

氯掺杂甲胺基钙钛矿电池的性能及其改进

刘钰雪 明逸东 吴聪聪[†]

(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2022年5月16日收到; 2022年6月26日收到修改稿)

金属卤化物钙钛矿由于其高吸收系数、长距离载流子扩散长度和可调带隙, 近年来在太阳能电池等光电器件中得到了广泛应用, 有望实现商业应用. 甲胺铅碘 (MAPbI₃) 作为一种标准的钙钛矿化合物组分已得到了充分的研究, 然而, 湿化学法制备的多晶薄膜由于其低形成能通常会生成较多的晶体缺陷 (包含界面和晶界处缺陷), 这是导致相变的一个重要原因, 因此降低材料中的缺陷密度是提高钙钛矿稳定性的一个重要手段. 虽然缺陷钝化是制备高效钙钛矿太阳能电池最常用的方法之一, 但是分子钝化基团与钙钛矿晶体之间相对较弱的二次键可能会给实际设备的应用带来困难, 特别是在高温、潮湿和紫外线 (UV) 光等恶劣环境下操作时. 另一种策略是通过调控卤化物组成来提高其本征结构稳定性. 本文以氯甲胺 (MACl) 和碘化铅 (PbI₂) 作为前驱体通过一步旋涂法制备了两相钙钛矿 (MAPbI₂Cl). 结果表明, 氯离子掺杂替代部分碘离子可以更好地诱导钙钛矿结晶, 进而稳定 MAPbI₃ 晶格. 经过 Cl 掺杂的钙钛矿层表现出更低的缺陷态密度, 对比于原始薄膜, Cl 的载流子寿命增加了 7 倍, 与此同时, 功率转换效率 (PCE) 和操作稳定性都得到了很大的改善, PCE 从 11.41% 提高到 13.68%. 器件具有良好的操作稳定性, 在最大功率点输出 8000 s 后并未显示出明显的衰减. 本文为制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池提供了全新的思路.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 氯掺杂, 缺陷钝化, 高稳定性

PACS: 73.40.Sx, 73.50.Pz, 84.60.Jt, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.71.20220966

1 引言

随着全球经济的快速发展, 对能源的需求也呈现出快速上升的趋势, 由此造成的能源危机和环境污染问题亟待解决. 因此, 有必要找到一种清洁、可再生和可持续的替代能源. 长期以来, 来源丰富的太阳能被认为是最好的替代能源之一, 但其利用率和转换技术一直是限制因素^[1]. 近几十年来, 硅一直是制造太阳能电池的主要材料. 但自从有机金属卤化物钙钛矿被发现以来, 由于其特殊的光吸收性能, 成为国际上材料科学领域最热门的研究课题之一^[2]. 最初, 钙钛矿被用作全固态染料敏化太阳能电池的增敏剂, 但很快就发现有机金属卤化物钙钛矿具有

电荷传输特性, 可以作为电荷传输介质^[3]. 且具有优异的光电性能、高吸收系数、高载流子迁移率、长载流子寿命、低激子结合能和强光致发光效率等特性. 采用有机金属卤化物钙钛矿制备的太阳能电池, 在功率转换效率 (PCE) 方面取得了令人瞩目的成就, 从约 3.8% 显著提高到 25% 以上, 彻底改变了近年来的光伏研究现状^[4]. 钙钛矿材料已被广泛应用于各个光电领域, 如太阳能电池、光电探测器、发光二极管、晶体管以及激光器等. 因此, 钙钛矿太阳能电池被认为是取代目前主导光伏市场的硅基太阳能电池的优秀候选电池^[5].

典型的有机-无机杂化钙钛矿的化学式为 ABX_3 , 其中 A 是有机或无机阳离子基团 (如 MA, FA 或 Cs), B 是二价金属离子 (Pb 或 Sn), X 是卤素阴离

[†] 通信作者. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn

子 (I, Br 或 Cl), B 位金属离子和 X 位卤素阴离子在空间内形成以 B 为中心 X 为角的 $[BX_6]^{4-}$ 正八面体结构, 这些正八面体构成了钙钛矿结构的基本三维骨架, 而有机基团 A 填充于这些八面体之间的空隙当中^[6]. 钙钛矿类化合物种类繁多, 且均具有良好的光伏特性. 其中 MAPbI_3 已被广泛研究, 且被视为钙钛矿化合物标准模板. 钙钛矿太阳能电池的降解和稳定性取决于多种因素, 其中钙钛矿层的物理和化学结构起着重要作用, 因此钙钛矿层的薄膜质量在很大程度上决定了整个电池的性能. 然而 MAPbI_3 的结构不稳定, 影响了太阳能电池的长期稳定性, 并限制了其实际应用^[7]. 一些研究测试分析钙钛矿降解的原因, 结果表明, 这一过程由水分、紫外线照射和高温造成, 为克服该问题, 科学家们已经做出了一些尝试^[8], 研究包括使用碳基化合物、各种无机材料和疏水性掺杂剂等方法阻止钙钛矿的降解. 然而, 加入额外的附加层会影响空穴传输材料 (HTMs) 和钙钛矿之间的能级或界面传输, 并增大传输电阻, 从而影响钙钛矿太阳能电池的 PCE^[9]. 通过引入混合阳离子和卤化物来调整钙钛矿的组成, 改变钙钛矿的晶体结构, 从而产生均匀大晶粒尺寸的钙钛矿, 可以提高太阳能电池的效率以及耐久性^[10]. 近年来, 提高有机金属卤化物钙钛矿材料的光电性能的一个至关重要的策略是使用混合卤化物钙钛矿, 即通过改变 X 位所使用的卤素成分或使用不同卤化物的比例来改变其光电特性. 因为混合卤化物钙钛矿具有光吸收能力高、载流子扩散长度大、载流子迁移率高和带隙可调等优点, 已成为钙钛矿太阳能电池领域中一种有应用前景的材料^[11].

