

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 430000)

摘要

具备高结晶结构和低阱态密度的光活性卤化物钙钛矿是实现高光伏性能的先决条件。被视为标准钙钛矿模型化合物的甲基铵碘化铅(MAPbI₃)已被广泛研究,但 MAPbI₃ 结构的不稳定,会影响器件的长期稳定性,限制了其实际应用。因此引入混合卤化物离子是提高有机金属卤化物钙钛矿器件光电性能的一个至关重要的策略。本文我们用 MA₂Cl 和 PbI₂ 两种盐制备的前驱体,通过一步旋涂法旋涂得到红棕色钙钛矿薄膜(简称 MAPbI₂Cl),与传统的 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜及其对应器件的性能差异进行了一系列测试分析。本研究首次发现了 MAPbI₃ 和 MAPbCl₃ 的两相共存的钙钛矿,通过对两相钙钛矿的一系列测试表征,发现其具有结晶性好、载流子寿命长、光电转换效率高等优点。本文为制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池提供了全新的方法。

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-

[†] 通讯作者. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn

第一作者. E-mail: yuxueliu@stu.hubu.edu.cn

1 引言

随着全球经济的快速发展,世界人口的迅速增长,对能源的需求也正呈上升趋势,造成的能源危机和环境问题亟待解决。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,太阳能由于其来源丰富而被认为是最好的替代能源之一,但其利用和转换技术一直是限制因素^[1]。几十年来,硅一直是生产商制造太阳能电池的主要材料。而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中最热门的课题之一^[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输运特性,可以作为电荷输运介质^[3]。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,引起了

人们的极大兴趣，彻底改变了近年来的光伏研究场景。它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。近年来，钙钛矿太阳能电池的 PCE 得到了显著提高，从约 3.8% 显著提高到 25% 以上^[4]。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。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^[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 是二价稀有金属离子（Pb 或 Sn），X 是卤化物阴离子（I、Br 或 Cl），金属离子 B 和卤素阴离子 X 在空间内形成以 B 为中心 X 为角的 $[BX_6]^{2-}$ 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 就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，且具有良好的光伏特性。其中，甲基铵碘化铅（MAPbI₃）已被广泛研究，且一般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，其中钙钛矿层的化学组成起着重要作用，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 MAPbI₃ 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]。一些研究试图了解钙钛矿降解的原因，结果表明，这一过程是由水分、紫外线照射和高温造成的，为了克服这个问题，科学家们已经做出了一些尝试^[8]，研究使用各种方法阻止钙钛矿的降解，包括使用碳基化合物、各种无机材料和疏水性掺杂剂。然而，额外附加层的加入会影响空穴传输材料（HTMs）和钙钛矿之间的能级或界面，并增加传输电阻，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器件性能的一个至关重要的策略就是使用混合卤化物钙钛矿，即通过改变 X 位所使用的卤化物成分或改变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较高的光吸收能力、载流子扩散长度长、载流子迁移率高和可调带隙等优点，已成为钙钛矿太阳能电池领域中一种很有前途的材料^[11]。

据报道，在 MAPbI₃ 中加入少量的 Cl 可以促进钙钛矿结晶，稳定 MAPbI₃ 晶格，可以提高器件的光电转换性能，并提升钙钛矿材料对湿气、热的稳定性^[12]。此外，Cl 掺入钙钛矿已被证明是增强钙钛矿太阳能电池的 PCE 有效策略^[13]。Stergiopoulos 和同事研究表明，掺有 Cl 的 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜表现出良好的光

