

钙钛矿薄膜气相制备的晶粒尺寸优化及高效光伏转换

吴步军 林东旭 李征 程振平 李新 陈科 时婷婷 谢伟广 刘彭义

Optimization of grain size to achieve high-performance perovskite solar cells in vapor deposition

Wu Bu-Jun Lin Dong-Xu Li Zheng Cheng Zhen-Ping Li Xin Chen Ke Shi Ting-Ting Xie Wei-Guang Liu Peng-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 078801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182221

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182221>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池综述

A review of the perovskite solar cells

物理学报. 2015, 72(3): 038805 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038805>

高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报. 2015, 72(3): 038404 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038404>

钙钛矿/硅叠层太阳能电池中平面a-Si:H/c-Si异质结底电池的钝化优化及性能提高

Passivation optimization and performance improvement of planar a-Si:H/c-Si heterojunction cells in perovskite/silicon tandem solar cells

物理学报. 2019, 68(2): 028101-1 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181759>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 75(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

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

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

物理学报. 2018, 75(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

# 钙钛矿薄膜气相制备的晶粒尺寸 优化及高效光伏转换\*

吴步军# 林东旭# 李征 程振平 李新 陈科  
时婷婷 谢伟广† 刘彭义‡

(暨南大学物理学系, 广州市真空薄膜技术与新能源材料重点实验室, 广东省真空薄膜技术与新能源材料工程技术中心,  
思源实验室, 广州 510632)

(2018年12月18日收到; 2019年1月25日收到修改稿)

钙钛矿薄膜的气相制备是一种极具潜力的工业化生产工艺, 但薄膜的质量控制目前远落后于溶液制备法. 本文通过建立  $\text{PbI}_2$  薄膜向钙钛矿薄膜完全转化过程中反应时间、晶粒尺寸与温度的关系, 实现了薄膜的质量优化及大面积钙钛矿薄膜的制备, 将薄膜的平均晶粒粒径从  $0.42 \mu\text{m}$  优化到  $0.81 \mu\text{m}$ . 基于空间电荷限制电流模型对缺陷密度的研究显示, 钙钛矿薄膜的缺陷密度由  $5.90 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  降低到  $2.66 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ . 光伏器件 (FTO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Au}$  结构) 测试显示, 面积为  $0.045 \text{cm}^2$  器件的平均光电转换效率从  $14.00\%$  提升到  $17.42\%$ , 最佳光电转换效率达到  $17.80\%$ , 迟滞因子减小至  $4.04\%$ . 同时, 基于  $180^\circ\text{C}$  制备的  $1 \text{cm}^2$  器件的光电转换效率达到  $13.17\%$ .

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 气相法, 晶粒调控, 缺陷

**PACS:** 88.40.H-, 88.40.hj, 81.15.-Z

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182221

## 1 引言

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 是太阳能电池领域的一个热点研究方向. 钙钛矿薄膜合适的禁带宽度、优异的光吸收性以及较低的激子结合能, 使得仅仅需要  $300 \text{nm}$  厚度的薄膜即能实现对可见光的充分吸收, 并实现有效的光电转换<sup>[1-3]</sup>. 在短短 10 年左右的时间, PSCs 的光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 从  $2.3\%$  提高到  $23.3\%$ <sup>[4]</sup>. 尽管 PSCs 的效率得到快速提升, 但对于 PSCs 的产业化而言仍存在不少问题,

其中最主要的是稳定性以及大面积制备工艺<sup>[5-8]</sup>.

目前基于 PSCs 的制备可以分为溶液法、气相法以及两者结合的气相辅助溶液法. 气相法制备半导体薄膜是一种成熟的工业工艺技术, 还能够免除有毒溶剂的使用, 气相法制备 PSCs 是实现 PSCs 产业化的一种可选的绿色制备方法. 2013 年, Snaith 课题组<sup>[9]</sup> 最先运用气相法通过有机源、无机源共蒸及后退火过程制备出相比溶液法更致密的钙钛矿薄膜, 获得了  $15.4\%$  的 PCE<sup>[10]</sup>. 2016 年, Lin 等<sup>[11]</sup> 通过两步气相沉积和控制反应过程的压强制备出全气相法器件 (包括电子传输层和空穴传输层), PCE 高达  $17.6\%$ . 2017 年, 该课题组同样制备了全气相的无机钙钛矿器件, 并获得超过  $11\%$  的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61674070, 11574119, 11804117) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助 (暨南大学科研培养与创新基金)(批准号: 21618313) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: [wgxie@email.jnu.edu.cn](mailto:wgxie@email.jnu.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [tlypy@jnu.edu.cn](mailto:tlypy@jnu.edu.cn)

PCE<sup>[12]</sup>. Cs<sup>+</sup>/FA<sup>+</sup>体系由于其优越的稳定性而被认为是最有潜力的一种钙钛矿材料组合<sup>[13]</sup>. 2018年, Chen 课题组<sup>[14]</sup>通过先于 TiO<sub>2</sub> 衬底上分别蒸镀 CsBr 和 PbBr<sub>2</sub> 之后再用化学气相沉积使 CsBr/PbBr<sub>2</sub> 薄膜与 FAI 气体反应构建一种具有能带梯度的 Cs<sub>0.15</sub>FA<sub>0.85</sub>PbI<sub>2.85</sub>Br<sub>0.15</sub> 薄膜, 基于 FTO/TiO<sub>2</sub>/Cs<sub>0.15</sub>FA<sub>0.85</sub>PbI<sub>2.85</sub>Br<sub>0.15</sub>/spiro-OMeTAD/Ag 结构的 PCE 达到 18.2%. 直到目前为止, 气相法制备 PSCs 的最高 PCE 为 20.1%<sup>[15]</sup>.

