

吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

颜佳豪 陈思璇 杨建斌 董敬敬

**Improving efficiency and stability of organic–inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping**

Yan Jia-Hao Chen Si-Xuan Yang Jian-Bin Dong Jing-Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 206801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210836

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

界面修饰对有机–无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effect of interface modification on performances of organic–inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(2): 028402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201222>

有机–无机杂化钙钛矿材料的本征稳定性

Intrinsic stability of organic–inorganic hybrid perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158804 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190343>

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>多聚体的形成对有机–无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> polymer formation on performance of organic–inorganic hybrid perovskite solar cell

物理学报. 2021, 70(16): 168801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210353>

无铅和少铅的有机–无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

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

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

高效平面异质结有机–无机杂化钙钛矿太阳电池的质量管理

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

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

# 吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性\*

颜佳豪<sup>1)</sup> 陈思璇<sup>2)</sup> 杨建斌<sup>1)</sup> 董敬敬<sup>1)†</sup>

1) (中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

2) (天津理工大学理学院, 天津 300384)

(2021年5月2日收到; 2021年6月16日收到修改稿)

近年来, 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池光电转换效率不断提升, 成为了太阳能电池领域的研究热点. 但是, 有机阳离子甲胺离子 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{MA}^+$ ) 和甲脒离子 ( $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ,  $\text{FA}^+$ ) 在水、氧等环境因素作用下极不稳定, 从而大大阻碍了有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的商业应用. 因此, 如何提升其稳定性成为了目前亟待解决的难题. 本文借助离子掺杂工艺,  $\text{Cl}^-$  掺杂、 $\text{FA}^+$  掺杂以及  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{FA}^+$  共掺, 对传统  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿吸收层材料进行改进, 以提升其稳定性. 结果发现,  $\text{Cl}^-$  掺杂有利于提升器件载流子迁移能力,  $\text{FA}^+$  掺杂可以拓宽吸光范围,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{FA}^+$  共掺可以促进  $\alpha$  相钙钛矿的结晶, 从而得到高质量的钙钛矿薄膜. 基于  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{FA}^+$  共掺的  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿薄膜, 在空气中制备出了最高光电转换效率为 17.29% 的器件, 该器件在空气中储存 1000h 后, 仍可保持 80% 的原始效率.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 有机无机杂化, 离子掺杂, 稳定性

**PACS:** 68.55.Ln, 84.60.Bk, 84.60.Jt

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210836

## 1 引言

众所周知, 钙钛矿材料因具有光吸收系数高、缺陷容忍度高、激子结合能低、载流子寿命长、载流子扩散长度长、带隙可调等优势而被广泛用来制备钙钛矿太阳能电池<sup>[1-7]</sup>. 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的光电转换效率 (PCE) 从 2009 年的 3.8% 已显著提升到了 25.5%<sup>[8,9]</sup>. 但是, 由于有机无机杂化钙钛矿材料化学性质不稳定, 接触空气中的水汽、氧气后极易分解, 从而导致器件性能下降<sup>[10,11]</sup>. 考虑到商业应用前景, 亟待实现在空气中制备高效、稳定的有机无机杂化 PSCs. 尽管研究人员一直尝试在空气中制备有机无机杂化 PSCs, 但是最终的 PCE 和稳定性仍然不能令人满意<sup>[12]</sup>.

据报道, 通过界面修饰优化器件结构<sup>[13,14]</sup>, 以及使用不同种类的离子掺杂调节钙钛矿材料本身的组分<sup>[15,16]</sup>, 都是提高器件 PCE 以及稳定性的有效方法. 其中, 离子掺杂作为一种简单、易调控的方法可以有效调控钙钛矿吸收层的光吸收范围, 提高钙钛矿薄膜的结晶质量从而提高其 PCE 及稳定性<sup>[17]</sup>.

据报道, 在空气中, 使用两步旋涂法制备的钙钛矿薄膜的结晶质量与其组分有很大关系, 从而会影响最终的器件性能, 因此选择耐湿的钙钛矿材料对于器件性能及稳定性的提高十分重要<sup>[18]</sup>. 许多研究表明,  $\text{Cl}^-$  在一定湿度条件下能增强离子移动, 促进钙钛矿结晶, 提高载流子的扩散长度, 降低电子与空穴的复合几率, 从而提高器件性能;  $\text{FA}^+$  对湿度十分敏感, 会诱导生成黄色的非钙钛矿相, 从而降低器件性能<sup>[19]</sup>. 而关于  $\text{Cl}^-$  和  $\text{FA}^+$  共同掺

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11404293) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2652019121) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [jjdong@cugb.edu.cn](mailto:jjdong@cugb.edu.cn)

杂的钙钛矿薄膜对湿度敏感程度的机理研究很少报道, 基于此, 本文深入研究了不同掺杂条件下, 空气中水分对钙钛矿薄膜及其器件性能的影响, 并对机理进行了分析.

## 2 实验

除配制钙钛矿吸收层溶液之外, 所有操作包括旋涂过程均在空气中完成. 为了探究  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{FA}^+$  以及  $\text{Cl}^-/\text{FA}^+$  共掺对电池性能的影响, 设计了四组对比实验: 纯的  $\text{MAPbI}_3$  吸收层, 单掺杂  $\text{Cl}^-$  的  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  吸收层, 单掺杂  $\text{FA}^+$  的  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  吸收层, 以及  $\text{Cl}^-$  和  $\text{FA}^+$  共掺的  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  吸收层.

### 2.1 预处理

本文中所有制备钙钛矿太阳能电池所用的基底片均为 FTO 导电玻璃刻蚀片, 并且使用前对 FTO 基底依次使用丙酮、异丙醇、乙醇、去离子水、异丙醇超声清洗 15 min, 清洗完毕, 取出充分干燥后, 使用等离子清洗机在 40 W 的功率下清洗 5 min, 贴耐高温胶带留出电极备用.

### 2.2 电子传输层的制备

本实验采用传统的介孔型结构制备钙钛矿太阳能电池. 实验中选用介孔型  $\text{TiO}_2$  作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层, 包括  $\text{TiO}_2$  致密层和  $\text{TiO}_2$  介孔层两部分.  $\text{TiO}_2$  的能级与钙钛矿吸收层有良好的匹配性, 同时还具有优异的电子传输性能, 在大气环境中十分稳定且制备工艺简单.