捕获能力, 吸收光谱稳定, 能够在模拟全日光下持续光照 1000 小时^[14]。根据报道 Cl 掺入钙钛矿前驱体溶液可改善 MAPbI₃ 的光电特性 (例如, MAPbI₃ 中电子和空穴的扩散长度为~130 nm 和~90-105 nm, 而在 MAPb(I_{1-x}Cl_x)₃ 增加了大约 10 倍, 分别为 ~1069 nm 和 ~1213 nm^{[15][16][17]}。而且, 与 MAPbI₃ 相比, 利用混合卤化物钙钛矿作为活性层可以抑制钙钛矿分解, 提高钙钛矿太阳能电池的稳定性。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特性显著提高, 增加了两倍光载流子寿命和电荷载流子迁移率。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、CH₃NH₃Cl, 甚至非挥发性氯化钙和氯化钠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 MAPbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿是由 PbCl₂+3MAI 或 MAPbI₃+Cl 添加剂配方制备的^[20]。在一开始, 掺杂 Cl 的 MAPbI_{3-x}Cl_x 被认为是 MAPbI₂Cl。然而, 一些报告提出通过 XRD、SEM 等表征研究, 这些配方中只有 MAPbI₃ 形成, 而没有 MAPbI_{3-x}Cl_x 形成, 在最终的 MAPbI₃ 薄膜中没有 Cl, 或其浓度低于分析仪器的检测限^[21]。因为两种卤化物的离子半径差异很大, 没有形成混合卤素结构的钙钛矿 MAPbI_{3-x}Cl_x, 而通常只能检测到极微量的 Cl。因此, 含 Cl 的化合物(如 MACl 和 PbCl₂)被认为是主要改善 MAPbI₃ 膜形貌的添加剂^{[22][23][24]}。因此虽然含氯前体的钙钛矿在钙钛矿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特性一直是一个长期存在的难题^[25]。

本文我们使用 MACl 和 PbI₂ 两种材料通过一步旋涂法旋涂得到红棕色钙钛矿薄膜, 首次发现了 MAPbI₃ 和 MAPbCl₃ 的两相共存的钙钛矿(简称 MAPbI₂Cl), 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、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 MAPbI₃ 的 11.41% 相比, 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有 MAI, PbI₂, MACl, TiO₂浆料(18NR-T)购买自西安宝莱特光电有限公司; 乙腈, 乙醇购买自Aladdin且直接使用; 甲胺溶液(33 wt%

乙醇) 购买自Alfa Aesar, 无须任何纯化。

2.2 电池制备

称量等摩尔的 MACl 和 PbI_2 固体粉末, 将该混合物溶于甲胺溶液和乙腈溶液 ($v: v=1: 1$) 的混合液中, 配制成浓度为 0.5 M 的溶液, 随后将配置好的溶液超声 ($110 \text{ W}, 40 \text{ kHz}$) 20 min , 得到淡黄色钙钛矿溶液待用^[26]。将 $35 \text{ mL } 2 \text{ M HCl}$ 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。称量 TiO_2 浆料 (18NR-T) 和乙醇 ($\text{TiO}_2: \text{乙醇}= 1: 7 \text{ wt\%}$)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 , 最大程度地去除表面的污垢和有机物, 吹干后用紫外臭氧处理 30 min 。将氧化钛致密层在这些FTO玻璃上以 5000 rpm 旋涂 30 s , 放置在烤板上 150°C 退火 10 min 。然后以 6000 rpm 在氧化钛致密层上旋涂氧化钛介孔层 30 s , 之后放置于马弗炉内 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 MAPbI_2Cl 前驱体溶液, 转速为 2500 rpm , 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, 采用刮涂的方法加入碳电极, 至此钙钛矿太阳能电池制备完成。

2.3 表征

采用仪器型号为D8 Advance (德国布鲁克公司) 的X射线衍射仪测试钙钛矿层薄膜的结晶程度、晶体取向等。分析钙钛矿层薄膜表面形貌的场发射扫描电镜 (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。使用稳定光致发光 (PL) 和时间分辨光致发光 (TRPL) 采用PICOQUANT GMBH获得。电流-电压 (J-V) 通过Keithley 2400系列测试仪测试, 太阳光模拟器使用AM 1.5 G滤光片, 采用光功率计标定光强为 100 mW/cm^2 。钙钛矿太阳能电池的入射光电子转换效率 (IPCE) 使用 300 W 氙灯(Newport 66984)测量。电导率、Tafel曲线和

SCLC曲线是在环境条件下由Keithley 2400源测量的。通过X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi)分析样品的元素结合能信息。