虽然气相法制备的钙钛矿薄膜更均匀致密, 但是许多气相法的工作也仅仅是改变钙钛矿层的组分, 缺少一些有效的晶体调控手段. 而溶液法中可以通过添加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> 等<sup>[16–20]</sup> 离子的手段来精细调控钙钛矿薄膜的结晶过程以及钝化钙钛矿薄膜的缺陷从而提高 PSCs 的性能, 这是到目前为止气相法制备的器件 PCE 低于溶液法的重要原因之一. 为此, 我们利用两步气相反应, 通过控制有机碘甲烷 (MAI) 与无机碘化铅 (PbI<sub>2</sub>) 的反应温度实现了气相法中钙钛矿薄膜的晶粒大小的调控. 在 140 °C 的气相反应中, 制备的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的平均粒径是 0.42 μm, 基于 FTO/TiO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/spiro-OMeTAD/Au 的平面结构最佳 PCE 为 14.47%. 当反应温度达到 180 °C 时, 平均粒径增大到 0.81 μm, 最大晶粒可达到 1.82 μm, 同时最佳器件的 PCE 提高到 17.80%. 大晶粒的薄膜有更低的缺陷态密度能够减少非辐射复合过程从而提高器件的性能.

## 2 实验

### 2.1 材料准备

TiO<sub>2</sub> 前驱液的准备过程为: 将 369 μL 钛酸异丙酯 (Titanium(IV) isopropoxide, 美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 99.99%) 添加到 5.06 mL 的无水乙醇 (Ethyl alcohol, 美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 99.5%) 溶液中, 混合均匀后加入 35 μL 37% 的盐酸.

本实验中合成钙钛矿的原材料材料为 MAI(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I, 日本 TCI 公司, 纯度 > 98%) 和 PbI<sub>2</sub>(PbI<sub>2</sub>, 美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 99%). 空穴传输材料前驱液为 80 mg 的 spiro-OMeTAD(优选科技有限公司, 纯度 99%) 溶解在 1 mL 的氯苯 (美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 99.8%) 中, 并掺杂了 17.5 μL 锂盐 Li-TFSI(美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 99.95%) 的乙腈溶液 (美国 Sigma-Aldrich 公

司, 纯度 99%)(浓度 520 mg·mL<sup>-1</sup>) 和 28.5 μL 的 4-TBP(美国 Sigma-Aldrich 公司, 纯度 96%).

### 2.2 器件制备

将刻蚀好的 FTO(NSG-15) 衬底用洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇依次超声清洗 30 min, N<sub>2</sub> 气枪吹干后, O<sub>2</sub> plasma 处理 (95 W) 5 min. 将提前配备好的 TiO<sub>2</sub> 前驱液以 5000 r/min, 旋涂 30 s, 500 °C 下退火 30 min. 待温度降至 100 °C 以下后, 取出 TiO<sub>2</sub> 衬底放进热蒸发镀膜机中, 在 5 × 10<sup>-4</sup> Pa 下依次蒸镀 5 nm 的 C<sub>60</sub> 和 150 nm 的 PbI<sub>2</sub>. 将蒸镀好 PbI<sub>2</sub> 薄膜的衬底取出后, 倒扣在放有 100 mg MAI 粉末的石英舟上, 置于温度分别为 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C 的真空烘箱中, 蒸发 MAI, 让 MAI 与 PbI<sub>2</sub> 反应生成 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜, 反应时间分别为 180, 60, 30 和 10 min. 反应完成后, 将样品移到手套箱, 待充分冷却后用异丙醇清洗样品除去可能存在于表面的多余的 MAI 并于加热台上进行 100 °C, 10 min 退火. 冷却后旋涂 spiro-OMeTAD 溶液, 并放置在干燥箱中氧化 21 h<sup>[21]</sup>. 在 5 × 10<sup>-4</sup> Pa 下热蒸镀 80 nm 的金电极, 完成 PSCs 器件制备.

### 2.3 测试

器件的 *J-V* 特性曲线在 AM 1.5 G, 标准电池校准光强为 100 mW/cm<sup>2</sup> 的光源下使用 Keithley 2400 数字源表 (SourceMeter) 系列测试仪测得, 测试环境为室温氮气氛围. 扫描电子显微镜 (SEM) 图片由德国 ZEISS 公司型号为 Ultra 55 的扫描电子显微镜测得. X 射线衍射 (XRD) 采用德国 BRUKER D8 ADVANCE. U-V 吸收光谱采用岛津仪器 SHIMADZU UV-2600 测得. 光致发光 (PL) 光谱采用 Horiba, LabRAM HR Evolution Inc 配备 532 nm 探测激光测得. 空间电荷限制电流 (space charge limited current, SCLC) 模型的测试结构为 FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Au 用 Keithley 2400 SourceMeter 在暗态条件下测试.

## 3 结果与讨论

### 3.1 两步气相法制备 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜及晶粒的调控

如图 1(a) 所示, 我们通过两步气相反应来完

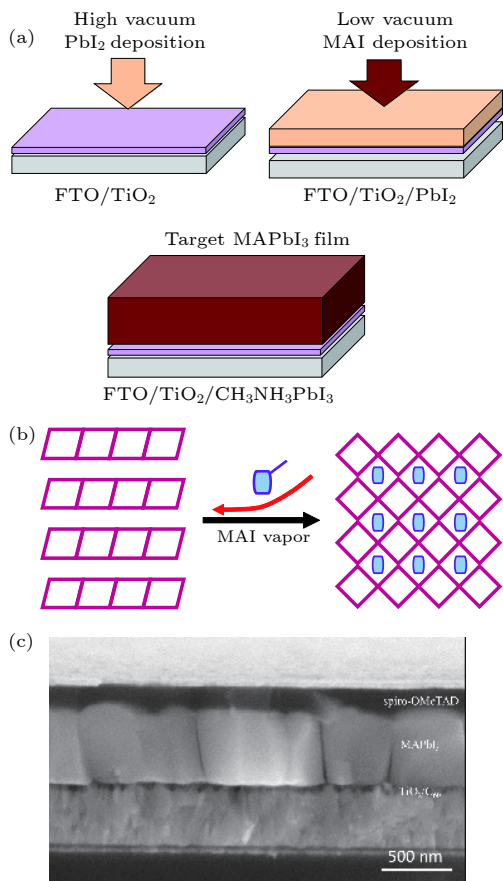


图 1 钙钛矿薄膜的气相制备流程及效果 (a) 两步钙钛矿薄膜气相制备流程示意图; (b)  $\text{PbI}_2$  与 MAI 气体反应示意图; (c) 器件 SEM 截面图