通过水解法制备  $\text{TiO}_2$  致密层过程如下: 将 1 mL 的钛酸异丙酯加入到 25 mL 的无水乙醇中, 并在搅拌的状态下加入 100  $\mu\text{L}$  的浓盐酸. 在清洁干净的 FTO 上用匀胶机以 3000 r/min 的速度旋涂配制好的致密层溶液 30 s, 并在马弗炉中 500  $^\circ\text{C}$  退火 30 min; 退火完成后的基片浸泡在配制好的 40 mmol/L 的  $\text{TiCl}_4$  水溶液中, 使其处于 70  $^\circ\text{C}$  烘箱中热处理 30 min; 再用去离子水清洗掉多余的  $\text{TiCl}_4$  水溶液, 之后二次放入马弗炉中 500  $^\circ\text{C}$  退火 30 min; 退火完成后在 FTO 基底上得到  $\text{TiO}_2$  致密层<sup>[20]</sup>.

使用 30 nm 孔径的  $\text{TiO}_2$  浆料制备介孔层: 在室温下将  $\text{TiO}_2$  浆料与乙醇以质量比 1:4 混合分散

并连续搅拌 12 h, 混合均匀的  $\text{TiO}_2$  介孔层溶液以 5000 r/min 的速度在致密  $\text{TiO}_2$  层上旋涂 45 s, 放入 80  $^\circ\text{C}$  烘箱中热处理 40 min 后再用马弗炉 500  $^\circ\text{C}$  退火 30 min. 退火完成后, 用 20 mmol/L 的  $\text{TiCl}_4$  水溶液处理, 之后再放入马弗炉中退火, 步骤与上述相同, 此时可以制备出厚度为 100 nm 左右的  $\text{TiO}_2$  介孔层.

### 2.3 钙钛矿吸收层的制备

采用两步旋涂工艺制备钙钛矿吸收层: 将一定量的  $\text{PbI}_2$  溶解于 1 mL DMF 和 DMSO (体积比为 10:1) 的混合溶剂中, 配置浓度为 1.4 mol/L 的溶液, 之后, 加入 150  $\mu\text{L}$  正丁胺 (BTA), 油浴搅拌. 充分溶解后的  $\text{PbI}_2$  溶液以 3000 r/min 的速度旋涂 30 s, 之后, 放置于 70  $^\circ\text{C}$  的热板上退火 15 min, 并冷却至室温. 将 70 mg 的 MAI 溶于 1 mL IPA 中, 充分搅拌制备纯的 MAI 盐溶液 (I 号溶液); 63 mg 的 MAI 和 7 mg  $\text{MgCl}_2$  混合在 1 mL IPA 中, 充分搅拌制备含有  $\text{Cl}^-$  的 MAI 盐溶液 (II 号溶液); 28 mg 的 MAI 和 42 mg 的 FAI 混合在 1 mL IPA 中, 充分搅拌制备含有  $\text{FA}^+$  的 MAI 盐溶液 (III 号溶液); 将 38 mg FAI, 25 mg MAI 和 7 mg  $\text{MgCl}_2$  混合在 1 mL IPA 中, 充分搅拌制备含有  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{FA}^+$  的 MAI 盐溶液 (IV 号溶液). I 号和 II 号溶液以 4000 r/min 速度在  $\text{PbI}_2$  薄膜上旋涂 40 s, 100  $^\circ\text{C}$  的热板上退火 20 min, III 和 IV 号溶液以 4000 r/min 的速度在  $\text{PbI}_2$  薄膜上旋涂 40 s, 150  $^\circ\text{C}$  的热板上退火 10 min, 冷却至室温.

### 2.4 空穴传输层的制备

本文选择 Spiro-OMeTAD 作为太阳能电池的空穴传输层, 具体制备步骤如下: 将 80 mg 的 Spiro-OMeTAD 溶于 1 mL 氯苯中, 同时使用移液枪滴加 17.7  $\mu\text{L}$  的 LiTFSI 溶液 (520 mg LiTFSI/1 mL 乙腈)、28.8  $\mu\text{L}$  的 TBP 和 29  $\mu\text{L}$  的 FK209 溶液 (375 mg Co (III) TFSI/1 mL 乙腈), 充分混合并通入空气, 在室温下搅拌 20 min. 将充分搅拌分解后的 Spiro-OMeTAD 溶液以 4000 r/min 的旋涂速度在钙钛矿薄膜上旋涂 20 s, 得到空穴传输层.

### 2.5 背电极的制备

本文使用真空镀膜仪蒸镀厚度约为 100 nm 的 Au 电极. Au 电极导电性优异且化学性质稳定,

不易与钙钛矿吸收层发生反应,有助于提高电池在空气中的稳定性.

本文中器件的有效面积为  $0.1 \text{ cm}^2$ , 每块 FTO 上均制备 4 块电池. 上述实验过程中所有溶液搅拌完成后, 均用孔径为  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  的聚乙烯(乙烯基-二氟乙烯)注射器和  $0.22 \text{ }\mu\text{m}$  的尼龙过滤器过滤, 以得到没有沉淀和杂质的澄清溶液. 整个 PSCs 的制备过程均在空气中完成.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜物相及形貌的表征

为了阐明不同离子掺杂对钙钛矿晶体质量的影响, 对不同离子掺杂的钙钛矿薄膜进行了 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试, 测试结果如图 1 所示. 从 XRD 图可以看出, 不同离子组分的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱表现出很大差异: 对于未掺杂的  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿薄膜而言, 出现在  $14.10^\circ$ ,  $24.28^\circ$ ,  $28.33^\circ$  和  $50.93^\circ$  处的衍射峰对应于  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿的 (110), (202), (220) 和 (404) 晶面. 单掺杂  $\text{Cl}^-$  的  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿薄膜在相同位置也表现出了相同的强衍射峰, 并且  $14.1^\circ$  处的一级衍射峰最强, 说明这种钙钛矿薄膜沿着  $\langle 110 \rangle$  晶向择优生长. 有报道表明  $\text{Cl}^-$  掺杂的  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿薄膜未退火前会在  $7.48^\circ$  处出现一个新的衍射峰, 而退火后这个由  $\text{Cl}^-$  掺杂引起的前体复合峰会消失. 为了解释这一现象, 考虑到化学组分的影响, 选择掺杂  $\text{MACl}$  而不是  $\text{PbCl}_2$  来引入  $\text{Cl}^-$ . 这是由于在潮湿的氛围下,  $\text{MACl}$  与  $\text{PbI}_2$  反应会产生前体络合物  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x < 3$ ), 这种前体络合物会使得钙钛矿在空气中旋涂时形成深棕色的薄膜而利于吸光, 但是  $\text{PbCl}_2$  与  $\text{MAI}$  反应不会产生该络合物. 同时也发现  $\text{Cl}^-$  掺杂的钙钛矿薄膜退火后会在  $15.68^\circ$  ( $\text{MAPbCl}_3$ ) 产生新的衍射峰, 这也证明前体化合物的生成可以促进钙钛矿晶体的生长, 并且在潮湿的空气中, 水分可以使得钙钛矿薄膜表面液化, 促进  $\text{MACl}$  的电离, 加速  $\text{MACl}$  与  $\text{PbI}_2$  反应, 提高钙钛矿薄膜结晶度 [18].  $\text{FA}^+$  掺杂的  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜表现出了非常弱的衍射峰, 这是由于钙钛矿中的  $\text{FA}^+$  对空气中的水分十分敏感. 虽然  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  钙钛矿薄膜在  $150^\circ\text{C}$  的退火条件下, 会产生对器件有利

