

甲脒碘化铅单晶基钙钛矿太阳能电池的研究*

朱咏琪 刘钰雪 石洋 吴聪聪†

(湖北大学, 材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2022年7月21日收到; 2022年9月7日收到修改稿)

近年来, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) 由于其带隙接近理想值而受到了广泛关注, 成为钙钛矿太阳能电池中最具吸引力的光电功能材料. 然而由碘甲脒 (FAI) 和碘化铅 (PbI_2) 作为前驱体制备的传统钙钛矿层化学计量比不精准, 缺陷密度大, 稳定性差且结晶度较低, 导致钙钛矿太阳能电池性能很难进一步提高. 本文采用 FAPbI₃ 单晶制备的钙钛矿薄膜具有高结晶度, 高稳定性, 精确的化学计量比和低缺陷密度. 单晶钙钛矿薄膜的晶粒尺寸大, 晶界少, 导致晶界处缺陷较少, 提高了钙钛矿太阳能电池的短路电流密度 (J_{SC}) 和开路电压 (V_{OC}), 使其光电转换效率有了大幅度的提高. 本文为制备高稳定性、高结晶度和低缺陷密度的钙钛矿太阳能电池提供了一种有效策略.

关键词: 单晶, 钙钛矿太阳能电池, 结晶度, 缺陷密度**PACS:** 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.hj, 73.40.Sx**DOI:** 10.7498/aps.72.20221461

1 引言

近年来, 有机无机杂化钙钛矿被认为是最具潜力的光伏材料之一. 钙钛矿优异的光电性能在于其具有可调节的带隙^[1]、高吸收系数^[2]、低复合率^[3]和载流子的高迁移率^[4]. 迄今为止, 钙钛矿太阳能电池最高 PCE 达到 25.7%^[5]. 如此高的 PCE 已经可以与晶硅太阳能电池相媲美, 这使钙钛矿太阳能电池受到广泛的研究关注. 通过对钙钛矿薄膜结晶调制^[6,7]、界面能级工程^[8]、载流子动力学管理^[9]等方面的深入研究, 钙钛矿太阳能电池近几年在转换效率和稳定性等方面都取得了显著的进步^[10].

与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) 钙钛矿相比, FAPbI₃ 具有更高的热稳定性, 带隙为 (1.47 eV) 更接近肖克利-奎瑟极限带隙, 吸收系数高达 10^4 cm^{-1} , 载流子扩散长度达几百微米^[1,11]. 因此 FAPbI₃ 成为钙钛矿太阳能电池中最具吸引力的钙钛矿光电功能材料.

提高钙钛矿太阳能电池的性能, 关键是控制钙钛矿薄膜的质量和形貌. 起初, FAPbI₃ 薄膜是用碘甲脒 (FAI) 和碘化铅 (PbI_2) 的前驱体溶液通过一步旋转涂层沉积制备, 其薄膜形貌不易控制, 光电性能提升空间有限. 与多晶钙钛矿相比, 单晶钙钛矿具有较小的缺陷密度, 较长的载流子扩散长度, 因此单晶钙钛矿引起了研究者的极大兴趣. 多项研究表明, 单晶钙钛矿中的陷阱密度在 10^9 — 10^{10} cm^{-3} 左右, 与单晶硅缺陷密度相当^[12,13]. Dong 等^[12] 证明单晶钙钛矿具有极长的载流子扩散长度 (175 μm), 这使得它们能用于多功能光电应用. 单晶钙钛矿可以用于制备高效钙钛矿太阳能电池, 钙钛矿晶格的长程有序能显著减少晶界处的缺陷, 从而减少电荷复合^[14].

最近, 有研究^[15,16] 提出一种钙钛矿晶体再溶解的策略, 以低成本和可重复的方式制造高效和稳定的钙钛矿太阳能电池. 晶体再溶解策略制备出的钙钛矿薄膜可继承了钙钛矿晶体的特点, 如高结晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 62004064) 和湖北省重点研发计划项目 (批准号: 2022BAA096) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn

度、高纯度、精确的化学计量比、低缺陷密度、良好的环境稳定性和相稳定性^[17,18]. Zhang等^[19]认为相较于有机卤化物盐前驱体混合法, 晶体粉末法能减小是由于杂质或非钙钛矿相引起的化学计量学上的偏差, 从而提高钙钛矿太阳能电池光伏性能. Heo和Im^[20]用MAPbI_{3-x}Cl_x晶体粉末制备太阳能电池, 在不需要退火的情况下成功地制造出致密的、无针孔的钙钛矿薄膜, 由此制备的太阳能电池的PCE为18.6%.

Chen等^[21]用20 μm厚的MAPbI₃单晶制备出的太阳能电池PCE达到21.09%. Yen等^[22]用单晶钙钛矿粉末组成的前驱体溶液制备出大粒度且高结晶度钙钛矿太阳能电池. 研究表明, 基于MAPbI₃单晶的器件比基于MAPbI₃晶体粉末的器件效果更好, 因为MAPbI₃单晶的质量更高, 吸收系数更大, 载流子寿命和载流子扩散长度更长^[23,24]. 晶体溶解策略制备的钙钛矿太阳能电池效率迅速从10%以下提高到25.6%^[15,22,25].