Fig. 1. Vapor growth of perovskite film: (a) Schematic growth processes of two-step vapor growth of perovskite films; (b) reaction schematic between the  $\text{PbI}_2$  structure and the MAI molecule; (c) the cross-sectional morphology of the as-prepared device.

成钙钛矿薄膜的制备. 首先通过真空物理沉积法在  $\text{TiO}_2$  衬底上蒸镀厚度为 150 nm 的  $\text{PbI}_2$  薄膜. 考虑到 MAI 分子蒸发的弥散性, 我们采用近距离扩散的方法来完成  $\text{PbI}_2$  与 MAI 的反应. 将蒸镀好的  $\text{PbI}_2$  薄膜倒扣在装有 100 mg MAI 粉末的石英方舟上方, 源与衬底的距离仅为 2 cm. 之后将石英方舟放进预先设置好温度的真空烘箱中进行反应. 在反应过程中, 气化的 MAI 气体分子扩散到  $\text{PbI}_2$  薄膜内部, 使得“面共享”的八面体结构转化成“点共享”的八面体结构, 同时 MA 分子嵌入晶格框架形成钙钛矿结构 (图 1(b)).

为了探究最佳的  $\text{PbI}_2$  与 MAI 反应的温度, 我们设计了 140 °C, 160 °C, 180 °C 以及 200 °C 共 4 组反应温度. 首先, 对不同反应温度下制备的

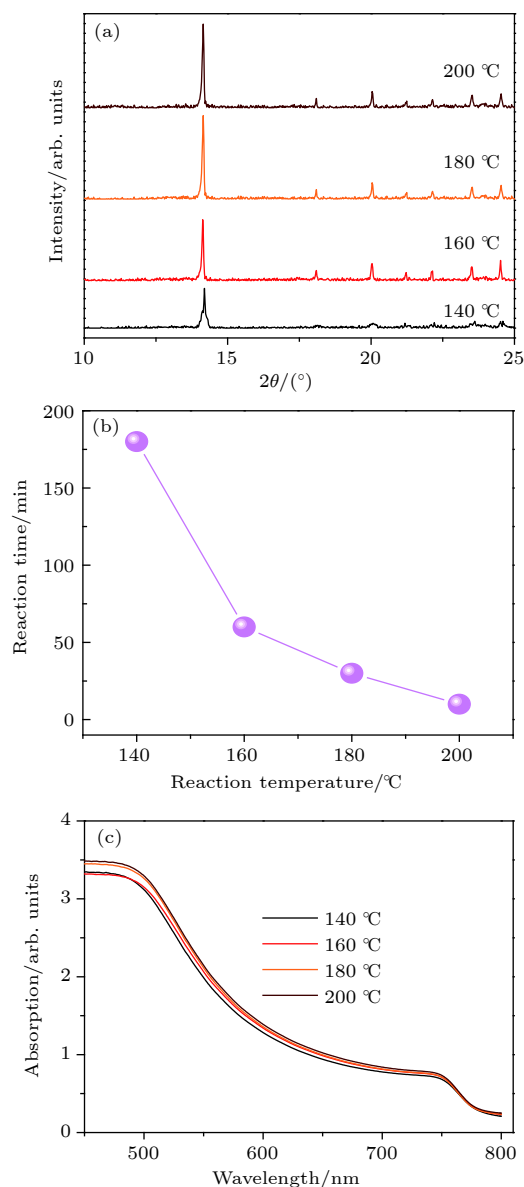


图 2 不同反应温度下钙钛矿薄膜的表征 (a) 薄膜的 XRD 图谱; (b) 不同反应温度下  $\text{PbI}_2$  向  $\text{MAPbI}_3$  完全转化所需的时间; (c) 薄膜的吸收图谱

Fig. 2. (a) The XRD patterns; (b) reaction time for fully conversion of  $\text{PbI}_2$  to  $\text{MAPbI}_3$  under different reaction temperature; (c) UV-vis spectra of perovskite films synthesized under different temperature.

$\text{MAPbI}_3$  薄膜结构进行确认. 如图 2(a) 所示, 反应生成的薄膜在  $14.1^\circ$ ,  $20.0^\circ$ ,  $23.4^\circ$ ,  $24.5^\circ$ , 分别出现  $\text{MAPbI}_3$ (110) 面、(112) 面、(221) 面、(202) 面的特征峰, 证明生成的薄膜为  $\text{MAPbI}_3$  薄膜 [22]. 在  $12.6^\circ$  处没有发现  $\text{PbI}_2$ (001) 面的特征峰, 基本确定薄膜中不存在  $\text{PbI}_2$  的残留, 说明  $\text{PbI}_2$  已经完全转化为  $\text{MAPbI}_3$ . 进一步分析图 2(a) 的 XRD 谱图, 发现随着制备温度的提高,  $\text{MAPbI}_3$ (110) 面的峰值强度迅速增加, 在 180 °C 达到峰值, 温度继续提

