

CH₃NH₃I 在制备 CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x 钙钛矿太阳能电池中的作用

夏祥 刘喜哲

Effects of CH₃NH₃I on fabricating CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x perovskite solar cells

Xia Xiang Liu Xi-Zhe

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038104 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038104>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效率钙钛矿太阳电池发展中的关键问题

[Key issues in highly efficient perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

[progress in electron-transport materials for application at perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

钙钛矿太阳电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

[Pre-synthesized quantum dots deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

[Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter](#)

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

专题: 新型太阳能电池专题

CH₃NH₃I在制备CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿太阳能电池中的作用*

夏祥 刘喜哲†

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(吉林大学吉林省应用原子与分子光谱重点实验室, 长春 130012)

(2014年10月20日收到; 2014年11月28日收到修改稿)

利用具有钙钛矿结构的有机-无机杂化卤化物制备的太阳能电池, 由于具有溶液可加工性和高光电转换效率, 受到了广泛关注. 在目前报道的最高光电转换效率的器件中, 采用了CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x碘氯混合钙钛矿作为吸光层, 据报道在这种材料中光电子的扩散长度可以超过1 μm. 本文综述了在CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x方面现有的研究工作, 指出了薄膜制备条件的重要性, 并研究了CH₃NH₃I在PbCl₂/CH₃NH₃I热解法制备CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x吸光层中的作用. 扫描电子显微镜研究表明CH₃NH₃I加入量为PbCl₂的2倍到2.75倍时, CH₃NH₃I加入量的增加可以提高CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x吸光层的覆盖度和结晶度, CH₃NH₃I加入量进一步增加到3倍时, 形貌变化不大. X射线光电子能谱的数据证实了CH₃NH₃I加入量对覆盖度的影响, 并显示在CH₃NH₃I加入量大于PbCl₂的2.5倍以后, CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x中氯的掺入量急剧下降. 光电测试表明器件性能随CH₃NH₃I加入量增加而增加, 在CH₃NH₃I/PbCl₂为3/1时达到最高, 加入量略小于3/1对性能影响不大.

关键词: 有机-无机杂化材料, 钙钛矿, 太阳能电池, CH₃NH₃I

PACS: 81.07.Pr, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.64.038104

1 引言

太阳能电池作为一种可持续利用的清洁能源, 已经在全世界范围得到广泛关注. 目前, 这一领域存在的主要问题, 是器件成本有待进一步降低, 以便能够接近传统能源的使用成本. 为达到这一目标, 就需要开发新型太阳能材料和设计新型太阳能电池器件^[1-6]. 上世纪90年代, IBM 华生研究中心 David Mitzi 等人, 首先开发了一类由胺类插层二价金属卤化物形成的钙钛矿型半导体, 发现这种化合物可以兼顾无机半导体的高迁移率和有机物的可溶液加工性. 2009年, Miyasaka 等人发现甲胺插层的卤化铅可以作为染料敏化太阳能电池

的吸光材料, 并在液结器件中获得了3.8%的光电转换效率, 但由于这一材料在电解液中存在溶解问题, 器件的稳定性不理想^[4]. 2012年, Grätzel 研究组用固态有机空穴导体 spiro-OMeTAD 代替液态电解质, 制备了基于CH₃NH₃PbI₃吸光层的固态立体结太阳能电池, 光电转换效率达到9.7%^[5]. 同年, Snaith 研究组利用多孔Al₂O₃作为支撑层, 以CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x为吸光层, 制备的太阳能电池的光电转化效率达到10.9%^[6]. 由此, 钙钛矿型太阳能电池开始受到广泛关注, 并吸引了大量研究人员从事这一领域的研究工作^[7-35].

目前, 已有多种胺插层金属卤化物型钙钛矿材料用于制备太阳能电池, 除上面提到的CH₃NH₃PbI₃和CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x两种钙钛矿

* 国家自然科学基金(批准号: 51273079)、吉林省科技发展计划项目(批准号: 20150519021JH)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liu_xizhe@jlu.edu.cn