相较于MAPbI₃, FAPbI₃具有更加优异的光电特性, 因此本工作通过溶解FAPbI₃单晶来制备太阳能电池的钙钛矿层, 所得到的钙钛矿薄膜继承了钙钛矿单晶的特性, 如高结晶度、高纯度、精确的化学计量比和低缺陷密度, 制备的太阳能电池PCE显著提高. 由FAPbI₃有机卤化物盐制备的钙钛矿太阳能电池PCE为14.54%; 由FAPbI₃晶体粉末制备的太阳能电池PCE为16.53%; 而由FAPbI₃单晶溶解制备的钙钛矿太阳能电池PCE达17.39%, 相较于有机卤化物盐和晶体粉末法有明显提升. 并且与有机卤化物盐制备的薄膜相比, 单晶溶解制备的薄膜具有更好的稳定性.

2 实验部分

2.1 钙钛矿太阳能电池的制备

透明导电玻璃基底(FTO)依次用洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声波清洗各20 min. 然后通过紫外线臭氧处理20 min. 二氧化钛电子传输层: 在FTO衬底上沉积致密TiO₂层, 然后通过紫外线臭氧处理20 min, 接着以6000 r/min旋涂配置好的介孔TiO₂ 50 s, 旋涂完成后100 °C干燥10 min, 然后放入马弗炉中500 °C退火30 min.

FAPbI₃有机卤化物盐前驱液的制备: 将纯度为99.9999%的FAI, 纯度为98%的PbI₂和纯度

为98%的甲基氯化铵(MACl)溶解于二甲基甲酰胺(DMF)与二甲基亚砜(DMSO)的混合溶剂中(体积比为4:1)得到浓度为1.5 mol/L的钙钛矿前驱液. FAPbI₃晶体粉末前驱液的制备: 将7.66 g纯度为99.9999%的FAI加入含有150 mL乙腈(ACN)的锥形瓶中, 剧烈搅拌, 然后将15.67 g纯度为98%的PbI₂与额外的50 mL ACN缓慢加入锥形瓶中. 剧烈搅拌24 h后, 然后用ACN和乙醚洗涤粉末6次. 然后放入真空烤箱中干燥24 h. 将干燥后的粉末和纯度为98%的MACl溶解于DMF与DMSO的混合溶剂中(体积比为4:1)得到浓度为1.5 mol/L的钙钛矿晶体粉末前驱液. FAPbI₃单晶前驱液的制备: 将纯度为99.9999%的FAI和纯度为98%的PbI₂溶解于γ-丁内酯(GBL)得到浓度为1.2 mol/L的钙钛矿单晶生长溶液, 然后使用聚四氟乙烯(PTFE)过滤器将溶液过滤到另一个烧杯中. 将烧杯用锡箔密封转移到封闭的马弗炉中. 溶液在50 °C加热0.5 h后, 以2 °C/h的速率从50 °C缓慢加热到100 °C, 最终得到FAPbI₃单晶. 然后用乙醚洗涤单晶3次, 将干燥后的单晶和纯度为98%的MACl溶解于DMF与DMSO的混合溶剂中(体积比为4:1)得到浓度为1.5 mol/L的钙钛矿单晶前驱液. 将这3种FAPbI₃钙钛矿前驱液滴加在沉积了二氧化钛的基片上, 先以1000 r/min的旋转速度旋涂10 s, 然后以6000 r/min的旋转速度旋涂25 s, 在倒数第10 s时在基片中心加注200 mL的ACN. 最后将钙钛矿薄膜放在150 °C烤板上退火10 min, 整个制备过程在充满氮气的手套箱中进行.

在充满氮气的手套箱内称取72.3 mg的2, 2', 7, 7'-四[N, N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9, 9'-螺二芴(spiro-OMeTAD), 溶于1 mL氯苯. 然后分别加入28.8 μL的4-叔丁基吡啶、17.5 μL双氟甲磺酰亚胺锂的乙腈溶液(520 mg/mL)和29 μL的FK209Co(III)TFSI盐的乙腈溶液(300 mg/mL), 搅拌至全部溶解后过滤备用. 将上述溶液滴加在钙钛矿层表面, 以4000 r/min的旋转速度旋涂30 s.

在1 × 10⁻⁸ Pa的真空条件下, 使用热蒸发器在spiro-OMeTAD上沉积150 nm厚的Au作为金属电极.

2.2 结构表征及性能测试

X射线衍射测试: 使用X射线衍射仪分析钙钛矿薄膜晶体性质, 扫描范围为10°—50°.

瞬、稳态荧光光谱 (PL) 测试: 使用 510 nm 的单色光激发钙钛矿薄膜样品, 使用荧光光谱仪收集 700—900 nm 范围内的稳态荧光光谱.

