

密级:\_\_\_\_\_



**中国科学院大学**

University of Chinese Academy of Sciences

## 硕士学位论文

光子晶体在钙钛矿太阳能电池中的应用

作者姓名: \_\_\_\_\_ 周雪

指导教师: \_\_\_\_\_ 宋延林 研究员

\_\_\_\_\_ 李英锋 副研究员

\_\_\_\_\_ 中国科学院化学研究所

学位类别: \_\_\_\_\_ 工程硕士

学科专业: \_\_\_\_\_ 材料工程

研究所: \_\_\_\_\_ 中国科学院化学研究所

2016 年 10 月

**A Photonic Crystal Application in Perovskite Solar**  
**Cells**

**By**  
**Xue Zhou**

**A Thesis Submitted to**  
**The University of Chinese Academy of Sciences**  
**In partial fulfillment of the requirement**  
**For the degree of**  
**Master of Materials Engineering**

**Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science**  
**November, 2016**

## 致谢

还记得 2013 年 3 月来化学所参加的研究生面试的那天，北京因为一场大雪而变得沉静安宁。转眼 2016 年 12 月我就要离开这里了。三年多的时间，对我而言，过得太快太快。在这三年多，我体验过失败后的失望迷茫，也体验过小小成功后的自信喜悦，更多的是学会了在困难中冷静、坚持。

首先，我要衷心感谢我的导师宋延林研究员。非常感谢宋老师在整个硕士期间对我的帮助和指导，在我遇到困难时对我的支持和鼓励，在我犯错误时对我的包容与教导。宋老师渊博的知识、严谨的科学态度、忘我的工作精神和谦和的性格都深深感染着我。“From impossible to I'm possible” 的科研态度会成我今后工作学习道路上的座右铭。同时，感谢宋老师在生活上对我的关心，在我困惑和迷茫时给我鼓励和支持。在此，诚挚的向对我关心、教育和培养我的宋老师致以最崇高的敬意和深深的感谢！

特别感谢李明珠副研究员、李风煜副研究员、李英锋副研究员！三位李老师勤奋踏实的工作态度、活跃缜密的学术思维，都非常值得我学习。正是三位李老师耐心、细心地指导和督促，才使我顺利地完成硕士期间的课题研究和论文撰写。

特别感谢瑞士联邦理工学院（洛桑）的 Michael Grätzel 教授和易陈谊博士！感谢平易近人的 Grätzel 教授和易博士对实验的指导 and 帮助！

特别感谢王健君研究员！王老师勤奋的工作态度、幽默的谈吐让我深受感染。感谢王老师在科研工作中给予我的指导和帮助！

特别感谢江雷研究员！江老师渊博的知识、敏锐的洞察力、雷厉风行的工作态度以及对科学问题的不断探索让我受益匪浅，在此向江老师表示由衷的感谢！

还要特别感谢李亚楠师兄和杨强师兄在我硕士期间的指导和帮助，感谢你们在我科研初期给予我的莫大的帮助和指导！

衷心感谢分子纳米结构与纳米技术实验室胡劲松老师、徐丽老师、马静媛同学、葛倩庆同学，在实验过程中对我的帮助和支持！

真诚感谢绿色印刷实验室的蒋克建老师、黄金华老师、李立宏老师、王思老

师、周海华老师、金小玲老师、杨明老师、王俊梅老师、王旭鹏老师、张兴业老师、秦明明老师、张佑专老师、何敏老师、王京霞老师和金顺子老师在工作和学习上的关心与帮助。

感谢分析测试中心、图书馆、研究生办公室的各位老师，是在你们的帮助下我才能顺利完成学业。

感谢在攻读硕士学位期间和我一起并肩奋斗的各位师兄师姐和师弟师妹：石小迪、邝旻翹、王利彬、辛智青、杨强、陈硕然、刘美金、杨会歌、郭余珍、李绍刚、聂宜文、张聪、冉为、李阳、姜杰克、崔雪萍、李亚楠、秦萌、侯觉、吴磊、李文博、高萌、郭丹、李会增、苏萌、刘凯、刘杰、王亚玲、黄占东、李媛、吴书旺、李一凡、刘振琦、李正、范庆瑞、靳袁凯、谷振坤、张宇、李书沐、孙加振、李煜东、钱鑫、张代轩、耿宏亚、王海燕、吕建勇、李畅、冯月、潘淇、任万杰、孙晨、孙恒、苏美菊、白国英、薛涵等。感谢你们在学习以及生活中给予我的支持与帮助。真诚感谢吴书旺同学、汪洋师兄、胡笑添同学、鲍斌师兄，在我实验过程中给予我的帮助和支持。感谢杨得鑫、万纪强、刘仪、闫捷、李洁、王蓉等同学在生活中对我的陪伴与支持。

最后，我要感谢我的亲爸爸妈妈。感谢他们对我关心、鼓励和全力支持，感谢男友的帮助、包容与理解，是你们无私的爱让我勇敢前行。

谨以此文，献给所有关心帮助过我的人，向你们致以最真挚的谢意！

周雪

2016年11月7日于化学所

## 摘 要

光子晶体是在光学尺度上具有周期性结构的晶体,通过人工设计和制造光子晶体,可实现对光子吸收与利用、载流子分离与复合的调控,影响光电器件的性能。将光子晶体与钙钛矿材料相结合,对新型光伏器件的发展有着重要的价值。本论文从光子晶体的光学性能及钙钛矿材料的特性出发,将光子晶体与钙钛矿材料相结合,对具有光子晶体结构的钙钛矿光电器件展开研究。主要研究内容如下:

1. 利用界面自组装的方法在导电玻璃上组装聚合物光子晶体,采用牺牲模板的方式构筑了厚度和周期可控的反蛋白石光子晶体结构,实现了低反射率、高比表面积二氧化钛电子传输层的制备。该光子晶体结构电子传输层对发展新结构的太阳能电池和光催化等应用具有重要意义。
2. 将具有反蛋白石结构的二氧化钛电子传输层应用到钙钛矿太阳能电池中。利用其低反射率的特点,增强了钙钛矿太阳能电池对光的吸收和利用效率;同时,这种反蛋白石结构增加了电子传输层和钙钛矿的接触面积,促进了电荷分离,可制备高效率的钙钛矿太阳能电池(13.26%)。这一研究为提高钙钛矿太阳能电池性能的提供了新思路。
3. 利用垂直沉积组装聚合物光子晶体模板,制备了钙钛矿光子晶体。对钙钛矿光子晶体结构进行优化,利用光子带边荧光增强,将钙钛矿荧光强度增强了约 10 倍。这一研究可望用于发展新型发光二极管及低阈值激光器等光电器件。

**关键词:** 光子晶体, 钙钛矿, 太阳能电池, 荧光增强



## Abstract

Zhou Xue (Material Engineering)

Directed by Prof. Song Yanlin and Prof. Li Yingfeng

Photonic crystals, endowed with the special optical properties and highly ordered structures, have wide potential applications in fabricating novel photoelectric devices. The special structure of photonic crystals has important effect on performance of photoelectric devices by regulating absorption and utilization of photon, separation and recombination of carrier. In this thesis, the study is concentrated on the influences of photonic crystals' structure and optical properties on performances of perovskite devices. The main contents are as follows:

1. Polymer photonic crystals templates were assembled on conducting glass with interface self-assembly method. By sacrificing the templates, titanium dioxide electron transfer layer ( $\text{TiO}_2$  ETL) with inverse opal structure was achieved. The thickness and period of the inverse opals were tunable. The  $\text{TiO}_2$  ETL has properties such as low reflectivity and high specific surface area. This kind of  $\text{TiO}_2$  ETL with inverse opal structure has promising applications for solar cells and photocatalysis.
2.  $\text{TiO}_2$  ETL with inverse opal structure was applied into perovskite solar cells. The  $\text{TiO}_2$  ETL with special structure has important characters. Firstly, the  $\text{TiO}_2$  ETL of low reflectivity enhanced the light absorption and utilization of devices; secondly, more contact area of the ETL and perovskite is more beneficial for charges separation. As a result, the best power conversion efficiency (PCE) of the perovskite solar cells with photonic crystal structure is 13.26%. The new perovskite solar cells with photonic crystal structure open up a wide range of

possible investigations from efficient light management to charge transport optimization for optoelectronic devices.

3. Polymer photonic crystals template were assembled on conducting glass with vertical deposition self-assembly method, and perovskite photonic crystals were fabricated by using polymer photonic crystals as templates. The photoluminescence of perovskite photonic crystals can be finely tuned by the stop bands of the photonic crystals. By optimizing the stop bands, the photoluminescence intensity of perovskite was enhanced by a factor of *ca.* 10, which is significant for the design of new light emitting diode (LED), low threshold laser and other photoelectric devices.

