

二维氟代苯甲胺钙钛矿结构和光电性能的理论研究*

隋国民¹⁾ 严桂俊¹⁾ 杨光¹⁾ 张宝^{1)†} 冯亚青^{1)2)‡}

1) (天津大学化工学院, 天津 300350)

2) (天津大学, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300720)

(2022 年 4 月 24 日收到; 2022 年 5 月 18 日收到修改稿)

二维铅卤钙钛矿太阳能电池以其高稳定性等优良性质展现出重要的应用价值, 越来越多的二维铅卤钙钛矿材料被用作太阳能电池的光吸收层, 但是关于二维铅卤钙钛矿材料构效关系的理论研究十分匮乏. 本文以苯甲胺铅碘、邻氟苯甲胺铅碘和对氟苯甲胺铅碘二维钙钛矿为出发点, 通过第一性原理计算比较了它们的晶体结构、形成能、激子结合能、载流子迁移率以及对应器件的光电性能, 以考察不同间隔基阳离子对钙钛矿结构、性质以及光电器件性能的影响. 结果表明, 二维钙钛矿的形成能绝对值越大, 光电器件的稳定性越高; 钙钛矿的激子结合能越小, 光电器件的短路电流密度越大, 归纳总结出预测器件短路电流密度的关系式. 在间隔基末端使用吸电子基团修饰有望同时提高光电器件的寿命和短路电流密度. 本研究对于二维钙钛矿材料有机间隔阳离子的设计和筛选具有指导意义.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 第一性原理, 氟苯甲胺, 激子结合能

PACS: 88.40.hj, 71.15.Mb, 73.61.-r

DOI: 10.7498/aps.71.20220802

1 引言

二维钙钛矿材料因其优异的光电性质和结构多样性近些年来得到了广泛的关注, 在太阳能电池^[1-3]、发光二极管^[4,5]、光电探测器^[6]、场效应晶体管^[7,8]等领域均表现出很大的应用潜力. 二维 Ruddlesden-Popper (RP) 相钙钛矿是一类具有 $R_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 组成的材料^[9,10], 其中 R 代表间隔基阳离子, 为尺寸较大的脂肪胺或芳香胺, 如正丁胺或苯乙胺 (phenethylammonium, PEA), A 位阳离子可以为 CH_3NH_3^+ (methylammonium, MA), M 位金属离子通常为 Pb^{2+} , X 代表卤素阴离子. Pb^{2+} 与周围 6 个卤素离子配位形成 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 无机八面

体, 无机八面体通过共用的卤素离子形成层状的平面二维结构, $n = 1$ 时, 大间隔基铵阳离子分布在二维钙钛矿的外侧, 形成纯二维钙钛矿结构; $n > 1$ 时, 甲铵阳离子位于由无机八面体构成的立方结构的中心, 形成的 n 层无机八面体层之间被大的间隔基铵阳离子分割, 形成 $n > 1$ 的准二维钙钛矿材料. 间隔基是二维钙钛矿最重要的组成部分, 由于烷基或芳基的疏水性, 它可以阻止湿气进入钙钛矿内部, 延缓钙钛矿的降解, 从而提高钙钛矿材料的稳定性. 间隔基还会影响钙钛矿的光电性能^[11], 调控间隔基的介电常数会影响钙钛矿的激子结合能^[12], 调控间隔基的大小会影响无机八面体的畸变程度, 影响其光学吸收^[13]. 这些因素影响着光生载流子的产生与输运, 直接关系着太阳能电池器件

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFB0408002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: baozhang@tju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yqfeng@tju.edu.cn

的光电性能. 此外, 间隔基也是最具多样性、探索空间最大的组成部分, 迄今已有约 25 种铵阳离子被用于制备二维钙钛矿, 包括脂肪铵 [10,11,14–16]、苯铵 [17–19]、杂环铵 [20–22]、稠环铵等 [23,24].

尽管已有许多实验工作研究了二维铅卤钙钛矿在太阳能电池中的应用, 关于二维钙钛矿的理论研究却十分匮乏. 部分理论研究作为实验的辅助工具与实验工作一同发表, 虽然取得了令人满意的实验成果, 但理论研究工作往往不够深入, 研究内容较为单一. 例如 Hu 等 [19] 计算了 4 种氟苯乙胺铅碘钙钛矿的形成能, 用以解释光电转换效率、表面粗糙度等差异. Zhou 等 [25] 计算了 4 种氟苯乙胺分子的偶极矩, 用以解释光电转换效率的差异. 另一部分理论研究工作对某一类化学组成相同的体系进行了详细复杂的计算和分析, 例如 Lei [26] 等计算了三维和纯二维丁胺铅溴钙钛矿的晶体结构、载流子迁移率和吸收光谱, 发现纯二维钙钛矿具有更高的载流子迁移率, 适合应用于光电器件. Wu [27] 等计算了不同层数的二维丁胺锶碘钙钛矿的晶体结构、激子结合能和吸收光谱, 发现单层的纯二维钙钛矿具有最小的载流子有效质量, 在光电器件中具有很大的应用潜力. 这些理论研究工作比较细致和深入, 但它们所研究的体系具有相同的化学组成, 只有层数或晶型的改变, 这可能会导致其结论的普适性较弱. 因此计算并比较化学组成不同的钙钛矿的性质, 对于探究二维钙钛矿的构效关系、提高结论的普适性具有重要意义.

我们课题组 [28] 在不久前发表了关于氟苯甲胺钙钛矿太阳能电池的研究工作, 其中对氟苯甲胺器件的光电转换效率达到了 17.12%. 该工作计算了钙钛矿的形成能以及间隔基的偶极矩和表面静电势, 但缺乏二维钙钛矿的构效关系的深入理论研究. 本文以苯甲胺铅碘、邻氟苯甲胺铅碘和对氟苯甲胺铅碘为研究对象, 通过第一性原理计算, 比较它们的晶体结构、弱相互作用、形成能、激子结合能等性质, 探究不同间隔基对钙钛矿性质和器件光电性能的影响, 为新型钙钛矿材料的设计提供理论指导, 为器件性能的预测和钙钛矿材料的筛选提供计算方法.