3 结果与讨论

与传统的前驱体溶液相比, 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, 钙钛矿片中间体迅速堆积, 能形成致密均匀的钙钛矿膜^[27]。因此我们把摩尔比 1: 1 的 MACl 和 PbI_2 溶解在甲胺溶液和乙腈混合溶剂中, 通过一步旋涂法制备 MAPbI_2Cl 钙钛矿。在手套箱内旋涂钙钛矿前体溶液, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 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, 我们对薄膜分别进行了 X 射线衍射(XRD)测试。如图 1a 所示, 我们观察到 MAPbI_2Cl 的衍射角在 14.2° 、 15.7° 、 28.5° 、 31.5° 、 43.3° 有 XRD 峰, 分别对应钙钛矿的(110)、(100)、(220)、(200)、(330)晶面, 与 MAPbI_3 和 MAPbCl_3 的 XRD 图谱对照, 证明了 MAPbI_2Cl 是 MAPbI_3 和 MAPbCl_3 的两相共存的钙钛矿, 并且此两相钙钛矿的结晶性能比 MAPbI_3 更好。此外, 在图 1a 的中可以观察到出现在 12.7° 的 PbI_2 的微弱衍射峰, 这可能来自于薄膜中残留的 PbI_2 的(001)晶面。残留的少量 PbI_2 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 PbI_2 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]。 MAPbI_2Cl 钙钛矿结构如图 1b 所示, 甲胺离子和铅离子一部分与碘离子结合形成 MAPbI_3 钙钛矿, 一部分 Cl^- 结合形成 MAPbCl_3 钙钛矿, 构成了两相共存的钙钛矿结构。半导体材料的带间吸收是由于价电子受激发跃迁到导带而产生的, 吸收峰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, 因此我们对 MAPbI_2Cl 薄膜进行了紫

外-可见光吸收光谱测试^[29]。图 1c 为 MAPbI_3 和 MAPbI_2Cl 的钙钛矿薄膜吸收光谱和带隙，从图中可以看出这两种钙钛矿材料在可见光到近红外都有吸收，两者吸光范围相近。我们将测得的紫外吸收光谱，通过 Tauc-Polt 计算得到两种钙钛矿的带隙值。其中 MAPbI_3 的带隙值 $E_g=1.58\text{ eV}$ ，而 MAPbI_2Cl 钙钛矿薄膜的带隙 $E_g=1.60\text{ eV}$ 。实验证明 MAPbI_2Cl 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 MAPbI_3 相比，两相钙钛矿 MAPbI_2Cl 的吸光度有所增加，这归因于钙钛矿层结晶度的增加和表面形貌的改善。

为了研究 MAPbI_2Cl 两相钙钛矿薄膜中各离子的化学状态，我们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 1d、1e、1f 所示。从图 1f 中可以看出两相钙钛矿中出现了 Cl 的特征峰。此外，从 Pb 4f 的光谱图（图 1d）和 I 3d 的光谱图（图 1e）可以看出，引入 Cl 的 MAPbI_2Cl 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 Cl 的加入，它与游离的铅离子结合，有效钝化钙钛矿的晶界缺陷，增加成核和晶体生长，在衬底上充分覆盖有较少的针孔形态，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。

为了比较两相钙钛矿与 MAPbI_3 的形态变化，我们进行了扫描电子显微镜 (SEM)测试，如图 2a、2b 所示。 MAPbI_3 钙钛矿薄膜形态紧凑、光滑，晶体晶粒尺寸为 100 nm。而两相钙钛矿 MAPbI_2Cl 的晶粒尺寸可达 300 nm。为了研究薄膜的内部，图 2c、2d 分别报告了 MAPbI_3 和 MAPbI_2Cl 钙钛矿薄膜的横截面扫描电镜图像，可以计算得出 TiO_2 层和钙钛矿层的厚度。 MAPbI_3 钙钛矿层和两相钙钛矿 MAPbI_2Cl 层的厚度分别为 471 nm、558 nm。结果表明，两相钙钛矿可显著促进钙钛矿晶体的生长，从而减少钙钛矿薄膜中缺陷态的比例，使其具有更大的晶粒尺寸，从而获得更好的太阳能电池性能。