高有略微的下降. 与此同时, XRD 的半峰宽随着温度提高也明显减少, 这意味着较高反应温度下薄膜得到了更好的结晶. 实验发现 (图 2(b)), 完全转化所需的时间随着反应温度的升高而减小, 140 °C 下所需要的时间长达 180 min, 而当温度达到 200 °C 时, 所需时间降低为 10 min. 更高的反应温度存在着更快的合成过程与更快的分解过程. 在 200 °C 反应温度的条件下平均粒径减少, 可能是由于此温度下存在较大的 MAPbI<sub>3</sub> 分解现象, 导致晶粒减小. 图 2(c) 的紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 显示, 不同条件下制备的薄膜都有趋近 780 nm 的吸收边, 对应着 MAPbI<sub>3</sub> 的禁带宽度 ( $E_g$ ) 1.58 eV. 在

可见光范围内, 可以发现 180 °C 以及 200 °C 制备的薄膜都有较高的吸收度. 相比之下, 140 °C 条件下制备的钙钛矿薄膜明显低于 180 °C 制备的薄膜.

进一步利用 SEM 研究了 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜形态. 图 3(a)—(d) 显示不同的反应温度下, 薄膜均致密均匀. 当 MAI 的蒸发温度为 140 °C 时, 构成薄膜的 MAPbI<sub>3</sub> 平均粒径约为 0.42 μm, 最大的晶粒粒径可达 0.79 μm. 当反应温度提高到 160 °C 时, 平均粒径增加到 0.51 μm. 继续提高反应温度到 180 °C 时, 平均粒径增加到 0.81 μm, 其中最大晶粒粒径接近 2 μm. 然而, 当反应温度继续提高到 200 °C 时, 平均粒径反而降低到 0.69 μm (图 3(e)). 上述

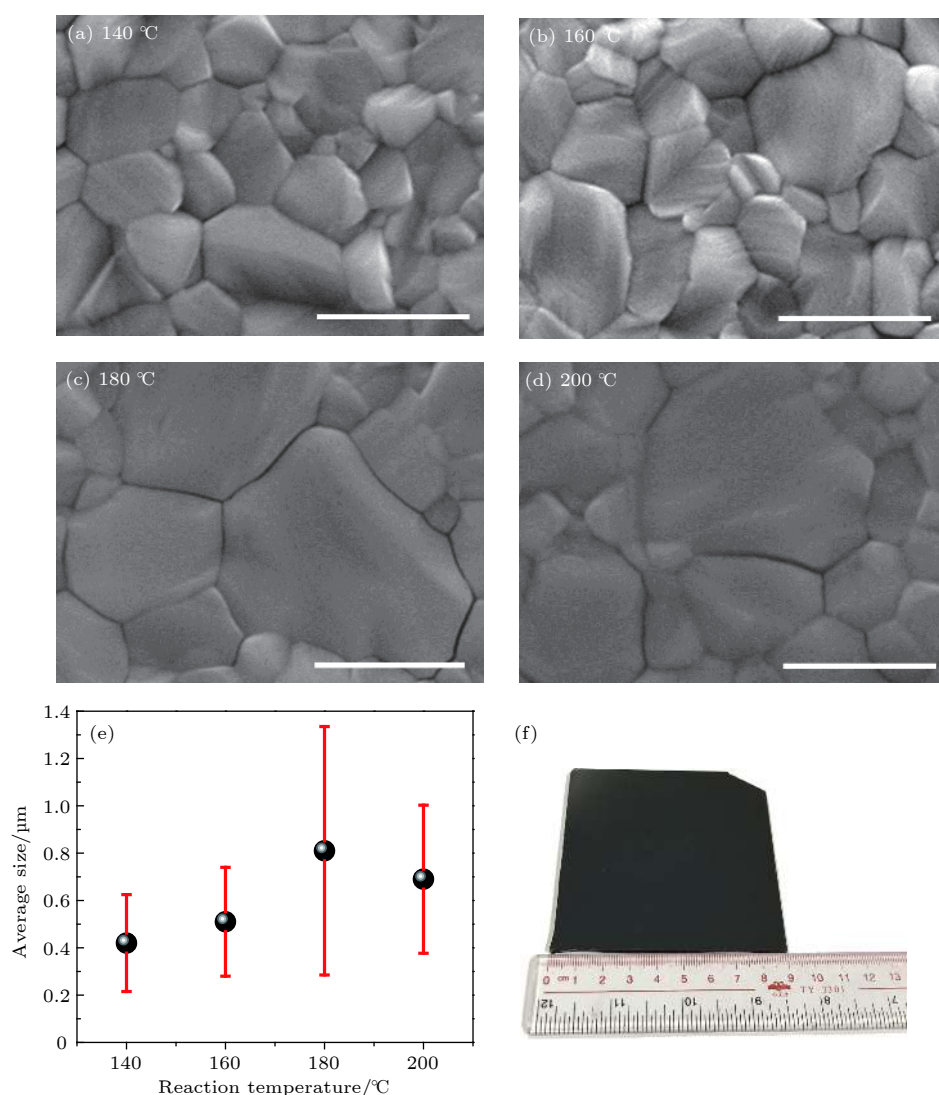


图 3 温度对钙钛矿薄膜形态的影响 (a)—(d) 反应温度分别为 140 °C, 160 °C, 180 °C 以及 200 °C 时制备的钙钛矿的 SEM 形貌图 (白色线段长度为 1 μm); (e) 不同反应温度下的钙钛矿薄膜晶体粒径统计; (f) 气相法制备面积约 72 cm<sup>2</sup> 的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜

Fig. 3. Reaction temperature effect on the morphology of perovskite film: (a)—(d) SEM images of perovskite films with reaction temperature of (a) 140 °C, (b) 160 °C, (c) 180 °C and (d) 200 °C (the scale bars in the SEM images are 1 μm); (e) statistics of grain size under different reaction temperature; (f) as prepared MAPbI<sub>3</sub> film with area about 72 cm<sup>2</sup>.