的纯的  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  相, 但是退火结束后  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  相钙钛矿薄膜又会受到湿度、温度的影响转变成非钙钛矿的黄色  $\delta\text{-FAPbI}_3$  相. 这不利于电池在空气中的长期储存, 从而导致器件性能的降低 [21].  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cl}^-$  共掺的  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿薄膜在 XRD 图谱上呈现出了最强的衍射峰值, 说明  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的钙钛矿薄膜具有最优的结晶质量. 有报道表明,  $\text{MACl}$  是一种过渡性“稳定剂”, 可以稳定钙钛矿的晶体结构, 有利于黑色  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  相钙钛矿的生成, 促进钙钛矿薄膜的结晶 [22]. 还有报道表明, 二甲基亚砜 (DMSO) 和  $\text{MACl}$  会产生协同效应, 会促进钙钛矿薄膜的结晶 [23]. 我们猜测是由于  $\text{Cl}^-$  引入抑制了钙钛矿薄膜中因  $\text{FA}^+$  受到水分的影响而产生的  $\delta\text{-FAPbI}_3$  相, 从而使得  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  钙钛矿薄膜的结晶质量整体提高.

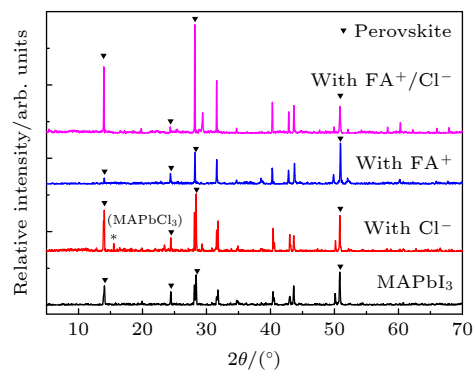


图 1 基于 FTO 衬底上不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of perovskite films under different doping conditions on FTO substrates.

为了验证猜想, 进一步研究  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cl}^-$  共掺的机理, 对不同掺杂条件下的钙钛矿薄膜进行了 XPS 定性分析, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 给出了四种不同掺杂条件下的 XPS 全谱图, 在图中可以观察到在不同的电子伏处对应出现 I 3d, O 1s, N 1s, C 1s, 以及 Pb 4f 的峰, 图 2(b)—图 2(f) 分别是基于不同掺杂条件下的 C 1s, Pb 4f, I 3d, N 1s 以及 O 1s 的精细图谱. 所有样品中均未检测到对应于 Cl 的信号峰, 这是由于  $\text{MACl}$  受热易分解生成  $\text{MA}^+$  和  $\text{HCl}$ , 而  $\text{HCl}$  通过退火很容易挥发. 值得注意的是, 图 2(b) 中 C 1s 的精细谱中, 针对于不同的掺杂体系观察到了两种不同的峰值,  $\text{MAPbI}_3$  薄膜和  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜在低结合能 286 和 284.7 eV 出现两个不同的肩峰, 而基于  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  薄膜

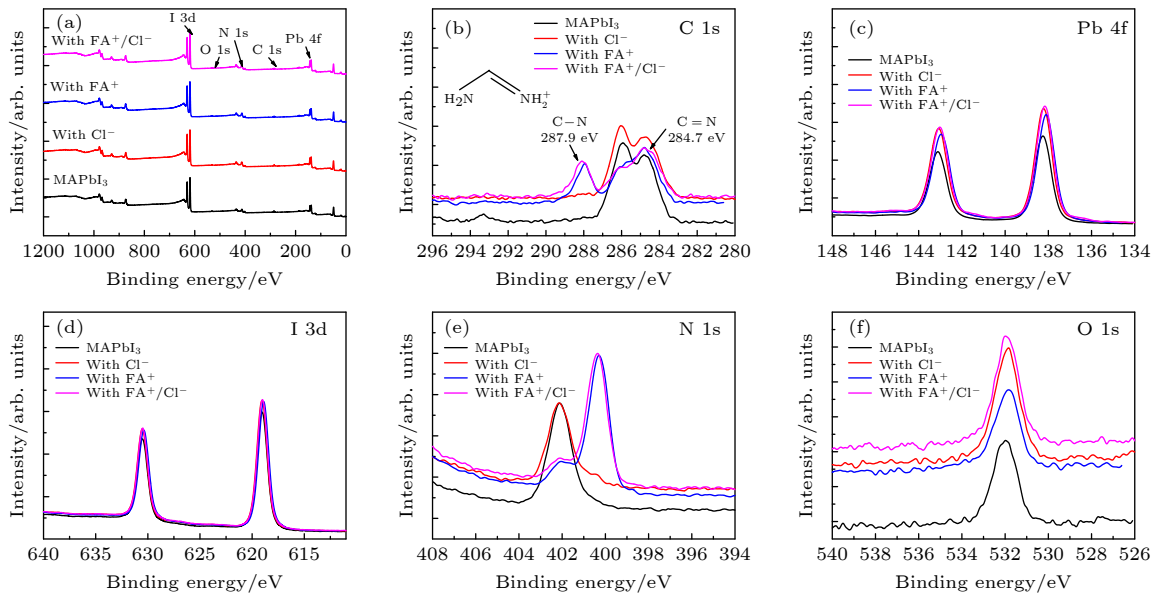


图2 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的XPS图谱 (a)XPS全谱图;(b)—(f)分别对应于C 1s, Pb 4f, I 3d, N 1s以及O 1s的精细图谱  
Fig. 2. XPS spectra of perovskite films under different doping conditions: (a) XPS full spectrum; (b)–(f) correspond to the fine spectrum of C 1s, Pb 4f, I 3d, N 1s, and O 1s, respectively.