J-V 曲线测试: 在一个太阳光照下, 光强为 100 mW cm^{-2} , 对钙钛矿电池进行 *J-V* 曲线测试, 电池有效面积为 0.06 cm^2 , 扫描电压在 1.2—0 V 范围内.

交流阻抗测试: 在一个太阳光照下, 对钙钛矿电池进行电化学交流阻抗测试, 频率范围为 100 mHz — 2 MHz .

3 结果与讨论

3.1 FAPbI₃ 薄膜的相稳定性分析

图 1(a)—(c) 分别是 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的钙钛矿薄膜在湿度为 40% 的环境下放置 1 天, 3 天和 5 天的 X 射线衍射分析 (XRD) 图谱. 如图 1(a) 所示, 放置 1 天时均未析出 PbI₂, 且无 δ -FAPbI₃ 生成. 另外发现, FAPbI₃ 单晶作为前驱体制备的薄膜晶体取向性和结晶度比晶体粉末和有机卤化物盐钙钛矿薄膜要高. 放置 3 天时, 如图 1(b) 所示, FAPbI₃ 单晶作为前驱体制备薄膜有少量 PbI₂ 析出, 而晶

体粉末和有机卤化物盐钙钛矿薄膜不仅有 PbI₂ 析出, 还有少量 δ -FAPbI₃ 生成. 图 1(c) 中可知, 放置了 5 天的 FAPbI₃ 单晶作为前驱体制备的薄膜仍无 δ -FAPbI₃ 生成, 而晶体粉末和有机卤化物盐钙钛矿薄膜已生成大量 δ -FAPbI₃. 以上结果表明, 单晶作为前驱体制备的薄膜的稳定性要比晶体粉末和有机卤化物盐制备的薄膜要高. 这种稳定性的增强可以归因于单晶作为前驱体制备薄膜的相纯度和结晶度的提高, 有效地阻碍氧气和水分渗透到薄膜中, 从而延长钙钛矿薄膜的寿命^[26].

3.2 FAPbI₃ 薄膜的形貌表征分析

由 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的钙钛矿薄膜扫描电子显微镜 (SEM) 图像分别如图 2(a)—(c) 所示. 如图 2(a) 所示, FAPbI₃ 单晶制备的薄膜的晶粒比晶体粉末和有机卤化物盐制备的薄膜的晶粒更大、更均匀, 晶界更明显.

3.3 FAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的缺陷分析

图 3(a) 和 (b) 为 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐钙钛矿作为前驱体制备的钙钛矿薄膜

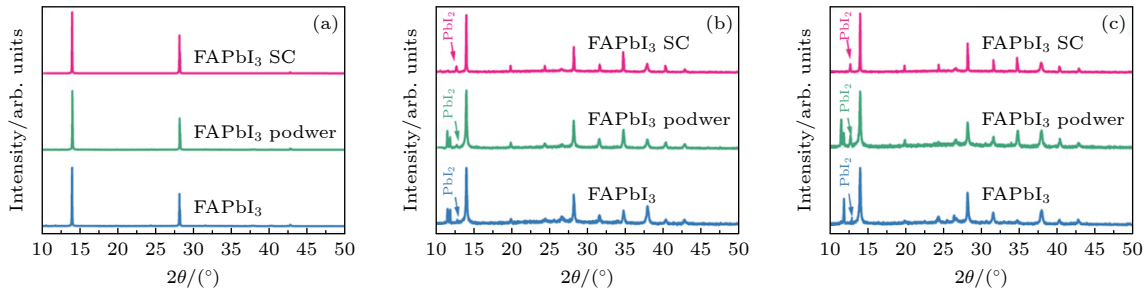


图 1 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐钙钛矿作为前驱体制备的钙钛矿薄膜在湿度为 40% 的环境下放置 1 天 (a), 3 天 (b) 和 5 天 (c) 的 XRD 图谱

Fig. 1. Powder XRD patterns of FAPbI₃ single crystals, crystal powders and organic halide salt perovskite as precursors prepared for perovskite thin films placed under 40% humidity for 1 day (a), 3 days (b) and 5 days (c).

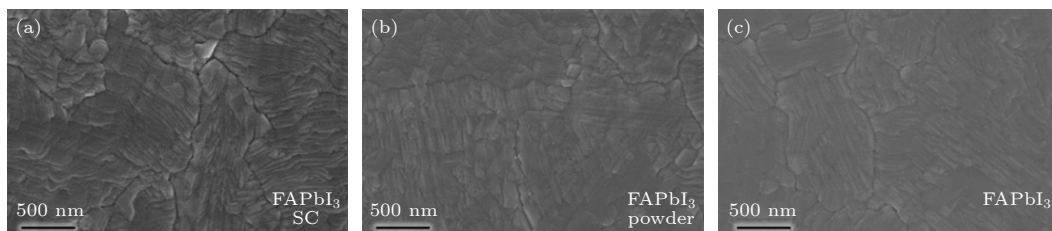


图 2 FAPbI₃ 单晶 (a)、晶体粉末 (b) 和有机卤化物盐 (c) 作为前驱体制备的钙钛矿薄膜的 SEM 图像

Fig. 2. SEM images of FAPbI₃ perovskite films prepared from single crystal (a), crystal powders (b) and organic halide salt (c).