**Keywords:** Photonic crystals; Perovskite; Solar cells; Fluorescence enhancement

# 目录

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 致谢.....                | I   |
| 摘 要.....               | III |
| Abstract.....          | V   |
| 目录.....                | VII |
| 第一章 绪论.....            | 1   |
| 1.1 引言.....            | 1   |
| 1.2 光子晶体.....          | 1   |
| 1.2.1 光子晶体的定义.....     | 1   |
| 1.2.2 光子晶体的性质.....     | 2   |
| 1.2.3 光子晶体的制备.....     | 4   |
| 1.2.4 光子晶体的应用.....     | 13  |
| 1.3 太阳能电池.....         | 16  |
| 1.3.1 硅基太阳能电池.....     | 17  |
| 1.3.2 化合物半导体太阳能电池..... | 17  |
| 1.3.3 有机太阳能电池.....     | 18  |
| 1.3.4 染料敏化太阳能电池.....   | 18  |
| 1.3.5 钙钛矿太阳能电池.....    | 19  |
| 1.4 太阳能电池中的光子晶体.....   | 24  |
| 1.5 本课题的选题依据和意义.....   | 26  |
| 第二章 反蛋白石型电子传输层的构筑..... | 27  |
| 2.1 引言.....            | 27  |
| 2.1 实验部分.....          | 27  |
| 2.2.1 主要仪器和设备.....     | 27  |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 2.2.2 主要试剂和材料.....                | 28 |
| 2.2.3 材料及基底的处理.....               | 28 |
| 2.2.3.1 溶液配制.....                 | 28 |
| 2.2.3.2 基底的亲水处理.....              | 29 |
| 2.2.4 界面自组装方法组装光子晶体.....          | 29 |
| 2.2.5 聚苯乙烯微球组装光子晶体结构表征.....       | 31 |
| 2.2.6 二氧化钛前驱体溶液浓度对反蛋白石结构的影响.....  | 31 |
| 2.2.7 反蛋白石型电子传输层的结构和性能表征.....     | 31 |
| 2.2 结果与讨论.....                    | 31 |
| 2.3.1 聚苯乙烯 (PS) 微球组装光子晶体结构表征..... | 31 |
| 2.3.2 二氧化钛前驱体溶液浓度对反蛋白石结构的影响.....  | 33 |
| 2.3.3 反蛋白石型电子传输层的结构和性能表征.....     | 33 |
| 2.3.4 二氧化钛晶体结构的 XRD 表征.....       | 37 |
| 2.3 本章小结.....                     | 37 |
| 第三章 光子晶体钙钛矿太阳能电池的构筑.....          | 39 |
| 3.1 引言.....                       | 39 |
| 3.2 实验部分.....                     | 39 |
| 3.2.1 主要仪器和设备.....                | 39 |
| 3.2.2 主要试剂和材料.....                | 40 |
| 3.2.3 材料及基底的制备.....               | 40 |
| 3.2.3.1 反蛋白石结构电子传输层的制备.....       | 40 |
| 3.2.3.2 甲氨基碘化物的合成.....            | 40 |
| 3.2.4 钙钛矿薄膜的制备.....               | 40 |
| 3.2.5 钙钛矿电池的制备.....               | 41 |
| 3.2.6 结构和性能表征.....                | 41 |
| 3.3 结果与讨论.....                    | 41 |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 3.3.1 单层光子晶体钙钛矿太阳能电池的表征与分析.....      | 41 |
| 3.3.2 对太阳能电池中钙钛矿薄膜的优化及表征.....        | 43 |
| 3.3.3 二氧化钛单层反蛋白石结构对钙钛矿吸收的影响.....     | 45 |
| 3.3.4 二氧化钛单层反蛋白石结构对载流子分离的表征和分析 ..... | 47 |
| 3.3.5 单层光子晶体钙钛矿太阳能电池的表征与分析.....      | 48 |
| 3.3.6 多层光子晶体钙钛矿太阳能电池的表征与分析.....      | 50 |
| 3.4 本章小结.....                        | 51 |
| 第四章 钙钛矿光子晶体的制备及荧光增强.....             | 53 |
| 4.1 引言.....                          | 53 |
| 4.2 实验部分.....                        | 53 |
| 4.2.1 主要仪器和设备.....                   | 53 |
| 4.2.2 主要试剂和材料.....                   | 54 |
| 4.2.3 材料及基底的制备.....                  | 54 |
| 4.2.3.1 聚合物 PS 球光子晶体的制备 .....        | 54 |
| 4.2.3.2 钙钛矿-PS 球光子晶体的制备.....         | 54 |
| 4.2.4 结构和性能的表征.....                  | 55 |
| 4.3 结果与讨论.....                       | 55 |
| 4.3.1 钙钛矿-PS 球光子晶体形貌的表征.....         | 55 |
| 4.3.2 钙钛矿-PS 球光子晶体的 XRD 表征.....      | 56 |
| 4.3.2 钙钛矿-PS 球光子晶体禁带的选择及荧光增强.....    | 57 |
| 4.4 本章小结.....                        | 58 |
| 第五章 结论.....                          | 59 |
| 参 考 文 献.....                         | 61 |
| 个人简介.....                            | 69 |
| 攻读硕士期间论文发表及获奖情况.....                 | 69 |



## 第一章 绪论

### 1.1 引言

光子晶体是一类在光学尺度上具有周期性介电结构的材料。类似于半导体中控制电子运动的电子禁带，光子晶体中也存在一种光子禁带。近些年，对光子晶体的光子调控性质进行了深入的研究，可将光子晶体应用于激光器、光波导、生物检测、传感器、光伏以及光催化等领域。

### 1.2 光子晶体

#### 1.2.1 光子晶体的定义

1987 年，美国贝尔通讯研究所的 E. Yablonovitch<sup>1</sup> 和美国普林斯顿大学的 S. John<sup>2</sup> 提出了光子晶体 (Photonic Crystals, PCs) 的概念。在光子晶体中，不同介电常数的材料在空间上周期性排列，介电常数的周期性将会对光子产生类似于半导体禁带的“光子禁带” (photonic band gap, PBG)。

光子晶体根据介电材料空间分布的特点，可以分为一维 (1D)、二维 (2D) 和三维 (3D) 光子晶体，如图 1.1 所示<sup>3</sup>。一维光子晶体是指电介质只在一个方向上周期性分布，对于任何的介电常数比都会在周期变化方向出现光子带隙，折射率比越小，带隙宽度越小。自然界中的一维光子晶体经常出现在昆虫、鸟类、鱼类、植物叶子等中，例如如图 1.1 (a) 和 (b) 中所示，鸽子颈部的羽毛和蝴蝶的翅膀。二维光子晶体<sup>4</sup>是指在两个正交方向 (x, y 轴) 上具有周期结构，而在第三个正交方向 (z 轴) 上是均匀一致的，二维光子晶体能反射在该平面内任何方向的入射光。相比于一维光子晶体，自然界中的二维光子晶体结构有更丰富的色彩，例如孔雀羽毛 (图 1.1 (c)) 和带有刚毛的蠕虫 (图 1.1 (d))。三维光子晶体是指在三个正交方向上都有介电周期性结构。三维光子晶体如果具有足够高的折射率比、合适的周期性、介电填充比和网络连通性，就会在所有方向上具有光子带隙，即完全光子带隙。如胶体微球组装的胶体晶体<sup>5-7</sup>，或者通过维纳

加工技术制备<sup>8</sup>的三维周期性结构等。自然界中的三维光子晶体也有很多，例如澳洲蛋白石（Opal）<sup>5</sup>、亚马逊州的凤蝶科蝴蝶翅膀（图 1.1（e））、沙漠中的甲壳虫外壳（图 1.1（f））等。

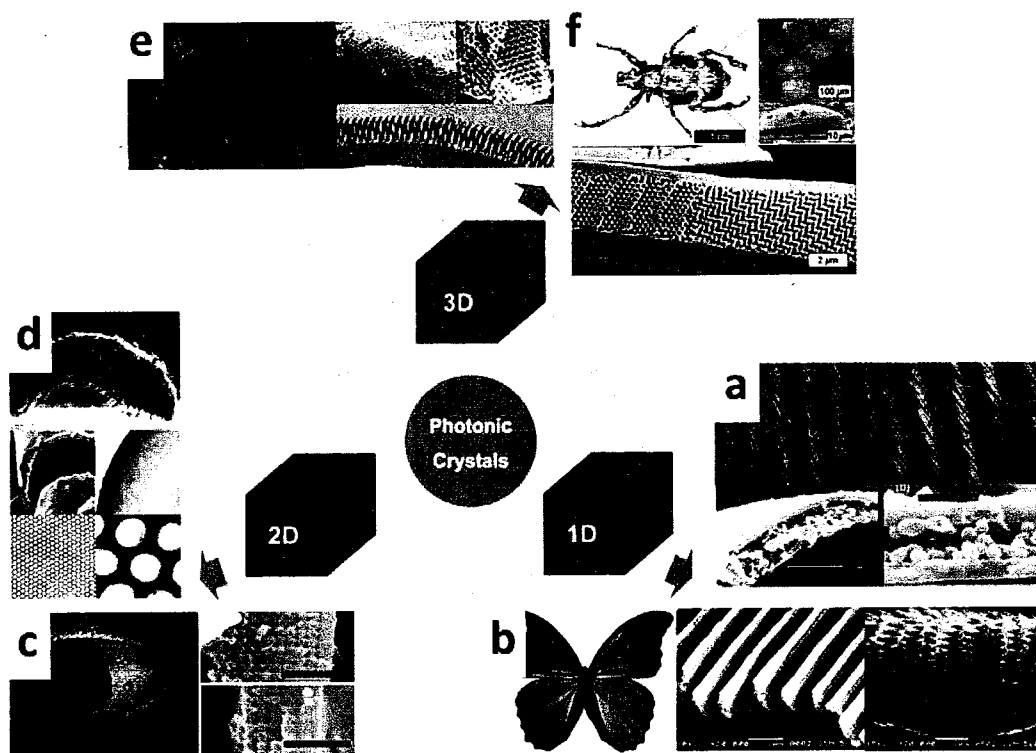


图 1.1 三种类型的光子晶体结构及自然界中的光子晶体<sup>3</sup>。(a) 鸽子颈部荧光绿和紫色的羽毛及扫描电镜照片；(b) 闪蝶属蝴蝶及翅膀结构扫描电镜照片；(c) 孔雀羽毛及其结构扫描电镜照片；(d) 带刚毛的蠕虫及其扫描电镜照片；(e) 巴西亚马逊州凤蝶科蝴蝶及其翅膀扫描电镜照片；(f) 甲壳虫及其表壳扫描电镜照片