2 计算方法

采用的苯甲胺铅碘 (PMA_2PbI_4) 晶体数据来

自于文献 [29], 邻氟苯甲胺铅碘 ($\text{oFPMA}_2\text{PbI}_4$) 和对氟苯甲胺铅碘 ($\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4$) 的晶体数据来自二维钙钛矿晶体的 X 射线衍射数据. 因为单层和多层二维钙钛矿在结构和性质上比较相似 [27], 所有的晶体被切成单层纯二维钙钛矿以便于计算.

几何结构优化和电子性质计算均通过维也纳大学开发的 Vienna *Ab initio* simulation package (VASP) 软件包 [30] 完成. 考虑交换相关效应和价电子与原子实的相互作用, 采用了广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函以及投影缀加平面波方法 [31–33]. 采用 Grimme 开发的 DFT-D3 色散修正 [34] 来考虑范德瓦耳斯作用. 本文并未考虑含铅钙钛矿体系内的自旋轨道耦合效应, 这是因为 PBE 泛函对带隙低估造成的误差和忽略自旋轨道耦合效应产生的误差会相互抵消, 使得采用 PBE 泛函能够快速并较为准确地获得钙钛矿的带隙 [35]. 几何优化时, 倒易空间 k 点的取值为 $3 \times 3 \times 1$, 平面波截断能为 450 eV, 能量收敛限为 10^{-5} eV, 受力收敛限为 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. 计算电子性质时, 倒易空间采用更密的 k 点取值 $5 \times 5 \times 1$. 我们还使用了 Gaussian 09 [36] 和 Multiwfn [37] 程序来进行非共价相互作用 (non-covalent interactions, NCI) 分析 [38].

通过 Bardeen 和 Shockley 提出的形变势理论 [39,40] 来计算载流子迁移率 μ_{2D} :

$$\mu_{2D} = \frac{2e\hbar C_{2D}}{3k_B T |m^*|^2 E_1^2}, \quad (1)$$

其中 e , \hbar , C_{2D} , k_B , T , m^* 和 E_1 分别是元电荷、约化普朗克常数、弹性常数、玻尔兹曼常数、热力学温度、有效质量和形变势常数.

通过 Wannier 激子模型 [41] 来计算激子结合能 E_b :

$$E_b = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{m_r^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_\infty^2} \frac{1}{n^2} \approx 13.56 \frac{m_r^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_\infty^2}, \quad (2)$$

其中 m_e 是电子质量; ϵ_∞ 是由密度泛函微扰理论 [42] 得到的静态介电常数; n 为激子能级; m_r^* 是载流子折合质量, 它是 $[1 \ 0 \ 0]$ 和 $[0 \ 1 \ 0]$ 两个晶向上电子有效质量与空穴有效质量的折合质量的平均数:

$$m_r^* = \frac{\frac{m_{e,[100]}^* m_{h,[100]}^*}{m_{e,[100]}^* + m_{h,[100]}^*} + \frac{m_{e,[010]}^* m_{h,[010]}^*}{m_{e,[010]}^* + m_{h,[010]}^*}}{2}. \quad (3)$$

公式中右侧的 4 个物理量对应 $[1 \ 0 \ 0]$ 和 $[0 \ 1 \ 0]$ 各自晶向上电子/空穴的有效质量.

通过下述公式计算光吸收系数 α :

$$\alpha = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

其中 ω 是入射光频率; ε_1 和 ε_2 是介电函数的实部和虚部.

3 结果讨论

3.1 结构性质

优化后各纯二维氟苯甲胺钙钛矿的结构如图 1 所示, 其晶格常数列在表 1 中 (具体结构数据见附录).

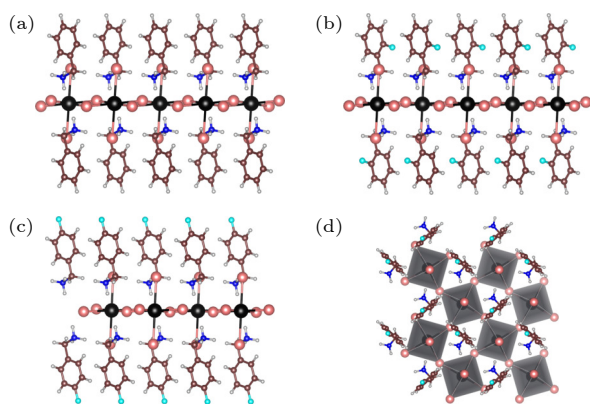


图 1 优化后的晶体结构图 (a) PMA_2PbI_4 ; (b) $\text{oFPMA}_2\text{PbI}_4$; (c), (d) $\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4$

Fig. 1. The optimized crystal structures: (a) PMA_2PbI_4 ; (b) $\text{oFPMA}_2\text{PbI}_4$; (c), (d) $\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4$.

如表 1 所示, 计算得到的晶格常数和平均 Pb—I 键键长均小于实验数据, 与实验数据的平均误差分别为 3.4% 和 0.9%, 这一误差的来源主要有两部分, 一是 PBE 泛函对晶格常数的低估, 二是实验数据为多层二维钙钛矿的晶格常数, 而单层二维钙钛矿的晶格常数要小于多层二维钙钛矿 [27].

表 1 氟苯甲胺钙钛矿晶格常数、Pb—I 键键长和形成能

Table 1. Lattice constants, Pb—I bond lengths and formation energies of fluoroaniline perovskites.