和  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜的峰位向高结合能发生了移动, 在 287.9 和 284.8 eV 出现两个不同的肩峰. 通过对比可以得出, 正是由于  $\text{FA}^+$  的引入使得 C 1s 的结合能发生了移动. 根据  $\text{FA}^+$  的化学式可以确定, 退火后的钙钛矿薄膜在 287.9, 284.8 eV 出现的两个不同肩峰分别对应于 C—N 单键和 C=N 双键 (箭头所表示的位置). 我们推测这是因为含有  $\text{FA}^+$  的  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  薄膜和  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜在退火后形成含有纯的黑色  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  相或黄色  $\delta\text{-FAPbI}_3$  相, 亦或是  $\alpha\text{-FAPbI}_3$  相与  $\delta\text{-FAPbI}_3$  相混合的钙钛矿相导致了这些化学键的键能移动. 图 2(e) 中不同掺杂条件下的 N 1s 的结合能也发生了变化,  $\text{MAPbI}_3$  薄膜和  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜在 402 eV 处出现了峰值, 而  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  薄膜和  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的 N 1s 峰值分别向低结合能移动至 400.2 和 400.3 eV, 这也证明了正是由于  $\text{FA}^+$  的引入使得 C—N 单键和 C=N 双键发生了变化. 从图 2 还可以看出, 图 2(c) 对应的 Pb 4f 在 143.1 和 138.2 eV 具有相同的低结合能, 图 2(e) 对应 I 3d 在 630.5 和 618.9 eV 具有相同的高结合能, 图 2(f) 对应的 O 1s 在 531.95 eV 具有相同的高结合能. 在不同掺杂条件的钙钛矿薄膜中 Pb 4f 和 I 3d 的结合能均表现出了单一的化学状态, 因此可以确定,  $\text{FA}^+$  的引入使得钙钛矿薄膜的化学状态发生了变化<sup>[24]</sup>.

为了可以更加详细地分析  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  薄膜和  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜中  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cl}^-$  作用的机理, 使用 0.5 eV FWHM29 的高斯分布曲线对 C 1s 核心水平光谱进行分峰拟合处理, 来分析化学状态的变化, 结果如图 3 所示. 具有立方结构的  $\alpha\text{-FA}^+$  的 C1 和 C2 化学键的结合能分别对应于 284.4 和 288.1 eV 处的峰, 而对于具有六边形结构的  $\delta\text{-FA}^+$  的 C—N 单键和 C=N 双键的结合能分别对应于 285.5 和 287.9 eV 处的峰. 通过分析可以清楚地观察到,  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  薄膜中  $\alpha\text{-FA}^+$  中的 C1 和 C2 化学键所对应的峰值强度低于  $\delta\text{-FA}^+$  的 C—N 单键和 C=N 双键的峰值强度, C1 和 C2 化学键曲线的相对强度积分面积也小于 C—N 单键和 C=N 双键的相对强度积分面积, 由此说明基于空气中制备的  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_3$  薄膜中存在的主要钙钛矿相是黄色的  $\delta\text{-FA}^+$  相, 以及少量的黑色  $\alpha\text{-FA}^+$  相, 与本文的 XRD 图谱结果符合. 而对于  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜中代表  $\alpha\text{-FA}^+$  中的 C1 和 C2 化学键所对应的峰值强度, 高于代表  $\delta\text{-FA}^+$  的 C—N 单键和 C=N 双键的峰值强度, 并且 C1 和 C2 化学键曲线的相对强度积分面积也远大于 C—N 单键和 C=N 双键的相对强度积分面积. 这就说明在  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜中  $\text{Cl}^-$  的引入抑制了黄色的  $\delta\text{-FA}^+$  相的生成, 促进了黑色  $\alpha\text{-FA}^+$  相的生长. 在  $\text{FA}_y\text{MA}_{1-y}\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜中 Pb 4f 和 I 3d 具有

较高的相对峰值强度也表明  $\alpha$ -FA<sup>+</sup>相中 Pb—I 键强烈振动. 因此, FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜会有最优最强的结晶相, 这与 XRD 图谱中的结果高度符合.

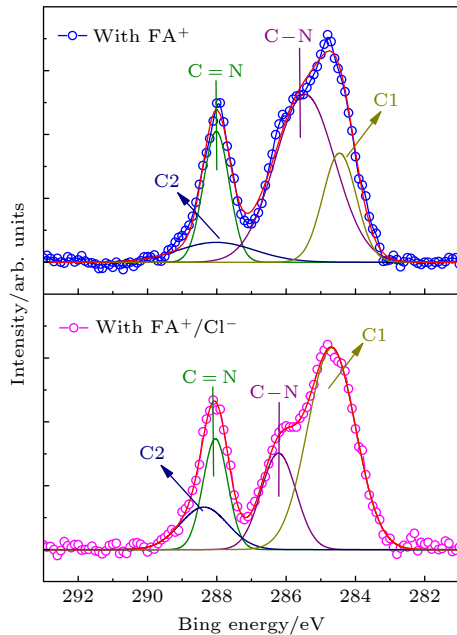


图 3 基于 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜和 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜 C 1s 光谱的分峰拟合图谱

Fig. 3. The XPS peak fitting pattern of C 1s spectra of FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> film and FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> film.

用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 进一步来观察不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的表面形貌, 如图 4 所示. 从图 4(a) 可以看出, 未掺杂的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜晶粒尺寸较小、表面针孔和晶界较多. 而从图 4(b) 可以看出, Cl 引入后的 MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜呈现较大的晶粒, 晶界明显减少, 钙钛矿薄膜表面的晶粒呈现出六边形柱状生长的趋势, 但是薄膜表面仍然存在许多缺陷以及针孔. 从图 4(c) 可以看出, 单掺 FA<sup>+</sup> 的 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜呈现出大的晶粒尺寸, 但是在晶界处仍然有许多针孔, 导致不能形成致密的钙钛矿薄膜. 虽然相对于前两者, 薄膜质量有所提高, 但是由于薄膜不够致密, 长时间放置会使得钙钛矿薄膜相变, 得到不利于电池光电性能的非黄色钙钛矿相. 从图 4(d) 可以看出, 对于 FA<sup>+</sup> 和 Cl 共掺的 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜, 晶粒尺寸显著增加, 薄膜表面的粗糙程度降低, 针孔减少, 晶界和表面缺陷降低, 这大大降低了缺陷态密度, 从而改善漏电流和层间接触, 提升器件性能. 晶体质量的提升是钙钛矿太阳能电池器

件性能改善的关键. 从 SEM 图还可以看出, 晶界处存在少量的晶体析出. 结合前人文献以及实验实际, 我们猜想晶界处出现了导电性较差的 PbI<sub>2</sub> 颗粒<sup>[21]</sup>. 这是由于 150 °C 高温退火形成 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜时, 占据主要成分的 MAPbI<sub>3</sub> 不稳定, 受热分解成 PbI<sub>2</sub> 留在晶界处. 有报道表明少量的 PbI<sub>2</sub> 可以钝化晶界提高电池的稳定性以及降低滞后效应<sup>[21,25]</sup>.