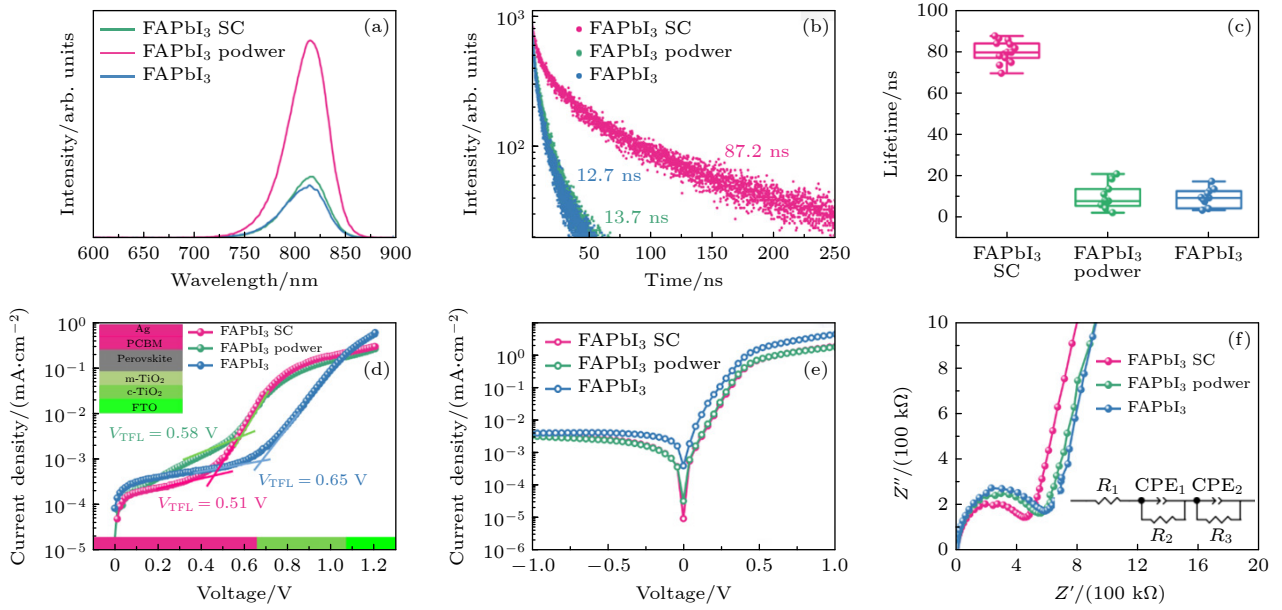


图3 FAPbI₃单晶、晶体粉末和有机卤化物盐钙钛矿作为前驱体制备的钙钛矿薄膜的稳态 PL 光谱 (a) 和瞬态 (TRPL) 光谱 (b); FAPbI₃单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的钙钛矿薄膜的平均寿命统计 (c); FTO/TiO₂ ETL/钙钛矿/PCBM/Ag 结构的纯电子器空间电荷限制电流 (SCLC)(d); FAPbI₃单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的器件的暗电流密度-电压 (*J*-*V*) 特性 (e); FAPbI₃单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的器件的电化学阻抗谱 (EIS)(f)

Fig. 3. Steady-state PL spectra (a) and time-resolved PL (TRPL) spectra (b) of perovskite films prepared from FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt; average lifetime statistics of perovskite films of FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt (c); space charge limited current (SCLC) plots of electron-only devices with an architecture of FTO/TiO₂ ETL/Perovskite/PCBM/Ag based on FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt perovskite (d); dark current density-voltage (*J*-*V*) characteristics of FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt devices (e); electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt devices (f).

的稳态 PL 光谱和瞬态 (TRPL) 光谱. FAPbI₃ 单晶钙钛矿薄膜稳态 PL 强度明显高于晶体粉末和有机卤化物盐, 这是因为 FAPbI₃ 单晶钙钛矿薄膜晶粒大, 晶界相对来说较少, 晶界处的缺陷减少, 从而减少了非辐射复合. FAPbI₃ 单晶钙钛矿薄膜相较于晶体粉末和有机卤化物盐薄膜有蓝移的趋势, 蓝移的现象与缺陷密度有关, 进一步验证了由单晶制备的钙钛矿薄膜比晶体粉末和有机卤化物盐钙钛矿制备的薄膜缺陷要小得多. 测量瞬态 PL 光谱, 利用双指数模型拟合 PL 衰减曲线^[27–29], 载流子寿命可以用 (1) 式计算. 平均寿命由 (2) 式计算得出.