体系	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	平均 Pb—I 键键长/ \AA	形成能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
PMA_2PbI_4	8.42[8.63]	9.05[9.13]	3.19[3.20]	-332
$\text{oFPMA}_2\text{PbI}_4$	8.38[8.70]	8.94[9.16]	3.17[3.21]	-315
$\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4$	8.35[8.70]	8.67[9.24]	3.17[3.21]	-338

注: 方括号中为实验数据. 由图 1 可以看出, 三种钙钛矿具有相同的晶体结构, 其间隔基呈人字形排列, 氟化位置的改变并不影响间隔基的排列方式. 这一现象与氟苯乙胺钙钛矿有所不同, 在氟苯乙胺钙钛矿的实验中, 氟化位置的不同使间隔基呈现多种排列方式 [19]. 造成这种区别的原因在于, 氟苯乙胺的苯环侧链长, 苯环可以旋转, 使间隔基具有多种排列方式. 而氟苯甲胺的侧链短, 苯环的旋转受到了甲胺基的限制, 由于甲胺基朝向 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 无机八面体赤道面的 I 原子, 因此氟苯甲胺的位置和取向不能够轻易发生变动, 使得氟化位置无法改变间隔基的排列方式. 此外, 由于苯环侧链长度的差异, 氟苯乙胺中的苯环趴在无机八面体上, 而氟苯甲胺中的苯环几乎直立在无机八面体的空隙中, 缺乏苯环与 I 原子的相互作用, 使得氟苯甲胺钙钛矿的稳定性逊色于氟苯乙胺钙钛矿, 但间隔基排列方式的固定避免了氟苯甲胺钙钛矿产生间隔基取向紊乱的现象 [19], 从而确保其光电性能.

此外比较氟化对晶格常数与 Pb—I 键键长的影响可以发现, 计算得到的结果表明邻位和对位氟化会减小晶格常数与 Pb—I 键键长, 而实验结果却正好相反. 这是因为在实验制备的晶体中, 相邻无机层之间的两层相邻有机层并非简单的堆叠, 而是存在相互渗透, 所以邻位或对位氟化增大间隔基的体积、增强间隔基之间的排斥, 从而增加了晶格常数和 Pb—I 键键长. 而计算采用的是单层纯二维钙钛矿模型, 其间隔基不会受到其它有机层间隔基的排斥, 所以氟化并不会增加 Pb—I 键键长. 因为氟原子的诱导效应, 甲胺基带有更多正电荷, 与 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体赤道面的 I 原子相互吸引更强, 使得无机八面体变得“更高更瘦”, 其导致赤道面上的 Pb—I 键缩短, 垂直于赤道面的 Pb—I 键伸长, 从而导致晶格常数和 Pb—I 键键长均有缩小.

为了比较不同氟苯甲胺钙钛矿的热力学稳定性, 我们计算了三种钙钛矿的形成能, 列入表 1 中. 可见形成能的大小规律为 $\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4 < \text{PMA}_2\text{PbI}_4 < \text{oFPMA}_2\text{PbI}_4$, $\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4$ 具有最负的形成能, 为 $-338 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 $\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4$ 的稳定性最高, 而 $\text{oFPMA}_2\text{PbI}_4$ 的稳定性最差, 这一规律与实验中氟苯甲胺钙钛矿器件在手套箱中的稳定性规律一致. $\text{pFPMA}_2\text{PbI}_4$ 具有最高热力学稳定性的原因在于对位氟化会提高间隔基的偶极矩, 使得间隔基与无机八面体结合更加紧密, 而邻位氟化增大了间隔基与无机八面体之间的斥力, 从而降低了体系的热力学稳定性.

为了进一步确认邻位氟化会增大间隔基与无机八面体之间的斥力, 进行了 NCI 分析, 结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 三种氟苯甲胺钙钛矿具有相似的 NCI 种类与强度, 体系内存在的相互作用以甲胺基与无机八面体的相互作用为主, 还有

部分苯环与无机八面体的相互作用, 以及少量苯环与苯环的相互作用. 如图 2(b) 中的红色标记所示, 比较 oFPMA₂PbI₄ 与其他两个钙钛矿内的 NCI 可以发现, 在 oFPMA₂PbI₄ 中, 氟原子与甲胺基之间出现了红色等值面, 氟原子与临近碘原子之间的等值面缩小且变得破碎, 这说明邻位氟化在削弱了体系内弱相互作用的同时也引入了一定程度的空间位阻, 导致其具有最低的热力学稳定性, 与形成能的计算结果一致. 因此, 在设计新的间隔基时, 应避免空间效应, 并且在胺基最远处采用吸电子基团修饰, 以提高钙钛矿的稳定性和光电器件的寿命.

3.2 电子性质

钙钛矿优异的光电性能使得它能够在太阳能电池等诸多领域崭露头角, 为了探究不同间隔基对钙钛矿电子性质及器件光电性能的影响, 计算了氟苯甲胺钙钛矿的能带结构、激子结合能与载流子迁移率, 其能带结构如图 3 所示.

由图 3 可以看出, 三种氟苯甲胺钙钛矿的能带结构相似, 均表现出在 Γ 点的直接带隙性质. 计算

得到的 PMA₂PbI₄, oFPMA₂PbI₄ 和 pFPMA₂PbI₄ 的带隙分别为 1.98, 2.01 和 2.11 eV, 而实验中测得三种钙钛矿的带隙均为 1.61 eV^[28], 考虑到 $n = 1$ 的纯二维钙钛矿与 $n = 4$ 的准二维钙钛矿第一激子吸收峰相差约 0.44 eV, PBE 泛函对纯二维氟苯甲胺钙钛矿带隙的预测值与实验中准二维钙钛矿的带隙一致, 计算与实验的结果表明氟化位置对钙钛矿带隙的影响可以忽略不计.