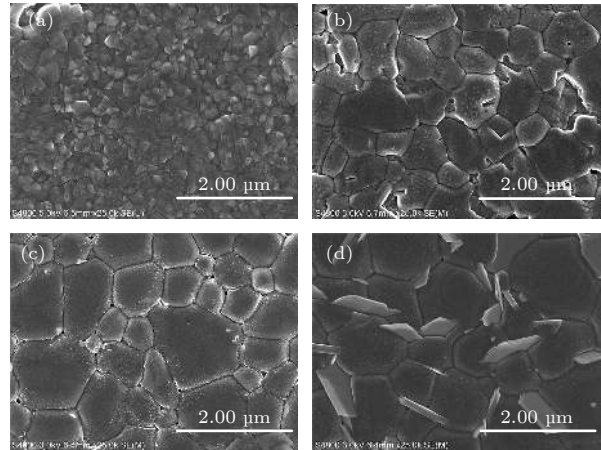


图 4 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的 SEM 表面图像 (a) MAPbI<sub>3</sub> 薄膜; (b) MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜; (c) FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜; (d) FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜

Fig. 4. SEM surface image of perovskite film under different doping conditions: (a) MAPbI<sub>3</sub> film; (b) MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> film; (c) FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> film; (d) FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> film.

### 3.2 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的光学特性

为了进一步说明不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的光学吸收性能的变化, 测试了紫外可见吸收光谱, 如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 这四个样品在 400—850 nm 范围内表现出不同的吸收, 但掺杂并不能明显改善薄膜的吸光度. MAPbI<sub>3</sub> 薄膜与 Cl 掺杂的 MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜表面显出几乎相同的吸收范围, 且 MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜的吸收强度略大于 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜, 这是由于 Cl 掺杂后生成的络合物促进钙钛矿晶体的生长, 晶体质量的提升有助于改善薄膜的吸光性能. 基于 FA<sup>+</sup> 掺杂的 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜与 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜吸收范围增加. 一般来说 FA<sup>+</sup> 掺杂后会产生两种可能的晶体结构, 一是具有良好光电性能的非黄色  $\alpha$ -FA<sup>+</sup>相钙钛矿, 可以更利于光的收集; 另一种是具有 2.48 eV 间接带隙的非黄色  $\delta$ -FA<sup>+</sup>非钙钛矿<sup>[25]</sup>. 并且 FA<sup>+</sup> 的离子

半径更大于 MA<sup>+</sup>的离子半径, FA<sup>+</sup>进入晶格中会使得晶格膨胀, 禁带宽度变窄, 从而吸收光谱范围变大发生红移现象.

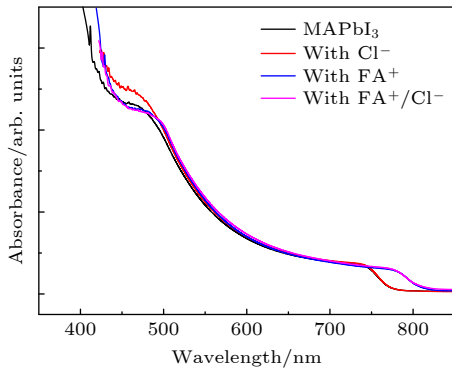


图 5 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的 UV-vis 光谱图  
Fig. 5. UV-vis spectra of perovskite films under different doping conditions.

接下来通过稳态 PL 光谱来表征不同掺杂条件下的钙钛矿薄膜的光致发光性能. 如图 6(a) 所示, Cl<sup>-</sup> 掺杂后的 MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜与未掺杂 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜相比具有更强的 PL 峰, 并且存在轻微的蓝移, 说明 Cl<sup>-</sup> 掺杂后会提高薄膜的结晶质量, 钝化缺陷, 同时钙钛矿薄膜有较小的带隙偏移 [26,27]. FA<sup>+</sup>掺杂后的 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜、FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜与未掺杂 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜相比, 发射峰发生了明显的红移, 与前文吸收谱结果符合. 并且, FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜在四个样品中表现出最优异的光致发光性能, 这主要是由于 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜较高的晶体质量, 同时也与前文 XRD 与 SEM 结果一致.

通过 TRPL 光谱图来进一步说明不同掺杂条件对钙钛矿薄膜的荧光寿命以及非辐射复合的影响. 如图 6(b) 所示, 在 780 nm 发射峰处测量的 PL 衰变曲线显示具有快衰减 ( $\tau_1$ ) 和慢衰减 ( $\tau_2$ ) 的双指数衰减.  $\tau_1$  对应于缺陷引起的非辐射复合 (晶界附近的表面陷阱), 而钙钛矿本身的辐射复合会直接影响  $\tau_2$  的值. MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的  $\tau_1$  和  $\tau_2$  的值分别为 9.96 和 50.94 ns, MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜  $\tau_1$  和  $\tau_2$  的值分别为 12.99 和 68.53 ns, FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜的  $\tau_1$  和  $\tau_2$  的值分别为 25.17 和 94.53 ns, FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜的  $\tau_1$  和  $\tau_2$  的值分别为 33.19 和 116.63 ns. 较高的  $\tau_1$  衰减表明沉积的钙钛矿薄膜在 10 ns 后具有较大数量的载流子, 这归因于非辐射复合的抑制, 使得载流子寿命变长 [25]. 较高

$\tau_2$  衰减表明, FA<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的同时引入改善了钙钛矿自身的肖特基势垒, 这也与本文测试的稳态 PL 图谱的结果一致. 由公式  $\tau_{ave} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$  计算得到的四种薄膜的  $\tau_{ave}$  分别为 46.51, 63.08, 81.92, 115.29 ns, 平均寿命的增加反映了薄膜质量的提升、更少的非辐射复合以及更少的缺陷态密度, 这对于器件的短路电流提升有很大帮助. 但由于测试的薄膜经过了封装, 且制备好就立刻拿去测试, 故薄膜性能尚可. 由于全程在空气中制备器件, 在制备成器件之后, 无封装条件下, FA<sup>+</sup>掺杂的样品相变迅速, 极易受到水氧以及温度的影响, 大大降低光电转换效率. 这也是 FA<sup>+</sup>掺杂器件短路电流降低的主要原因.

