4 个八面体形成的正方形的面心为一孔洞, 其孔径约为 0.44 nm ($l_a - 2r_I$, l_a 为四方相 $MAPbI_3$ 的 a 轴晶胞参数, 0.88 nm; r_I 为 I^- 离子半径, 0.22 nm). 而 MA^0 分子的半径与 MA^+ 离子半径 (0.217 nm) 相当. 这样, 中性的 MA^0 分子可以很轻松地穿过该面孔洞与材料内部的 MA^+ 离子形成比较稳定的中间过渡态 $[MA \cdot mMA^0]^+$. 结果导致体心空腔膨胀, $Pb-I-Pb$ 键被拉伸、变弱, 进而被后续传

输的 MA^0 分子攻击, 形成 $[PbI_x \cdot nMA^0]^{(x-2)-}$ 过渡态, 薄膜迅速转变为液态. 这也很好地说明了为何 PbI_2 薄膜与 MA^0 作用形成过渡态需要几秒钟时间 [116]. 而对于 $CsPbI_3$, 由于 Cs^+ 离子半径 (0.188 nm) 较小, 使整个晶胞收缩, 面孔洞孔径减小, 使 MA^0 分子在薄膜中的扩散受到抑制; 且与 Cs^+ 离子间的作用力很弱, 不足以使八面体变形. 所以, 薄膜的形貌和结晶质量不会得到改善和提高. 另外, 采用 MA^0 气体处理 $FAPbI_3$ 薄膜时, 薄膜的结晶质量没有增强, 反而生成了非钙钛矿的 δ -黄相 [105]. 这说明了并非所有的钙钛矿材料都可以采用 MA^0 气体后处理来提高薄膜形貌、质量和器件性能.

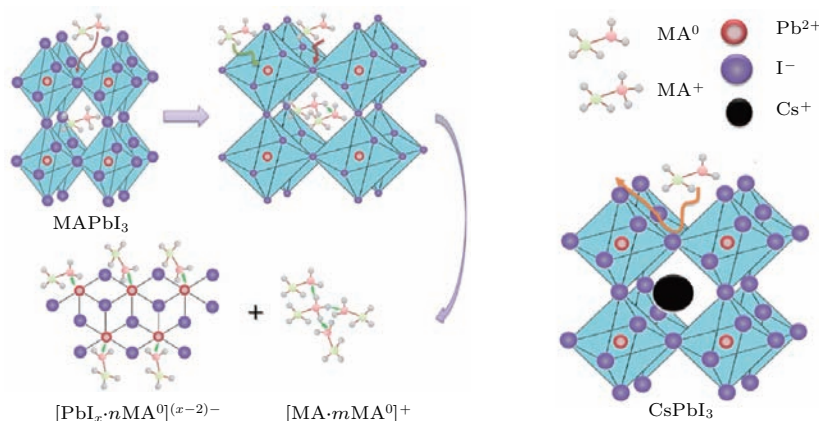


图 12 MA^0 气体处理过程示意图

Fig. 12. The diagram of MA^0 gas treatment.

4 结论与展望

众所周知, 钙钛矿太阳能电池具有转换效率高、稳定性低的特点. 但是通过质量控制, 可以将电池的稳定性和效率有效地协调和统一. 这要求薄膜光滑、致密、连续、无孔洞且均匀; 晶粒尺寸为微米级, 甚至毫米级, 具有强的单轴择优生长取向; 晶粒内部和晶粒间界缺陷态密度低. 这就需要对薄膜制备的各个工艺进行细致的、精确的调控, 实现薄膜的可控制备. 而要达到这一目标, 必须将成核和生长过程相分离, 在成核过程中增大薄膜的成核速率和成核密度, 在生长过程中提高离子的输运速率, 并辅以有效的后处理措施. 随着对薄膜生长机理的认识程度的加深, 制备工艺的改进和优化, 高质量的钙钛矿薄膜的制备将不再是难题, 这必将有力地推

动大面积钙钛矿薄膜的发展, 加快其产业化进程.