随后在能带计算的基础上, 计算了氟苯甲胺钙钛矿的激子结合能与载流子迁移率, 激子结合能的结果如表 2 所列. 由表 2 可见, 氟苯甲胺钙钛矿的激子结合能集中在 220—260 meV 之间, 并且高激子结合能对应低短路电流密度, 这一对应关系的物理意义即高激子结合能意味着电子与空穴容易复合、难以分离, 从而导致低短路电流密度. 比较表 2 中各体系的载流子折合质量和介电常数, 结合 (2) 式, 发现高介电常数是 pFPMA₂PbI₄ 具有最小激子结合能的原因, 对位氟化能够提高间隔基的偶极矩, 从而增大介电常数, 提高短路电流密度. 而邻位氟化不能有效地提高间隔基偶极矩, 反而

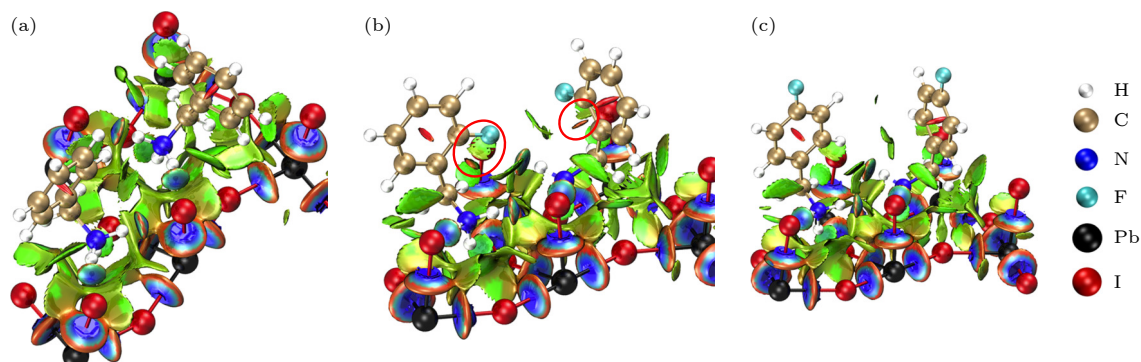


图 2 NCI 等值面图. 蓝色和绿色的等值面分别代表强的和中等强度的弱相互作用, 红色等值面代表斥力 (a) PMA₂PbI₄; (b) oFPMA₂PbI₄; (c) pFPMA₂PbI₄

Fig. 2. Isosurface NCI plots of (a) PMA₂PbI₄, (b) oFPMA₂PbI₄ and (c) pFPMA₂PbI₄. The isosurfaces are coloured in blue, green and red. Blue and green isosurfaces represent strong and medium-to-weak interactions, while red represents repulsive interactions.

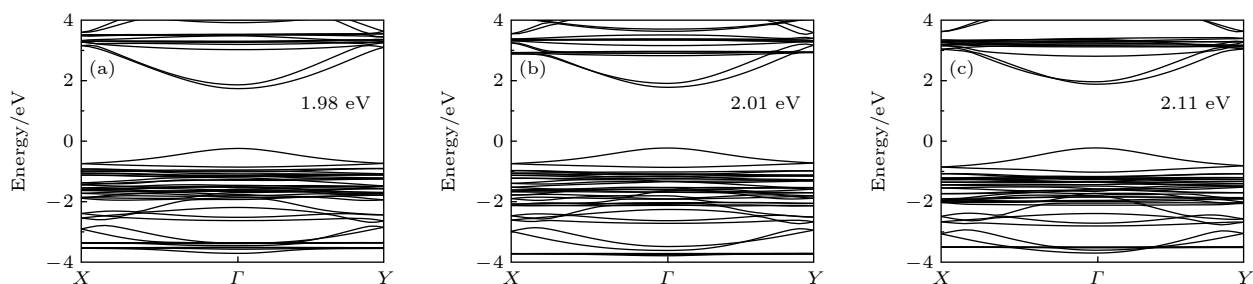


图 3 能带结构图 (a) PMA₂PbI₄; (b) oFPMA₂PbI₄; (c) pFPMA₂PbI₄

Fig. 3. Band structures of (a) PMA₂PbI₄; (b) PEA₂PbI₄; (c) oFPEA₂PbI₄.

表 2 氟苯甲胺钙钛矿激子结合能、载流子折合质量、介电常数以及对应器件的短路电流密度

Table 2. The calculated exciton binding energies, carrier-reduced masses, dielectric constants of fluoroaniline perovskites and short circuit current densities of the corresponding devices.

体系	激子结合能/meV	载流子折合质量/ m_0	介电常数	短路电流密度/(mA·cm ⁻²)
PMA ₂ PbI ₄	254	0.110	2.42	15.64
oFPMA ₂ PbI ₄	260	0.114	2.43	12.79
pFPMA ₂ PbI ₄	228	0.114	2.60	17.84

因为增加了载流子有效质量使激子结合能增大, 导致 oFPMA₂PbI₄ 有最小的短路电流密度. 因此在设计新的间隔基时, 用强吸电基进行取代有望降低钙钛矿的激子结合能、提高器件短路电流密度.

氟苯甲胺钙钛矿的载流子迁移率如表 3 所列. 从表 3 中可以看出, 邻位和对位氟化能够提高钙钛矿沿 [1 0 0] 晶向的电子迁移率, 同时降低沿 [0 1 0] 晶向的电子迁移率, 并且 [1 0 0] 晶向的电子迁移率始终要高于 [0 1 0] 晶向的电子迁移率, 相差最大可达 2 个数量级, 所以控制钙钛矿沿 [1 0 0] 晶向生长将会大幅提高光电器件的性能. 将氟苯甲胺钙钛矿的载流子迁移率与表 2 中光电器件的短路电流密度相比, 虽然 pFPMA₂PbI₄ 沿 [1 0 0] 晶向的电子迁移率高达 6000 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 可以解释其器件具有最高短路电流密度, 但是载流子迁移率的大小规律与实验数据的规律无法较好地对应, 说明载流子迁移率不是影响氟苯甲胺钙钛矿器件短路电流密度的决定性因素.

表 3 氟苯甲胺钙钛矿的载流子迁移率

Table 3. The calculated carrier mobilities of fluoroaniline perovskites.

体系	电子/空穴迁移率 (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)		平均电子迁移率 (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
	[1 0 0]	[0 1 0]	
PMA ₂ PbI ₄	1798/112	138/117	256
oFPMA ₂ PbI ₄	2152/107	121/123	229
pFPMA ₂ PbI ₄	6054/147	60/107	119

注: 使用调和平均数计算平均电子迁移率.