材料外, 研究人员在胺分子、金属原子、卤素原子的种类方面做了一些尝试. 胺分子的选择受晶格间隙尺寸的限制, 主要是甲胺(MA)、甲脒(FA)等小分子. Lv等人利用 $\text{FAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 作为吸光层, 获得了7.51%的光电转化效率^[7]. Pellet等人通过在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中加入FA扩展吸收范围, 制备了光电转化效率高达14.52%的器件^[8]. Choi等在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中掺杂一定量的Cs制备得到 $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ 吸光层, 通过改善界面能级匹配在倒置平面结器件中获得了7.68%的光电转化效率^[9]. Han研究组将5-ammoniumvaleric acid (5-AVA)引入钙钛矿体系, 用碳取代金电极和空穴传输层, 以 $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ 作为吸光层, 获得了12.8%的光电转化效率和良好的器件稳定性^[10]. 金属原子主要是第四主族的Pb和Sn. Kanatzidis研究组用Sn取代Pb, 制备得到不含铅元素的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ 吸光层, 其器件光电转化效率达到5.73%^[11]. Ogomi等人以一定的Sn取代Pb制备出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ 吸光层, 发现加入Sn可以增加光谱吸收范围, 并实现了4.18%的光电转化效率^[12]. 卤素原子可以选择第七主族的I, Br和Cl. Noh等人以溴取代钙钛矿中的碘, 制备出不同碘和溴比例的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ 吸光层, 其最高光电转化效率达到12.3%, 并具有较好的湿度稳定性^[13]. 2014年, Zhou等人通过优化界面和退火过程, 将基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层的平面结器件的光电转换效率提高到19.3%, 显示出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 材料的优良性能^[14].

PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 双源真空蒸发方法可以制备高质量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿膜, 制备的平面结器件可以达到15%的光电转换效率, 但这种方法的生产成本较高, 不利于降低器件成本, 目前在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 太阳能电池领域, 研究主要集中在溶液做膜方面. Lee等开发了 $\text{PbCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 热分解制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜的方法, 在多孔 Al_2O_3 支架上组装的器件可以获得10.9%的光电转换效率^[6], Zhang等发现在钙钛矿中掺入金量子点, 可以有效降低激子束缚能^[15]. 随后, Ball和Wojciechowski等又报道了 Al_2O_3 多孔层和 TiO_2 致密层的低温制备方法, 在优化条件下光电转化效率高达15.9%, 并且发现溶液法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 可以组装出有

效的平面结器件^[16,17]. 2013年, Docampo等借鉴有机太阳能电池设计方法, 以PEDOT为空穴导体, 以PCBM和 TiO_x 为电子导体, 采用倒置平面结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 太阳能电池, 器件效率达到9.8%, 这一设计的优势在于容易用于柔性器件, 柔性器件光电转换效率为6.3%^[18]. 2014年, You等把这种倒置平面结刚性/柔性器件的效率分别提高到11.5%/9.2%^[19]. Stranks等通过时间分辨光谱研究表明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 有大于 $1\ \mu\text{m}$ 的扩散长度, 所以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 可以用于制备高效的平面结器件^[20]. 对于采用立体结构的器件, 除使用多孔 Al_2O_3 支架外, 也可以使用多孔 TiO_2 支架, Roiati等发现光电子可以同时 TiO_2 多孔结构和钙钛矿材料两个传输通道中传输^[21], Ogomi等用 Y_2O_3 钝化 TiO_2 表面, 降低复合过程, 获得了7.5%的转换效率^[22]. 同年, Shen等发现与常用的18 nm TiO_2 颗粒相比, 30 nm的 TiO_2 所引起的复合速率更低, 器件转换效率更高(达到9.54%)^[23]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 太阳能电池的空穴传输层通常使用spiro-OMeTAD作为空穴导体, 但这种材料成本相对较高, 目前已有一些替代材料被报道, 如: CuSCN^[24], P3HT^[25]、氧化石墨烯^[26]等, 分别可以获得6.4%, 9.3%, 12%的光电转换效率. 另外, 除热分解方法外, 超声喷雾成膜也是制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的一种有效方法, Barrows采用这一方法制备了倒置结构的平面结器件, 光电转换效率达到11.1%^[27]. 最近, 已有基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的太阳能电池模块被报道, 活性面积 $16.8\ \text{cm}^2$, 光电转换效率达到5.1%, 其中使用Sprio-OMeTAD作为空穴导体的器件, 在空气中 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ AM1.5光照下老化335 h, 器件效率仍有初始效率的60%, 显示了很好的应用前景^[28].

广泛采用的 $\text{PbCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 热分解方法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层, 成膜过程相对复杂, 并且与器件性能直接相关, 有必要进行深入研究. Eperon和Dualeh等研究了退火条件对钙钛矿膜的覆盖度、形貌、性能的影响^[29,30]. Liang等发现在前驱体溶液中加入少量1, 8-二碘辛烷可以提高成核均匀度、改善结晶度^[31]. Colella等指出由于Cl与I的离子半径相差很大, Cl在碘化物钙钛矿中的掺入量很有限^[32]. Park等报道 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 中同时含有碘化物钙钛矿和氯化物钙钛矿成

分 [33]. 目前, 制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的前驱体溶液, 通常是 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 以 1:3 摩尔比配制的 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液, 由于 DMF 溶解性能的限制, 关于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 作用的研究较少, 在本文中, 我们以二甲基亚砜 (DMSO) 为溶剂, 研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层的影响, 讨论了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在热分解法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层中的作用.