结果与 XRD 的数据分析相吻合, 结果显示通过调节  $\text{PbI}_2$  与 MAI 反应温度, 可以实现对  $\text{MAPbI}_3$  薄膜晶粒大小的调控及优化. 同时, 利用上述气相法, 我们成功制备了约  $72 \text{ cm}^2$  的大面积钙钛矿薄膜 (图 3(f)), 薄膜致密, 色泽均匀.

### 3.2 钙钛矿薄膜缺陷测试

在 PSCs 中, 调控晶粒的大小往往能够减少薄膜的缺陷, 从而使得载流子的传输更加有效<sup>[23]</sup>. 为确定薄膜的缺陷密度, 我们设计了基于电子传输层的 FTO/ $\text{TiO}_2$ /MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Au 器件结构, 测试了器件的暗态  $I$ - $V$  曲线. 利用 SCLC 来分析缺陷密度<sup>[24]</sup>. 钙钛矿层的缺陷会捕获载流子, 从而降低自由载流子的浓度. 在较低的测试偏压下, 电流和电压呈线性关系. 当测试电压逐渐增大时, 注入的载流子不断被缺陷所捕获. 当缺陷完全被填充时, 电流会出现非线性增加, 即  $I$ - $V$  曲线上出现转折点, 这个点对应的电压就是缺陷填充电压 ( $V_{\text{TFL}}$ ), 可由线性增长部分的切线与非线性增长部分的切

线交点获得. 如图 4(a)—(d) 分别代表不同反应温度下的暗态  $I$ - $V$  曲线. 在较低偏压下电流  $I \propto V$  为欧姆区域 (Ohmic, 蓝色区域), 中间电压部分  $I \propto V^n (n > 3)$  为缺陷填充区 (trap-filled limited, 绿色区域), 高偏压部分  $I \propto V^2$  为 SCLC 区域 (红色区域). 根据 (1) 式<sup>[19]</sup>:

$$V_{\text{TFL}} = \frac{en_t L^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (1)$$

可以计算电子缺陷密度. (1) 式中  $V_{\text{TFL}}$  为缺陷填充的限制电压,  $n_t$  为缺陷密度,  $L$  为薄膜厚度,  $\epsilon$  和  $\epsilon_0$  分别为介电常数和真空介电常数. 由图 4(a)—(d) 可知, 对应的  $V_{\text{TFL}}$  分别为 1.51 V (140 °C), 0.94 V (160 °C), 0.68 V (180 °C) 以及 0.88 V (200 °C). 计算得到相对应的电子缺陷密度分别为  $5.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $2.66 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.44 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 说明了具有较大晶粒尺寸的薄膜拥有较低的缺陷密度, 因为大晶粒尺寸的钙钛矿晶体具有较少的晶界, 从而避免载流子在传输过程中被晶界缺陷的捕获.

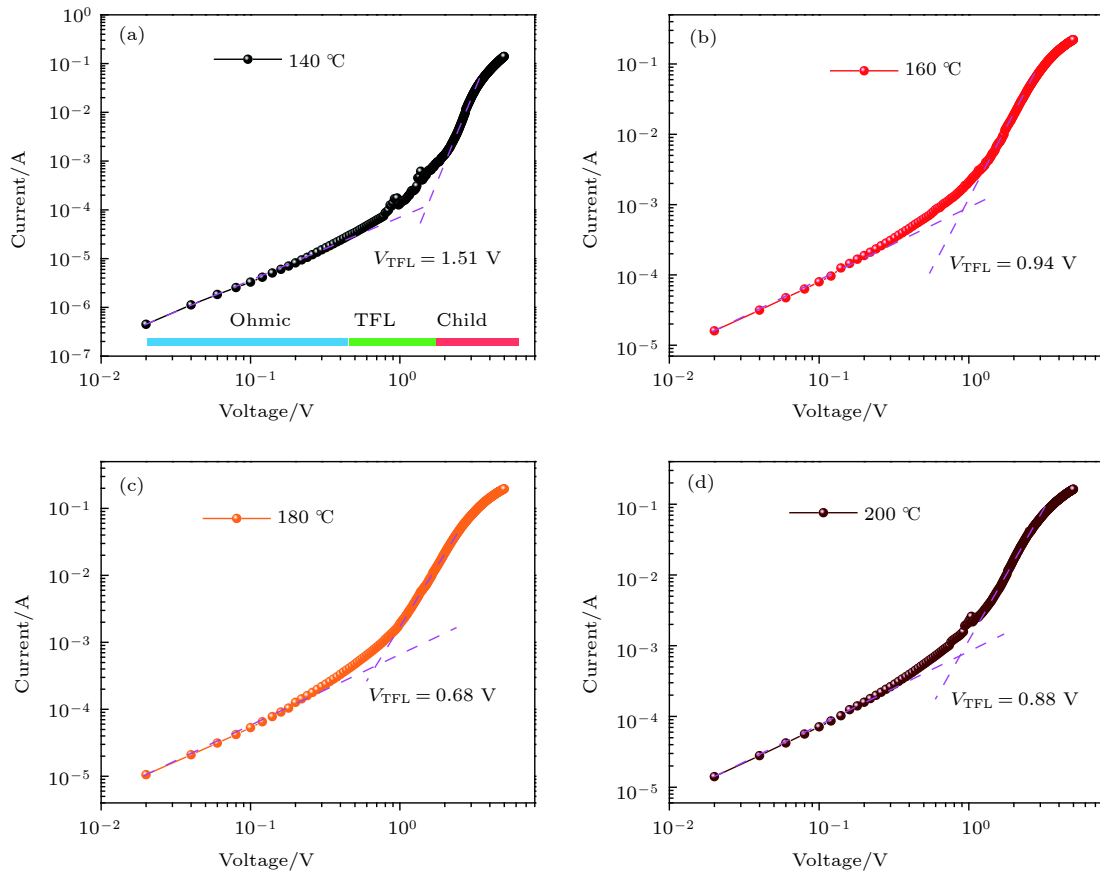


图 4 钙钛矿薄膜的缺陷密度测试 (a) 140 °C; (b) 160 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C

Fig. 4. Trap density measurement in perovskite synthesized under different temperature: (a) 140 °C; (b) 160 °C; (c) 180 °C and (d) 200 °C.