激子结合能与载流子迁移率的结果表明, 激子结合能在决定器件短路电流密度中发挥重要作用, 这说明电子-空穴对的分离与复合是影响氟苯甲胺钙钛矿器件短路电流密度的重要过程. 在同时考虑电导率以及电子-空穴复合过程对短路电流密度的影响, 建立了如下关系式:

$$J_{SC} = C_1 + C_2 \cdot E_b + C_3 \frac{\bar{\mu}_e}{eE_g}, \quad (5)$$

其中 E_b , $\bar{\mu}_e$, E_g 和 J_{SC} 分别为激子结合能、调和平均电子迁移率、带隙和器件短路电流密度; C_1 , C_2 , C_3 为待拟合的常数. 利用氟苯乙胺钙钛矿和氟苯甲胺钙钛矿的计算与实验数据进行拟合, 得到了定量预测器件短路电流密度的关系式:

$$J_{SC} \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2}) = 67 - 0.23E_b \text{ (meV)} + 0.19 \frac{\bar{\mu}_e \text{ (cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})}{eE_g \text{ (eV)}}. \quad (6)$$

表 4 列出了回归分析结果, 各参数 t 检验的 p 值均小于 0.05, 说明各参数对短路电流密度的解释性很强, F 检验的 p 值为 0.0096, 小于 0.01, 说明该关系式具有高度统计学意义. 该关系式也具有一定的物理意义, 第三项可以解释为电导率对短路电流密度的贡献, 电导率与载流子浓度和载流子迁移率均呈正相关, 而分母中的指数函数与本征载流子浓度公式的形式一致. 而第二项可以解释为电子-空穴复合过程引起的短路电流密度损失. 实际上, 影响器件电流的因素有很多, 钙钛矿本身的性质只是其中一部分, 所以该关系式适用于预测与氟苯甲胺钙钛矿组成相近、器件结构和制备方法相近的器件短路电流密度. 由于二维钙钛矿的间隔基还具有很大的探索空间, 因此该关系式具有一定的应用意义, 有望用于短路电流密度的预测和钙钛矿材料的筛选.

表 4 回归结果

Table 4. Regression results.

参数	回归系数	标准差	t检验 p 值	F检验 p 值
a	67	7.1	0.003	
b	-0.23	0.033	0.006	0.0096
c	0.19	0.051	0.032	

4 结 论

本文通过第一性原理计算并比较了 3 种二维氟苯甲胺钙钛矿的结构和电子性质, 以考察不同间隔基对钙钛矿材料的结构、电子性质以及电池器件

光电性能的影响.

对位氟化能够提高钙钛矿的稳定性. 苯环侧链较短的氟苯甲铵受制于甲铵基和无机八面体, 间隔基均采用直立于八面体空隙的构象, 非共价相互作用和形成能计算表明, 邻位氟化会引入空间位阻、降低钙钛矿的稳定性, 而对位氟化会提高钙钛矿的稳定性.

对位氟化能够提高器件的短路电流密度, 并且提出了定量预测电流大小的关系式. 对位氟化能够提高间隔基的偶极矩、减小钙钛矿的激子结合能、提高光电器件的短路电流密度. 本文提出了定量预测短路电流密度的关系式:

$$J_{SC}(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}) = 67 - 0.23E_b(\text{meV}) + 0.19 \frac{\bar{\mu}_e(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})}{eE_g(\text{eV})},$$

该关系式具有高度统计意义以及一定的物理意义和应用价值, 但仍需要理论和实验结果的相互补充

来进一步完善.

本研究对间隔基的设计与筛选具有指导意义. 在设计新的间隔基时, 要避免增加间隔基与八面体的空间效应, 以提高钙钛矿的稳定性. 对于芳胺类钙钛矿, 可以在最末端用强吸电子基团修饰, 以同时提高钙钛矿的稳定性和器件的电流. 对于新设计的一系列间隔基, 可以通过经验关系式定量预测其短路电流密度, 然后对其进行筛选以减轻实验工作量. 通过本文的研究, 希望对设计新型和筛选高性能二维钙钛矿太阳能电池提供有益参考,

附录 氟苯甲铵钙钛矿的结构参数

表A1—表A4 记录了PMA₂PbI₄, oFPMA₂PbI₄和pFPMA₂PbI₄的晶格常数、原子坐标等信息, 其中原子坐标采用分数坐标.

表 A1 氟苯甲铵钙钛矿的晶格常数和空间群

Table A1. The lattice constants and space groups of fluoroaniline perovskites.

体系	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$	<i>V</i> /Å ³	空间群
PMA ₂ PbI ₄	8.4216	9.0458	35.4988	90.0000	90.2879	90.0000	2704.3	<i>P1</i>
oFPMA ₂ PbI ₄	8.3798	8.9357	35.7913	90.0001	91.1255	90.0000	2679.5	<i>P1</i>
pFPMA ₂ PbI ₄	8.3543	8.6668	32.1230	90.0165	94.2669	89.9990	2319.4	<i>P1</i>

表 A2 PMA₂PbI₄ 的原子坐标

Table A2. Coordinates of atoms within PMA₂PbI₄.

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C1	0.51717	0.55489	0.58411	H14	0.9406	0.1811	0.42597
C2	0.55366	0.518	0.62436	H15	0.90045	0.05108	0.46057
C3	0.6666	0.40972	0.63252	H16	0.80301	0.04595	0.4208
C4	0.70092	0.37303	0.66976	H17	0.28947	0.21097	0.3243
C5	0.50874	0.5523	0.69118	H18	0.94737	0.89128	0.28593
C6	0.62202	0.44457	0.6991	H19	0.1494	0.08341	0.27174
C7	0.47453	0.58909	0.65387	H20	0.88719	0.82566	0.35248
C8	0.01717	0.94511	0.41589	H21	0.38406	0.45023	0.4338
C9	0.05366	0.982	0.37564	H22	0.53383	0.32753	0.41889
C10	0.1666	0.09028	0.36748	H23	0.2711	0.64492	0.39045
C11	0.20092	0.12697	0.33024	H24	0.5594	0.6811	0.42597
C12	0.00874	0.9477	0.30882	H25	0.59955	0.55108	0.46057
C13	0.12202	0.05543	0.3009	H26	0.69699	0.54595	0.4208
C14	0.97453	0.91091	0.34613	H27	0.21053	0.71097	0.3243
C15	0.48283	0.44511	0.41589	H28	0.55263	0.39128	0.28593
C16	0.44634	0.482	0.37564	H29	0.3506	0.58341	0.27174
C17	0.3334	0.59028	0.36748	H30	0.61281	0.32566	0.35248
C18	0.29908	0.62697	0.33024	H31	0.88406	0.04977	0.5662

表 A2 (续) PMA₂PbI₄ 的原子坐标
Table A2 (continued). Coordinates of atoms within PMA₂PbI₄.