2 实验

2.1 TiO_2 层的制备

FTO 导电玻璃分别用丙酮、乙醇和水各超声 10 min, 吹干后, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 喷雾热解 50 mmol/L 的 $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{ACAC})_2$ 溶液沉积致密 TiO_2 层, 膜厚约 40 nm. 冷却后, 5000 r/min 30 s 旋涂乙醇稀释的 TiO_2 浆料 (18NRT, Dyesol), 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 30 min, 得到 TiO_2 多孔层. 将烧结得到的多孔 TiO_2 浸入 40 mmol/L 的 TiCl_4 水溶液中, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 30 min, 用去离子水洗 3 次后吹干, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 30 min.

2.2 溶液的配制

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 是按照文献 [5] 的方法合成. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 前驱液用 DMSO 为溶剂, 保持溶液中 PbCl_2 的浓度 1.3 mol/L 不变, 改变 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的浓度, PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比例分别为 1:2, 1:2.25, 1:2.5, 1:2.75 和 1:3, 即 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量分别为 2 倍摩尔量到 3 倍摩尔量, 溶液密封避光搅拌 24 h. Spiro-OMeTAD 氯苯溶液的配比为 72.3 mg Spiro-OMeTAD, 28.5 μL 4-叔丁基吡啶, 18.5 μL 520 mg/mL LiTFSI 的乙腈溶液和 1 mL 氯苯, 溶液密封避光 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 24 h.

2.3 电池器件的组装

在多孔 TiO_2 膜上分别旋涂 5 种不同比例的钙钛矿前驱液, 转速为 3000 r/min, 时间 30 s; 然后在氮气中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 1 h. 在加热期间, 膜的颜色逐渐由亮黄色转变为红棕色. 随后, 在红棕色钙钛矿膜上旋涂 Spiro-OMeTAD 的氯苯溶液, 转速为 4000 r/min, 时间为 15 s. 避光隔夜保存之后, 真空蒸发制备 Ag 电极, 太阳能电池的结构示意图如图 1.

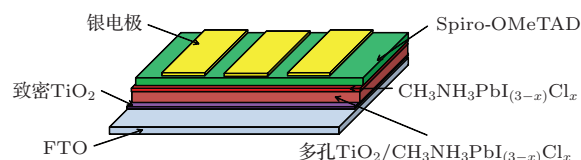


图 1 钙钛矿太阳能电池结构示意图

2.4 性能测量

用扫描电子显微镜 (SEM) (Magellan 400) 测量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜的表面形貌. X 射线光电电子能谱图 (XPS) 由 VG scientat 高分辨率 XPS 系统测量, 光源为单色化的 $\text{AlK}\alpha$. 吸收光谱由 L5S (IN-ESA) 紫外可见分光光度计测量获得. 光电流密度-光电电压曲线由 CHI660D 电化学工作站测量, 由 ABB 级太阳光模拟器提供 AM1.5 测试光, 并用硅参比电池将光强校准到 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$. 单色光量子产率 (IPCE) 在直流条件下测量, 单色光由程控单色仪分光的 500 W 氙灯光源 (Solar 500) 提供. 光电电压衰减曲线和光电流衰减曲线由 CHI660D 电化学工作站测量获得, 绿光 LED (1 W, LUXEON) 作为脉冲测试光, 白光 LED (9 W, 奥国龙) 提供背景偏置光, 利用中性滤光片改变光强.

3 实验结果及讨论

图 2 是不同 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例的前驱液制备的钙钛矿吸光层 SEM 形貌. 2 倍摩尔量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层 (图 2(a)), 可以看到块状钙钛矿晶体稀疏的分散在多孔 TiO_2 的表面. 当前驱液中加入 2.25 倍摩尔量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 时 (图 2(b)), 在多孔 TiO_2 表面出现大量体积较小的钙钛矿晶粒, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的覆盖率有所提高. 前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 进一步增加到 2.5 倍摩尔量时 (图 2(c)), 各个块状钙钛矿晶体基本连接在一起, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的覆盖率进一步提高. 当前驱液中加入 2.75 倍摩尔量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 时 (图 2(d)), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 晶体形状规整, 钙钛矿晶体间连接在一起, 形成网状结构. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量进一步增加到 3 倍摩尔量时 (图 2(e)), 所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的形貌特征基本与 2.75 倍时相同. 对比五种前驱液制备出的钙钛矿膜的形貌可以发现, 增加前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的比例, 有助于提高钙钛矿膜的结晶程度和覆盖面积.