### 1.2.2 光子晶体的性质

#### 光子带隙

与半导体材料类似，光子晶体中介电常数存在空间上的周期性，对光的折射有周期性分布，光的色散曲线也呈周期性，形成了类似于半导体能带结构的光子

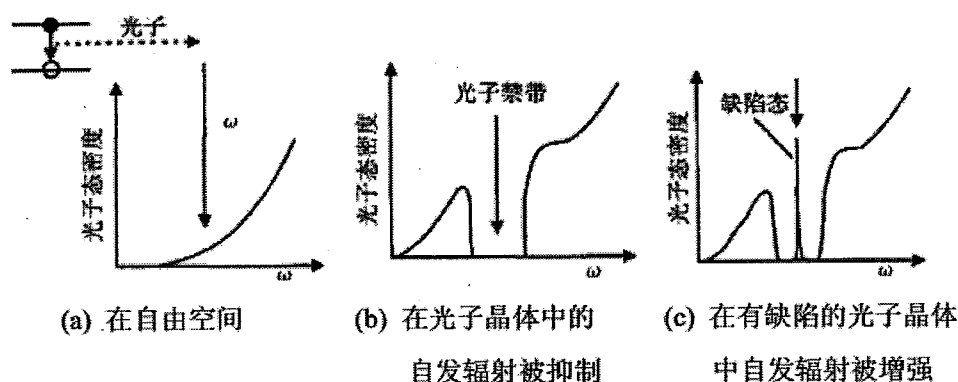
禁带，光子的运动规律也类似于在周期性势场中电子的运动规律。光子禁带是否存在主要取决于光子晶体的三个因素：（1）两种介质的介电常数（或折射率）差；（2）介质的填充率比；（3）晶格结构。一般来说，光子晶体中两种介质的介电常数比越大，入射光将被散射得越强烈，就越有可能出现宽的光子禁带。实际上，当介电常数比增加到足够大时，光子禁带宽度存在一个最大值，只是在自然界很难找到介电常数相当大的电介质。影响禁带的另一个重要因素是晶体的晶格结构。常见的晶体结构包括金刚石结构、面心立方、体心立方、简立方等结构。经过对光子能带结构的分析，认为影响完全光子禁带出现的主要因素是光子晶体晶格结构的对称性<sup>8</sup>。

### 光子局域

光子局域是光子晶体的另一个重要特征。类比于电子在无序系统中的局域化，电磁波在无序介质中也会发生多重散射产生局域化<sup>1</sup>。如果在光子晶体中引入某种程度的缺陷，将会在光子禁带中引入新的电磁波模式，与缺陷态频率吻合的光子有可能被局域在缺陷位置，一旦其偏离缺陷处，光将迅速衰减。当光子晶体理想无缺陷时，根据其边界条件的周期性要求，不存在光的衰减模式。但是，一旦晶体的原有对称性被破坏，在光子晶体的禁带中就可能出现频率极窄的缺陷态<sup>9</sup>。缺陷态可作为光子的传输路径，即光波导特性，或者作为激光谐振腔等。

### 抑制自发辐射

光子晶体最根本的特征是具有光子禁带，光子禁带的存在可以抑制自发辐射<sup>2</sup>。而自发辐射的几率与光子所在的频率的态密度成正比。当光子处于光子晶体中时，如果它自发辐射的光频率正好落在光子禁带中，由于该频率光子的态密度为零，自发辐射也就被抑制了。另一方面，光子晶体也可以增强自发辐射。如在光子晶体中引入杂质，光子禁带中会出现缺陷态，具有很大的态密度，这样便可以实现自发辐射的增强，如图 1.2 所示。也就是说光子晶体结构在发光器件、光催化反应器、太阳能电池、激光器等领域有着巨大的应用潜力。

图 1.2 光子禁带对原子自发辐射的影响<sup>2</sup>

## 结构色

光子晶体中的光子带隙，使能量在禁带区的光子不能穿过。当一束白光以特定角度照射其表面时，能量在禁带区的光子将不能穿过光子晶体，被其表面反射或散射，呈现出特有的色彩。由于这种色彩基于光子晶体的周期性结构，其成色机理与染料和颜料不同，因此称为“结构色”（structure color）。光子晶体结构色是有衍射和反射产生的<sup>10-12</sup>，遵循布拉格定律和斯涅尔定律：

$$\lambda = 2D \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (1-1)$$

其中， $\lambda$ 为反射峰的波长， $n_{eff}$ 为组成光子晶体材料的平均折射率， $D$ 为衍射晶面间距， $\theta$ 为入射光的入射角。基于这个公式，有几种调控结构色的方法，例如改变衍射晶面间距，改变平均折射率，改变入射光的入射角或者同时改变平均折射率和衍射晶面间距。

### 1.2.3 光子晶体的制备

从光子晶体的种类来说，光子晶体的制备可分为一维光子晶体制备、二维光子晶体制备和三维光子晶体制备。对于一维光子晶体来说，可以用镀膜工艺制备；对于可见光区和近红外区的二维光子晶体制备主要采用纳米制备技术，借鉴成熟的半导体加工技术，例如电子束直写和反应离子束刻蚀技术连用、多点曝光技术和

反应离子束刻蚀技术连用等<sup>4,10,13</sup>。

三维光子晶体的制备大致可以分为两大类：自下而上（Bottom-Up）和自上而下（Top-Down）。自上而下法主要依赖于微纳加工技术制备出不同的周期结构，结构可设计性强，制备出的光子晶体尺寸和结构精度高。自上而下的制备方法主要为精细加工法，包括采用以激光干涉为基础的全息光刻技术<sup>14-16</sup>、离子束钻孔技术<sup>17</sup>、激光直写技术<sup>18,19</sup>等方法。利用这些自上而下的制备方法可以制备出一系列高质量光子晶体（图 1.3），但是一般都需要复杂昂贵的光刻设备、沉积设备及洁净操作间等条件，制备时间长，制备的光子晶体尺寸较小，限制了自上而下制备方法的应用和发展。

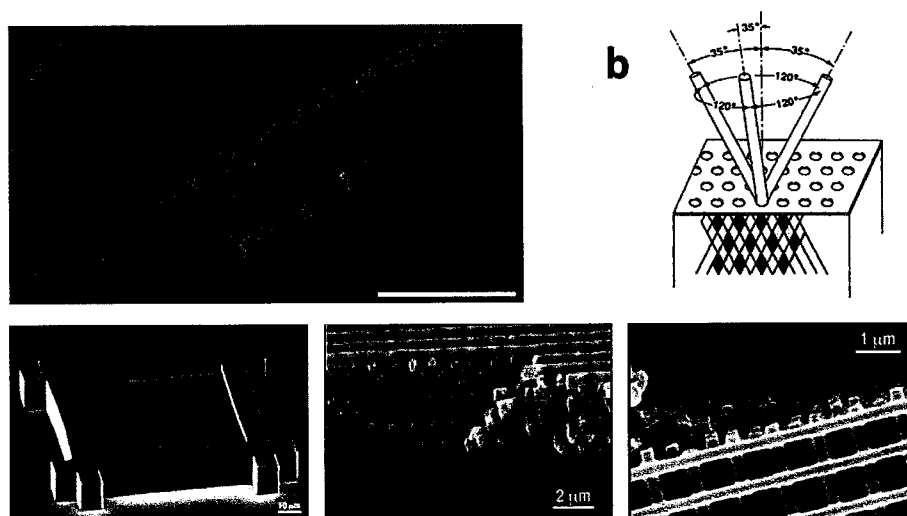


图 1.3 （a）全息光刻技术制备的光子晶体扫描电镜图<sup>16</sup>；（b）离子束钻孔技术<sup>17</sup>；（c）激光直写技术制备的光子晶体结构扫描电镜图<sup>18</sup>

相比于自上而下的方式，自下而上法主要依靠基本单元自驱动组装出有序结构，制备方法简单，耗时短，成本低、适合大面积光子晶体制备。自下而上的方法通常是使用微球作为自组装单元进行自组装，例如经常使用容易合成的二氧化硅或者聚苯乙烯（PS）胶乳粒子，很少使用各向异性颗粒作为自组装单元。

### 重力沉积自组装法

直接组装的最简单直接的方法是在基底上通过重力沉积的方法组装光子晶体，自然界中的蛋白石就是通过这个方法形成的。重力沉积组装是单分散微球在重力的作用下沉积，是晶体生长、重力沉淀、布朗运动、扩散运输综合作用的结果。这种方法主要取决于几个参数，胶体微球的大小、密度和沉积速率。胶体微球的尺寸和密度足够大时微球将置于池槽的底部；当沉积过程足够慢时，底部浓缩的微球将慢慢经过从无序相转变到有序相，如图 1.4 所示，最终形成有序的三维晶格结构<sup>9,20,21</sup>。重力沉积法的优点是制备简单，对实验装置无特殊要求；缺点是不能控制三维光子晶体的整体堆积层数和表面状态，组装时间过长，需要几十天到几个月，得到的晶体也多为多晶结构。

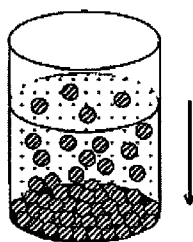


图 1.4 重力场沉积法<sup>9</sup>

### 离心自组装法和旋涂自组装法

离心法<sup>22</sup>和旋涂法<sup>23</sup>都是利用离心力使胶体微球组装。对于离心法来说，胶体乳液被置于离心机内，通过高速离心形成高质量的块状光子晶体。旋涂法用来在平的基板上制备薄膜或者单层光子晶体，这种方法可制备层数可控的光子晶体，但是在距离旋转轴的不同位置形成的光子晶体膜不同，如图 1.5 (a) 所示。