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

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

其中 τ_1 是快速衰减分量的时间常数, τ_2 是慢衰减分量的时间常数, a_1 和 a_2 为衰减幅度, B 为常

数^[30]. 器件的性能参数见表 1. 单晶作为前驱体制备的钙钛矿薄膜平均寿命为 87.2 ns 远大于晶体粉末 (13.7 ns) 和有机卤化物盐 (12.7 ns) 制备的钙钛矿薄膜. 这说明单晶作为前驱体制备的钙钛矿薄膜具有更低的缺陷密度, 更优异的载流子传输性能, 发生非辐射复合更少. 另外, 本文统计了 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的薄膜的平均寿命如图 3(c) 所示, 单晶作为前驱体制备的薄膜寿命普遍要高于晶体粉末和有机卤化物盐的寿命.

表 1 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐钙钛矿薄膜器件的瞬态 (TRPL) 光谱性能参数.

Table 1. Time-resolved PL (TRPL) performance parameters of FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt perovskite thin film devices.

	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	T_{ave}/ns
有机卤化物盐	0.1432	19.53	0.5698	3.713	12.715
晶体粉末	0.1520	20.90	0.5652	4.40	13.66
单晶	0.1823	112.4	0.441	16.6	87.19

为了量化钙钛矿层的陷阱密度, 测量了 FTO/TiO₂ ETL/钙钛矿/PCBM/Au 结构的纯电子器件的空间电荷限制电流 (SCLC) 曲线, 如图 3(d) 所示. SCLC 分为 3 个区域: 线性区域、陷阱填充区域和无陷阱区域. 随着施加电压的增大, 出现拐点, 可以形成一个陷阱填充极限 (TFL) 区域, 拐点的电压是陷阱填充极限电压, 可以根据 (3) 式计算陷阱密度 (N_t):

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

其中, e 为元素电荷, L 为钙钛矿薄膜的厚度, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为 FAPbI₃ 的介电常数, V_{TFL} 为陷阱填充电压. 晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的钙钛矿计算出的陷阱密度分别为 $3.91 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.38 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 而单晶作为前驱体制备的钙钛矿陷阱密度低至 $3.44 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 这与 TRPL 分析的结果一致. 单晶和晶体粉末作为前驱体制备的钙钛矿陷阱密度降低可以归因于钙钛矿晶粒尺寸变大, 晶界减少, 晶界处的缺陷也随之减少.

钙钛矿陷阱密度的降低可以通过暗电流密度-电压 (J - V) 特性来进一步验证, 如图 3(e) 所示. 太阳能电池反向饱和电流密度 J_0 通常决定电池开路电压理论最大值, 可以根据 (4) 式计算反向饱和电流密度 J_0 ^[31]:

$$V_{\text{OC}} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{SC}}}{J_0} + 1 \right), \quad (4)$$

式中, n 为理想性因子, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, J_{SC} 和 J_0 分别为光生电流密度和反向饱和电流密度. n 和 J_0 可以由线性拟合的斜率和截距计算得出. FAPbI₃ 单晶, 晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的器件 J_0 分别为: $9.6 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$, $3.32 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ 和 $3.97 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, n 值分别为: 1.26, 1.27 和 1.52. 通常, J_0 受电池中的载流子复合影响, J_0 和 n 值越高说明载流子复合越多, FAPbI₃ 单晶器件的 J_0 和 n 值最小, 说明该器件缺陷少, 载流子复合受到抑制.

采用电化学阻抗谱 (EIS) 对界面载流子转移动力学进行了表征, 进一步解释了界面电荷输运过程和载流子复合, 在黑暗条件下测量了基于 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的钙钛矿太阳能电池的 EIS, 如图 3(f) 所示, Nyquist 图从左至右包含一个高频圆弧和一个低频圆弧, 分

别代表电荷转移电阻 (R_{tr}) 和电荷复合电阻 (R_{rec}). 通过对钙钛矿电池器件相对应的等效电路进行拟合, 计算得到 R_{tr} 和 R_{rec} . R_{tr} 越小说明传输电阻越小, 电荷积累也越小. R_{rec} 越大, 说明钙钛矿内部载流子复合越困难, 载流子层能收集到的电子和空穴就越多^[32]. 从图中可以看出晶体粉末和有机卤化物盐高频区的圆弧大于单晶, 说明单晶的传输电阻小.

在低频区, 晶体粉末和有机卤化物盐的圆弧要小于单晶的圆弧, 说明晶体粉末和有机卤化物盐的 R_{rec} 要小于单晶的 R_{rec} , 晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的钙钛矿太阳能电池内部复合电阻大. 经拟合后得到, FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的钙钛矿太阳能电池的 R_{tr} 分别为 $4.45 \times 10^2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, $5.59 \times 10^2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ 和 $6.01 \times 10^2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$. 较低的电荷转移电阻是由于钙钛矿的高电子迁移率, 促进了界面电荷转移. 这一结果表明, 在单晶作为前驱体制备的器件中, 电荷复合明显受到抑制.