图 3a、3b 分别是 MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜在 600-900 nm 的稳态、和瞬态光致发光 (PL) 光谱。如图 3a 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(从钙钛矿的价带到导带的辐射重组)。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 钙钛矿层的三倍,说明 MAPbI₂Cl 薄膜内部光生载流子的复合得到抑制,且薄膜具有良好的结晶度。此外,可以归因于晶体缺陷的数量很少,导致了非辐射重组途径的减少。瞬态 PL 光谱是使用测量的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 3b 所示^[30]。平均寿命定义为 τ_{ave} 可以用公式 1 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} 可以由公式 2 计算。

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

器件的性能参数见表 1。MAPbI₃ 的 τ_1 为 63.17 ns, τ_2 为 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 分别增加到 503.28 ns 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,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,我们通过制备 FTO/ TiO₂/ 钙钛矿/PCBM/Au 结构的器件,来研究钙钛矿层缺陷态密度。图 3c 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，我们将曲线分为三部分： $n=1$ 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。其中欧姆区域和缺陷态填充极限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，可由公式 3 计算得出^{[31][32]}。

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

公式中， 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 MAPbI_3 ， $\epsilon=32$ ）， ϵ_0 是真空介电常数($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)。根据计算得出， MAPbI_3 的缺陷态密度为 $1.058 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，而两相钙钛矿 MAPbI_2Cl 的缺陷态密度 N_t 减少到 $5.23 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。因此 Cl 的加入使得两相钙钛矿太阳能电池缺陷降低，这与之前 PL 的分析相符合。当 $n=2$ 时，曲线属于空间电荷限制电流(SCLC)，该区域符合 Mott-Gurney 定律，根据此定律可以计算电荷迁移率，如公式 4 所示^[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 MAPbI_3 ， $\epsilon=32$ ）， ϵ_0 是真空介电常数($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)， μ 是电荷迁移率。 MAPbI_3 钙钛矿薄膜的 SCLC 电荷迁移率为 $1.28 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 MAPbI_2Cl 两相钙钛矿薄膜具有更高的电荷迁移率，为 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。说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。图 3f 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(TiO_2)、钙钛矿层以及碳电极构成。

接下来，我们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²的电导率，如图 3d 所示。可以通过公式 5 来计算钙钛矿的电导率。

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad (5)$$

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, 我们制备了 FTO/TiO₂/钙钛矿/Carbon 结构的器件, 进行暗态 J - V 特性测试, 如图 3e 所示。太阳能电池的电流密度-电压 (J - V) 特性为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 V_{OC} 可以描述为:

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

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。该等式表明 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, 其中低的 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 可以通过在接近二极管接通电压的区域的半对数 J - V 图的线性回归在零电压下的截距来确定。太阳电池理想因子 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多少。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 3e 所示, MAPbI₂Cl 器件的 J_0 (1.12×10^{-6} mA cm⁻²) 比传统 MAPbI₃ 器件的 J_0 (5.03×10^{-5} mA cm⁻²) 小一个数量级左右。此外, 与 MAPbI₃ 器件的 m 为 1.45 相比, MAPbI₂Cl 器件显著降低到 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 n 值表明高漏电流密度和存在显著的载流子复合, 这限制了 V_{OC} 、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 1.5 G 100 mW/cm² 的模拟

太阳光照射下进行的, MAPbI_3 和 MAPbI_2Cl 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 4a 所示, 器件的性能参数见表 2。钙钛矿层是 MAPbI_3 的器件 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/cm^2 , 填充因子(FF)为 55%。而基于两相钙钛矿 MAPbI_2Cl 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/cm^2 , FF 为 64%。可以明显看出开路电压和填充因子得到大幅提升, 器件性能提高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, 进而提升钙钛矿太阳能电池的性能。而短路电流密度因为 Cl 的加入使钙钛矿层的带隙增加而降低^[37]。为了进一步探究器件的可重复性, 我们制备了 20 个太阳能电池进行测试, 统计所有测得的数据, 得到了光电转换效率(PCE)、填充因子(FF)和开路电压(V_{OC})统计图, 如图 4b、4c、4d 所示。通常我们用 IPCE 效率来表征太阳能电池的单色光转化效率, 图 4e 是基于 MAPbI_3 和 MAPbI_2Cl 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。从图中可以看出, MAPbI_3 和 MAPbI_2Cl 钙钛矿太阳能电池的短路电流密度分别为 19.5 mA/cm^2 、 18.5 mA/cm^2 , 与 J-V 特性曲线得到的短路电流密度在误差范围内吻合。 MAPbI_2Cl 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 4e 所示, 稳定输出电流密度为 17.5 mA/cm^2 , 稳定输出功率转换效率为 14.6%, 在模拟光照下照射 8000 s, 曲线仍平稳, 几乎看不到衰减, 证明 MAPbI_2Cl 钙钛矿薄膜具有优异的光稳定性。