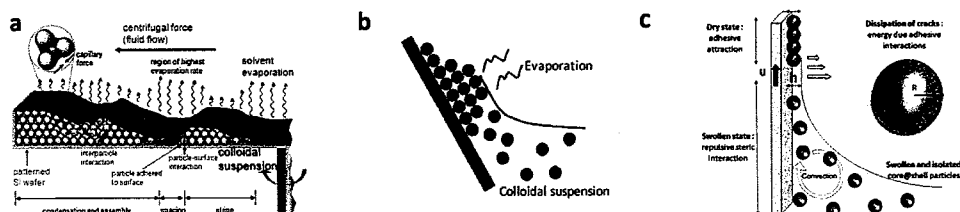


图 1.5 (a) 旋涂自组装法制备光子晶体<sup>23</sup>；(b) 竖直沉积自组装法制备光子晶体

体<sup>24</sup>; (c) 提拉自组装法制备光子晶体<sup>25</sup>

### 竖直沉积自组装法和提拉自组装法

竖直沉积法是利用基底与胶体溶液间的弯月面（表面张力）存在较强的毛细作用力，将胶体微球组装成三维阵列，实现定向排列。在竖直沉积中，垂直将基底放入胶体溶液中，随着溶剂蒸发，胶体溶液间的弯月面与基底存在较强的毛细作用力使胶体的聚集，有序排列微球处的溶剂挥发导致悬浮液中的微球对流，微球从胶体悬浮液向干燥的微球层运动，如图 1.5 (b) 所示。竖直沉积法制备光子晶体的缺点是制备的光子晶体厚度在溶剂挥发方向缺乏一致性，大粒径的胶体微球难组装。毛细作用力可以限制晶体的生长方向和堆积形式，使微球以面心立方的形式紧密堆积，其 (111) 面与基底平行。相比于其他制备方法，竖直沉积自组装法对工艺技术和设备的要求都比较简单，其制备的光子晶体有序度较高，是目前光子晶体研究领域广泛采用的方法。与竖直沉积法类似，提拉自组装法<sup>26,27</sup>是通过提拉基底形成弯液面，在弯液面处进行组装，调节基底的提拉速度调节其组装厚度，实现快速组装，如图 1.5 (c)。

### 单分子膜自组装法和界面自组装法

单分子膜 (Langmuir-Blodgett, LB膜) 自组装法是和上述方法不同的组装方法，上述组装方法是将光子晶体直接组装在基底上，而LB膜法是先将二维的胶体晶体单层组装在水面上再转移到基底上。与LB膜自组装方法类似，直接在界面自组装的方法也是在水表面进行组装，不同的是，界面组装方法不是靠机械滑障的物理挤压调节表面张力，而是靠表面活性剂调节。Gao<sup>28</sup>等人利用这种界面组装的方法在1 m<sup>2</sup>的玻璃基底上组装了聚苯乙烯微球的单层（如图1.6）。另外，LB膜法和界面组装法可以用于制备单层的堆叠结构，实现ABABAB型超晶格结构（如图1.6 (e)）<sup>27-29</sup>。单分子膜自组装法和界面自组装法可制备大面积光子晶体，在基底的选择更加多样化，可使用柔性基底，为光子晶体的多元化提供了可能。

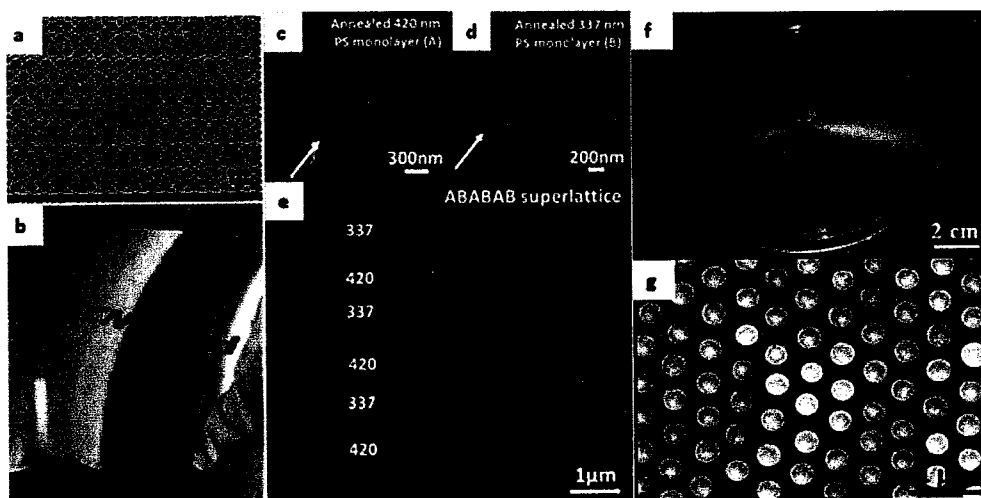


图1.6 (a) 紧密堆积的聚苯乙烯 (PS) 微球单层的扫描电镜图, 标尺为2  $\mu\text{m}$ ; (b)  $1\text{ m}^2$  玻璃基底上PS微球单层的照片<sup>27</sup>; (c) 粒径为420 nm PS微球单层; (d) 粒径为337 nm PS微球单层; (e) 粒径为420 nm和337 nm PS微球单层ABABAB型堆叠制备的光子晶体超晶格<sup>29</sup>; (f, g) 在4英寸硅片上组装的非紧密型PS球单层及扫描电镜照片<sup>30</sup>

### 空间限域自组装法

空间限域自组装是物理限域作用控制结晶取向和分布, 得到缺陷少且有特性形状和尺寸的光子晶体图案 (图 1.7)。Blaaderen<sup>31</sup> 等人利用光刻的微通道模板限域和蒸发共同作用, 诱导乳胶粒自组装得到具有不同晶型且厚度均匀的光子晶体薄膜。

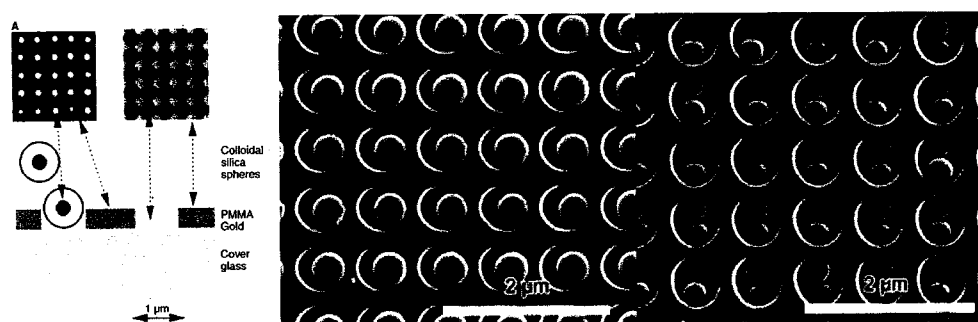


图 1.7 空间限域自组装<sup>31</sup>

## 反蛋白石光子晶体制备

反蛋白石光子晶体也被成为三维有序大孔材料或反蛋白石 (Inverse opal), 通过在胶体晶体中填充材料, 再去除模板的方法制备。在这个结构中, 如果组成光子晶体的材料的平均折射率足够高, 就会产生完全光子禁带<sup>32</sup>。由于反蛋白石结构对光的特殊调控功能, 一些由无机半导体材料例如二氧化钛<sup>33,34</sup>、二氧化硅<sup>35</sup>和氧化锌<sup>36</sup>制备的反蛋白石结构得到了广泛研究, 同时, 也将金属材料<sup>37</sup>、有机材料<sup>38</sup>应用于反蛋白石结构的制备中。其制备方法大致可分为两类, 一类是填充法, 提前组装好蛋白石的模板, 将填充材料或材料前躯体通过直接填充、电沉积、化学气相沉积、原子层沉积等方法填充到蛋白石空隙中, 再去除模板得到反蛋白石结构; 另一种方法是共组装的方法, 将填充材料或材料前躯体与乳胶粒子共同组装, 再去除模板得到反蛋白石结构。

### (a) 直接填充法

直接填充法是直接以聚苯乙烯 (PS) 微球或二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 微球组装的光子晶体为模板, 在其空隙中填入无机先驱体、聚合物、金属或半导体的颗粒, 最后聚苯乙烯等聚合物模板用高温煅烧的方法去除, 而二氧化硅模板用 HF 溶液化学腐蚀的方法去除。Velev<sup>39</sup> 等人用 PS 微球的蛋白石结构为模板, 在其空隙中填充二氧化硅纳米粒子, 在 450 °C 煅烧除去 PS 微球模板, 得到了  $\text{SiO}_2$  反蛋白石光子晶体。另外, Vos<sup>40</sup> 和 Stein<sup>41</sup> 等人也分别制备了 Si, Ti, Zr, Al, W, Fe, Sb 等无机氧化物的反蛋白石光子晶体。用这种直接填充法可以方便地制备出反蛋白石结构, 但是这种方法也存在局限性。首先用纳米颗粒直接填充模板, 不容易完全填充; 其次, 在煅烧过程中, 材料的收缩使反蛋白石结构被破坏, 很难保证结构完整, 所以制备出气孔率 > 50 % 的高反射指数的光子晶体比较困难。

### (b) 电化学合成与填充

电化学合成与填充是对上述直接填充法制备反蛋白结构石光子晶体的重要改进, 具体过程如图 1.8 所示<sup>37,42,43</sup>。将制备的三维有序  $\text{SiO}_2$  光子晶体模板置于