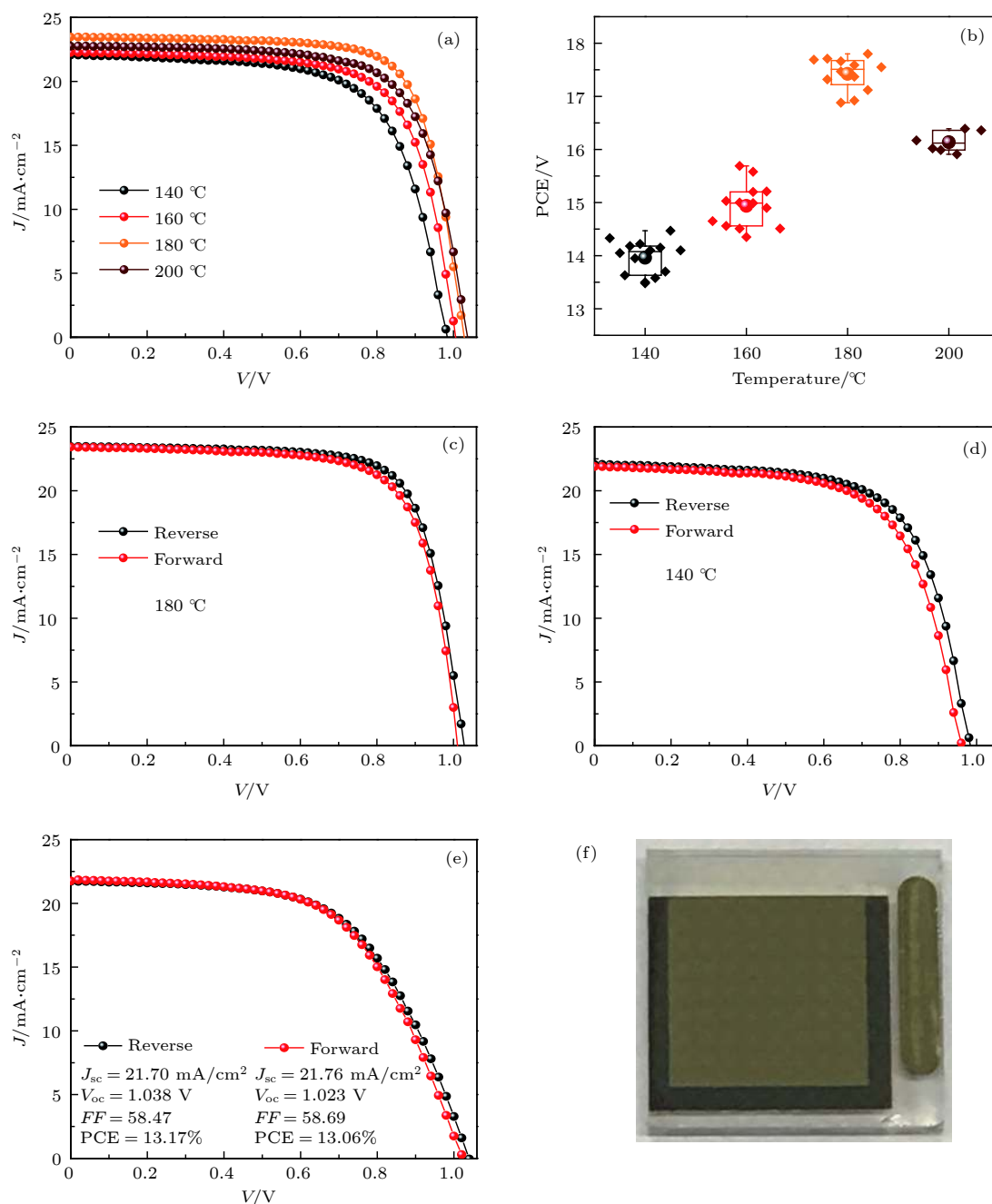


图5 钙钛矿光伏器件性能 (a) 标准光照下面积为  $0.045 \text{ cm}^2$  器件的  $J$ - $V$  曲线; (b) 多组器件效率的统计结果; (c) 面积为  $0.045 \text{ cm}^2$  器件  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  下制备的器件回滞曲线; (d) 面积为  $0.045 \text{ cm}^2$  器件  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  下制备的器件回滞曲线; (e) 面积为  $1 \text{ cm}^2$  器件  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  下制备的器件  $J$ - $V$  曲线; (f)  $1 \text{ cm}^2$  器件的光学图片

Fig. 5. Device performance of perovskite photovoltaic devices: (a)  $0.045 \text{ cm}^2$  device reverse  $J$ - $V$  curves under 1 Sun AM 1.5 G; (b) statistical distribution of PCE; reverse and forward  $J$ - $V$  curves of devices ( $0.045 \text{ cm}^2$ ) grown at (c)  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  and (d)  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (e) reverse and forward  $J$ - $V$  curves of device ( $1 \text{ cm}^2$ ) grown at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  and (f) corresponding optical image.