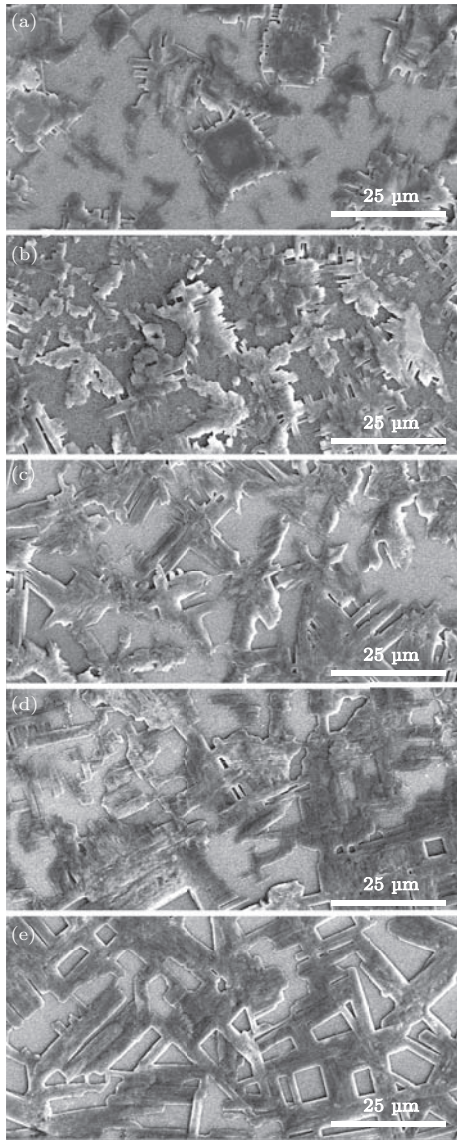


图2 不同 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例的前驱液制备的钙钛矿吸光层 SEM 形貌 (a) 1:2; (b) 1:2.25; (c) 1:2.5; (d) 1:2.75; (e) 1:3

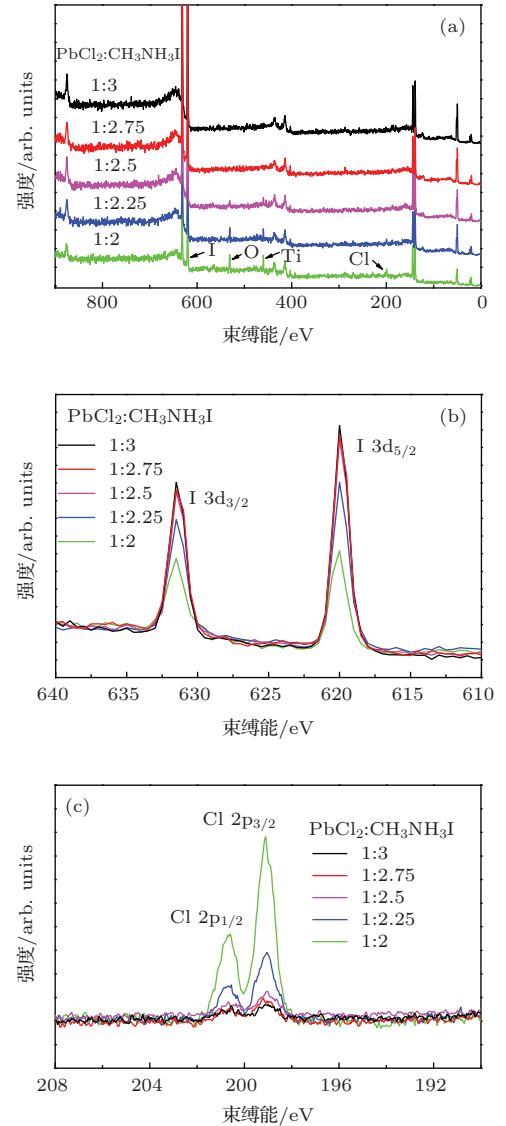


图3 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量的前驱液制备的钙钛矿的 X 射线光电子能谱 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的 X 射线光电子能谱; (b) I 的 X 射线光电子能谱; (c) Cl 的 X 射线光电子能谱

表1 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量的前驱液制备的钙钛矿中 I 和 Cl 的比例

$\text{PbCl}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}^{\text{a}}$	1:2	1:2.25	1:2.5	1:2.75	1:3
I:Cl ^b	1:0.64	1:0.15	1:0.04	1:0.03	1:0.02

^{a)} 前驱液中 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比例; ^{b)} 钙钛矿中 I 和 Cl 的摩尔比例.