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C19	0.49126	0.4477	0.30882	H32	0.03383	0.17247	0.58111
C20	0.37798	0.55543	0.3009	H33	0.7711	0.85508	0.60955
C21	0.52547	0.41091	0.34613	H34	0.0594	0.8189	0.57403
C22	0.98283	0.05489	0.58411	H35	0.09955	0.94892	0.53943
C23	0.94634	0.018	0.62436	H36	0.19699	0.95405	0.5792
C24	0.8334	0.90972	0.63252	H37	0.71053	0.78903	0.6757
C25	0.79908	0.87303	0.66976	H38	0.05263	0.10872	0.71407
C26	0.99126	0.0523	0.69118	H39	0.8506	0.91659	0.72826
C27	0.87798	0.94457	0.6991	H40	0.11281	0.17434	0.64752
C28	0.02547	0.08909	0.65387	I1	0.04189	0.52535	0.59029
H1	0.61594	0.54977	0.5662	I2	0.2009	0.19417	0.49275
H2	0.46617	0.67247	0.58111	I3	0.54189	0.97465	0.40971
H3	0.7289	0.35508	0.60955	I4	0.7009	0.30583	0.50725
H4	0.4406	0.3189	0.57403	I5	0.95811	0.47465	0.40971
H5	0.40045	0.44892	0.53943	I6	0.7991	0.80583	0.50725
H6	0.30301	0.45405	0.5792	I7	0.45811	0.02535	0.59029
H7	0.78947	0.28903	0.6757	I8	0.2991	0.69417	0.49275
H8	0.44737	0.60872	0.71407	N1	0.40969	0.436	0.5683
H9	0.6494	0.41659	0.72826	N2	0.90969	0.064	0.4317
H10	0.38719	0.67434	0.64752	N3	0.59031	0.564	0.4317
H11	0.11594	0.95023	0.4338	N4	0.09031	0.936	0.5683
H12	0.96617	0.82753	0.41889	Pb1	0	0.5	0.5
H13	0.2289	0.14492	0.39045	Pb2	0.5	0	0.5

表 A3 oFPMA₂PbI₄ 的原子坐标
Table A3. Coordinates of atoms within oFPMA₂PbI₄.

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C1	0.97272	0.42186	0.34429	H14	0.47991	0.16751	0.58306
C2	0.00262	0.45129	0.30696	H15	0.62368	0.03074	0.56934
C3	0.11933	0.55545	0.29847	H16	0.40004	0.94859	0.54165
C4	0.20308	0.62829	0.327	H17	0.29985	0.95755	0.58088
C5	0.1708	0.59565	0.36416	H18	0.43315	0.81415	0.57534
C6	0.05535	0.4906	0.37357	H19	0.06506	0.60701	0.71463
C7	0.02251	0.45422	0.41357	H20	0.85522	0.4204	0.73068
C8	0.47272	0.07814	0.65571	H21	0.7064	0.28985	0.67958
C9	0.50263	0.04871	0.69304	H22	0.76321	0.34938	0.61344
C10	0.61933	0.94455	0.70153	H23	0.0201	0.66751	0.58306
C11	0.70308	0.87171	0.673	H24	0.87632	0.53075	0.56934
C12	0.6708	0.90435	0.63584	H25	0.09996	0.44859	0.54165
C13	0.55535	0.0094	0.62643	H26	0.20015	0.45755	0.58088
C14	0.52252	0.04578	0.58643	H27	0.06685	0.31415	0.57534
C15	0.02728	0.57814	0.65571	H28	0.56506	0.89299	0.28537
C16	0.99738	0.54871	0.69304	H29	0.35522	0.0796	0.26932

表 A3 (续) oFPMA₂PbI₄ 的原子坐标
Table A3 (continued). Coordinates of atoms within oFPMA₂PbI₄.

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C17	0.88067	0.44455	0.70153	H30	0.2064	0.21015	0.32042
C18	0.79692	0.37171	0.673	H31	0.26321	0.15062	0.38656
C19	0.8292	0.40435	0.63584	H32	0.5201	0.83249	0.41694
C20	0.94465	0.5094	0.62643	H33	0.37632	0.96925	0.43066
C21	0.97749	0.54578	0.58643	H34	0.59997	0.05141	0.45835
C22	0.52728	0.92186	0.34429	H35	0.70015	0.04245	0.41912
C23	0.49738	0.95129	0.30696	H36	0.56685	0.18585	0.42466
C24	0.38067	0.05545	0.29847	F1	0.85786	0.32118	0.35266
C25	0.29692	0.12829	0.327	F2	0.35786	0.17882	0.64734
C26	0.3292	0.09565	0.36416	F3	0.14214	0.67882	0.64734
C27	0.44465	0.9906	0.37357	F4	0.64214	0.82118	0.35266
C28	0.47749	0.95422	0.41357	I1	0.53033	0.47436	0.41067
H1	0.93494	0.39299	0.28537	I2	0.30729	0.18552	0.49512
H2	0.14478	0.5796	0.26932	I3	0.03033	0.02564	0.58933
H3	0.2936	0.71015	0.32042	I4	0.80729	0.31448	0.50488
H4	0.23679	0.65062	0.38656	I5	0.46967	0.52564	0.58933
H5	0.9799	0.33249	0.41694	I6	0.69271	0.81448	0.50488
H6	0.12368	0.46925	0.43066	I7	0.96967	0.97436	0.41067
H7	0.90004	0.55141	0.45835	I8	0.19271	0.68552	0.49512
H8	0.79985	0.54245	0.41912	N1	0.90727	0.56611	0.42973
H9	0.93315	0.68585	0.42466	N2	0.40727	0.9339	0.57027
H10	0.43494	0.10701	0.71463	N3	0.09273	0.43389	0.57027
H11	0.64478	0.9204	0.73068	N4	0.59273	0.06611	0.42973
H12	0.7936	0.78985	0.67958	Pb1	0.5	0.5	0.5
H13	0.73679	0.84938	0.61344	Pb2	0	0	0.5

表 A4 pFPMA₂PbI₄ 的原子坐标
Table A4. Coordinates of atoms within pFPMA₂PbI₄.