在 MAPbI_3 中加入少量的 Cl 可促进钙钛矿结晶, 稳定 MAPbI_3 晶格并提高器件的光电转换性能, 提升钙钛矿材料的湿稳定性和热稳定性^[12]. 此外, Cl 掺入钙钛矿已被证明是增强钙钛矿太阳能电池 PCE 的有效策略^[13]. Odysseas 等^[14] 研究表明, 掺有 Cl 的 MAPbI_3 钙钛矿薄膜表现出良好的光捕获能力, 吸收光谱稳定, 能够在模拟一个标准太阳光下持续光照 1000 h. 根据报道 Cl 掺入钙钛矿前驱体溶液可改善 MAPbI_3 的光电特性 (例如, MAPbI_3 中电子和空穴的扩散长度约为 130 nm 和 90—105 nm, 而在 $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ 中增大了约 10 倍, 分别约为 1069 nm 和 1213 nm)^[15–17]. 而且, 与 MAPbI_3 相比, 混合卤化物钙钛矿可以抑制

钙钛矿分解, 提高电池的稳定性. 此外, 将 Cl 添加到更复杂的混合阳离子 (MACsFA) 和卤化物 (I 和 Br) 钙钛矿组合中使光电性能显著提高, 光载流子寿命和电荷载流子迁移率增大了 2 倍. 这些发现引起了人们对 Cl 取代钙钛矿的兴趣^[18]. 受这些成功方案的启发, 各种含有 Cl 的配方, 如氯化铅或 Cl 添加剂, 包括挥发性盐酸、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, 甚至非挥发性氯化钙和氯化钠等都被证明有助于形成高质量的钙钛矿薄膜^[19].

大多数报道的 Cl 掺杂 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿由 $\text{PbCl}_2+3\text{MAI}$ 或 MAPbI_3+Cl 添加剂配方制备^[20]. 初始, 掺杂 Cl 的 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 被认为是 MAPbI_2Cl . 然而, 一些报告通过 X 射线衍射 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM) 等表征发现, 这些配方中只有 MAPbI_3 形成, 而没有形成 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, 在最终的 MAPbI_3 薄膜中没有 Cl, 或其浓度低于分析仪器的检测限^[21]. 因为两种卤素的离子半径差异很大, 没有形成混合卤素结构的钙钛矿 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. 因此, 含 Cl 的化合物 (如 MACl 和 PbCl_2) 被认为是主要改善 MAPbI_3 薄膜形貌的添加剂^[22–24]. 虽然含氯前驱体的钙钛矿在太阳能电池中取得了成功, 但 Cl 如何影响这些薄膜的结构和电子传输特性是一个长期存在的难题^[25].

本文使用 MACl 和 PbI_2 两种材料通过一步旋涂法制备得到红棕色钙钛矿薄膜, 获得了 MAPbI_3 和 MAPbCl_3 的两相共存的钙钛矿 (MAPbI_2Cl), 对此两相钙钛矿进行一系列测试表征, 发现其具有结晶性好、载流子寿命长等优点. 此外, 其光电转换效率也得到了显著的提升, 与 MAPbI_3 的 11.41% 相比, 本研究的光电转换效率提升到 13.68%. 并且, 两相钙钛矿在光照下测试 8000 s 效率基本保持不变, 保持稳定输出.

2 实验部分

2.1 实验材料

本文使用的试剂和药品为 MAI, PbI_2 , MACl , TiO_2 浆料 (18NR-T), 购买自西安宝莱特光电有限公司; 乙腈、乙醇购自 Aladdin 且直接使用; 甲胺溶液 (乙醇质量分数为 33%) 购自 Alfa Aesar, 无需纯化.

2.2 电池制备

称取等物质的量的 MACl 和 PbI_2 固体粉末,

将该混合物溶于甲胺溶液和乙腈溶液 (体积比 1:1) 的混合液中, 配制成浓度为 0.5 mol/L 的溶液, 随后将配置好的溶液超声 (110 W, 40 kHz) 20 min, 得到淡黄色钙钛矿溶液待用^[26]. 将 35 mL 2 mol/L 的 HCl 和 2.53 mL 乙醇的混合溶液缓慢加入 369 mL 异丙醇钛和 2.53 mL 乙醇的混合溶液中来制备氧化钛致密层. 称取 TiO₂ 浆料 (18NR-T) 和乙醇 (TiO₂ 与乙醇质量比为 1%:7%) 来制备氧化钛介孔层. 钙钛矿器件的制备过程如下: 将 FTO 导电玻璃分别用洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇和乙醇超声清洗 20 min, 最大程度去除表面的污垢和有机物, 吹干后用紫外臭氧处理 30 min. 氧化钛致密层溶液在 FTO 玻璃上以 5000 r/min 旋涂 30 s, 放置在烤板上 150 °C 退火 10 min. 然后以 6000 r/min 在氧化钛致密层上旋涂氧化钛介孔层, 之后置于马弗炉内 500 °C 退火 1 h. 冷却至室温后, 再次用紫外臭氧处理 30 min. 在高氮氛围的手套箱内旋涂 MAPbI₂Cl 前驱体溶液, 转速为 2500 r/min, 时间为 30 s, 待旋涂结束后, 100 °C 退火 10 min. 待钙钛矿退火完毕冷却至室温, 采用刮涂的方法制备碳电极, 至此钙钛矿太阳能电池制备完成.

2.3 表征

分析钙钛矿层薄膜的结晶程度、晶体取向等的 X 射线衍射仪仪器型号为 D8 Advance (德国布鲁克公司). 分析钙钛矿层薄膜表面形貌的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 的仪器型号为 Sigma 500. UV-Vis 测试使用日本岛津公司的 UV-3600. 稳定光致发光 (PL) 和瞬态光致发光 (TRPL) 通过 PICOQUANT GMBH 获得. 电流密度-电压 ($J-V$) 通过 Keithley 2400 系列测试仪测试, 太阳模拟器使用 AM 1.5G 滤光片, 采用光功率计标定光强为 100 mW/cm². 钙钛矿太阳能电池的入射光电子转换效率 (IPCE) 采用 300 W 氙灯 (Newport 66984) 测量. 电导率、暗态 $J-V$ 特性测试 (Tafel) 和空间电荷限制电流 (SCLC) 在环境条件下由 Keithley 2400 源测量. 样品的元素结合能信息是通过 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250Xi) 获得.