参考文献

- [1] Ono L K, Qi Y B 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 093001
- [2] Correa-Baena J P, Saliba M, Buonassisi T, Gratzel M, Abate A, Tress W, Hagfeldt A 2017 *Science* **358** 739
- [3] Fu K L, Zhou Q, Chen Y S, Lu J X, Yang S E 2015 *J. Opt.* **17** 105904
- [4] Shi Z F, Li S, Li Y, Ji H F, Li X J, Wu D, Xu T T, Chen Y S, Tian Y T, Zhang Y T, Shan C X, Du G T 2018 *ACS Nano* **12** 1462
- [5] Shi Z F, Sun X G, Wu D, Xu T T, Tian Y T, Zhang Y T, Li X J, Du G T 2016 *J. Mater. Chem.* **4** 8373
- [6] Wang F Z, Tan Z A, Dai S Y, Li Y F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038401 (in Chinese) [王福芝, 谭占鳌, 戴松元, 李永舫 2015 物理学报 **64** 038401]
- [7] Chen L, Zhang L W, Chen Y S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 028801 (in Chinese) [陈亮, 张利伟, 陈永生 2018 物理学报 **67** 028801]

- [8] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物理学报 **64** 038805]
- [9] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [10] NREL Chart, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> [2018-4-25]
- [11] Stampelcoskie K G, Manser J S, Kamat P V 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 208
- [12] Heo J H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Kim H j, Sarkar A, Nazeeruddin Md K, Gratzel M, Seok S I 2013 *Nat. Photon.* **7** 486
- [13] Yin W J, Shi T T, Yan Y F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [14] Bai Y B, Wang Q Y, Lü R T, Zhu H W, Kang F Y 2016 *Chin. Sci. Bull.* **61** 489 (in Chinese) [白宇冰, 王秋莹, 吕瑞涛, 朱宏伟, 康飞宇 2016 科学通报 **61** 489]
- [15] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [16] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [17] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [18] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [19] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [20] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [21] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [22] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, Peng S R, Guo T F, Chen P, Wen T C 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727
- [23] Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S 2016 *Nat. Energy* **1** 15001
- [24] Listorti A, Juarez-Perez E J, Frontera C, Roiati V, Garcia-Andrade L, Colella S, Rizzo A, Ortiz P, Morasero I 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1628
- [25] Park B W, Philippe B, Gustafsson T, Sveinbjornsson K, Hagfeldt A, Johansson E M J, Boschloo G 2014 *Chem. Mater.* **26** 4466
- [26] Zhou Y Y, Game O S, Pang S P, Padture N P 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4827
- [27] Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M 1984 *Rep. Prog. Phys.* **47** 399
- [28] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [29] Eperon G E, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 591
- [30] Zheng Y C, Yang S, Chen X, Chen Y, Hou Y, Yang H G 2015 *Chem. Mater.* **27** 5116
- [31] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [32] Moore D T, Sai H, Tan K W, Smilgies D M, Zhang W, Snaith H J, Wiesner U, Estroff L A 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2350
- [33] Zhang W, Saliba M, Moore D T, Pathak S K, Horantner M T, Stergiopoulos T, Stranks S D, Eperon G E, Alexander-Webber J A, Abate A 2015 *Nat. Commun.* **6** 6142
- [34] Bai S, Sakai N, Zhan W, Wang Z P, Wang J T W, Gao F, Snaith H J 2017 *Chem. Mater.* **29** 462
- [35] Sakai N, Wang Z P, Burlakov V M, Lim J, McMeekin D, Pathak S, Snaith H J 2017 *Small* **13** 1602808
- [36] Li S S, Chang C H, Wang Y C, Lin C W, Wang D Y, Lin J C, Chen C C, Sheu H S, Chia H C, Wu W R 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1282
- [37] Bi D Q, Yi C Y, Luo J S, Decoppet J D, Zhang F, Zakeeruddin S M, Li X, Hagfeldt A, Gratzel M 2016 *Nat. Energy* **1** 16142
- [38] Kim D H, Park J, Li Z, Yang M J, Park J S, Park I J, Kim J Y, Berry J J, Rumbles G, Zhu K 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606831
- [39] Li H T, Jiang Y X, Tu L M, Li S H, Pan L, Li W B, Yang S E, Chen Y S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 053301 (in Chinese) [李海涛, 江亚晓, 涂丽敏, 李少华, 潘玲, 李文标, 杨仕娥, 陈永生 2018 物理学报 **67** 053301]
- [40] Foley B J, Girard J, Sorenson B A, Chen A Z, Niezgoda J S, Alpert M R, Harper A F, Smilgies D M, Clancy P, Saidi W A 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 113
- [41] Chen J Z, Xiong Y L, Rong Y G, Mei A Y, Sheng Y S, Jiang P, Hu Y, Li X, Han H W 2016 *Nano Energy* **27** 130
- [42] Cai B, Zhang W H, Qiu J S 2015 *Chin. J. Catal.* **36** 1183
- [43] Rong Y G, Venkatesan S, Guo R, Wang Y N, Bao J M, Li W Z, Fan Z Y, Yao Y 2016 *Nanoscale* **8** 12892
- [44] Liu Z H, Hu J N, Jiao H Y, Li L, Zheng G H J, Chen Y H, Huang Y, Zhang Q, Shen C, Chen Q 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606774
- [45] Yan K Y, Long M Z, Zhang T K, Wei Z H, Chen H N, Yang S H, Xu J B 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 4460
- [46] Wu Y Z, Islam A, Yang X D, Qin C J, Liu J, Zhang K, Peng W Q, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2934
- [47] Tsai H, Nie W Y, Lin Y H, Blancon J C, Tretiak S, Even J, Gupta G, Ajayan P M, Mohite A D 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602159
- [48] Kim H B, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim J Y 2014 *Nanoscale* **6** 6679
- [49] Wang Z W, Zhou Y Y, Pang S P, Xiao Z W, Zhang J L, Chai W Q, Xu H X, Liu Z H, Nitin P, Padture, Cui C L 2015 *Chem. Mater.* **27** 7149
- [50] Li T T, Pan Y F, Wang Z, Xia Y D, Chen Y H, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 12602
- [51] Noel N K, Abate A, Stranks S D, Parrott E S, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 9815
- [52] Song X, Wang W, Sun P, Ma W, Chen Z K 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 033901
- [53] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, Zuo F, Williams S T, Xin X K, Lin J, Hen A K Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [54] Ahn N, Son D Y, Jang I H, Kang S M, Choi M, Park N G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 8696