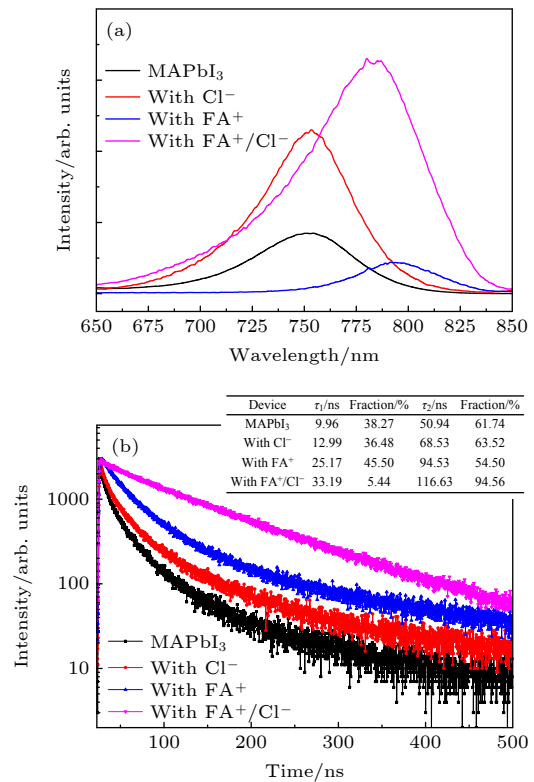


图 6 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜的 (a) 稳态 PL 光谱图和 (b) TRPL 光谱图 (插图中的表格为具体参数)

Fig. 6. (a) Steady-state PL spectrum and (b) TRPL spectrum of perovskite films under different doping conditions (the table in the illustration shows the specific parameters).

### 3.3 不同掺杂条件下钙钛矿太阳能电池的电学特性

通过使用不同掺杂条件的钙钛矿层制备了具有 FTO/cp-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/perovskite/Spiro-OMe-TAD/Au 结构的太阳能电池. 所有 PCE 测试均

表 1 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜 PSCs 的光伏参数

Table 1. Photovoltaic parameters of perovskite film PSCs under different doping conditions.

器件薄膜种类	开路电压	短路电流	填充因子	功率转换效率
	$V_{OC}/V$	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
MAPbI <sub>3</sub>	1.04	20.16	60.33	12.94
MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	1.08	22.88	62.90	15.67
FA <sub>y</sub> MA <sub>1-y</sub> PbI <sub>3</sub>	1.04	17.91	53.91	11.10
FA <sub>y</sub> MA <sub>1-y</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	1.07	23.67	68.52	17.29

在 AM 1.5 G 一个太阳光模拟器光照下进行. 正反扫测试范围均为 1.2—-0.2 V, 测试步长为 20 mV, 每个点间延迟为 100 ms. 每种薄膜的最佳器件  $J-V$  图如图 7(a) 所示, 具体光伏参数如表 1 所列. 可以看出, 不同离子掺杂的电池性能表现出了巨大差异. Cl<sup>-</sup> 掺杂后 PSCs 的开路电压与短路电流密度有显著的提升, 从而使得电池性能得到改善, PCE 由原来的 12.94% 提升至 15.67%. 这主要是由于 Cl<sup>-</sup> 掺杂后, 在空气中受水分的影响生成的络合物促进了钙钛矿生长结晶. FA<sup>+</sup> 掺杂后受水汽的影响生成的  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 相不利于钙钛矿的生长, 使得短路电流密度降低、最终器件性能严重下降. 而 FA<sup>+</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 共掺后, 短路电流密度以及填充因子大幅度提高, 器件 PCE 从 12.94% 提高到了 17.29%. 我们分析, 由于 FA<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的引入增大了晶体尺寸, 晶界更小, 表面更加光滑, 减少了晶界和表面的缺陷态密度, 大大降低了载流子迁移过程中的能量损失, 降低了非辐射复合, 从而提升了短路电流密度; 填充因子的提高是由于 Cl<sup>-</sup> 抑制非钙钛矿相  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 中 C—N 单键和 C=N 双键的强度, 增强黑色钙钛矿相  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 中 C—N 单键和 C=N 双键的强度, 得到结晶质量较高的致密的钙钛矿薄膜.

分别对基于 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜与最优掺杂条件下 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的器件进行了入射光电转换量子效率 (incident photo-to-electricity conversion quantum efficient, iPCE) 测试, 结果如图 7(b) 所示. 产生的积分  $J_{SC}$  分别为 19.75 和 23.09 mA·cm<sup>-2</sup>, 与我们的  $J-V$  结果符合得很好, 并确认了测量精度.

还分别对基于 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜与最优掺杂条件下 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的器件进行了最大功率点稳态输出测试, 结果如图 8(a) 所示. 在最大功率点下, MAPbI<sub>3</sub> 器件保持了约 11.90% 的 PCE, 而 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 器件保持了约 16.80% 的

PCE 输出, 且 200 s 内无衰减. 此外, 对于两种条件下的器件做了正反扫测试, 以表征其迟滞效应. 经过测试发现, FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 器件的迟滞效应相比 MAPbI<sub>3</sub> 器件有一定改善. 迟滞效应的改善可能与器件非辐射复合的减小有关.

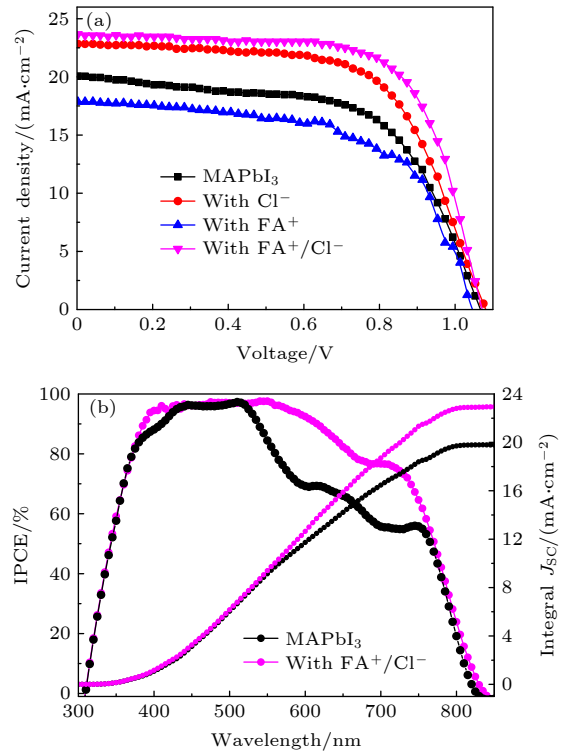


图 7 (a) 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜 PSC 的  $J-V$  曲线; (b) 基于 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜与 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的最优器件的 EQE 图谱

Fig. 7. (a)  $J-V$  curve of perovskite film PSC under different doping conditions; (b) EQE spectrum of the optimal device prepared based on MAPbI<sub>3</sub> film and FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> film.

此外还制备了基于不同质量分数掺杂的薄膜的器件, 其光伏参数如表 2 所列. 由于实验条件限制, 制备的薄膜必须在手套箱外镀膜并封装, FA<sup>+</sup> 含量较高的薄膜很快发生相变, 来不及封装测试就已经几乎无光电转换能力, 故在此表中不做展示.