3 结果与讨论

与传统前驱体溶液相比, 甲胺溶液与高挥发性

溶剂兼容, 可以在环境空气中干燥湿膜, 而不需要任何后处理. 并且在旋涂过程中, 随着溶剂的快速蒸发, 钙钛矿中间体迅速堆积, 能形成致密均匀的钙钛矿膜^[27]. 因此将摩尔比 1:1 的 MA₂Cl 和 PbI₂ 溶解在甲胺溶液和乙腈混合溶剂中, 通过一步旋涂法制备 MAPbI₂Cl 钙钛矿. 在手套箱内旋涂钙钛矿前体溶液, 在 100 °C 下热退火 10 min, 得到红棕色钙钛矿薄膜. 为了探究 Cl 的加入对钙钛矿组成以及薄膜结晶性能的影响, 对薄膜分别进行了 X 射线衍射 (XRD) 测试. 如图 1(a) 所示, 可观察到 MAPbI₂Cl 在 14.2°, 15.7°, 28.5°, 31.5°, 43.3° 具有 X 射线特征衍射峰, 分别对应钙钛矿的 (110), (100), (220), (200), (330) 晶面, 与 MAPbI₃ 和 MAPbCl₃ 的 XRD 谱对照, 证明 MAPbI₂Cl 是由 MAPbI₃ 和 MAPbCl₃ 组成的两相共存钙钛矿, 并且此两相钙钛矿的结晶性能比 MAPbI₃ 更好. 此外, 在图 1(a) 中可以观察到 12.7° 的 PbI₂ 微弱衍射峰, 这可能来自于薄膜中残留的 PbI₂ 的 (001) 晶面的衍射. 残留的少量 PbI₂ 能有效降低钙钛矿薄膜的缺陷浓度, 有助于钝化晶界, 促进形成有序钙钛矿晶粒, 并且残余的 PbI₂ 包围着钙钛矿晶粒, 进而有效改善钙钛矿电池的电荷传输, 提升钙钛矿电池的光电转换效率并消除迟滞^[28]. MAPbI₂Cl 钙钛矿结构如图 1(b) 所示, 甲胺离子和铅离子一部分与碘离子结合形成 MAPbI₃ 钙钛矿, 一部分与 Cl⁻ 结合形成 MAPbCl₃ 钙钛矿, 构成了两相共存的钙钛矿结构. 半导体材料的带隙吸收是由于价电子激发跃迁到导带而产生的, 吸收边的位置与材料的禁带宽度有关, 通过对物质的紫外-可见光的吸收光谱进行研究, 可以对物质的能带、缺陷、结构等进行分析、测定、判断, 因此对 MAPbI₂Cl 薄膜进行了紫外-可见光吸收光谱测试^[29]. 图 1(c) 为 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 的钙钛矿薄膜吸收光谱和带隙, 从图 1(c) 可以看出, 这两种钙钛矿材料在可见光到近红外波段都有吸收, 两者吸光范围相近. 将测得的紫外吸收光谱通过 Taut-Polt 计算得到两种钙钛矿的带隙值. MAPbI₃ 的带隙值 $E_g = 1.58$ eV, 而 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜的带隙 $E_g = 1.60$ eV. 实验证明 MAPbI₂Cl 与传统钙钛矿带隙接近, 因此两相钙钛矿并不会影响器件的吸光能力. 此外, 与 MAPbI₃ 相比, 两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的吸光度有所增大, 这归因于钙钛矿层结晶度的增大和表面形貌的改善.

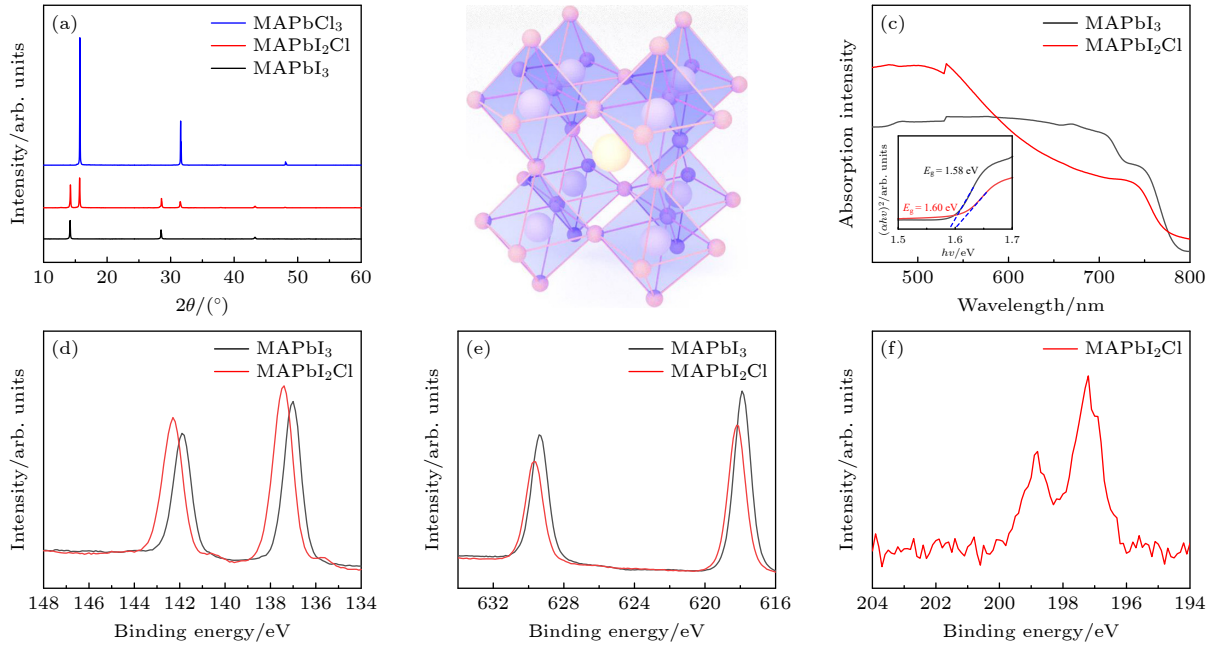


图 1 (a) MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 的 XRD 图谱; (b) 两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的结构示意图; (c) 相应的紫外吸收光谱和带隙. MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜的 XPS 谱图 (d) Pb 4f; (e) I 3d; (f) Cl 2p

Fig. 1. (a) XRD patterns of MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (b) schematic diagram of the structure of the MAPbI₂Cl; (c) UV-Vis absorption spectra of MAPbI₃ and MAPbI₂Cl (inset: calculated bandgap); (d) XPS spectra of Pb 4f core-level and (e) I 3d core-level of MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (f) XPS spectra of Cl 2p core-level of MAPbI₂Cl.