5 结 论

综上所述，我们通过 XRD 表征，发现用 MACl 和 PbI_2 制备的钙钛矿薄膜是两相共存的钙钛矿。通过一系列表征分析，我们发现该种两相钙钛矿薄膜具有更强结晶度，与 MAPbI_3 钙钛矿 11.41% 的 PCE 相比，表现出更优异的 13.68% 的光电转换效率。此外，两相钙钛矿拥有更长的载流子寿命、更好的稳定性，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。

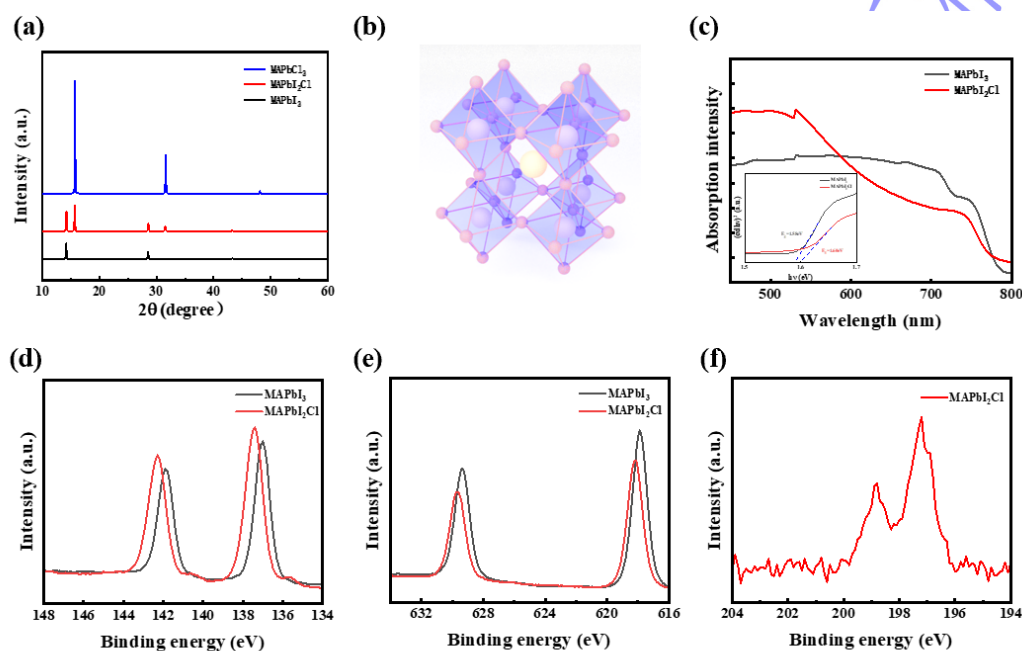


图 1 (a) MAPbI_3 和 MAPbI_2Cl 的 XRD 图谱。(b) 两相钙钛矿 MAPbI_2Cl 的结构示意图。(c) 相应的紫外吸收光谱和带隙。 MAPbI_3 和 MAPbI_2Cl 钙钛矿薄膜的 XPS 谱图, (d) Pb 4f, (e) I 3d, (f) Cl 2p。

Fig. 1. (a) XRD patterns of MAPbI_3 and MAPbI_2Cl . (b) Schematic diagram of the structure of the two-phase perovskite MAPbI_2Cl . (c) Corresponding UV absorption spectrum and Bandgap. XPS spectra of MAPbI_3 and MAPbI_2Cl perovskite films, (d) Pb 4f, (e) I 3d, (f) Cl 2p.