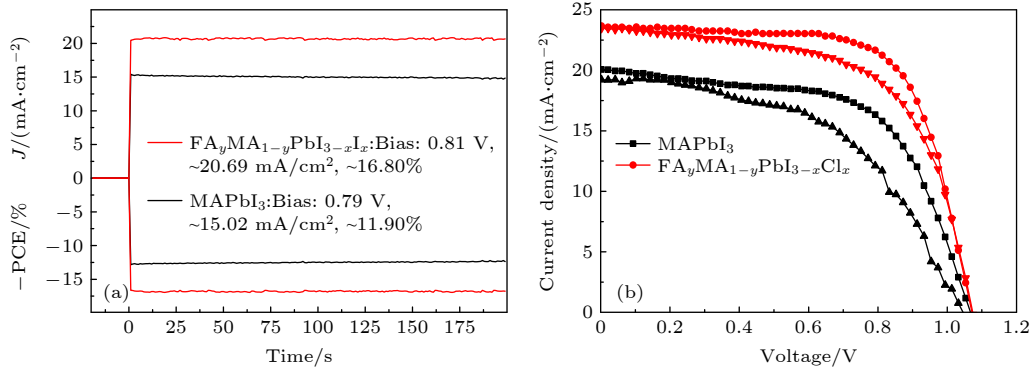


图 8 基于 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜与 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的最优器件的 (a) 最大功率点稳态输出图和 (b) 正反扫 *J-V* 曲线测试  
Fig. 8. (a) Steady-state photocurrent and PCE outputs at a voltage close to the maximum output point (b) *J-V* curves under reverse and forward scanning of the optimal device prepared based on MAPbI<sub>3</sub> film and FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> film.

表 2 不同掺杂条件下钙钛矿薄膜 PSCs 的光伏参数

Table 2. Photovoltaic parameters of perovskite film PSCs under different doping conditions.

PbI <sub>2</sub>	组分含量/(mg·mL <sup>-1</sup> )			开路电压 <i>V</i> <sub>OC</sub> /V	短路电流 <i>J</i> <sub>SC</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	填充因子 FF/%	功率转换效率 PCE/%
	MAI	FAI	MACl				
1.4 mol/L	70	0	0	1.04	20.16	60.33	12.94
	63	0	7	1.08	22.88	62.90	15.67
	56	0	14	1.05	21.79	61.53	14.08
	21	49	0	0.98	15.40	47.50	7.17
	28	42	0	1.04	17.91	53.91	11.10
	35	35	0	1.04	17.35	56.21	10.24
	25	38	7	1.07	23.67	68.52	17.29
	22	34	14	1.06	21.34	65.07	14.72

### 3.4 不同掺杂条件下钙钛矿太阳能电池的稳定性

进一步对基于空气中制备的未掺杂 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜以及最优掺杂条件下 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的钙钛矿太阳能电池器件的光响应以及空气中的放置稳定性进行了表征. 器件的光响应特性可以反映出器件迟滞的大小<sup>[28]</sup>. 测试了 *V*<sub>OC</sub> 对光照的响应曲线, 测量按照 Peng 等<sup>[28]</sup> 的报告进行, 相应的结果如图 9(a) 所示. 最优掺杂条件下 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的器件显示出比基础器件快得多的响应, 并且第一个暗/亮过渡表明基于最优掺杂条件下 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的器件的 *V*<sub>OC</sub> 达到了稳态最大值所用时间仅有 1.9 s, 而基础器件需要大约 3 s. 这是由于共掺抑制了缺陷引起的非辐射复合, FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜本身的辐射复合减少, 从而产生更快的响应, 这与我

们测量的 TRPL 结果一致.

钙钛矿太阳能电池的空气稳定性对其以后的商业化应用至关重要. 为了研究器件的稳定性, 测量了基于未掺杂 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜与最优掺杂条件下 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的 PSCs 的空气稳定性, 测试器件均未封装, 存储在 20 °C, 相对湿度约 20% 的空气环境中, 测试结果如图 9(b) 所示. 可以看到, 未封装未掺杂的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜制备的器件在黑暗的大气环境中存储 1000 h 后仅保留了 51% 的原始效率. 相比之下, 基于最优掺杂条件下 FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜制备的 PSCs 表现出更好的稳定性, 该器件在相同的储存条件和时间下, 依然保留了 80% 的原始效率. 这归因于 Cl<sup>-</sup> 的引入抑制了黄色 δ-FA<sup>+</sup> 相的生成, 促进了黑色 α-FA<sup>+</sup> 相的生长, 改善了晶体的结晶质量. 此外, FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 薄膜较大的晶粒尺寸、较少的晶界和针孔也可以改善器件在空气中的长期稳定性.

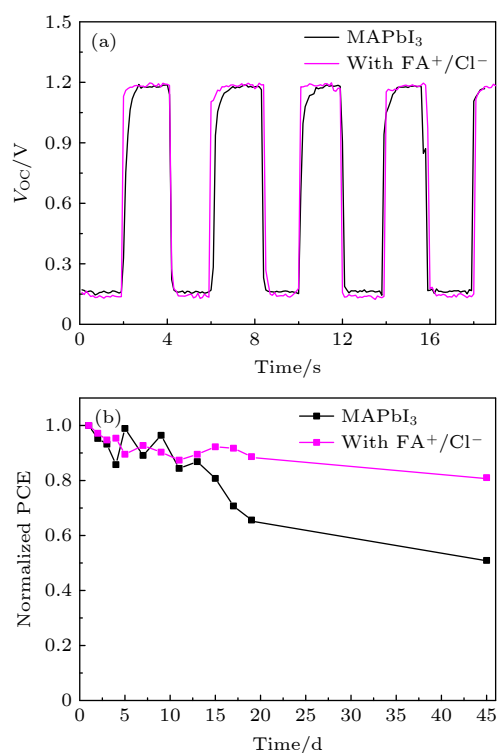


图9 基于MAPbI<sub>3</sub>薄膜与FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>薄膜制备的最优器件的(a)瞬态V<sub>OC</sub>光谱图和(b)空气中的稳定性  
Fig. 9. (a) Transient V<sub>OC</sub> spectrogram and (b) optimal device stability in the air prepared based on MAPbI<sub>3</sub> film and FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> film.