为研究 MAPbI₂Cl 两相钙钛矿薄膜中各离子的化学状态, 对制备的两相钙钛矿薄膜进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征测试, 其结果如图 1(d)—(f) 所示. 从图 1(f) 中可以看出, 两相钙钛矿中出现了 Cl 的特征峰. 此外, 从 Pb 4f 光谱 (图 1(d)) 和 I 3d 光谱 (图 1(e)) 可以看出, 引入 Cl 的 MAPbI₂Cl 两相钙钛矿薄膜进一步导致 Pb 4f 和 I 3d 的结合能移动到更高的能量, 表明其化学环境发生变化, 因为加入的 Cl 与游离的铅离子结合, 有效钝化钙钛矿的晶界缺陷, 促进成核和晶体生长, 在衬底上充分覆盖, 获得高质量的钙钛矿薄膜, 有助于提高钙钛矿太阳能电池的性能.

为比较两相钙钛矿与 MAPbI₃ 的形态变化, 进行扫描电子显微镜 (SEM) 测试, 如图 2(a), (b) 所示. MAPbI₃ 钙钛矿薄膜形态紧凑、光滑, 晶体晶粒尺寸为约 100 nm. 而两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的晶粒尺寸可达到 300 nm 左右. 为研究薄膜内部, 图 2(c), (d) 分别展示了 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜的横截面扫描电镜图像, 可以得出 TiO₂ 层和钙钛矿层的厚度. MAPbI₃ 钙钛矿层和两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 层的厚度分别为 471 nm 和 558 nm. 结果表明, 两相钙钛矿可显著促进钙钛矿晶体的生长, 减小钙钛矿薄膜中缺陷态的比例,

使其具有更大的晶粒尺寸, 从而有望获得更好的太阳能电池性能.

图 3(a)—(b) 分别是 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜在 600—900 nm 的稳态 (PL) 和瞬态 (TRPL) 光致发光光谱. 如图 3(a) 所示, 这两种钙钛矿薄膜发射峰位置没有变化, 在 763 nm 处都有一个发射峰. 此外, 可以观察到光致发光强度发生了变化, MAPbI₂Cl 的光致发光强度几乎是 MAPbI₃ 钙钛矿层的 3 倍, 表明 MAPbI₂Cl 薄膜内部光生载流子的复合得到抑制, 可归因于晶体缺陷和非辐射重组途径减少. 瞬态 PL 光谱是使用双指数函数模型来拟合的 PL 衰减来获得有关电荷载流子动力学的信息, 如图 3(b) 所示^[30]. 平均寿命定义为 τ_{ave} 可以用 (1) 式得到:

$$f(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + B, \quad (1)$$

其中, τ_1 和 τ_2 分别指的是快、慢分量的衰减时间, A_1 和 A_2 是对应的衰减幅度, B 是常数. τ_1 对应表面电荷载流子复合, τ_2 与载流子在钙钛矿层的辐射复合有关, 平均寿命定义为 τ_{ave} 可以由下式计算:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}. \quad (2)$$

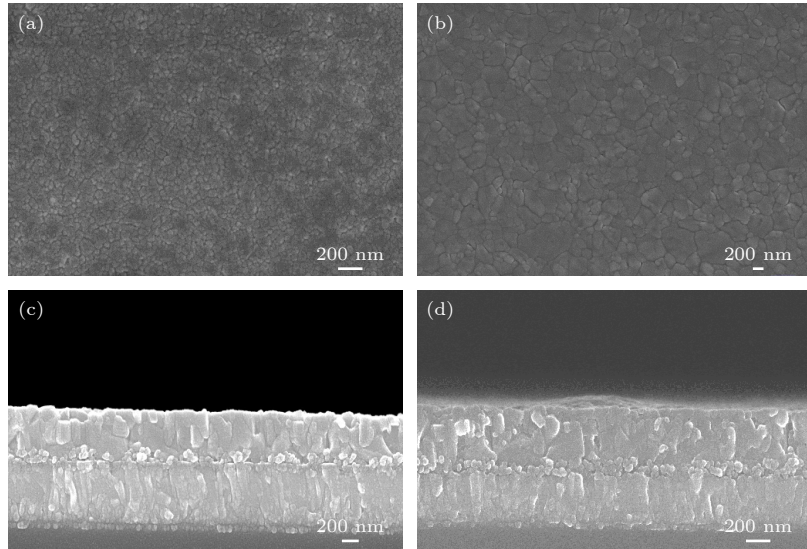


图 2 (a) MAPbI₃ 和 (b) 两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的表面 SEM 图像; (c) MAPbI₃ 和 (d) MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜横截面 SEM 图像
Fig. 2. Top-view SEM images of (a) MAPbI₃ and (b) MAPbI₂Cl; cross-sectional SEM images of (c) MAPbI₃ and (d) MAPbI₂Cl.