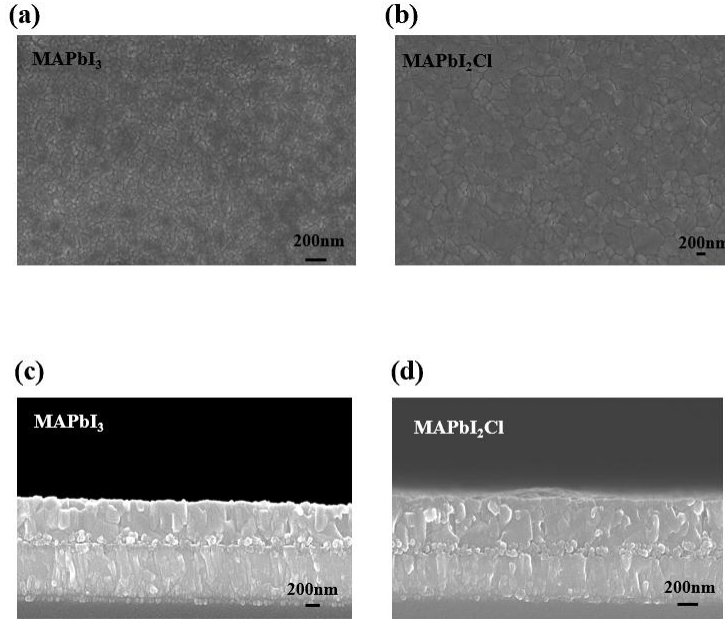


图 2 (a)MAPbI₃, (b)两相钙钛矿 MAPbI₂Cl 的表面 SEM 图像, (c)MAPbI₃ 和 (d)MAPbI₂Cl 钙钛矿薄膜横截面 SEM 图像。

Fig. 2. Surface SEM images of (a) MAPbI₃, (b) two-phase perovskite MAPbI₂Cl, and cross-sectional SEM images of perovskite films (c) MAPbI₃ and (d) MAPbI₂Cl.

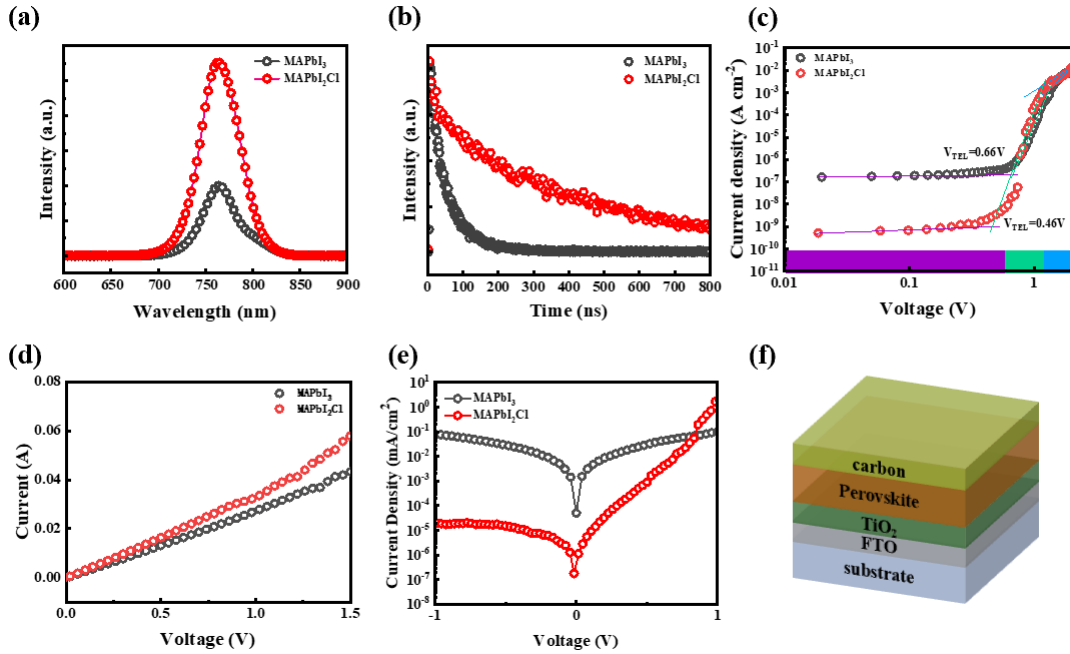


图 3 钙钛矿薄膜的(a)稳态 PL 光谱和(b)瞬态 PL 光谱, MAPbI₃ 和 MAPbI₂Cl 钙钛矿器件的基于 FTO/钙钛矿/Carbon 结构器件的(c)SCLC 曲线, (d)电流-电压(I-V)特性曲线和(e)暗 J-V 特性曲线, (f)钙钛矿太阳能器件的器件结构图