3.4 FAPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的性能表征分析

对 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的钙钛矿太阳能电池进行了光伏测试, 器件结构如图 4(a) 所示. 如图 4(b) 所示, 有机卤化物盐制备的钙钛矿太阳能电池 PCE 为 14.54%, J_{SC} 为 22.44 mA/cm², V_{OC} 为 0.90 V, 填充因子 (FF) 为 72%; 晶体粉末制备的钙钛矿太阳能电池 PCE 为 16.53%, J_{SC} 为 23.46 mA/cm², V_{OC} 为 0.94 V, FF 为 75.2%; 单晶制备的钙钛矿太阳能电池 PCE 为 17.39%, J_{SC} 为 25.14 mA/cm², V_{OC} 为 0.92 V, FF 为 75.0%. 从 J - V 结果可知, PCE 的提升可归因于 J_{SC} , V_{OC} 和 FF 的提升. 单晶制备的钙钛矿太阳能电池的 J_{SC} 最大, 这是由于单晶作为前驱体制备的钙钛矿薄膜缺陷密度低, 载流子复合减少, 拥有更加优异的载流子传输性, 使得 J_{SC} 增大. 单晶和晶体粉末制备的钙钛矿太阳能电池的 V_{OC} 较有机卤化物盐 V_{OC} 有所提高^[33], 这是由于单晶和晶体粉末作为前驱体制备的钙钛矿薄膜缺陷少, 减小了电池的载流子复合. 相较于晶体粉末, 单晶制备的钙钛矿太阳能电池 V_{OC} 减小, 这是由于单晶溶于的 DMF 和 DMSO 中得到的钙钛矿前驱体溶液旋涂而成的薄膜倾向于形成簇状的晶体, 很难对

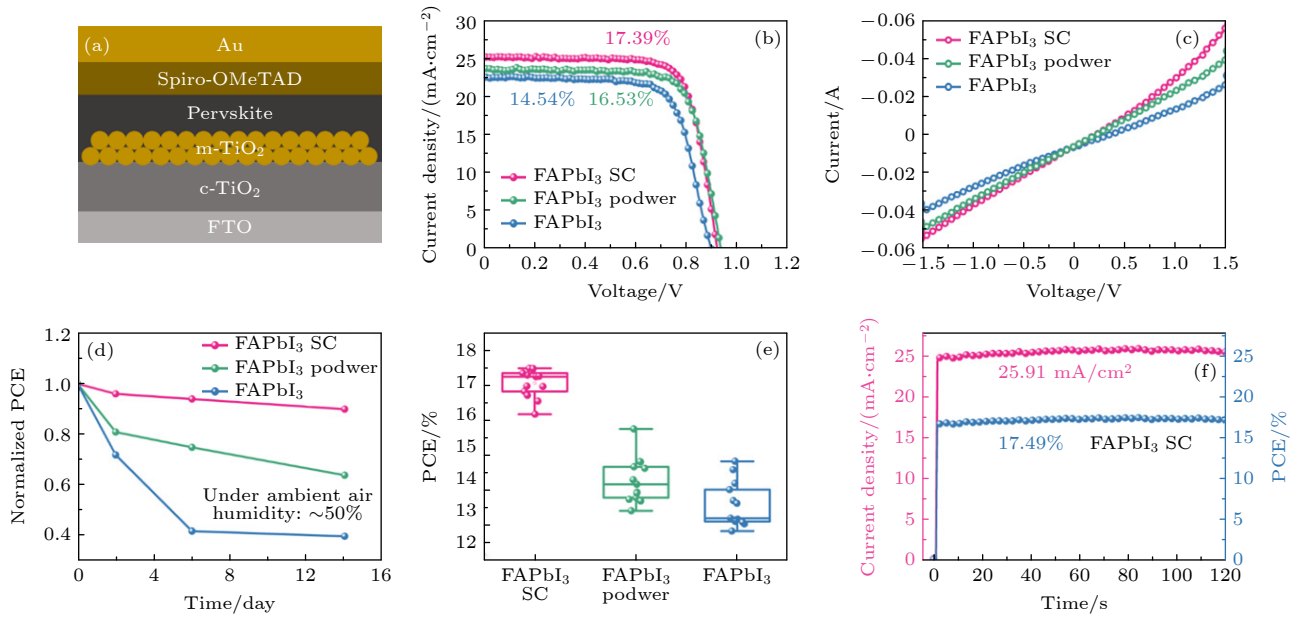


图 4 (a) 钙钛矿太阳能电池结构示意图; (b) FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线图; (c) FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的钙钛矿太阳能电池的 I - V 曲线图; (d) 在没有封装的环境条件下 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备器件的稳定性; (e) FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐制备的钙钛矿太阳能电池 PCE 统计图; (f) FAPbI₃ 单晶制备的钙钛矿太阳能电池稳态效率和电流密度

Fig. 4. (a) Device structure of perovskite solar cells; (b) J - V curves of perovskite solar cells prepared by FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt; (c) I - V curves of perovskite solar cells prepared by FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt; (d) PCE stability test of the unencapsulated devices prepared by FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt for 14 days in ambient environment; (e) photoelectric conversion efficiency statistics of perovskite solar cells prepared by FAPbI₃ single crystal, crystal powders and organic halide salt; (f) steady-state efficiency and current density of perovskite solar cells prepared by FAPbI₃ single crystal.