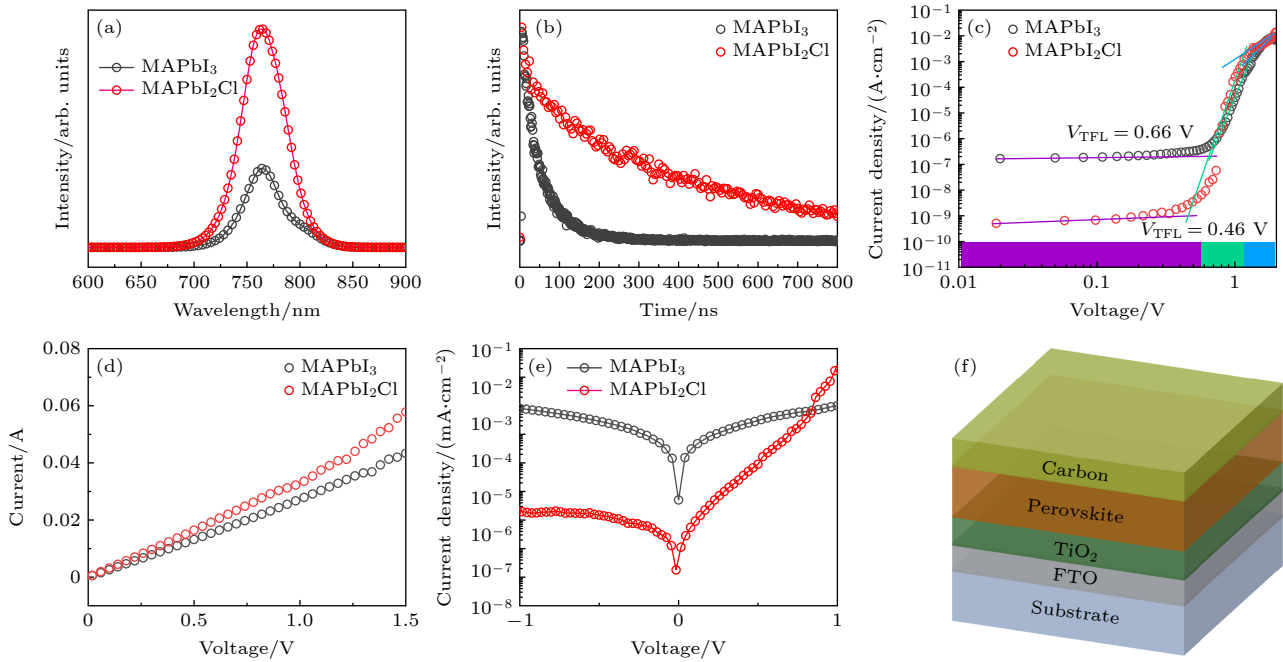


图 3 钙钛矿薄膜的 (a) 稳态 PL 光谱和 (b) 瞬态 PL 光谱; 基于 FTO/钙钛矿/碳结构的 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿器件 (c) SCLC 曲线, (d) I - V 特性曲线, (e) 暗 J - V 特性曲线; (f) 钙钛矿太阳能器件的器件结构图

Fig. 3. (a) Steady-state PL spectra and (b) time-resolved PL spectra of MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (c) SCLC curves for the MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (d) I - V curves for the MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (e) the dark J - V characteristics of MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (f) perovskite device structure diagram of PSCs.

器件的性能参数见表 1. MAPbI₃ 的 τ_1 和 τ_2 分别为 63.17 和 63.18 ns, 计算得到 τ_{ave} 为 63.17 ns, 而 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜 τ_1 和 τ_2 分别延长至 503.28 和 209.45 ns, 对应的平均寿命增加到 466.55 ns. 加入 Cl 后, 形成的两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 延长了载流子寿命. 结果表明与 MAPbI₃ 相比, 两相钙钛矿具有更低的缺陷密度, 更优异的载流子传输性能,

表 1 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜器件的瞬态 PL 性能参数

Table 1. Transient PL performance parameters of MAPbI₃ and MAPbI₂Cl perovskite thin film devices.

	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	τ_{ave}/ns
MAPbI ₃	20.43	63.17	11.86	63.18	63.17
MAPbI ₂ Cl	23.45	503.28	8.05	209.45	466.55

发生非辐射复合更少. 此外, 钙钛矿薄膜的形貌也得到改善, 最终形成了高质量的钙钛矿薄膜.

为了研究两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 对器件性能的影响, 通过制备 FTO/TiO₂/钙钛矿/PCBM/Au 结构的器件, 来计算钙钛矿层缺陷态密度. 图 3(c) 展示了 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 的空间电荷限制电流 (SCLC) 曲线, 根据电流 $J \propto V^n$ 中指数 n 的数值不同, 将曲线分为 3 部分: $n = 1$ 是欧姆区域, $n = 2$ 是空间电荷限制电流区域, $n > 3$ 属于缺陷态填充极限区域. 图中欧姆区域和空间电荷限制电流区域之间的拐点对应的横坐标就是缺陷态填充极限电压 (V_{TFL}), 这个电压是由钙钛矿薄膜的缺陷态密度决定的, 可由 (3) 式计算^[31,32]:

$$V_{\text{TFL}} = \frac{eN_t L^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (3)$$

式中, e 是基本电荷, L 是钙钛矿层厚度, ϵ 是钙钛矿材料介电常数 (对于 MAPbI₃, $\epsilon = 32$), ϵ_0 是真空介电常数 (8.85×10^{-12} F/m). 根据计算得出, MAPbI₃ 的缺陷态密度为 1.058×10^{16} cm⁻³, 而两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的缺陷态密度 N_t 减少到 5.23×10^{15} cm⁻³. 可见 Cl 的加入使得两相钙钛矿太阳能电池缺陷密度降低, 这之前 PL 的分析相符合. 当 $n = 2$ 时, 曲线属于空间电荷限制电流, 该区域符合 Mott-Gurney 定律, 根据此定律可以计算电荷迁移率, 如 (4) 式^[33]:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3}, \quad (4)$$

其中, V 是施加的电压, L 是钙钛矿层厚度, ϵ 是钙钛矿材料介电常数 (对于 MAPbI₃, $\epsilon = 32$), ϵ_0 是真空介电常数 (8.85×10^{-12} F/m), μ 是电荷迁移率. MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的电荷迁移率为 1.28×10^{-3} cm²/(V·s), 而 MAPbI₂Cl 两相钙钛矿薄膜具有更高的电荷迁移率, 为 5×10^{-3} cm²/(V·s). 表明了两相钙钛矿具有更高的结晶度, 显著得改善了薄膜质量, 提高了电荷迁移率. 图 3(f) 显示了钙钛矿太阳能电池的器件结构, 主要由镀有透明导电薄膜氟掺杂氧化锡膜 (FTO 膜) 的玻璃、电子传输层 (TiO₂)、钙钛矿层以及碳电极构成.