Fig. 3. (a) steady-state PL spectrum and (b) transient PL spectrum of the perovskite film. (c) SCLC curves, (d) current-voltage (I-V) characteristics and (e) dark J-V characteristics of FTO/perovskite/Carbon structure-based devices for MAPbI₃ and MAPbI₂Cl perovskite devices, (f) perovskite Device structure diagram of mine solar device
分析计算得到结果如表 1 所示。

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	A ₂	τ ₂	T _{ave}
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

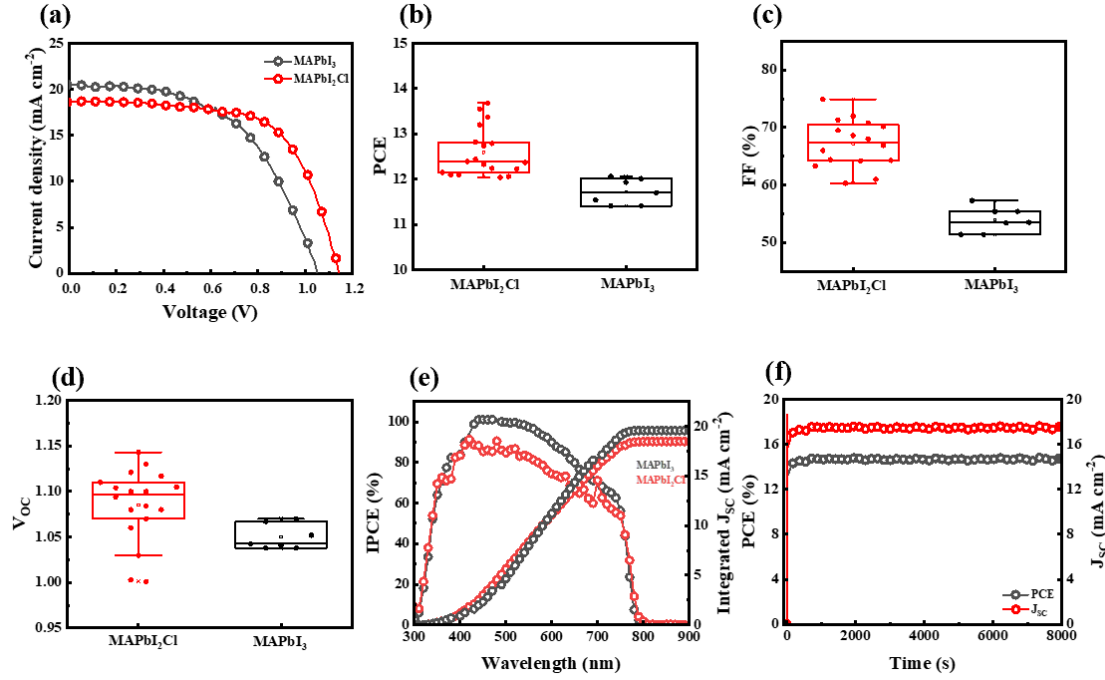


图 4 (a)是在 AM 1.5G 100 mW/cm² 的模拟太阳光照射下反向扫描的 J-V 曲线, (b)是器件的效率分布图, (c)是器件填充因子分布图, (d)是器件的电压分布图, (e)是 MAPbI₂Cl 作为钙钛矿吸光层器件的 IPCE 光谱, (f)两相钙钛矿器件稳态最大功率点的功率输出和电流密度。

Fig. 4. (a) is the J-V curve of the reverse scan under the simulated sunlight illumination of AM1.5G 100 mW/cm², (b) is the efficiency distribution map of the device, (c) is the device fill factor distribution map, (d) is the device voltage distribution diagram., (e) is the IPCE spectrum of the MAPbI₂Cl device as a perovskite light-absorbing layer., (f) Power output and current density at the steady-state maximum power point of the two-phase perovskite device. 分析计算得到结果如表 2 所示。