平面基板实现完全的覆盖, 单晶薄膜的覆盖率要小于晶体粉末薄膜的覆盖率, 导致空穴传输层与电子传输层直接接触, 最后导致 V_{OC} 的下降. 如图 4(c) 所示, 为了阐明载流子的输运特性, 通过测量 FTO 玻璃/钙钛矿/Au 器件的电流-电压 (I - V) 来比较钙钛矿层的电导率. 钙钛矿层的电导率可以由 (5) 式算出:

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

其中, σ 是钙钛矿薄膜的电导率, d 是钙钛矿薄膜的厚度, A 是钙钛矿薄膜的有效面积, R 是从 I - V 曲线中得到的电阻. 有机卤化物盐制备的钙钛矿的电导率为 2×10^{-5} S/cm, 晶体粉末制备的钙钛矿的电导率为 2.85×10^{-5} S/cm, 单晶制备的钙钛矿的电导率为 4×10^{-5} S/cm, 其值是有机卤化物盐制备钙钛矿的 2 倍. 结果表明, 单晶制备的钙钛矿具有更高的导电性. 这对钙钛矿太阳能电池的光电转化效率的提升有重要的影响. 进一步测试了电池器件的稳定性, 如图 4(d) 所示, 未封装钙钛矿太阳能电池在相对湿度为 30% 的环境空气用连续的氙灯照明 (模拟 AM1.5G, 1 个太阳光), 光照 14 天后,

单晶制备的钙钛矿太阳能电池保持了 80% 以上的初始效率, 晶体粉末制备的钙钛矿太阳能电池保持了 60% 以上的初始效率, 而有机卤化物盐制备的钙钛矿太阳能电池只保持了 40% 以上的初始效率, 这意味单晶制备的钙钛矿太阳能电池比晶体粉末和有机卤化物盐更稳定.

为了验证器件的重复性, 统计了 FAPbI₃ 单晶、晶体粉末和有机卤化物盐作为前驱体制备的钙钛矿太阳能电池 PCE, 如图 4(e) 所示. 单晶作为前驱体制备的器件效率普遍要高于晶体粉末和有机卤化物盐的器件, 且效率分布集中, 重复性更好, 晶体粉末和有机卤化物盐的器件离散分布, 重复性较差. 为了验证 PCE, 通过施加 0.67 V 的稳态电压测量稳态 PCE, 得到了 17.49% 的稳态 PCE, 如图 4(f) 所示, 与 J - V 曲线得到的 PCE 接近, 并证明单晶器件在太阳光照射下稳定性较好.

4 结 论

本文将 FAPbI₃ 单晶溶解作为前驱体溶液来

制备太阳能电池的钙钛矿层,与晶体粉末和有机卤化物盐进行详细对比。结果表明,由单晶作为前驱体溶液制备的钙钛矿薄膜具有更高结晶度,更好的稳定性,更长的载流子寿命和更少的缺陷密度。单晶溶解作为前驱体溶液制备的钙钛矿太阳能电池 PCE 达 17.39%,远高于晶体粉末和有机卤化物盐。由于单晶的高纯度和结晶度,进一步优化这些钙钛矿单晶的组成和加工工艺,有望获得高转换效率、高稳定性的钙钛矿太阳能电池。