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
I1	0.43998	0.49329	0.60085	H24	0.222	0.91848	0.25715
I2	0.07098	0.33645	0.49607	H25	0.17257	0.90258	0.33308
I3	0.35163	0.54478	0.3987	H26	0.20598	0.02654	0.40327
I4	0.71978	0.69941	0.50336	H27	0.35886	0.16774	0.41412
I5	0.85083	0.99328	0.39911	H28	0.93079	0.60433	0.44934
I6	0.22003	0.83635	0.50392	H29	0.91473	0.71294	0.40637
I7	0.93937	0.04487	0.60125	H30	0.06	0.57621	0.41199
I8	0.57128	0.19934	0.49664	H31	0.6696	0.63041	0.33122
Pb1	0.39566	0.51785	0.49982	H32	0.72093	0.60266	0.25562
Pb2	0.89544	0.01789	0.50014	H33	0.08874	0.26613	0.28799
F1	0.8574	0.59929	0.77335	H34	0.03749	0.2931	0.36323
F2	0.35379	0.91958	0.77233	H35	0.84862	0.37588	0.41492
F3	0.43329	0.09867	0.22666	H36	0.70462	0.52402	0.40267
F4	0.93524	0.4196	0.22759	C1	0.93788	0.57312	0.6482

表 A4 (续) pFPMA₂PbI₄ 的原子坐标
Table A4 (continued). Coordinates of atoms within pFPMA₂PbI₄.

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
N1	0.85283	0.43786	0.58256	C2	0.82255	0.675	0.66192
N2	0.35046	0.10108	0.58261	C3	0.79449	0.68504	0.70405
N3	0.43798	0.93789	0.41745	C4	0.88414	0.59105	0.73208
N4	0.94071	0.60122	0.41737	C5	1.00048	0.4892	0.71972
H1	0.86487	0.4342	0.55066	C6	0.02674	0.48097	0.67738
H2	0.73234	0.45931	0.58741	C7	0.96141	0.55953	0.60253
H3	0.88169	0.32725	0.59393	C8	0.4389	0.96453	0.64786
H4	0.75407	0.74796	0.63941	C9	0.52799	0.05126	0.67825
H5	0.70514	0.76388	0.71502	C10	0.50017	0.03661	0.72038
H6	0.06846	0.41876	0.74288	C11	0.3819	0.93418	0.73127
H7	0.11791	0.40251	0.66695	C12	0.29166	0.8457	0.70198
H8	0.08482	0.52648	0.59676	C13	0.32154	0.86187	0.66012
H9	0.93199	0.6677	0.5859	C14	0.46457	0.98378	0.60245
H10	0.36072	0.10414	0.55065	C15	0.35286	0.073	0.35181
H11	0.37635	0.21281	0.59363	C16	0.46834	0.17466	0.33809
H12	0.2311	0.07612	0.58791	C17	0.49638	0.18451	0.29595
H13	0.6206	0.13035	0.66896	C18	0.40657	0.09057	0.26793
H14	0.56837	0.10266	0.7445	C19	0.29009	0.98893	0.2803
H15	0.20074	0.76623	0.71181	C20	0.26385	0.98087	0.32265
H16	0.25291	0.7931	0.63663	C21	0.32939	0.05954	0.39749
H17	0.44251	0.87572	0.58511	C22	0.85149	0.4646	0.35216
H18	0.58643	0.02384	0.59748	C23	0.76207	0.55131	0.32184
H19	0.42596	0.93425	0.44934	C24	0.78939	0.53661	0.27967
H20	0.55846	0.95934	0.41259	C25	0.9075	0.43417	0.26868
H21	0.40913	0.82727	0.40607	C26	0.99801	0.34566	0.2979
H22	0.53694	0.24759	0.36059	C27	0.96863	0.36187	0.3398
H23	0.58585	0.26318	0.28498	C28	0.82637	0.48392	0.3976

参考文献

- [1] Ren H, Yu S, Chao L, Xia Y, Sun Y, Zuo S, Li F, Niu T, Yang Y, Ju H, Li B, Du H, Gao X, Zhang J, Wang J, Zhang L, Chen Y, Huang W 2020 *Nat. Photonics* **14** 154
- [2] Zhang F, Lu H, Tong J, Berry J J, Beard M C, Zhu K 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1154
- [3] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物理学报 **64** 038805]
- [4] Yuan M, Quan L N, Comin R, Walters G, Sabatini R, Voznyy O, Hoogland S, Zhao Y, Bearegard E M, Kanjanaboos P, Lu Z, Kim D H, Sargent E H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 872
- [5] Yu Y, An Z D, Cai X Y, Guo M L, Jing C B, Li Y Q 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 048503 (in Chinese) [余毅, 安治东, 蔡晓艺, 郭明磊, 敬承斌, 李艳青 2021 物理学报 **70** 048503]
- [6] Tan Z, Wu Y, Hong H, Yin J, Zhang J, Lin L, Wang M, Sun X, Sun L, Huang Y, Liu K, Liu Z, Peng H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 16612
- [7] Kagan C R, Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D 1999 *Science* **286** 945
- [8] Chen C, Zhang X, Wu G, Li H, Chen H 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1600539
- [9] Smith I C, Hoke E T, Solis-Ibarra D, McGehee M D, Karunadasa H I 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** 11232
- [10] Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, Hupp J T, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7843
- [11] Chen Y, Sun Y, Peng J, Zhang W, Su X, Zheng K, Pullerits T, Liang Z 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700162
- [12] Slonopas A, Kaur B, Norris P 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 222905
- [13] Varadwaj P R, Varadwaj A, Marques H M, Yamashita K 2019 *Sci. Rep.* **9** 50
- [14] Tsai H, Nie W, Blancon J C, et al. 2016 *Nature* **536** 312
- [15] Xu H, Jiang Y, He T, Li S, Wang H, Chen Y, Yuan M, Chen J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807696
- [16] Proppe A H, Quintero-Bermudez R, Tan H, Voznyy O, Kelley S O, Sargent E H 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2890
- [17] Wang Z, Wei Q, Liu X, Liu L, Tang X, Guo J, Ren S, Xing G, Zhao D, Zheng Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2008404
- [18] Fu W, Liu H, Shi X, Zuo L, Li X, Jen A K Y 2019 *Adv.*