### 3.3 光伏器件的性能

采用 FTO/TiO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/spiro-OMeTAD/Au 结构, 其中 TiO<sub>2</sub> 厚度约为  $50 \text{ nm}$ , MAPbI<sub>3</sub> 厚度约为  $530 \text{ nm}$  (图 1(c)), spiro-OMeTAD 厚度约为  $140 \text{ nm}$ , 基于上述钙钛矿薄膜制备了面积为  $0.045 \text{ cm}^2$  的光伏器件. 图 5(a) 展示了不同反

应温度下对应的器件  $J$ - $V$  曲线, 可以看到器件的性能与晶粒尺寸相关. 表格 1 给出了具体的器件参数. 当反应温度为  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 器件的短路电流密度 ( $J_{sc}$ ) 为  $22.04 \text{ mA/cm}^2$ , 开路电压 ( $V_{oc}$ ) 为  $0.99 \text{ V}$ , 填充因子 ( $FF$ ) 为  $66.31\%$ , 对应的 PCE 为  $14.47\%$ . 当反应温度为  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $J_{sc}$  提升到  $23.47 \text{ mA/cm}^2$ ,

表 1 不同反应温度的器件具体性能参数以及统计值  
Table 1. Characteristic parameters and statistical result of PSCs.

Synthesis temperature	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	$FF/\%$	Champion PCE/ $\%$	Average PCE/ $\%$
140	22.04	0.99	66.31	14.47	14.00
160	22.25	1	70.51	15.69	14.93
180	23.47	1.02	74.35	17.80	17.42
200	22.75	1.03	70.88	16.61	16.13

$V_{oc}$  达到 1.02 V,  $FF$  增加到 74.35%, 最终器件转换效率达到最佳的 17.80%. 图 5(b) 给出了多组器件的统计数据, 可见器件的性能与晶体粒径相关. 具体的参数列于表 1. 140 °C, 160 °C, 180 °C 和 200 °C 对应的统计平均值 PCE 为 14.00%, 14.93%, 17.42% 和 16.13%. 另一方面, 随着粒径的增加, 器件的迟滞现象也明显减小. 在 180 °C 下制备的器件, 反向扫描的 PCE 为 17.80%, 正向扫描的 PCE 为 17.08%, 由迟滞因子的计算公式<sup>[25]</sup>

$$HI = \frac{PCE_{\text{Reverse}} - PCE_{\text{Forward}}}{PCE_{\text{Reverse}}}, \quad (2)$$

得出其迟滞因子为 4.04%. 相比之下, 140 °C 下制备的器件反向扫描的 PCE 为 14.47%, 正向扫描的 PCE 为 13.73%, 对应的迟滞因子为 5.04%. 大晶粒的器件迟滞稍微改善, 得益于大晶粒具有更少的晶界, 抑制了钙钛矿薄膜中的离子移动现象<sup>[26]</sup>. 同时基于反应温度 180 °C 的钙钛矿薄膜, 我们制备了面积为 1 cm<sup>2</sup> 的器件, 如图 5(f) 所示, 其反扫的 PCE 能够达到 13.17%, 正扫 PCE 为 13.06% (图 5(e)).

## 4 结 论

通过两步气相法, 我们实现了一种无有毒溶剂且适合大面积生产的钙钛矿太阳能电池的制备. 首先, 同时通过调控气相反应温度, 可以把平均晶粒大小从 0.42 μm 提升至 0.81 μm, 最大的晶粒接近 2 μm. 大晶粒的薄膜具有更低的缺陷密度, 可减少电荷传输过程中被缺陷捕获, 从而可以获得更高的器件性能. 器件的 PCE 由 14.47% 提升到 17.80%, 调控气相反应为制备大晶粒的钙钛矿薄膜和高 PCE 的钙钛矿电池提供了一种有效的手段. 最后通过气相法成功制备了约 72 cm<sup>2</sup> 的均匀、致密 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜, 并制备了面积为 1 cm<sup>2</sup> 器件, 效率达 13.17%, 显示了气相法具有大面积生产的潜力.

## 参考文献

- [1] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4653
- [2] De Wolf S, Holovsky J, Moon S J, Loper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [3] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nature Photon.* **8** 506
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [5] Correa-Baena J P, Saliba M, Buonassisi T, Grätzel M, Abate A, Tress W, Hagfeldt A 2017 *Science* **358** 739
- [6] Wu C C, Sun W H, Chen Z J, Xiao L X 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 1457 (in Chinese) [吴存存, 孙伟海, 陈志坚, 肖立新 2017 科学通报 **62** 1457]
- [7] Yang X D, Chen H, Bi E B, Han L Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038404 (in Chinese) [杨旭东, 陈汉, 毕恩兵, 韩礼元 2015 物理学报 **64** 038404]
- [8] Yang Y G, Yin G Z, Feng S L, Li M, Ji G W, Song F, Wen W, Gao X Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 018401 (in Chinese) [杨迎国, 阴广志, 冯尚蕾, 李萌, 季庚午, 宋飞, 文闻, 高兴宇 2017 物理学报 **66** 018401]
- [9] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [10] Chen Q, Zhou H P, Hong Z R, Luo S, Duan H S, Wang H H, Liu Y S, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [11] Hsiao S Y, Lin H L, Lee W H, Tsai W L, Chiang K M, Liao W Y, Zheng C, Wu R Z, Chen C Y, Lin H W 2016 *Adv. Mater.* **28** 7013
- [12] Chen C Y, Lin H Y, Chiang K M, Tsai W L, Huang Y C, Tsao C S, Lin H W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605290
- [13] Long M Z, Zhang T K, Liu M Z, Chen Z F, Wang C, Xie W G, Xie F Y, Chen J, Li G, Xu J B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801562
- [14] Tong G Q, Li H, Li G P, Zhang T, Li C D, Yu L W, Xu J, Jiang Y, Shi Y, Chen K J 2018 *Nano Energy* **48** 536
- [15] Zhu X J, Yang D, Yang R X, Yang B, Yang Z, Ren X D, Zhang J, Niu J Z, Feng J S, Liu S Z 2017 *Nanoscale* **9** 12316
- [16] Niu T Q, Lu J, Munir R, Li J B, Barrit D, Zhang X, Hu H L, Yang Z, Amassian A, Zhao K, Liu S Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706576
- [17] Seok S I, Kim E K, Noh J H 2017 *Science* **356** 1376
- [18] Li X, Chen C C, Cai M, Hua X, Xie F, Liu X, Hua J, Long Y T, Tian H, Han L 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800715
- [19] Han Q, Bai Y, Liu J, Du K Z, Li T, Ji D, Zhou Y, Cao C, Shin D, Ding J, Franklin A D, Glass J T, Hu J, Therien M J, Liu J, Mitzi D B 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2365
- [20] Wang D, Zhu H M, Zhou Z M, Wang Z W, Liu S L, Pang S P, Cui G L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038403 (in Chinese) [王栋, 朱慧敏, 周忠敏, 王在伟, 吕思刘, 逢淑平, 崔光磊 2015 物理学报 **64** 038403]
- [21] Du X, Chen S, Lin D X, Xie F Y, Chen J, Xie W G, Liu P Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 098801 (in Chinese) [杜相, 陈思, 林