## 4 结论

本文通过在空气中对MAPbI<sub>3</sub>薄膜进行FA<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>掺杂,提高了钙钛矿太阳能电池的功率转换效率及稳定性,并对其影响机理进行了分析.经过研究发现单掺杂Cl<sup>-</sup>可以提高载流子的扩散长度,降低电子与空穴的复合概率.Cl<sup>-</sup>与空气中的水蒸气相互作用,诱导钙钛矿中间水合物(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O生成,促进薄膜结晶,从而提高电池性能.单掺杂FA<sup>+</sup>可以增加钙钛矿光吸收范围,提高器件的短路电流密度但是FA<sup>+</sup>易受到水汽的影响,诱导生成黄色δ-FAPbI<sub>3</sub>相,导致器件性能严重降低.共掺Cl<sup>-</sup>,FA<sup>+</sup>形成的FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>薄膜制备的器件性能有大幅度的提高,这是由于Cl<sup>-</sup>的引入使得非钙钛矿相δ-FA<sup>+</sup>中C—N单键和C=N双键得到抑制,黑色钙钛矿相α-FA<sup>+</sup>的C—N单键和C=N双键得到增强,从而可以促进α相钙钛矿的结晶,得到高质量的钙钛矿薄膜,进而提高电池的功率转换效率及稳定性.基于最优掺杂条件的FA<sub>y</sub>MA<sub>1-y</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>薄膜,制备出最高PCE为17.29%

的器件,并且在空气环境中储存1000 h后,无需任何封装,仍可保持80%的原始PCE.

## 参考文献

- [1] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Sang I S 2015 *Nature* **517** 476
- [2] Zhang X, Jin Z, Zhang J, Bai D, Bian H, Wang K, Sun J, Wang Q, Liu S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 7145
- [3] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **347** 967
- [4] Jeon N J, Na H, Jung E H, Yang T Y, Seo J 2018 *Nat. Energy* **3** 682
- [5] D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M, Kandada A, Petrozza A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3586
- [6] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. 2013 *Science* **342** 341
- [7] Michael M L, Joel T, Tsutomu M, Takurou N M, Henry J S 2012 *Science* **338** 643
- [8] Akilhiro K, Kenjiro T, Yasuo S, Tsutomu M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [9] NREL, National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies, 2021. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell-pv-eff-emergingpv-rev210726.pdf>.
- [10] Nenon D P, Christians J A, Wheeler L M, et al. 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2072
- [11] Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, Stranks S D, Nicholas R J, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 5561
- [12] Wu J, Dong J J, Chen S X, Hao H Y, Xing J, Liu H 2018 *Nanoscale Res. Lett.* **13** 293
- [13] Niu Q, Deng Y, Cui D, Lv H, Min Y 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 22
- [14] Chen S, Dong J, Wu J, Hou S, Hao H 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **201** 110110
- [15] Wang C, Long Y, Liu X, Fu S, Wang J, Zhang J, Hu Z, Zhu Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 48
- [16] Xiang Y, Ma Z, Zhuang J, Lu H, Jia C, Luo J, Li H, Cheng X 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 37
- [17] Li X, Yang J, Jiang Q, Chu W, Zhang D, Zhou Z, Ren Y, Xin J 2017 *Electrochim. Acta* **247** 460
- [18] Xu Y Z, Zhu L F, Shi J J, Xu X, Xiao J Y 2016 *Chemphyschem* **17** 112
- [19] Zhao Y, Tan H, Yuan H, Yang Z, Fan J Z, Kim J, Voznyy O, Gong X, Quan L N, Tan C S 2018 *Nat. Commun.* **9** 1607
- [20] Li X E, Chen X J, Zhang M, Zu Y 1995 *Rare Met. Mater. Eng.* **24** 65 (in Chinese) [李晓娥, 陈秀娟, 张森, 祖庸 1995 稀有金属材料与工程 **24** 65]
- [21] Isikgor F, Li B, Zhu H, Xu Q H, Ouyang J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 12543
- [22] Mu C, Pan J, Feng S, Li Q, Xu D 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1601297
- [23] Xie F, Chen C C, Wu Y, Li X, Cai M, Liu X, Yang X, Han L 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1942
- [24] Lee Y M, Yun J H, Matsuyama A, et al. 2019 *Appl. Phys. Express* **12** 051003
- [25] Kim M, Kim G H, Lee T K, Choi I W, Dong S K 2019 *Joule* **3** 2179
- [26] Liu Z, Shi T, Tang Z, Bo S, Liao G 2016 *Nanoscale* **8** 7017
- [27] Luo J, Jia C, Wan Z, Han F, Zhao B, Wang R 2017 *J. Power Sources* **342** 886
- [28] Peng J, Wu Y L, Ye W, et al. 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1792

# Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping<sup>\*</sup>

Yan Jia-Hao<sup>1)</sup> Chen Si-Xuan<sup>2)</sup> Yang Jian-Bin<sup>1)</sup> Dong Jing-Jing<sup>1)†</sup><sup>1)</sup> (*School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China*)<sup>2)</sup> (*School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China*)

( Received 2 May 2021; revised manuscript received 16 June 2021 )

## Abstract

ABX<sub>3</sub> crystalline perovskite material has many advantages: good photoelectric absorption property, high charge carrier mobility, good film formation, long charge carrier lifetime, and easy bandgap adjustment for absorption layer of perovskite solar cells. As a result, the power conversion efficiency (PCE) of the organic-inorganic halide perovskite solar cells (PSCs) has taken a tremendous step forward, from 3.9% in 2009 to a recently reported value over 25.5%. Thus, it shows great potential to compete with traditional silicon solar cells. However, PSCs preparing conditions are harsh and susceptible to environmental influences, thus leading to instability. Therefore, it is essential to prepare high-performance and stable PSCs in an air environment. This study aims to use the ion doping method to improve the performance and stability of PSCs and analyze the mechanism. This work focuses on enhancing PSCs efficiency and stability by performing FA<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> doping experiments on MAPbI<sub>3</sub> films in air. The results show that a single Cl<sup>-</sup>-doping increases the carrier diffusion length, reducing the recombination of electrons and holes, and inducing the perovskite intermediate hydrate (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O to form, promoting the crystallization of the thin film, and improving the device performance. On the other hand, a single FA<sup>+</sup>-doping will reduce the bandgap of perovskite and increase the short-circuit current density ( $J_{SC}$ ) of the device, and FA<sup>+</sup> is susceptible to the influence of water vapor to induce a yellow  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite film to form, which leads the device performance to degrade. However, the prepared co-doping Cl<sup>-</sup>, FA<sup>+</sup> significantly improves overall PSCs device performance, yielding the highest PCE of 17.29%, and showing excellent stability by maintaining over 80% of the original PCE without any encapsulation after 1000-hour storage in ambient air.

**Keywords:** perovskite solar cells, organic-inorganic hybrid, ion doping, stability**PACS:** 68.55.Ln, 84.60.Bk, 84.60.Jt**DOI:** [10.7498/aps.70.20210836](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836)

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404293) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 2652019121).

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