接下来对两相钙钛矿太阳能电池的载流子传输特性进行了相关测试. 通过测量 FTO/钙钛矿/Carbon 结构器件的电流-电压 ($I-V$) 特性曲线来评估钙钛矿的电导率, 如图 3(d) 所示. 可通过 (5) 式来计算钙钛矿的电导率:

$$\sigma = d/(AR), \quad (5)$$

其中, A 是钙钛矿薄膜的有效面积, d 是钙钛矿薄膜的厚度, R 是从 $I-V$ 曲线中得到的电阻, σ 是钙钛矿薄膜的电导率^[34]. MAPbI₃ 钙钛矿的电导率为 225.06 S/cm, 两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的是 359.63 S/cm. 两相钙钛矿薄膜具有较高的电导率表明它具有更好的电荷传输性能.

为了验证钙钛矿薄膜的陷阱钝化效果, 制备了 FTO/TiO₂/钙钛矿/Carbon 结构的器件, 进行暗态 $J-V$ 特性测试, 如图 3(e) 所示. 由于太阳能电池的 $J-V$ 特性通常受二极管原理支配, 基于二极管方程, 单结太阳能电池的开路电压 (V_{OC}) 可以描述为

$$V_{\text{OC}} = \frac{mkT}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{SC}}}{J_0} + 1 \right), \quad (6)$$

其中, m 为理想因子, k 为玻尔兹曼常数, T 是温度, J_{SC} 和 J_0 是光生和暗饱和电流密度. 该公式表明 V_{OC} 对 J_{SC} 和 J_0 的依赖关系, 即太阳电池的反向饱和电流密度 J_0 和理想因子 m 是评价电池特性的重要参数^[35]. 一般来说, J_0 受电池中电荷载流子的复合控制, 其中低 J_0 总是伴随着复合的抑制, 对效率提升有着重要意义. J_0 可以通过半对数 $J-V$ 线性回归曲线图中二极管接通电压区域零电压时的截距来确定. 太阳能电池理想因子 m 在 1—2 之间, 反映了电池内部扩散电流与复合电流的共同作用, 其数值大小表明两种电流的占比. 通过估计扩散主导电流区域的半对数电流密度-电压 ($J-V$) 曲线的斜率, 提取理想因子^[36]. 如图 3(e) 所示, MAPbI₂Cl 器件的 J_0 (1.12×10^{-6} mA/cm²) 比传统 MAPbI₃ 器件的 J_0 (5.03×10^{-5} mA/cm²) 小 1 个数量级左右. 此外, 与 MAPbI₃ 器件的 $m = 1.45$ 相比, MAPbI₂Cl 器件的 m 值显著降低到 1.06, 表明载流子复合受到抑制, 与之前的测量结果一致. 传统 MAPbI₃ 器件的高 J_0 和 m 值表明高漏电流密度和显著的载流子复合, 这限制了 V_{OC} 和填充因子 (FF), 进一步限制了 MAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的 PCE.

钙钛矿太阳能电池光电转换效率的测试, 是在 AM 1.5G 100 mW/cm² 的模拟太阳光照射下进行的, MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 作为钙钛矿吸光层制备太阳能电池的最佳效率 $J-V$ 曲线如图 4(a) 所示, 器件的性能参数见表 2. 钙钛矿层为 MAPbI₃ 器件