电化学池的阴极处，填充材料例如 CdSe 存在表面电荷密度，施加电场后会产生电场力，填充材料从模板的底部向顶部填充，填充完成后再进行去除模板的处理。电化学合成与填充的方法可对复杂结构进行紧密填充，可减少除去模板后的结构收缩；对于传统技术不能作用的高折光指数材料，如半导体材料（CdS、CdSe、II-V）等，也可以对进行合成与填充，制备的光子晶体结构相对完整，机械强度高、耐热性好。

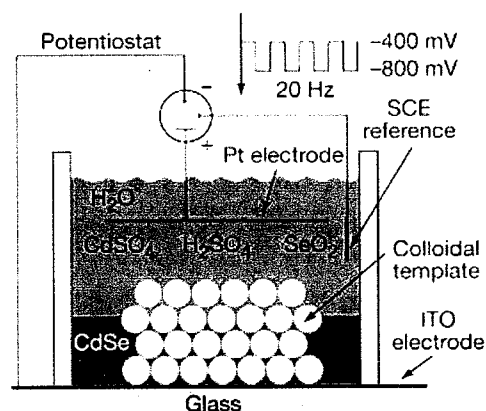


图 1.8 电化学合成制备 CdSe 反蛋白石结构光子晶体<sup>43</sup>

### (c) 化学气相沉积法

化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法是将气态前驱反应物填充到蛋白石结构光子晶体的空隙中，通过化学反应在光子晶体的空隙中生成目标材料，除去模板得到反蛋白石光子晶体的方法。化学气相沉积法制备反蛋白石光子晶体的过程如图 1.9 所示<sup>44</sup>。乙硅烷作为二氧化硅蛋白石晶体的填充前驱体，在 600 °C 时，乙硅烷完全填充到二氧化硅球光子晶体的空隙中，这种填充过程不仅可控，而且可以达到完全填充的目的，二氧化硅球被完全密闭起来，形成二氧化硅球和乙硅烷的聚合物。在除去二氧化硅球模板以后，形成反蛋白石结构。化学气相沉积的优点是填充均匀且填充率高。制备的反蛋白石材料的反射指数很高，在近红外波长区域具有完全禁带的特征，可应用于无线通讯领域。

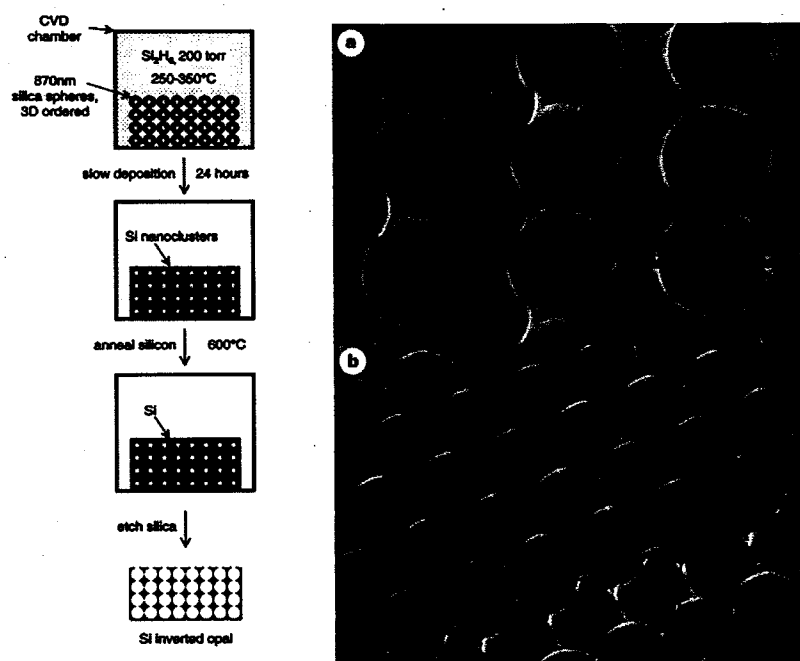


图 1.9 化学气相沉积制备 Si 反相蛋白石的过程（左图）及所制备的 Si 反蛋白石结构电镜照片（右图）<sup>44</sup>

#### (d) 共组装法

共组装法是指在乳胶粒子自组装成蛋白石结构的过程中，目标材料或其前驱体物质也同时被填充到微球的空隙中，即：乳胶粒子和前驱体物质共同组装，待胶体晶体和前驱体物质完全干燥后，采用高温烧结或者溶解的方法除去模板，最终得到反蛋白石结构光子晶体的方法。这种方法由 Sato<sup>45,46</sup> 等人提出，共组装过程的示意图如图 1.10 所示。在其报道中，采用亚微米级 PS 乳胶粒与  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒共同组装，形成 PS/ $\text{TiO}_2$  复合的胶体晶体，然后高温烧结除去模板，可得到有序程度非常高的  $\text{TiO}_2$  反蛋白石结构光子晶体，如图 1.11 所示。Aizenberg 组<sup>8</sup>通过 PS 微球和原硅酸酯共组装制备了无裂痕的反蛋白石光子晶体，光子晶体尺寸可达厘米级。

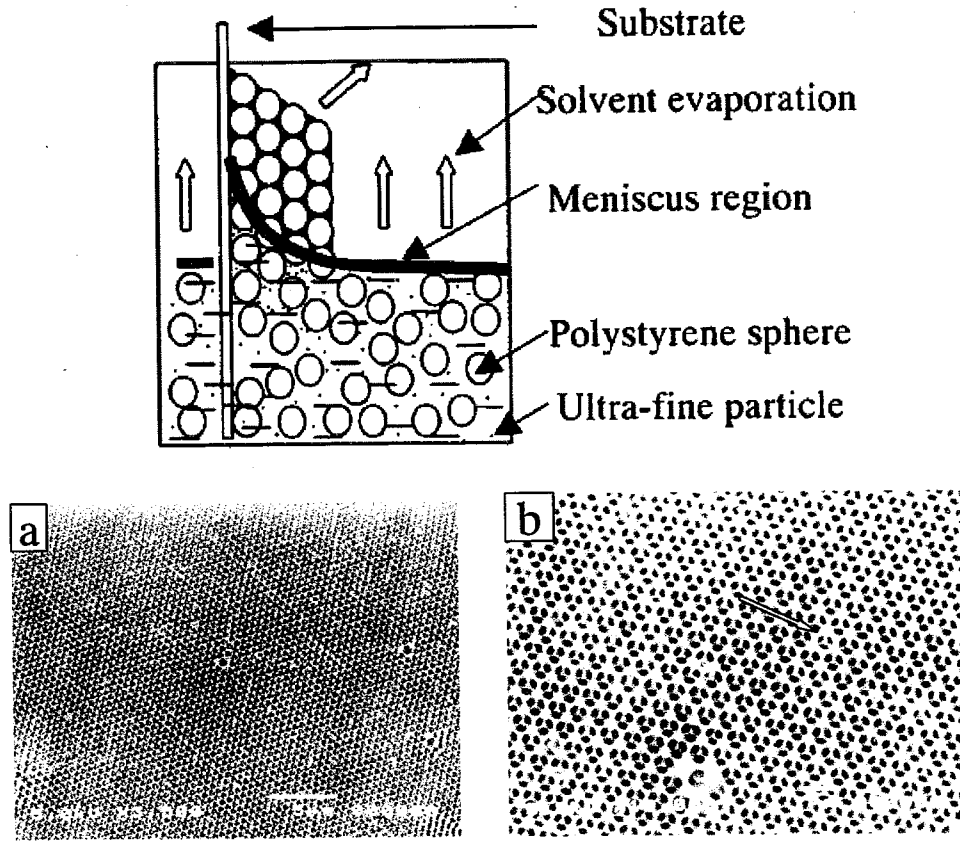


图 1.10 共组装法示意图及共组装法制备的  $\text{TiO}_2$  反蛋白石结构电镜照片<sup>44,46</sup>。  
(a) 低放大倍率电镜照片；(b) 高放大倍率电镜照片，箭头表示  $\text{TiO}_2$  有序大孔结构  
表面为(111)面

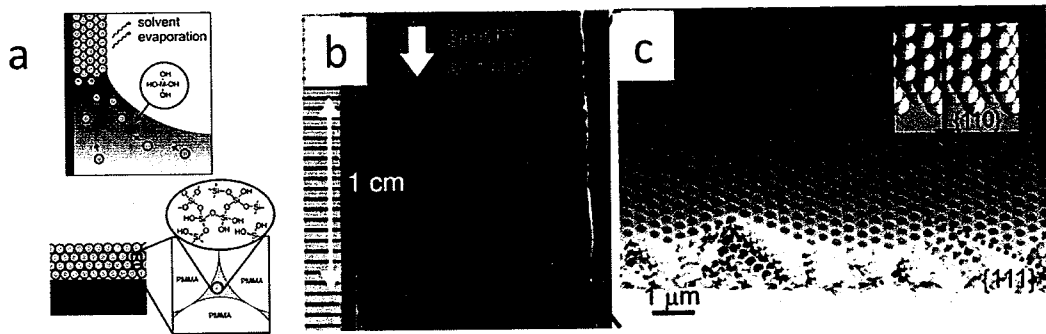


图 1.11 (a) 共组装法制备的  $\text{SiO}_2$  反蛋白石示意图；(b) 厘米级尺寸无裂痕  
 $\text{SiO}_2$  反蛋白石照片；(c) 厘米级尺寸无裂痕  $\text{SiO}_2$  反蛋白石扫描电镜照片<sup>8</sup>