- [55] Yang M J, Kim D H, Yu Y, Li Z, Reid O G, Song Z N, Zhao D W, Wang C L, Li L W, Meng Y, Guo T, Yan Y F, Zhu K 2018 *Mater. Today Energy* **7** 232
- [56] Li M J, Li B, Cao G Z, Tian J J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 21313
- [57] Li B, Li M J, Fei C B, Cao G Z, Tian J J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 24168
- [58] Si H N, Liao Q L, Kang Z, Ou Y, Meng J J, Liu Y C, Zhang Z, Zhang Y 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1701804
- [59] Wu Y Z, Xie F X, Chen H, Yang X D, Su H M, Cai M L, Zhou Z M, Takeshi N, Han L Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701073
- [60] Huang Z Q, Hu X T, Liu C, Tan L C, Chen Y W 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703061
- [61] Fei C B, Li B, Zhang R, Fu H Y, Tian J J, Cao G Z 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602017
- [62] Zhu L F, Xu Y Z, Zhang P P, Shi J J, Zhao Y H, Zhang H Y, Wu J H, Luo Y H, Li D M, Meng Q B 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 20874
- [63] Li H S, Li Y S, Li Y M, Shi J J, Zhang H Y, Xu X, Wu J H, Wu H J, Luo Y H, Li D M, Meng Q B 2017 *Nano Energy* **42** 222
- [64] Sun M N, Zhang F, Liu H L, Li X G, Xiao Y, Wang S R 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 13448
- [65] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S I 2017 *Science* **356** 1376
- [66] Long M Z, Zhang T K, Chai Y, Ng C F, Mak T C W, Xu J B, Yan K Y 2016 *Nat. Commun.* **7** 13503
- [67] Noel N K, Habisreutinger S N, Wenger B, Klug M T, Horantner M T, Johnston M B, Nicholas R J, Moore D T, Snaith H J 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 145
- [68] Fang X, Wu Y H, Lu Y T, Sun Y, Zhang S, Zhang J, Zhang W H, Yuan N Y, Ding J N 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 842
- [69] Chen H, Ye F, Tang W T, He J J, Yin M S, Wang Y B, Xie F X, Bi E B, Yang X D, Grätzel M, Han L Y 2017 *Nature* **550** 92
- [70] Kang R, Kim J E, Yeo J S, Lee S, Jeon Y J, Kim D Y 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 26513
- [71] Yu Y, Yang S W, Lei L, Liu Y 2017 *Nanoscale* **9** 2569
- [72] Nie W Y, Tsai H H, Asadpour R, Blancon J C, Neukirch A J, Gupta G, Crochet J J, Chhowalla M, Tretiak S, Alam M A, Wang H L, Mohite A D 2015 *Science* **347** 522
- [73] Liao H C, Guo P J, Hsu C P, Lin M, Wang B H, Zeng L, Huang W, Soe C M M, Su W F, Bedzyk M J, Wasielewski M R, Facchetti A, Chang R P H, Kanatzidis M G, Marks T J 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1601660
- [74] Huang F Z, Dkhissi Y, Huang W C, Xiao M D, Benesperi I, Rubanov S, Zhu Y, Lin X F, Jiang L C, Zhou Y C, Gray-Weale A, Etheridge J, McNeill C R, Caruso R A, Bach U, Spiccia L, Cheng Y B 2014 *Nano Energy* **10** 10
- [75] Li X, Bi D Q, Yi C Y, Décoppet J D, Luo J S, Zakeeruddin S M, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Science* **353** 58