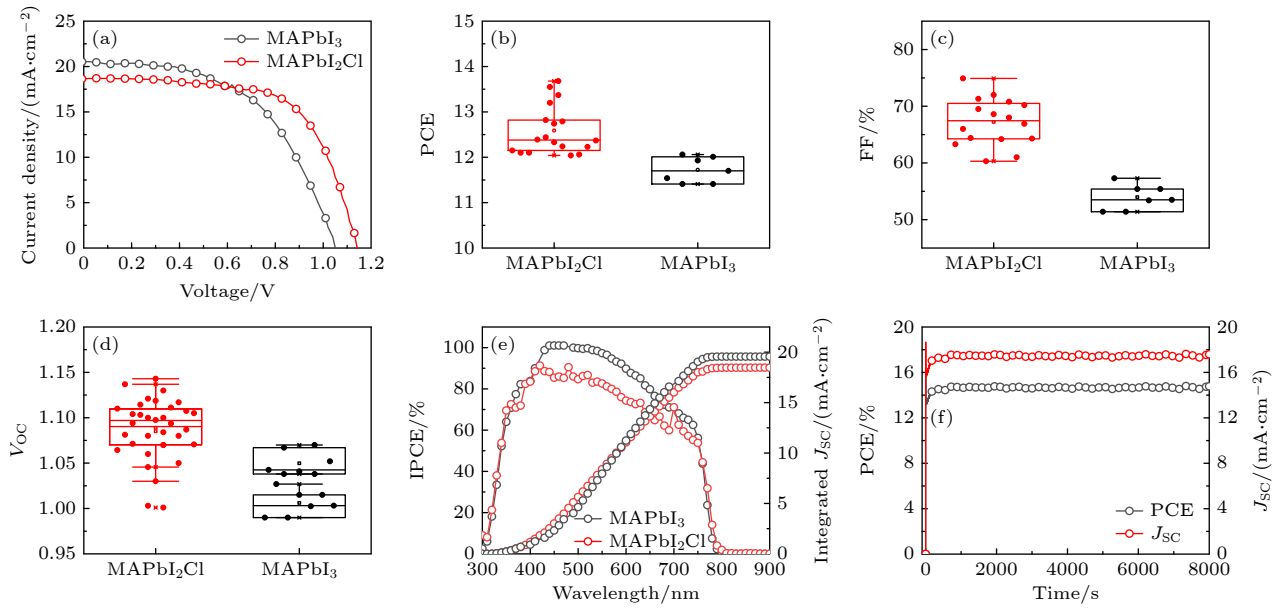


图 4 (a) AM 1.5 G 100 mW/cm² 的模拟太阳光照射下反向扫描的 J - V 曲线; (b) 器件的效率分布图; (c) 器件填充因子分布图; (d) 器件的开路电压分布图; (e) MAPbI₂Cl 和 MAPbI₃ 的 IPCE 光谱; (f) MAPbI₂Cl 最大功率点的稳态输出和电流密度
Fig. 4. (a) J - V curve of PSCs under simulated AM 1.5 G sunlight at 100 mW/cm²; statistics of (b) PCE (c) FF and (d) V_{OC} based on MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (e) IPCE and integrated J_{SC} spectra of MAPbI₃ and MAPbI₂Cl; (f) power output and current density at the steady-state maximum power point of MAPbI₂Cl PSC.

的 PCE 为 11.41%，开路电压 (V_{OC}) 为 1.038 V，短路电流密度 (J_{SC}) 为 19.84 mA/cm²，FF 为 55%。而基于两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的器件表现出更优异的 13.68% 的器件效率，其中 V_{OC} 为 1.143 V， J_{SC} 为 18.65 mA/cm²，FF 为 64%。可以明显看出开路电压和填充因子得到大幅提升，可能是由于两相钙钛矿有效地钝化了铅的空位缺陷，钙钛矿薄膜结晶度的提高，显著减少了钙钛矿层的非辐射复合，这有助于从钙钛矿中提取载流子，提升钙钛矿太阳能电池的性能。因为 Cl 的加入使钙钛矿层的带隙增加，短路电流密度降低 [37]。为了进一步探究器件的可重复性，制备了 20 个太阳能电池进行测试，统计所有测得的数据，得到了 PCE，FF 和 V_{OC} 统计图，如图 4(b)–(d) 所示。通常采用单色光转换效率来验证太阳能电池的 J_{SC} ，图 4(e) 是基于 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿层器件的 IPCE 曲线，左边纵坐标是 IPCE 值，右边纵坐标为积分电流，其对应电池的短路电流密度。可以看出，MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿太阳能电池的短路电流密度分别为 19.5 mA/cm² 和 18.5 mA/cm²，与 J - V 特性曲线得到的短路电流密度在误差范围内吻合。MAPbI₂Cl 两相钙钛矿太阳能电池最大功率输出点的稳态电池性能曲线如图 4(f) 所示，稳定输出电流密度为 17.5 mA/cm²，稳定输出功率转换

效率为 14.6%，在模拟光照下照射 8000 s，曲线平稳，几乎看不到衰减，证明 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜具有优异的光稳定性。

表 2 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 作为钙钛矿吸光层制备器件的性能参数
Table 2. Performance parameters of devices prepared by MAPbI₃ and MAPbI₂Cl as perovskite absorbing layers.

	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	PCE/%
MAPbI ₃	1.038	19.84	0.55	11.41
MAPbI ₂ Cl	1.143	18.65	0.64	13.68

4 结 论

研究发现采用 MACl 和 PbI₂ 制备的钙钛矿是两相共存的钙钛矿，这种两相钙钛矿具有更高的结晶度，与 MAPbI₃ 钙钛矿 11.41% 的 PCE 相比，两相共存钙钛矿的 PCE 为 13.68%。此外，两相钙钛矿拥有更长的载流子寿命、更高的稳定性，在模拟太阳光照射下 8000 s，效率和电流密度仍基本保持不变。这项工作为钙钛矿太阳能电池制备提供了新思路。

参考文献

[1] Zhang Y H 2005 *Northern Eco.* **13** 5 (in Chinese) [张宇辉 2005 北方经济 **13** 5]