## 1.2.4 光子晶体的应用

## 检测及传感

光子晶体传感器的基本原理是利用光子晶体的光子禁带随温度、湿度、pH、应力等外界环境因素变化而发生变化的特性，建立光子禁带变化与外部环境变量之间的关系，通过检测光子晶体禁带变化来监测环境的变化。化学及生物传感器技术发展的一个重要方向是快速简便的裸眼检测，光子晶体的独特结构和光学性能，为化学生物传感器快速检测提供了新可能。1996年，美国匹茨堡大学 Asher<sup>47</sup> 研究组首次报道了光子晶体用于温度可视化检测。通过在光子晶体的缝隙填入温度敏感的聚合物材料，这些聚合物在温度变化时会发生体积变化，改变光子晶体晶格参数，引起光子晶体带隙变化，使光子晶体颜色变化，实现温度的可视化传感。本课题组也制备了一系列对外界环境变化相应的光子晶体传感器，如利用湿度相应的聚丙烯酰胺制备光子晶体，将湿度变化可视化<sup>48</sup>。智能响应型光子晶体已经成为热门研究对象，在温度、光、电、磁、力、化学环境（Ph，离子浓度）、湿度、化学品、生物响应与检测领域得到了广泛应用<sup>10,48-60</sup>。

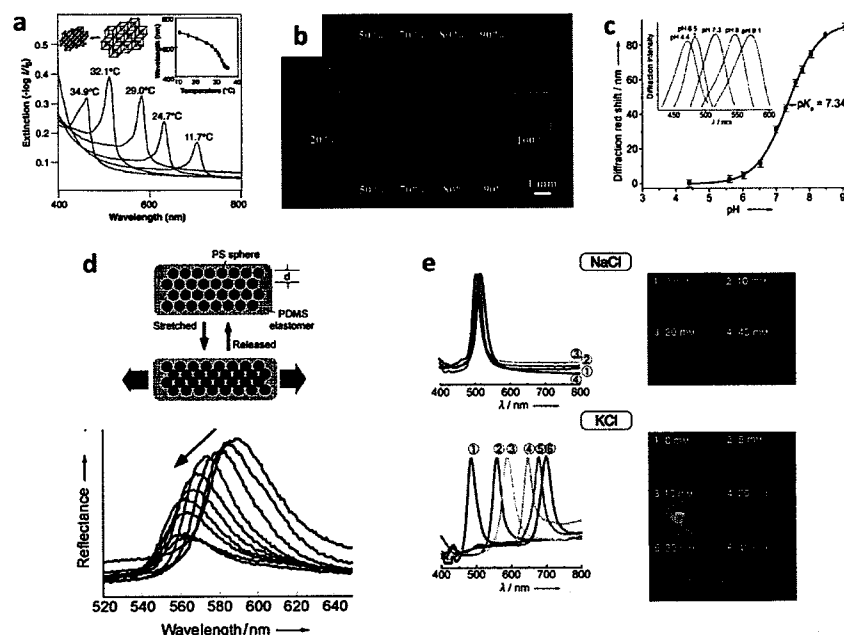


图 1.14 光子晶体在 (a) 温度传感器<sup>47</sup>、(b) 湿度响应<sup>48</sup>、(c) PH 响应<sup>59</sup>、(d) 机械力传感<sup>61</sup>、(e) 离子浓度响应<sup>62</sup> 中的应用

## 荧光增强

增强固态荧光的方法主要有金属增强荧光效应、荧光共振能量转移和光诱导荧光增强、金属纳米粒子的表面等离子共振等方法，这些方法过程相对复杂、荧光提高有限，离实际的器件应用有不小的距离。光子晶体的出现为增强荧光提供了新思路。光子晶体对荧光增强的原因有很多，利用带边效应，在光子带隙边缘光传输群速度显著降低，光与物质相互作用的时间延长，引起光学增益现象，使激发光增强，实现荧光增强的目的。本课题组<sup>63</sup>把光子晶体作为布拉格反射镜增强荧光效应，比相同条件下铝膜基底增强了 20 倍，比玻璃基底增强了 41 倍。

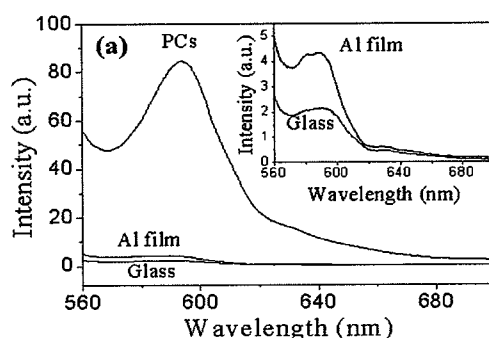


图 1.15 有机荧光染料罗丹明 B 沉积在不同基底上的荧光光谱<sup>63</sup>。图中,PCs: 光子晶体, Al film: 铝膜, Glass: 玻璃

## 显示

当光子晶体的禁带位置位于可见光区域时，会表现出特殊的结构色。这种基于光子晶体周期性结构的颜色其成色机理与传统的颜料和染料完全不同，只要结构不被破坏，颜色就会一直保持，这一成色机理具有很好的光学稳定性，原料可以选择无污染的环保材料，不会产生环境污染。因此光子晶体可以用于成像或者显示。Ozin 等人<sup>64</sup>通过在胶体晶体中加入具有电响应性的聚合物，通过电场选择性驱动，调节光子晶体的局部带隙和颜色，实现了光子晶体全色显示，有望成为新型的面板显示材料。Kwon 等人<sup>65</sup>结合磁响应光子晶体和图案化紫外光固化技术，开发出了一种高效的制备高精度光子晶体图案的光-磁打印技术。他们利用高精度的微小磁头对含有紫外光固化材料磁性墨水（含有磁性颗粒）进行组

装，再用紫外光进行固化，即可实现高分辨率的光子晶体图案。仅仅通过调节微区磁场强度改变组装间距即可实现不同的结构色。本课题组<sup>66,67</sup>通过控制基底的浸润性和胶体乳液的粘度和表面张力，利用喷墨打印制备同样制备出了光子晶体图案，进一步的通过打印掺杂有染料胶体乳液制备出了不受角度影响的光子晶体图案，为解决显示器角度显色问题提供了新的思路。

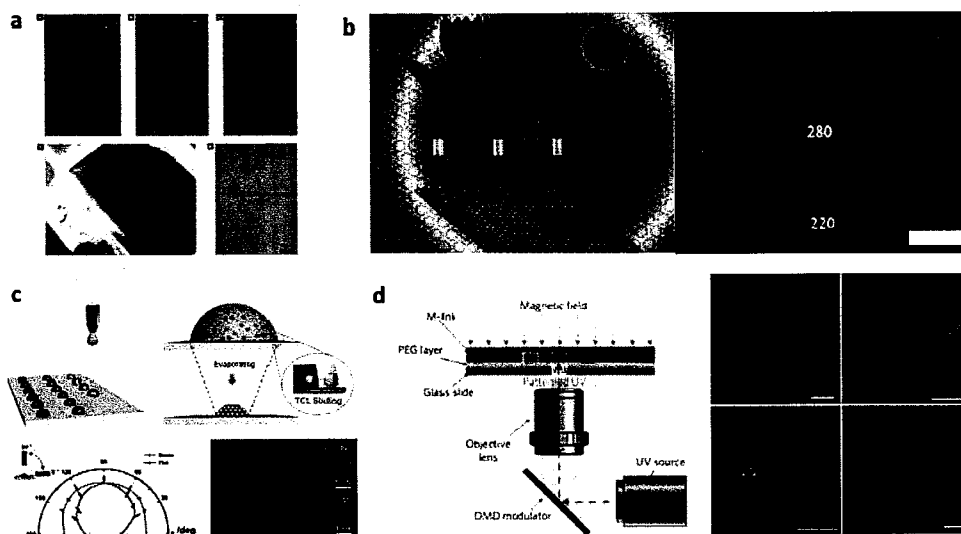


图 1.16 选择性驱动、喷墨打印以及光磁打印技术制备图案化光子晶体显示<sup>64-67</sup>

### 光子晶体波导

传统的介质波导在拐角处的能量损失很大，即便是采用很大曲率半径的拐角也很难避免，在小型光互联中的应用也由于严重的弯曲损耗而受到很大的局限。光子晶体波导可以有效克服这一困难。和传统的全内反射原理不同，光子晶体光波导主要利用缺陷态的波导效应。引入线缺陷后，处于相对完整的光子晶体无法通过的光可以沿着线缺陷的路径无损传播，因此传输中不会产生模式泄露，实现光波导的任意弯曲。光子晶体波导的尺寸可以做到光的波长量级，使波导更容易集成；拐弯处的曲率半径可做到很小，形状可以多样化，不仅可直接做波导使用，也可以耦合在传统波导拐角处使用。

### 光子晶体在其他方面的应用

除了上述的几种应用，光子晶体还可以应用在很多领域，如光子晶体激光谱

振腔、光子晶体超棱镜、光子晶体滤波器、光开关以及光信息存储等。我们有理由相信，随着对光子晶体材料研究的不断深入，光子晶体将会发挥出越来越多的作用。光子晶体特有的周期性结构和光子的衍射，散射，禁阻等相互作用产生的光子禁带，光局域化性质对于促进吸光材料光捕获和光吸收效率具有重要的理论价值，从而为提高光电器件，如太阳能电池，LED，光催化等，具有重要的应用前景。

### 1.3 太阳能电池

太阳能电池是一种通过光电效应或者光化学反应直接把光能转化成电能的装置。太阳能电池主要分为三大类：第一类是硅基太阳能电池，其发展最为完善、应用最为广泛，但由于其必须使用昂贵的高纯硅，造价高、耗能高，制约了硅基太阳能电池更为广泛的产业应用<sup>68</sup>；第二类是化合物半导体太阳能电池(III-V族系，碲化镉 CdTe 系，铜铟镓硒 CIGS 系等)，相比于硅基电池更能容忍较高的缺陷密度<sup>69</sup>，但也存在制造成本高、环境污染严重、稀缺元素不可持续发展等问题<sup>70</sup>；第三类是以染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池为代表的新型太阳能电池，以成本低廉、原料丰富等优势受到业界关注，发展迅速<sup>71</sup>。