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 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

Properties and Improvements of Chlorine-Doped Methylamine-Based Perovskites

Liu Yuxue Ming Yidong Wu Congcong[†]

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430000, China)

Abstract

Photoactive lead halide perovskites with high crystalline structure and low well-state density are prerequisites for achieving high photovoltaic performance, and methylammonium lead iodide (MAPbI₃), regarded as the standard perovskite model compound, has been extensively studied. In recent years, the photoelectric conversion efficiency (PCE) devices of organic-inorganic halide perovskite solar cells have also been greatly improved. However, methylammonium lead iodide is structurally unstable, which affects the long-term stability of the device and limits its practical application. Due to the advantages of mixed halide perovskites such as high light absorption capacity, long carrier diffusion length, high carrier mobility, and tunable band gap, the use of mixed halide perovskites has become a promising candidate for improving the efficiency of organometallic halides. A crucial strategy for the optoelectronic device performance of perovskite materials is to modify their optoelectronic properties by changing the halide used or by a mixture of halides. Adding a small amount of chlorine to ²MAPbI₃ can trigger perovskite crystallization and stabilize the MAPbI₃ lattice, which can improve device

performance and greatly improve the stability of perovskite materials to moisture and heat. Although perovskites containing chlorine precursors have been successful in perovskite solar cells, how chloride ions affect the structural and electronic properties of these films has been a long-standing puzzle. In this paper, we experimentally compared the performance and difference of the red-brown perovskite thin film (MAPbI_2Cl) obtained by one-step spin coating using MACl and PbI_2 with traditional MAPbI_3 perovskite solar cells. For the first time, a two-phase coexistence perovskite of MAPbI_3 and MAPbCl_3 was discovered. A series of tests and characterizations were carried out on this two-phase perovskite. It was found that it has the advantages of good crystallinity and long life, and its power conversion efficiency has also been significantly improved. This paper provides a new method for the preparation of efficient and stable perovskite solar cells.

Keywords: Perovskite solar cell, Chlorine doping, Defect passivation, High stability

参考文献

-
- [1] Zhang Y H 2005 *Northern Economy* **13** 5 (in Chinese)
 - [2] Huang Q J, Lin J P, Wei C H, Yao R H, 2009 *Materials development and application* **06** 93
 - [3] Shao J Z, Dong W, Deng Z H, Tao R H, Fang X D 2014 *Functional Materials* **45** 24008
 - [4] Yoo J, Shin S, Seo J 2022 *ACS Energy Letters* **7** 2084
 - [5] Zhang W H, Peng X C, Feng X D 2014 *Electronic Components and Materials* **33** 7

-
- [6] Zheng Y 2007 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese)
- [7] Zhou J S 2020 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing University of Chemical Technology) (in Chinese)
- [8] Sun M J 2020 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing Jiao tong University) (in Chinese)
- [9] Chen C 2019 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese)
- [10] Liu W 2020 *M.S. Thesis* (Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications) (in Chinese)
- [11] Zhao D L, Li T S, Xu Q L, Wang X T, Zhang L J 2019 *Chinese Optics* **12** 964 (in Chinese)
- [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, Palmstrom A F, Witter D J, Larson B W, France R M, Werner J, Harvey S P, Wolf E J, Weigand W, Manzoor S, van Hest M F A M, Berry J J, Luther J M, Holman Z C, McGehee M D 2020 *Science* **367** 1097
- [19] Wang Y X, Luo J, Guo P C, Zhao X G, Yang Z S, Zhu H, Sun J 2015 *Journal of Inorganic Materials* **7** 673 (in Chinese)
- [20] Liu Y Q 2019 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese)
- [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 & Environmental Materials* **2** 79
- [25] Dunlap-Shohl W A, Zhou Y, Padture N P, Mitzi D B 2019 *Chem. Rev.* **119** 3193
- [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 *Nature communications* **9** 8
- [29] Shao Y Q 2016 *M.S. Thesis* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese)
- [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 *Nature Communications* **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 *Nature Communications* **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 *Nature communications* **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, Anthopoulos, Amassian A 2021 *Solar RRL* **5** 2000718.