- 东旭, 谢方艳, 陈建, 谢伟广, 刘彭义 2018 *物理学报* **67** 098801]
- [22] Tavakoli M M, Simchi A, Mo X, Fan Z 2017 *Mater. Chem. Front.* **1** 1520
- [23] Yue S Z, Liu K, Xu R, Li M C, Azam M, Ren K, Liu J, Sun Y, Wang Z J, Cao D W, Yan X H, Qu S C, Lei Y, Wang Z G 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2570
- [24] Zhang T K, Long M Z, Qin M C, Lu X H, Chen S, Xie F Y, Gong L, Chen J, Chu M, Miao Q, Chen Z F, Xu W Y, Liu P Y, Xie W G, Xu J B 2018 *Joule* **2** 1
- [25] Zhang T K, Long M Z, Yan K Y, Qin M C, Lu X H, Zeng X L, Cheng C M, Wong K S, Liu P Y, Xie W G, Xu J B 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700118
- [26] Shao Y C, Fang Y J, Li T, Wang Q, Dong Q F, Deng Y H, Yuan Y B, Wei H T, Wang M Y, Gruverman A, Shield J, Huang J S 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1752

# Optimization of grain size to achieve high-performance perovskite solar cells in vapor deposition\*

Wu Bu-Jun<sup>#</sup> Lin Dong-Xu<sup>#</sup> Li Zheng Cheng Zhen-Ping Li Xin Chen Ke  
Shi Ting-Ting Xie Wei-Guang<sup>†</sup> Liu Peng-Yi<sup>‡</sup>

(*Siyuan Laboratory, Guangzhou Key Laboratory of Vacuum Coating Technologies and New Energy Materials, Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center of Vacuum Coating Technologies and New Energy Materials, Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)

(Received 18 December 2018; revised manuscript received 25 January 2019)

## Abstract

Organometal halide perovskite is one of the most promising materials for high efficient thin-film solar cell. Solution fabrication process shows that the recorded power conversion efficiency (PCE) is 23.7%, however, large scale fabrication suffers the inevitable toxic solvent, preventing it from implementing the green commercialization. As one of the matured large-scale fabrication techniques, the vapor deposition is recently found to promise the green fabrication of perovskite thin film without toxic solvent. However, the PCE based on vapor deposition is considerably lower than that based on solution fabrication because of ineffective regulation methods of the perovskite films. So, there is intensive requirement for optimizing the growth of perovskite in vapor deposition for improving PCE, especially, developing a kind of quality regulation method of the perovskite films.

In this study, we provide a method of adjusting grain size in vapor deposition method. The grain size optimization of MAPbI<sub>3</sub> films is realized by simply modulating the reaction temperature between PbI<sub>2</sub> films and MAI vapor. We set the reaction temperature to be 140 °C, 160 °C, 180 °C and 200 °C separately and establish the relationship between reaction time and grain size during the complete conversion of PbI<sub>2</sub> film into MAPbI<sub>3</sub> film. We find that the average grain size of the film increases first with growth temperature increasing from 140 °C to 180 °C and then decrease at 200 °C, giving an average grain size of 0.81 μm and a largest grain size of about 2 μm at 180 °C. The defect density of perovskite film is deduced from the space charge limited current model, showing that it decreases from  $5.90 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  at 140 °C to  $2.66 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  at 180 °C. Photovoltaic devices with structure FTO/TiO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/spiro-OMeTAD/Au are fabricated to demonstrate the performance. It is found that the devices with an active area of 0.045 cm<sup>2</sup> show that with the increase of grain size, the average PCE increases from 14.00% to 17.42%, and the best device shows that its PCE is 17.80% with 4.04% hysteresis index. To show the possibility of scaling up, we fabricate a uniform perovskite thin film with an area of about 72 cm<sup>2</sup>, and a device with an active area of 1 cm<sup>2</sup>, which gives a PCE of 13.17% in reverse scan. In summary, our research provides a method of regulating the grain size for the vapor deposition, which can improve device performance by reducing the trap density in perovskite film for suppressing the carrier recombination in grain boundary. Meanwhile, we prepare high performance devices and large area thin films, showing their potential in large area device fabrication and applications.

**Keywords:** perovskite solar cells, vapor deposition, grains size regulation, trap density

**PACS:** 88.40.H-, 88.40.hj, 81.15.-Z

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182221

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61674070, 11574119, 11804117) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 21618313).

<sup>#</sup> Equal contribution.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [wgxie@email.jnu.edu.cn](mailto:wgxie@email.jnu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [tly@jnu.edu.cn](mailto:tly@jnu.edu.cn)