图3为不同前驱液制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿的 X 射线光电子能谱. 从图3(b)和(c)可以计算出 I, Cl 两种元素含量的比值, 列在表1中. 可以看出, 随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度的增加, 钙钛矿中 Cl 元素的含量迅速降低, 并且在 前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 量在 2.5 倍摩尔量至 3 倍摩尔量时, Cl 元素的含量都很小, 但确有 Cl 元素存在, 热分解的产物并不是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. 虽然 XPS 测量主要反

映钙钛矿层表面的元素信息, 但它也能反映出整个 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜的元素组成随 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量不同的变化规律. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 是通过 PbCl_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在加热过程中的反应生成的, 而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 中 I/Cl 比例是由反应物与产物在加热条件下的挥发过程决定的(如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbCl_2 的挥发). 加入 2 倍摩尔量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 时, Cl 元素含量较大, 可能是

由于CH₃NH₃I有一定挥发;提高CH₃NH₃I的加入量接近3倍摩尔量,Cl含量小于5%,可能是由于表层中CH₃NH₃Cl和PbCl₂的挥发.此外,在图3(a)的X射线光电子能谱中,束缚能在530 eV处为O元素,束缚能在460 eV处为Ti元素,可以看到这两个峰的大小随着前驱液中的CH₃NH₃I浓度的增加而减小,在加入2.75倍和3倍摩尔量的CH₃NH₃I时消失,表明CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x在TiO₂表面的覆盖率随着前驱液中CH₃NH₃I的浓度增加而变大,这与之前的扫描电子显微镜的结果匹配.

图4是不同前驱液制备的CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿太阳能电池的光电流密度-光电压曲线,具体参数列在表2中.可以看出,前驱液中CH₃NH₃I加入量在2倍到2.75倍摩尔量之间时,随着CH₃NH₃I浓度的增加,电池器件的开路电压逐渐增加,进一步增加到3倍摩尔量时,开路电压基本不变.前驱液中CH₃NH₃I加入量在2倍到2.75倍摩尔量之间时,器件的光电流密度也随着CH₃NH₃I浓度的增加而增加,而CH₃NH₃I进一步增加到3倍摩尔量时,光电流密度减小0.2 mA/cm².器件的光电转换效率也随CH₃NH₃I浓度的增加而增加,2.75倍和3倍摩尔量的CH₃NH₃I得到的器件性能接近.

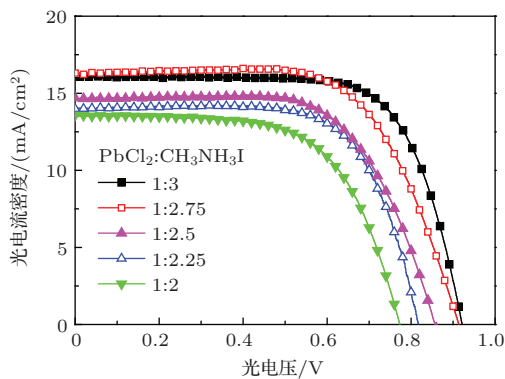


图4 不同CH₃NH₃I加入量的前驱液制备的钙钛矿太阳能电池的光电流密度-光电压曲线

图5(a)是不同前驱液制备的CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿膜的吸收光谱.可以看出,随CH₃NH₃I加入量由2倍增加到2.75倍摩尔量,在整个光谱范围吸光度呈上升趋势. CH₃NH₃I加入量增加到3倍摩尔量时,短波方面的吸光度略有增加,但长波方面的吸光度有所下降.

图5(b)是不同前驱液制备的CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿太阳能电池的单色量子产率.

可以看出,IPCE谱和吸收光谱匹配很好,波长在400 nm至500 nm之间电池器件表现出很高的转化效率.比较不同CH₃NH₃I浓度所对应的器件,可以发现,CH₃NH₃I加入量在2倍到2.75倍摩尔量之间,IPCE随CH₃NH₃I浓度的增加而增加,这与图4中光电流的变化规律一致. CH₃NH₃I加入量继续增加到3倍摩尔量,在400 nm与520 nm之间IPCE值略有增加,而波长超过520 nm时,IPCE值反而有所降低.这一现象和吸收光谱数据匹配,说明适当减少钙钛矿前驱液中CH₃NH₃I的加入量,得到的钙钛矿吸光层在长波方面有更高的转化效率.

表2 不同钙钛矿太阳能电池的光电性能参数

PbCl ₂ :CH ₃ NH ₃ I	V _{oc} ^a /V	J _{sc} ^b /mA·cm ⁻²	FF ^c	η ^d /%
1:2	0.77	13.6	0.63	6.63
1:2.25	0.82	14.0	0.68	7.80
1:2.5	0.86	14.7	0.65	8.18
1:2.75	0.91	16.3	0.66	9.75
1:3	0.92	16.1	0.70	10.5

a) 开路电压; b) 短路电流密度; c) 填充因子; d) 光电转化效率.