- Funct. Mater.* **29** 1900221
- [19] Hu J, Oswald I W H, Stuard S J, Nahid M M, Zhou N, Williams O F, Guo Z, Yan L, Hu H, Chen Z, Xiao X, Lin Y, Yang Z, Huang J, Moran A M, Ade H, Neilson J R, You W 2019 *Nat. Commun.* **10** 1276
- [20] Lai H, Kan B, Liu T, Zheng N, Xie Z, Zhou T, Wan X, Zhang X, Liu Y, Chen Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11639
- [21] Dong Y, Lu D, Xu Z, Lai H, Liu Y 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000694
- [22] Li J, Yan K, Chen J, Zhang Y, Yang W, Lian X, Wu G, Chen H 2019 *Org. Electron.* **67** 122
- [23] Passarelli J V, Fairfield D J, Sather N A, Hendricks M P, Sai H, Stern C L, Stupp S I 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 7313
- [24] Xu Z, Lu D, Liu F, Lai H, Wan X, Zhang X, Liu Y, Chen Y 2020 *ACS Nano* **14** 4871
- [25] Zhou Q, Xiong Q, Zhang Z, Hu J, Lin F, Liang L, Wu T, Wang X, Wu J, Zhang B, Gao P 2020 *Solar RRL* **4** 2000107
- [26] Lei J H, Zhao Y Q, Tang Q, Lin J G, Cai M Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 13241
- [27] Wu L, Lu P, Li Y, Sun Y, Wong J, Yang K 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 24389
- [28] Yan G, Sui G, Chen W, Su K, Feng Y, Zhang B 2022 *Chem. Mater.* **34** 3346
- [29] Jung M H 2021 *CrystEngComm* **23** 1181
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B:Condens. Matter* **54** 11169
- [31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [32] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [33] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B:Condens. Matter* **50** 17953
- [34] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [35] Wang X T, Fu Y H, Na G R, Li H D, Zhang L J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 157101 (in Chinese) [王雪婷, 付钰豪, 那广仁, 李红东, 张立军 2019 *物理学报* **68** 157101]
- [36] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R 2013 Gaussian 09 Revision D.01 (Wallingford: Gaussian Inc)
- [37] Lu T, Chen F 2012 *J. Comput. Chem.* **33** 580
- [38] Johnson E R, Keinan S, Mori-Sanchez P, Contreras-Garcia J, Cohen A J, Yang W 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6498
- [39] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [40] Franceschetti A, Wei S H, Zunger A 1995 *Phys. Rev. B:Condens. Matter* **52** 13992
- [41] Jong U G, Yu C J, Ri J S, Kim N H, Ri G C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 125139
- [42] Baroni S, Resta R 1986 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **33** 7017

Theoretical investigation on structure and optoelectronic performance of two-dimensional fluorbenzidine perovskites^{*}

Sui Guo-Min¹⁾ Yan Gui-Jun¹⁾ Yang Guang¹⁾Zhang Bao^{1)†} Feng Ya-Qing^{1)2)‡}¹⁾ (*School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China*)²⁾ (*Tianjin Co-Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300720, China*)

(Received 24 April 2022; revised manuscript received 18 May 2022)

Abstract

Two-dimensional lead halide perovskite solar cell has shown great potential applications because of its relatively high stability in comparison with normal three-dimensional perovskite. More and more two-dimensional lead halide perovskites are used as absorbers in solar cells, but theoretical study on the structure-performance relationship of two-dimensional lead halide perovskites is still lacking. Therefore, starting from 3 kinds of fluorobenzylamine perovskites, first-principle calculations are carried out. By comparing their crystal structures, non-covalent interactions, formation energy, band structures, exciton binding energy, carrier mobilities of these perovskites, and short-circuit current densities of their corresponding solar cells, the influences caused by organic spacers on the structural and electronic properties are studied. This research shows that the more negative the formation energy, the higher the stability of the optoelectronic device is, and the smaller the exciton binding energy, the larger the short-circuit current of the optoelectronic device is. A relationship for quantitative prediction of short-circuit current is proposed, and substitution with electron-withdrawing groups at the end of the spacer is expected to improve both the stability and short-circuit current density of optoelectronic device. The research results of this work can contribute to the design of new perovskite solar cells with high conversion efficiency.

Keywords: perovskite solar cells, first principles, fluorbenzidine, exciton binding energy**PACS:** 88.40.hj, 71.15.Mb, 73.61.-r**DOI:** 10.7498/aps.71.20220802

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2020YFB0408002).

[†] Corresponding author. E-mail: baozhang@tju.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yqfeng@tju.edu.cn

二维氟代苯甲胺钙钛矿结构和光电性能的理论研究

隋国民 严桂俊 杨光 张宝 冯亚青

Theoretical investigation on structure and optoelectronic performance of two-dimensional fluorbenzidine perovskites

Sui Guo-Min Yan Gui-Jun Yang Guang Zhang Bao Feng Ya-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 208801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220802

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220802>

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>

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>

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>

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>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

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

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

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>