- [76] Ding B, Li Y, Huang S Y, Chu Q Q, Li C X, Li C J, Yang G J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 6840
- [77] Xiao M D, Huang F Z, Huang W C, Dkhissi Y, Zhu Y, Etheridge J, Gray-Weale A, Bach U, Cheng Y B, Spiccia L 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 9898
- [78] Zhou Y Y, Yang M J, Wu W W, Vasiliev A L, Zhu K, Padture N P 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8178
- [79] Rong Y G, Tang Z J, Zhao Y F, Zhong X, Venkatesan S, Graham H, Patton M, Jing Y, Guloy A M, Yao Y 2015 *Nanoscale* **7** 10595
- [80] Yin X W, Yao Z B, Luo Q, Dai X Z, Zhou Y, Zhang Y, Zhou Y Y, Luo S P, Li J B, Wang N, Lin H 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 2439
- [81] Domanski K, Roose B, Matsui T, Saliba M, Turren-Cruz S H, Correa-Baena J P, Carmona C R, Richardson G, Foster J M, de Angelis F, Ball J M, Petrozza A, Mine N, Nazeeruddin M K, Tress W, Grätzel M, Steiner U, Hagfeldt A, Abate A 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 604
- [82] Bi D Q, Luo J S, Zhang F, Magrez A, Athanasopoulou E N, Hagfeldt A, Grätzel M 2017 *Chem. Sus. Chem.* **10** 1624
- [83] Wu Y Z, Yang X D, Chen W, Yue Y F, Cai M L, Xie F X, Bi E B, Islam A, Han L Y 2016 *Nat. Energy* **1** 16148
- [84] DeQuilettes D W, Vorpahl S M, Stranks S D, Nagaoka H, Eperon G E, Ziffer M E, Snaith H J, Ginger D S 2015 *Science* **348** 683
- [85] Ngo T T, Suarez I, Antoncicelli G, Cortizo-Lacalle D, Martinez-Pastor J P, Mateo-Alonso A, Mora-Sero I 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604056
- [86] Kumar P, Zhao B D, Friend R H, Sadhanala A, Narayan K S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** 81
- [87] Zhang F, Shi W D, Luo J S, Pellet N, Yi C Y, Li X, Zhao X M, Dennis T J S, Li X G, Wang S R, Xiao Y, Zakeeruddin S M, Bi D Q, Grätzel M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606806
- [88] Ren Y K, Ding X H, Wu Y H, Zhu J, Hayat T, Alsaedi A, Xu Y F, Li Z Q, Yang S F, Dai S Y 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 20327
- [89] Ye J J, Zhang X H, Zhu L Z, Zheng H Y, Liu G Z, Wang H X, Hayat T, Pan X, Da S Y 2017 *Sustainable Energy Fuels* **1** 907
- [90] Troughton J, Hooper K, Watson T M 2017 *Nano Energy* **39** 60
- [91] Bi C, Wang Q, Shao Y C, Yuan Y B, Xiao Z G, Huang J S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7747
- [92] Wang Y R Q, Li J W, Li Q, Zhu W D, Yu T, Chen X Y, Yin L A, Zhou Y, Wang X Y, Zou Z G 2017 *Chem. Commun.* **53** 5032
- [93] Zhu W D, Bao C X, Lü B H, Li F M, Yi Y, Wang Y R Q, Yang J, Wang X Y, Yu T, Zou Z G 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 12535
- [94] Zhu W D, Kang L, Yu T, Lü B H, Wang Y R Q, Chen X Y, Wang X Y, Zhou Y, Zou Z G 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 6104
- [95] Xiao Z G, Dong Q F, Bi C, Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S 2014 *Adv. Mater.* **26** 6503