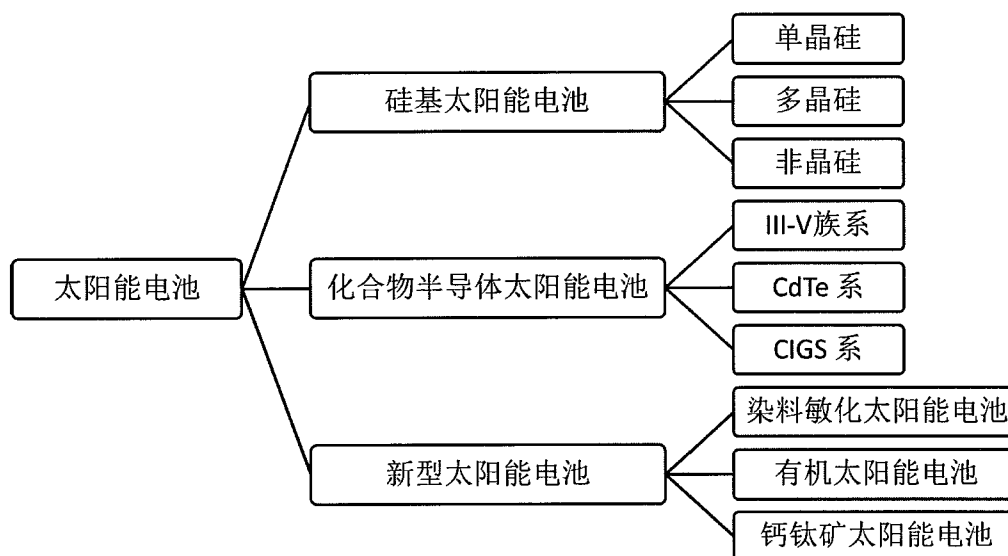
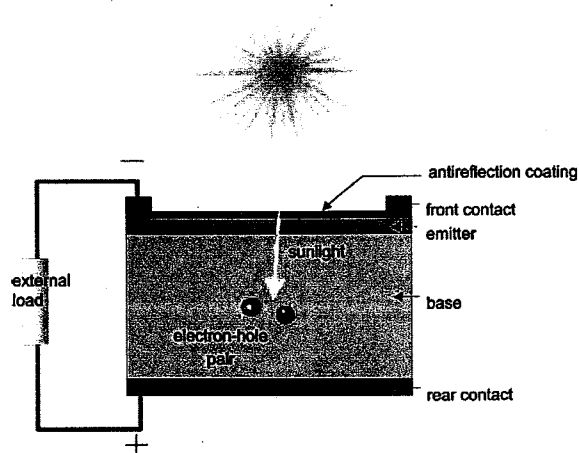


图 1.17 太阳能电池的分类

图 1.18 太阳能电池的工作原理<sup>71</sup>

### 1.3.1 硅基太阳能电池

硅基太阳能电池中硅元素在地球中储量丰富、易于提纯、具有良好的半导体特性，转换率高、污染小等特点。硅基太阳能电池可分为单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池和非晶硅太阳能电池<sup>72-76</sup>。单晶硅太阳能电池具有较高的转换效率接近 25% 左右，但是需要大量的单晶硅材料，在生产过程中需要大量电力进行单晶硅提纯，对环境有一定污染，所以单晶硅太阳能电池的发展具有一定局限性。多晶硅太阳能电池的转换效率可以达到 20% 左右，但与单晶硅电池一样，存在成本高、污染环境的缺点。非晶硅太阳能电池存在光致衰减效应，电池性能不稳定，在实际应用中也受到了限制。

### 1.3.2 化合物半导体太阳能电池

近年来，化合物半导体太阳能电池得到了快速发展，其材料主要有砷化镓 (GaAs) III-V 族系，碲化镉 (CdTe) 系<sup>77</sup>，铜铟镓硒 (CIGS)<sup>78</sup> 系等。碲化镉太阳能电池的效率较非晶硅太阳能电池效率高，成本比单晶硅电池低，易于大规模生产，但镉对环境会造成严重污染。砷化镓属于 III-V 族化合物半导体材料，有优异的光学带隙和高吸收率，适合制造高效单结太阳能电池，但价格高，限制了砷化镓电池的普及。铜铟镓硒材料与其他太阳能电池材料相比具有更多优势，

可吸收可见光和红外区域的光，光吸收系数高，其制备的电池稳定性更好，不存在光致衰减效应，寿命更长。铜铟镓硒太阳能电池制备过程和工艺参数较为复杂，不利于大规模生产；同时铜、硒材料均为稀有元素，价格高，这使铜铟镓硒太阳能电池的发展受到限制。

### 1.3.3 有机太阳能电池

有机太阳能电池以具有光敏性质的有机物作为半导体的材料，其均具有共轭结构并且有导电性，如酞菁化合物、卟啉、菁等。由于有机材料柔性好、容易制备、材料成本低来源广等优势，对大规模利用太阳能有重要意义。有机太阳能电池是“三明治”结构的光伏器件，有透明氧化铟锡（Indium tin oxido, ITO）导电基底和金属电极夹着一层光伏活性层组成。其活性层的结构对电荷的分离和传输有重要影响，器件结构可分为：单层、双层、体异质结和叠层等。

其中单层结构的有机太阳能电池出现最早，结构简单，只有一种有机半导体材料，自由电子和空穴在其内部传输，容易复合，所以单层器件效率不高。双层结构太阳能电池<sup>79</sup>利用异质结概念，通过在ITO阳极依次沉积电子给体膜和电子受体膜制备，产生的自由电子和空穴分别在受体和给体薄膜中传输，减少了电荷复合。但光吸收产生的激子在有机半导体中扩散距离短，双层结构的器件活性层厚度不能太大，导致不能充分利用太阳光，限制了器件的性能。体异质结结构<sup>80</sup>的太阳能电池是将电子给体材料和受体材料通过蒸镀或者旋涂共混溶液的方法，制备两相互穿的薄膜。在器件内部有多个给体-受体分子界面，与双层结构器件相比，体异质结构有更厚的活性薄膜厚度，对太阳光的利用率更高。

### 1.3.4 染料敏化太阳能电池

染料敏化太阳能电池主要是模仿光合作用原理。在透明导电基底上制备一层纳米多孔半导体薄膜，然后将染料分子吸附在多孔膜表面，构成工作电极也就是光阳极；对电极一般是镀铂的导电玻璃，在工作电极和对电极间填充电解质，可以使液态、准固体或固态<sup>81,82</sup>。由于染料敏化太阳能电池在制备过程中能耗低、

原材料成本低、对环境污染小，在世界范围内得到广泛的研究与应用。

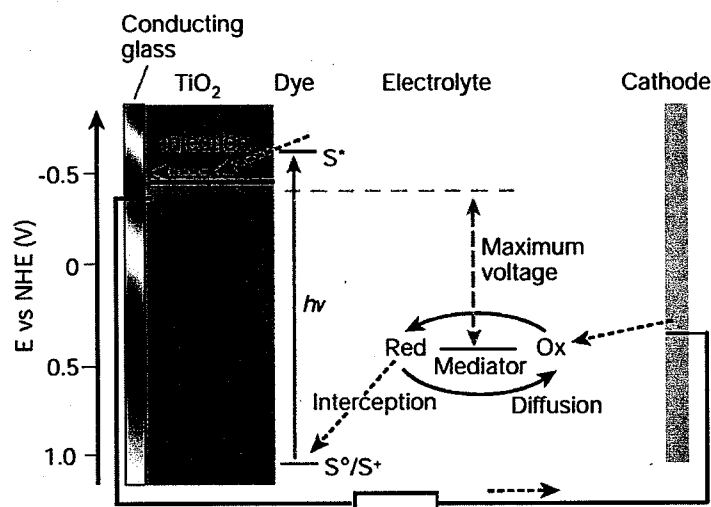
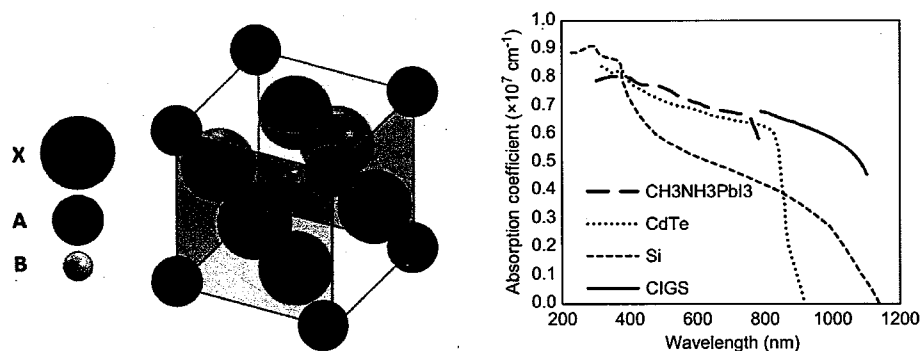


图 1.19 染料敏化太阳能电池工作原理<sup>81</sup>

### 1.3.5 钙钛矿太阳能电池

钙钛矿<sup>83</sup>是指一类陶瓷氧化物，其分子通式为  $ABO_3$ 。此类氧化物最早被发现，是存在于钙钛矿石中的钛酸钙( $CaTiO_3$ )化合物，因此而得名。由于此类化合物结构上有许多特性，在凝聚态物理方面应用及研究甚广，所以物理学家与化学家常以其分子公式中各化合物的比例(1:1:3)来简称之，因此又名“113 结构”。用于钙钛矿太阳能电池的  $ABX_3$  型钙钛矿材料结构如图 1.20，以金属 Pb、Sn 等原子为八面体核心(图 1.12 中钙钛矿结构图中 B 位置)、卤素原子为八面体顶角(图 1.20 钙钛矿结构图中 X 位置)、有机甲氨基团位于面心立方晶格顶角位置(图 1.20 钙钛矿结构图中 A 位置)。用于太阳能电池的钙钛矿材料在室温下具有很高的吸光能力，这与其本身具有很好的光吸收系数有关，例如  $CH_3NH_3PbI_3$  型钙钛矿<sup>84</sup>的吸收在可见光区具有很强的吸收(如图 1.20 右图所示)。