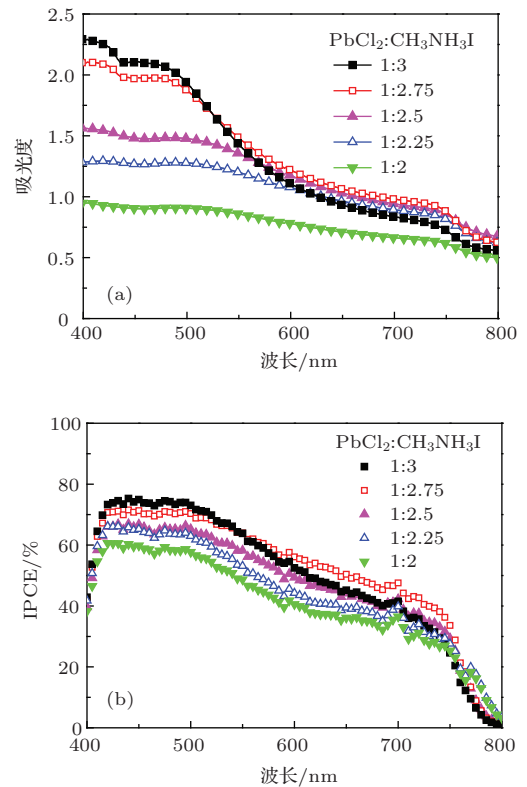


图5 (a)不同CH₃NH₃I加入量的前驱液制备的钙钛矿膜的吸收光谱;(b)不同CH₃NH₃I加入量的前驱液制备的钙钛矿太阳能电池的单色量子产率

图 6(a) 为不同前驱液制备的钙钛矿太阳能电池在相同偏置光条件下的开路光电压衰减曲线. 光电压的衰减和器件中的光电子寿命相关, 光电压衰减速度越慢, 器件中光电子的寿命越长^[36]. 可以看出, 随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度增加, 器件的光电压衰减变慢, 因此 Cl 含量小的器件具有较长的光电子寿命. 吸收光谱研究表明 (图 5(a)), Cl 含量小的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 层吸光度大, 可以获得较大的光电子产生速率. 在微扰测量条件下, 光电子产生速率 (G) 与光电子复合速率 (R) 相等, 可以由光电子密度 (n) 与光电子寿命 (τ) 的商 ($G = R = n/\tau$) 求得, 所以 Cl 含量小的钙钛矿具有较高的光电子密度 ($n = G \cdot \tau$), 导致半导体中费米能级位置较高, 这与图 4 中几种器件的开路电压变化规律相符合. 通过测量不同强度偏置光下的光电压衰减曲线, 并利用指数函数拟合, 得到不同器件的光电子寿命随着偏置光强度的变化 (图 6(b)). 可以看出, 不同前驱液制备的 5 种电池的光电子寿命都是随着光照强度的变弱而增加, 表明减小光电子产生速率可以增加光电子寿命. 前驱液中加入 2.75 倍和 3 倍摩尔量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 制备的器件, 具有相近的光电子寿命, 明显优于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度较低的前驱液制备的三种器

件, 表明钙钛矿层中较大的 Cl 元素含量可能引起额外的复合, 不利于光电性能的提高.

图 6(c) 是不同前驱液制备的钙钛矿太阳能电池在相同偏置光下的光电流衰减曲线. 光电流衰减可以表征器件内光电子向电极扩散的过程^[6,36]. 随前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度增加, 电池器件的光电流衰减变快, 钙钛矿层中的光电子扩散速度增加, 从而可以减少器件内电子和空穴的复合概率, 有利于提高光电子收集效率. 同样, 通过测量在不同强度偏置光下的光电流衰减曲线, 并用指数函数拟合, 得到不同电池器件的电子扩散时间随偏置光强度的变化 (图 6(d)). 可以看出, 5 种电池的电子扩散时间都随偏置光强度的变弱而增加, 在测量光强范围内, 电子扩散时间随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度的增加而减少. 从图 6(b) 和 (d) 可以看出, 光电子扩散时间通常小于光电子寿命, 可以保证多数光电子在未发生复合前被电极收集, 因此 5 种器件都具有较好的外量子产率 (图 5(b)), 而 Cl 含量小的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜中光电子寿命与扩散时间的比值最大, 光电子收集效率最高, 表明过高的 Cl 含量会影响光电子的收集效率, 这与图 4 中器件光电流密度的变换规律相一致.