- [96] Liu J, Gao C, He X L, Ye Q Y, Ouyang L Q, Zhuang D M, Liao C, Mei J, Lau W M 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 24008
- [97] Jiang Y, Juarez-Perez E J, Ge Q Q, Wang S H, Leyden M R, Ono L K, Raga S R, Hu J, Qi Y 2016 *Mater. Horiz.* **3** 548
- [98] Ummadisingu A, Steier L, Seo J Y, Matsui T, Abate A, Tress W, Grätzel M 2017 *Nature* **545** 208
- [99] Xie F X, Chen C C, Wu Y Z, Li X, Cai M L, Liu X, Yang X D, Han L Y 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1942
- [100] Sanchez S, Hua X, Phung N, Steiner U, Abate A 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702915
- [101] Zhao Y X, Zhu K 2014 *Chem. Commun.* **50** 1605
- [102] Zhou Z M, Wang Z W, Zhou Y Y, Pang S P, Wang D, Xu H X, Liu Z H, Padture N P, Cui G L 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 9705
- [103] Li C W, Pang S P, Xu H X, Cui G L 2017 *Sol. RRL* **1** 1700076
- [104] Raga S R, Jiang Y, Ono L K, Qi Y B 2017 *Energy Technol.* **5** 1750
- [105] Zhao T, Williams S T, Chueh C C, de Quilletes D W, Liang P W, Ginger D S, Jen A K Y 2016 *RSC Adv.* **6** 27475
- [106] Chang Y, Wang L, Zhang J L, Zhou Z M, Li C W, Chen B B, Etgar L, Cui G L, Pang S P 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4803
- [107] Chih Y K, Wang J C, Yang R T, Liu C C, Chang Y C, Fu Y S, Lai W C, Chen P, Wen T C, Huang Y C, Tsao C S, Guo T F 2016 *Adv. Mater.* **28** 8687
- [108] Hong L, Hu Y, Mei A Y, Sheng Y S, Jiang P, Tian C B, Rong Y G, Han H W 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703060
- [109] Jiang Y X, Tu L M, Li H T, Li S H, Yang S E, Chen Y S 2018 *Crystals* **8** 44
- [110] Zhou Y Y, Yang M J, Pang S P, Zhu K, Padture N P 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 5535
- [111] Jain S M, Qiu Z, Haggman L, Mirmohades M, Johansson M B, Edvinsson T, Boschloo G 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3770
- [112] Jacobs D L, Zang L 2016 *Chem. Commun.* **52** 10743
- [113] Pang S P, Zhou Y Y, Wang Z W, Yang M J, Krause A R, Zhou Z M, Zhu K, Padture N P, Cui G L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 750
- [114] Longa M Z, Zhang T K, Zhu H Y, Li G X, Wang F, Guo W Y, Chai Y, Chen W, Li Q, Wong K S, Xu J B, Yan K Y 2017 *Nano Energy* **33** 485
- [115] Zhang T Y, Guo N J, Li G, Qian X F, Zhao Y X 2016 *Nano Energy* **26** 50
- [116] Raga S R, Ono L K, Qi Y B 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 2494
- [117] Zhang T Y, Li G, Xu F, Wang Y P, Guo N J, Qian X F, Zhao Y X 2016 *Chem. Commun.* **52** 11080
- [118] Zong Y X, Zhou Y Y, Ju M G, Garces H F, Krause A R, Ji F X, Cui G L, Zeng X C, Padture N P, Pang S P 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 14723