感谢湖北大学材料科学与工程学院吴聪聪教授和刘钰雪以及石洋的讨论。

参考文献

- [1] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [2] De Wolf S, Holovsky J, Moon S J, Löper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif 2014 *Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [3] Stranks S, Eperon G, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M, Leijtens T, Herz L, Petrozza A, Snaith H 2013 *Science* **342** 341
- [4] Chen C W, Hsiao S Y, Chen C Y, Kang H W, Huang Z Y, Lin H W 2015 *Mater. Chem.* **3** 9152
- [5] Su H, Lin X, Wang Y, Liu X, Qin Z, Shi Q 2022 *Sci. China Chem.* **65** 467
- [6] Wang B, Iocozzia J, Zhang M, Ye M, Yan S, Jin H, Wang S, Zou Z, Lin Z 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 4854
- [7] Zhang M, Cui X, Wang Y, Wang B, Ye M, Wang W, Ma C, Lin Z 2020 *Nano Energy* **71** 104620
- [8] Zhang M, Ye M, Wang W, Ma C, Wang S, Liu Q, Lian T, Huang J, Lin Z 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000999
- [9] Cui X, Chen Y, Zhang M, Harn Y W, Qi J, Gao L, Wang Z L, Huang J, Yang Y, Lin Z 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1743
- [10] Dunlap-Shohl W A, Zhou Y, Padture N P, Mitzi D B 2019 *Chem. Rev.* **119** 3193
- [11] Lee J W, Seol D J, Cho A N, Park N G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4991
- [12] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **347** 967
- [13] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Yuan, Alarousu M 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
- [14] De Quilletes 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
- [15] Prochowicz D, Franckevičius M, Cieślak A M, Zakeeruddin S M, Grätzel M, Lewiński J 2015 *Mater. Chem. A* **3** 20772
- [16] Zhang Y N, Cui R, Xiong L H, Pang D W 2018 *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **14** 1813
- [17] Zhang Y, Zhang X, Xu X, Munyalo J M, Liu L, Liu X, Lu M, Zhao Y 2019 *Mol. Liq.* **280** 360
- [18] Hanul M, Maengsuk K, Seung-Un L, Hyeonwoo K, Gwisu K, Keunsu C, Hee L 2019 *Science* **366** 749
- [19] Zhang Y, Seo S, Lim S Y, Kim Y, Kim S, Lee K, Lee S, Shin H, Cheong H, Park N 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 360
- [20] Heo J H, Im S H 2016 *Nanoscale* **8** 2554
- [21] Chen Z, Türedi B, Alsalloum A, Yang C, Zheng X, Gereige I, AlSaggaf A, Mohammed O, Bakr O 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1412
- [22] Yen H, Liang P, Chueh C, Yang Z, Wang H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 14513
- [23] Cheng X, Yang S, Cao B, Tao X, Chen Z 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1905021
- [24] Jiang X, Fu X, Ju D, Yang S, Chen Z, Tao X 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 1797
- [25] Kim M, Kim G H, Lee T K, Choi I W, Choi H W, Jo Y, Yoon Y J, Kim J W, Lee J, Huh D, Lee H, Kwak S K, Kim J Y, Kim D S 2019 *Joule* **3** 2179
- [26] Kim J H, Williams S T, Cho N, Chueh C C, Jen A K Y 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1401229
- [27] Zhang Y, Kim S G, Lee D, Shin H, Park N G 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 308
- [28] Son D Y, Lee J W, Choi Y J, Jang I H, Lee S, Yoo P J, Shin H, Ahn N, Choi M, Kim D, Park N G 2016 *Nat. Energy* **1** 16081
- [29] He M, Li B, Cui X, Jiang B, He Y, Chen Y, O'Neil D, Szymanski P, Ei-Sayed M A, Huang J, Lin Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 16045
- [30] Wu B, Fu K, Yantara N, Xing G, Sun S, Sum T C, Mathews N 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500829
- [31] Li C, Song Z, Zhao D, Xiao C, Subedi B, Shrestha N, Junda M M, Wang C, Jiang C S, Al-Jassim M, Ellingson R J, Podraza N J, Zhu K, Yan Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803135
- [32] Galatopoulos F, Savva A, Papadas I T, Choulis S A 2017 *APL Mater.* **5** 76102
- [33] Sun C, Pan F, Bin H, Zhang J, Xue L, Qiu B, Wei Z, Zhang Z G, Li Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 743

High performance perovskite solar cells synthesized by dissolving FAPbI₃ single crystal*

Zhu Yong-Qi Liu Yu-Xue Shi Yang Wu Cong-Cong[†]

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 21 July 2022; revised manuscript received 7 September 2022)

Abstract

In recent years, CH(NH₂)₂PbI₃ (FAPbI₃) has received extensive attention due to the suitable band gap, becoming the most attractive photoelectric functional material in perovskite solar cells. However, the traditional perovskite layer prepared by formamidinium iodide (FAI) and lead iodide (PbI₂) has inaccurate stoichiometric ratio, high defect density, low stability, and low crystallinity, which makes it challenging to improve the performance of perovskite solar cells further. In this paper, the perovskite film prepared by FAPbI₃ single crystal has high crystallinity, high stability, accurate stoichiometric ratio and low defect density. The single crystal derived perovskite film has a large grain size and few grain boundaries, resulting in fewer defects in the grain boundaries, which improves the short-circuit current density (J_{SC}) and open-circuit voltage (V_{OC}) of perovskite solar cells, and greatly improves the photoelectric conversion efficiency. This work provides an efficient strategy for fabricating perovskite solar cells with high stability, high crystallinity, and low defect density.

Keywords: single crystal, perovskite solar cells, crystallinity, defect density

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.hj, 73.40.Sx

DOI: [10.7498/aps.72.20221461](https://doi.org/10.7498/aps.72.20221461)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62004064) and the Key R&D Program of Hubei Province, China (Grant No. 2022BAA096).

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



甲脒碘化铅单晶基钙钛矿太阳能电池的研究

朱咏琪 刘钰雪 石洋 吴聪聪

High performance perovskite solar cells synthesized by dissolving FAPbI₃ single crystal

Zhu Yong-Qi Liu Yu-Xue Shi Yang Wu Cong-Cong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 018801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221461

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221461>

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>

基于双层电子传输层钙钛矿太阳能电池的物理机制

Physical mechanism of perovskite solar cell based on double electron transport layer

物理学报. 2022, 71(20): 208802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220725>

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>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

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>

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>