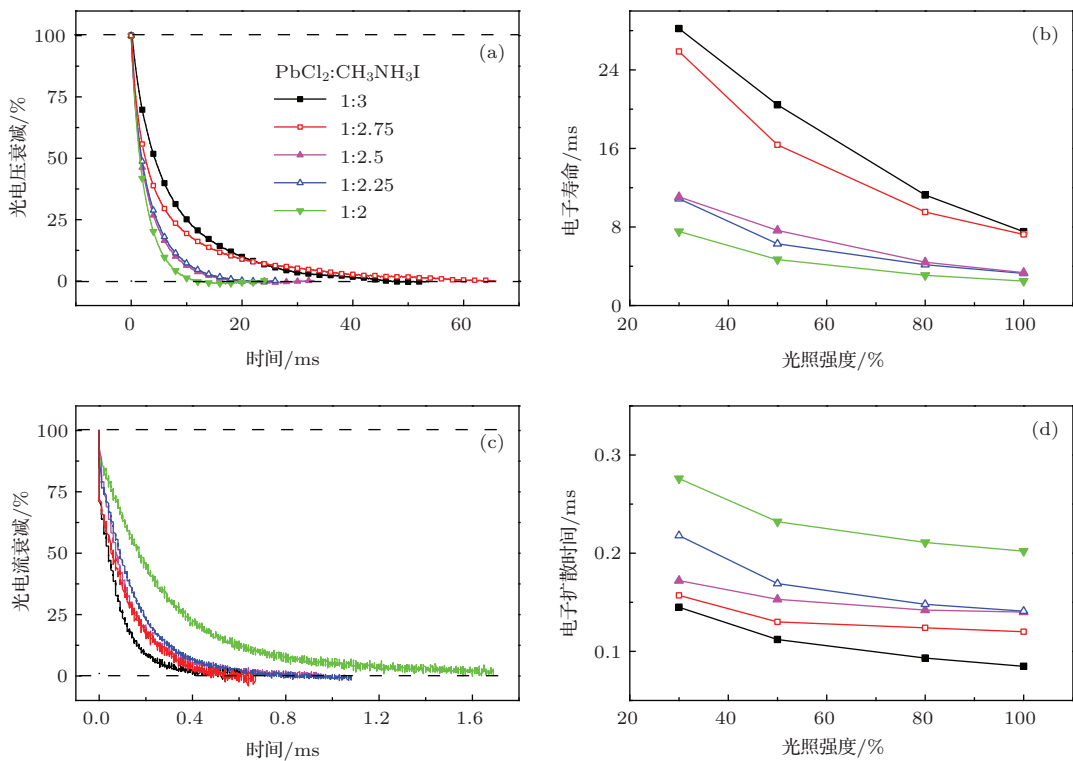


图 6 (a) 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量的前驱液制备的钙钛矿太阳能电池的光电压衰减曲线; (b) 电子寿命随偏置光强变化曲线; (c) 光电流衰减曲线; (d) 电子扩散时间随偏置光强变化曲线

4 结 论

本文研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度对热分解法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳能电池性能的影响. 发现随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度的增加, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿的覆盖度和结晶度逐渐增加,器件性能获得改善,同时钙钛矿中Cl元素的含量减少, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2$ 摩尔比大于2.5时,Cl含量保持在低水平. 另外, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2$ 摩尔比为2.75和3的前驱液制备的器件,在形貌、覆盖度、成分和性能方面都比较接近. 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2$ 摩尔比为3的前驱液制备的器件相比,摩尔比为2.75的前驱液制备的器件具有更好的长波段单色光量子产率和相近的光电子寿命.