REVIEW

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells*

Li Shao-Hua Li Hai-Tao Jiang Ya-Xiao Tu Li-Min Li Wen-Biao Pan Ling
Yang Shi-E Chen Yong-Sheng†

(Key Laboratory of Material Physics, Department of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 6 December 2017; revised manuscript received 22 April 2018)

Abstract

The energy extracted from solar radiation is the most abundant and accessible source of renewable energy, which will become progressively more important as time goes on. Solar cells are regarded as one of the most promising candidates for generating renewable clean energy. Recently, a new class of semiconducting material called organic-inorganic halide perovskite has received great attention of academia, and the record power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cell (PSC) rapidly increased from 3.8% in 2009 to 22.7% in late 2017 through intensive research due to some advantages as follows. 1) Excellent optoelectronic property. Perovskite materials exhibit excellent properties, including long diffusion length, high carrier mobility, and high absorption coefficient. 2) Low cost. The ingredients of perovskite materials are cheap, and PSCs can be manufactured by a solution process. 3) Tunable bandgap. Perovskite materials have highly tunable bandgap (1.2–2.2 eV), contributing to the further improvement in PCE of single junction PSCs by realizing the ideal bandgap (1.3–1.4 eV) as demonstrated by the Shockley-Queisser detailed balanced calculation. The basic architectures of PSCs are divided mainly into mesoscopic and planar heterojunction structures. Compared with the former configuration, the later configuration combined with low-temperature processable interlayers provides a method of fabricating flexible PSCs and tandem PSCs. Furthermore, the nonuse of the mesoscopic structure simplifies the structure of PSCs and reduces the cost and time of fabrication. The key requirement to achieve an efficient and reproducible planar heterojunction PSCs is that the perovskite layer should be uniform, continuous, and “pinhole free” to minimize “shunting” pathways. So, significant research effort is being devoted to the quality management of perovskite films with the goal of achieving the controllable preparation, including the optimization of their morphology (uniformity, coverage, roughness) and microstructure (grain size/distribution, texture), and the elimination of defects (voids, pinholes, grain boundaries), which influence the PSC performance directly. Especially for the one-step solution coating method, the film quality of perovskite on different planar substrates under varied deposition conditions exhibits a large difference, due to the complex crystallization process and the heightened sensitivity to environmental conditions. In this paper, the characteristics of perovskite materials, the nucleation-growth mechanism of films in the one-step solution method, and the evolution of cell structures are described briefly. The latest quality control methods of high-quality perovskite films prepared by solution method are then discussed emphatically. Finally, to provide references for the future research, the development and existing problems of PSCs are addressed and prospected.

Keywords: perovskite solar cell, planar heterojunction, quality control, high efficiency

PACS: 88.40.H-, 72.40.+w, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.67.20172600

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61574129).

† Corresponding author. E-mail: chysh2003@zzu.edu.cn