- [2] Huang Q J, Lin J P, Wei C H, Yao R H 2009 *Mater. Develop. Appl.* **6** 93
- [3] Shao J Z, Dong W, Deng Z H, Tao R H, Fang X D 2014 *Funct. Mater.* **45** 24008
- [4] Yoo J, Shin S, Seo J 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 2084
- [5] Zhang W H, Peng X C, Feng X D 2014 *ECTM* **33** 7
- [6] Zheng Y Y 2007 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [郑莹莹 2007 博士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [7] Zhou J S 2020 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing University of Chemical Technology) (in Chinese) [周军帅 2020 博士学位论文 (北京: 北京化工大学)]
- [8] Sun M J 2020 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing Jiao tong University) (in Chinese) [孙盟杰 2020 博士学位论文 (北京: 北京交通大学)]
- [9] Chen C 2019 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [陈聪 2019 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [10] Liu W 2020 *M. S. Thesis* (Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications) (in Chinese) [刘维 2020 硕士学位论文 (南京: 南京邮电大学)]
- [11] Zhao D L, Li T S, Xu Q L, Wang X T, Zhang L J 2019 *Chin. Opt.* **12** 964 (in Chinese) [赵电龙, 李天姝, 徐巧玲, 王雪婷, 张立军 2019 *中国光学* **12** 964]
- [12] Tong G, Lan X, Song Z, Li G, Li H, Yu L, Xu J, Jiang Y, Sheng Y, Shi Y, Chen K 2017 *Mater. Today Energy* **5** 173
- [13] Tong G, Son D Y, Ono L K, Liu Y, Hu Y, Zhang H, Jamshaid A, Qiu L, Liu Z, Qi Y B 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2003712
- [14] Odysseas Kosmatos K, Theofylaktos L, Giannakaki E, Deligiannis D, Konstantakou M, Stergiopoulos T 2019 *Energy Environ. Mater.* **2** 79
- [15] Dunlap-Shohl W A, Zhou Y, Padture N P, Mitzi D B 2019 *Chem. Rev.* **119** 3193
- [16] Ono L K, Juarez-Perez E J, Qi Y B 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 30197
- [17] Pool V L, Gold-Parker A, McGehee M D, Toney M F 2015 *Chem. Mater.* **27** 7240
- [18] Xu J, Boyd C, Yu Z J, et al. 2020 *Science* **367** 1097
- [19] Wang Y X, Luo J, Guo P C, Zhao X G, Yang Z S, Zhu H, Sun J 2015 *J. Inorg. Mater.* **7** 673 (in Chinese) [王艳香, 罗俊, 郭平春, 赵学国, 杨志胜, 朱华, 孙健 2015 *无机材料学报* **7** 673]
- [20] Liu Y Q 2019 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [刘亚青 2019 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [21] Ng T W, Chan C Y, Lo M F, Guan Z Q, Lee C S 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9081
- [22] Liu Z, Ono L K, Qi Y B 2020 *J. Energy Chem.* **46** 215
- [23] Wang M, Li B, Siffalovic P, Chen L C, Cao G, Tian J 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 15386
- [24] Odysseas Kosmatos K, Theofylaktos L, Giannakaki E, Deligiannis D, Konstantakou M, Stergiopoulos T 2019 *Energy Environ. Sci.* **2** 79
- [25] Jamshaid A, Guo Z, Hieulle J, Stecker C, Ohmann R, Ono L, Qiu L B, Tong G Q, Yin W J, Qi Y B 2021 *Energy Environ. Sci.* **14** 4541
- [26] Wang K, Wu C, Hou Y, Yang D, Ye T, Yoon J, Sanghadasa M, Priya S 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 3412
- [27] Wu C, Wang K, Li J, Liang Z, Li J, Li W, Zhao L, Chi B, Wang S 2021 *Matter* **4** 775
- [28] Park B W, Kedem N, Kulbak M, Lee D Y, Yang W S, Jeon N J, Seo J, Kim G, Kim K J, Shin T J, Hodes G, Cahen D, Seok S I 2018 *Nat. Commun.* **9** 8
- [29] Shao Y Q 2016 *M. S. Thesis* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese) [邵月琴 2016 硕士学位论文 (南京: 南京理工大学)]
- [30] Lee J W, Dai Z, Han T H, Choi C, Chang S Y, Lee S J, DeMarco N, Zhao H, Sun P, Huang Y, Yang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 1
- [31] Saidaminov M I, Abdelhady A L, Burlakov V, Murali B, Peng W, Dursun D, Wang L, Goriely A, Wu T, Mohammed O F, Bakr O M 2015 *Nat. Commun.* **6** 7586
- [32] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Yuan M, Alarousu E, Buin A, Chen Y, Hoogland S, Rothenberger A, Katsiev K, Losovyj Y, Zhang X, Dowben P A, Mohammed O F, Sargent E H, Bakr O M 2015 *Science* **347** 519
- [33] Peng J, Chen Y, Zheng K, Pullerits T, Liang Z 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 5714
- [34] Zheng J, Hu L, Yun J S, Zhang M, Lau C F, Bing J, Deng X, Ma Q, Cho Y, Fu W, Chen C, Green M A, Huang S, Ho-Baillie A W 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 561
- [35] Luo C, Zheng G, Gao F, Wang X J, Zhao Y, Gao X Y, Zhao Q 2022 *Joule* **6** 240
- [36] He T W, Li S, Jiang Y Z, Qin C, Cui M H, Qiao L, Xu H Y, Yang J, Long R, Wang H, Yuan M J 2020 *Nat. Commun.* **11** 1
- [37] Tang M C, Dang H X, Lee S, Barrit D, Munir R, Wang K, Li R P, Smilgies D M, Wolf S D, Kim D Y, Amassian A 2021 *Solar RRL* **5** 2000718

Properties and improvements of chlorine-doped methylamine-based perovskites

Liu Yu-Xue Ming Yi-Dong Wu Cong-Cong[†]*(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)*

(Received 16 May 2022; revised manuscript received 26 June 2022)

Abstract

Metal halide perovskite (MHP) has been widely used in optoelectronic devices such as solar cells in recent years due to their high absorption coefficients, long-range charge carrier diffusion lengths, and adjustable band gap, which is expected to achieve commercial application. Methylammonium lead iodide (MAPbI₃) has been fully investigated as a standard perovskite component, however, due to the low formation energy of polycrystalline films fabricated by wet chemical method, crystal defects (including interface and grain boundary defects) are generally inevitable, which is a principal factor leading to phase transition. Therefore, reducing the defect density of perovskite is a prominent approach to improve the stability of perovskite. Although defect passivation is one of the most commonly used methods to fabricate efficient perovskite solar cells (PSCs), the relatively weak secondary bond between molecular passivation group and perovskite crystal may bring difficulties to the application of practical devices, particularly when operating under harsh environments, such as high temperature, humidity, and ultraviolet light. Therefore, improving the intrinsic structure stability of the perovskite via changing its composition can be an effective way. Although perovskites containing chlorine precursors have been employed in solar cells device, how chloride ions affect the structural and electronic properties of these films was not understood yet. In this work, two-phase perovskite (MAPbI₂Cl) was fabricated by one-step spin coating with methylamine chloride (MACl) and lead iodide (PbI₂) as precursors. As a result, chloride (Cl) doping can superiorly induce perovskite crystallization and thus stabilize the MAPbI₃ lattice. The Cl doped perovskite layer shows lower defect density, and compared with the original MAPbI₃ film, the carrier lifetime of MAPbI₂Cl is increased by 7 times. Simultaneously, both of PCE and operational stability have been largely improved with PCE increased from 11.41% to 13.68%. There is no obvious degradation in the maximum power point output for nearly 8000 seconds in ambient conditions.

Keywords: perovskite solar cell, chlorine doping, defect passivation, high stability

PACS: 73.40.Sx, 73.50.Pz, 84.60.Jt, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.71.20220966

[†] Corresponding author. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn

氯掺杂甲胺基钙钛矿电池的性能及其改进

刘钰雪 明逸东 吴聪聪

Properties and improvements of chlorine-doped methylamine-based perovskites

Liu Yu-Xue Ming Yi-Dong Wu Cong-Cong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 207303 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220966

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220966>

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

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

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, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

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>

低温制备SnO₂电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO₂ electron transport layer for perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211930>

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>