参考文献

- [1] Yu H Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 027201 (in Chinese) [於黄忠 2013 物理学报 **62** 027201]
- [2] Wang L, Zhang X D, Yang X, Wei C C, Zhang D K, Wang G C, Sun J, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 058801 (in Chinese) [王利, 张晓丹, 杨旭, 魏长春, 张德坤, 王广才, 孙建, 赵颖 2013 物理学报 **62** 058801]
- [3] Han A J, Sun Y, Li Z G, Li B Y, He J J, Zhang Y, Liu W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 048401 (in Chinese) [韩安军, 孙云, 李志国, 李博研, 何静静, 张毅, 刘玮 2013 物理学报 **62** 048401]
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [5] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Baker R H, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [6] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [7] Lv S L, Pang S P, Zhou Y Y, Padture N P, Hu H, Wang L, Zhou X H, Zhu H M, Zhang L X, Huang C S, Cui G L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19206
- [8] Pellet N, Gao P, Gregori G, Yang T Y, Nazeeruddin M K, Maier J, Grätzel M 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 3151
- [9] Choi H, Jeong J, Kim H B, Kim S, Walker B, Kim G H, Kim J Y 2014 *Nano Energy* **7** 80
- [10] Mei A, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [11] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. photonics* **8** 489
- [12] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Fujikawa N, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T, Hayase S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1004
- [13] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [14] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [15] Zhang W, Saliba M, Stranks S D, Sun Y, Shi X, Wiesner U, Snaith H J 2013 *Nano Lett.* **13** 4505
- [16] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [17] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [18] Docampo P, Ball J M, Darwich M, Eperon G E, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2761
- [19] You J B, Hong Z R, Yang Y, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S R, Liu Y S, Zhou H P, Yang Y 2014 *ACS Nano* **8** 1674
- [20] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [21] Roiati V, Colella S, Lerario G, Marco L D, Rizzo A, Listorti A, Gigli G 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1889
- [22] Ogomi Y, Kukihara K, Qing S, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S, Hisayo M, Hayase S 2014 *Chem. Phys. Chem.* **15** 1062
- [23] Shen Q, Ogomi Y, Chang J, Tsukamoto S, Kenji K, Oshima T, Osada N, Yoshino K, Katayama K, Toyoda T, Hayase S 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19984
- [24] Chavhan S, Miguel O, Grande H J, Pedro V G, Sanchez R S, Barea E M, Sero I M, Zaera R T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12754
- [25] Giacomo F D, Razza S, Matteocci F, Epifanio A, Licoccia S, Brown T M, Carlo A D 2014 *J. Power Sources* **251** 152
- [26] Wu Z W, Bai S, Xiang J, Yuan Z C, Yang Y G, Cui W, Gao X Y, Liu Z, Jin Y Z, Sun B Q 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [27] Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, Dunbar A D F, Buckley A R, Lidzey D G 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2944
- [28] Matteocci F, Razza S, Giacomo F D, Casaluci S, Minuzzi G, Brown T M, Epifanio A, Licoccia S, Carlo A D 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 3918
- [29] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [30] Dualeh A, Tetreault N, Moehl T, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3250
- [31] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, Zuo F, Wlilams S T, Xin X K, Lin J J, Jen A K Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [32] Colella S, Mosconi E, Fedeli P, Listorti A, Gazza F, Orlandi F, Ferro P, Besagni T, Rizzo A, Calestani G, Gigli G, Angelis F D, Mosca R 2013 *Chem. Mater.* **25** 4613
- [33] Park B, Philippe B, Gustafsson T, Sveinbjornsson K, Hagfeldt A, Johansson E M J, Boschloo G 2014 *Chem. Mater.* **26** 4466
- [34] Shi J J, Dong J, Lv S T, Xu Y Z, Zhu L F, Xiao J Y, Xu L, Wu H J, Li D M, Luo Y H, Meng Q B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063901
- [35] Ku Z L, Rong Y G, Xu M, Liu T F, Han H W 2013 *Sci. Rep.* **3** 3132
- [36] Nakade S, Kanzaki T, Wada Y, Yanagida S 2005 *Langmuir* **21** 10803

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Effects of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ on fabricating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells*

Xia Xiang Liu Xi-Zhe[†]*(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)**(Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Jilin University, Changchun 130012, China)*

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 28 November 2014)

Abstract

Perovskite solar cell, which is prepared by using the organic-inorganic hybrid halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Cl}$ and Br), receives widespread attention because of its solution processability and high photon-to-electron conversion efficiency. The highest reported photon-to-electron conversion efficiency is that using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ as an absorber. It is reported that the diffusion length is greater than 1 micrometer in this mixed halide perovskite. The method most commonly used in preparing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ film is the one-step pyrolysis method, which has a complex reaction mechanism. In this paper, we review the work about $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ perovskite, in which emphasis is put on the importance of the preparation process, and analyze the role of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in the one-step pyrolysis method for fabricating the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ perovskite layer. Scanning electron microscope images show that $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ can improve the coverage and crystallinity of the perovskite layer for precursors in low $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentrations ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2=2.0$ and 2.5). For precursors in high $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentrations ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2=2.75$ and 3), this change is not obvious. X-ray photoelectron spectroscopy confirms the change of coverage, and indicates that the content of Cl in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ will be less than 5% for precursors with high $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentrations ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2 > 2.5$). Perovskite solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ with different Cl dopant concentrations are studied by photoelectric measurements. Photocurrent density-photovoltage curves show that the performance of the devices increases with the increase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentration in precursors. And the incident-photon-to-current conversion efficiency (IPCE) measurements indicate that the devices fabricated by using precursors with high $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentration have a relatively high external quantum efficiency. These results imply that only $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ with very low Cl dopant concentration will be effective material for photovoltaic application. To further understand the difference between these devices during working condition, transient photovoltage/photocurrent measurements are carried out to investigate the carrier dynamics in the device. Transient photovoltage decay curves indicate that high Cl dopant concentration may decrease the photoelectron lifetime in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$, and results in a relative low open-circuit photovoltage in the corresponding photovoltaic devices. The charge transport time in the devices of various Cl concentrations are studied by transient photocurrent decay method. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ with low Cl dopant concentration has relative short transport time, which can avoid the recombination process and increase the charge collection efficiency.

Keywords: organic-inorganic hybrid materials, perovskite, solar cells, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ **PACS:** 81.07.Pr, 88.40.H-**DOI:** 10.7498/aps.64.038104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51273079), the Science and Technology Development Program of Jilin Province of China (Grant No. 20150519021JH).

† Corresponding author. E-mail: liu_xizhe@jlu.edu.cn