钙钛矿太阳能电池<sup>85</sup>是将这种钙钛矿材料作为吸光层的光伏器件，近几年吸引了众多科研工作者的关注，被《Science》评选为 2013 年十大科学突破之一。常用的器件结构为：电极/空穴传输层(或电子传输层)/钙钛矿材料/电子传输层(或空穴传输层)/电极。

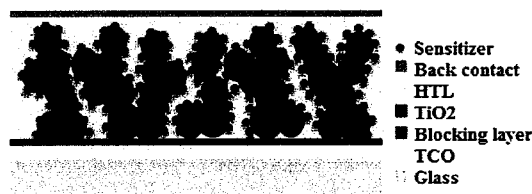
图 1.20 钙钛矿晶体结构及吸收<sup>84</sup>

与传统染料敏化太阳能电池相比,钙钛矿型太阳能电池之所以大幅提高效率,最重要的原因是它使用了全固态的钙钛矿作为核心结构,具有极佳的双极性电荷(电子/空穴)传输的性质,能够同时完成入射光的吸收、光生载流子的激发、运输、分离、转换等过程的主要角色,具有极为优良的光吸收性质、高效的光电转换特性。这种优异的材料还具有非常优异的光生载流子的运输性质,其电子/空穴输运长度大于  $1\text{ }\mu\text{m}$ <sup>86,87</sup>。尤其值得说明的是,它的载流子寿命远远长于传统的硅基太阳能电池和化合物半导体太阳能电池,也远高于传统的染料敏化太阳能电池。

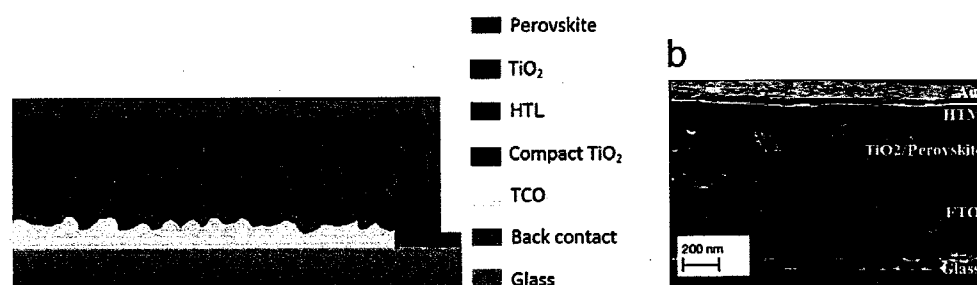
### 1.3.5.1 钙钛矿电池分类

介孔(mesoporous)(或染料敏化)型钙钛矿太阳能电池

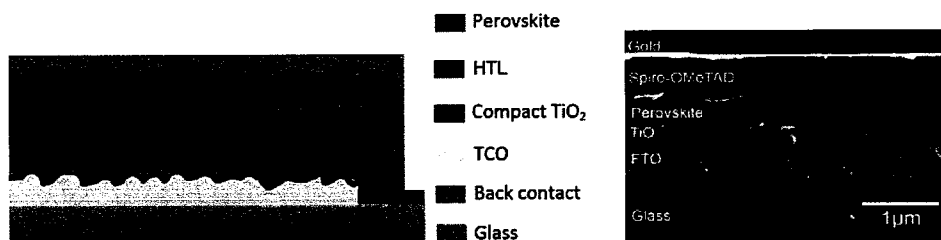
第一个钙钛矿太阳能电池(结构如图 1.21 所示)实际上是仿照染料敏化太阳能电池。2009 年, Miyasaka 组<sup>88</sup>第一次使用钙钛矿纳米晶作为光敏材料替代染料分子,电池效率为 3.8%。之后, Park<sup>84</sup>组优化了制备过程,将效率提升到 6.5%。但由于液态电解质的原因,钙钛矿分解较快,器件性能不稳定。

图 1.21 钙钛矿敏化太阳能电池结构示意图<sup>88</sup>

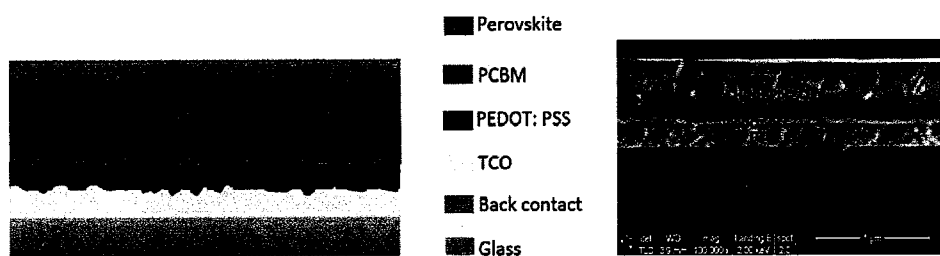
在2012年, Park 和 Gratzel 等人使用固态的空穴传输层材料(Spiro-OMeTAD)改善器件稳定性制备出全固态钙钛矿太阳能电池<sup>89</sup>。在后期的研究中, 通过不断改进工艺, 染料敏化性钙钛矿太阳能电池(也称介孔型钙钛矿太阳能电池如图1.22)效率也不断刷新<sup>90-93</sup>。但是这种介孔型钙钛矿太阳能电池在制备过程中需要高温烧结, 增加了制备时间和成本, 这为后期其他类型的钙钛矿发展提供了思路。



(a) 介孔型钙钛矿太阳能电池



(b) 常规平面结构 (n-i-p) 钙钛矿太阳能电池



(c) 反式平面结构 (p-i-n) 钙钛矿太阳能电池

图 1.22 钙钛矿太阳能电池结构<sup>94-96</sup>

在后期的研究中, 发现甲胺基钙钛矿有长的载流子扩散长度<sup>87,97</sup>, 例如  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的载流子扩散长度可以到 100nm,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  的载流子扩散长

度可以达到微米级别。同时研究表明,钙钛矿材料本身能够传输电子和空穴,具有双极性的特点<sup>97</sup>。基于这些特点,Guo 等人<sup>98</sup>提出了第一个平面结构的钙钛矿太阳能电池,效率为 3.9%。最早平面结构的钙钛矿电池效率不高的原因是钙钛矿薄膜的覆盖度问题,在使用双源共蒸发沉积<sup>99</sup>钙钛矿的方法后,得到致密高效的钙钛矿薄膜,电池效率达到 15.4%。进一步对钙钛矿薄膜的形貌和界面进行改进,平面结构钙钛矿电池的效率超过 19%<sup>95</sup>。这些研究都证明了改进后的简单平面结构(如图 1.22 所示)可以得到和介孔结构相似的器件性能。

对于平面结构来说,又可以分为常规(n-i-p)和反式(p-i-n)平面结构两种(如图 1.22 所示)。被广泛研究的常规 n-i-p 结构钙钛矿电池是基于染料敏化太阳能电池;而反式 p-i-n 结构钙钛矿电池更多是源于有机太阳能电池。反式 p-i-n 结构钙钛矿电池和常规 n-i-p 结构电池相比,由于制备过程不需要高温,对柔性钙钛矿太阳能电池的制备更有利。

#### 1.3.5.2 溶液法制备钙钛矿太阳能电池吸收层

钙钛矿基太阳能电池的另外一个最大优势还在于,它完全可以通过低成本的液相沉积工艺、气相沉积工艺以及液相/气相混合沉积工艺进行大面积的规模生产,工艺简单、成本低、能耗低。在钙钛矿太阳能电池的制备过程中,制备方法,溶剂的选择,薄膜的结晶性以及钙钛矿对基底的覆盖度等决定了钙钛矿薄膜的质量和最终钙钛矿太阳能电池的性能。为得到高质量的钙钛矿膜,研究者不断改善制备钙钛矿成膜的方法,目前制备钙钛矿薄膜的方法主要有一步溶液法、两步溶液法、双源气相沉积法和气相辅助液相沉积法<sup>100-107</sup>。

由于钙钛矿材料的溶剂可溶性,可采用旋涂法制备钙钛矿薄膜,制备简单、容易控制,但制备的薄膜存在覆盖度不高等缺陷,不利于载流子的传输和分离。随着制备工艺的不断改进,对一步法和两步法的一系列优化,目前溶液法仍然是钙钛矿薄膜制备的主要方法之一。

对于一步法(如图 1.23 所示),是将制备钙钛矿的两种材料碘甲烷、碘化铅以一定比例预先混合溶于极性溶剂,例如 N,N-二甲基乙酰胺(DMA),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),二甲基亚砜(DMSO)等,继而旋涂加热退火。对于两步

法（如图所示），先旋涂碘化铅（ $\text{PbI}_2$ ）的溶液，形成  $\text{PbI}_2$  的薄膜，在通过旋涂或者浸泡碘甲烷（ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ）溶液反应生成钙钛矿薄膜。在钙钛矿晶粒的形貌上，一步法制备的钙钛矿晶粒趋近于无定型状态，而两步法的钙钛矿晶粒是立方状的晶体。另外两种方法沉积的钙钛矿薄膜的覆盖度也是不同的，如图 1.23 所示，通过一步法制备的钙钛矿薄膜相比于两步法的薄膜覆盖度更低。

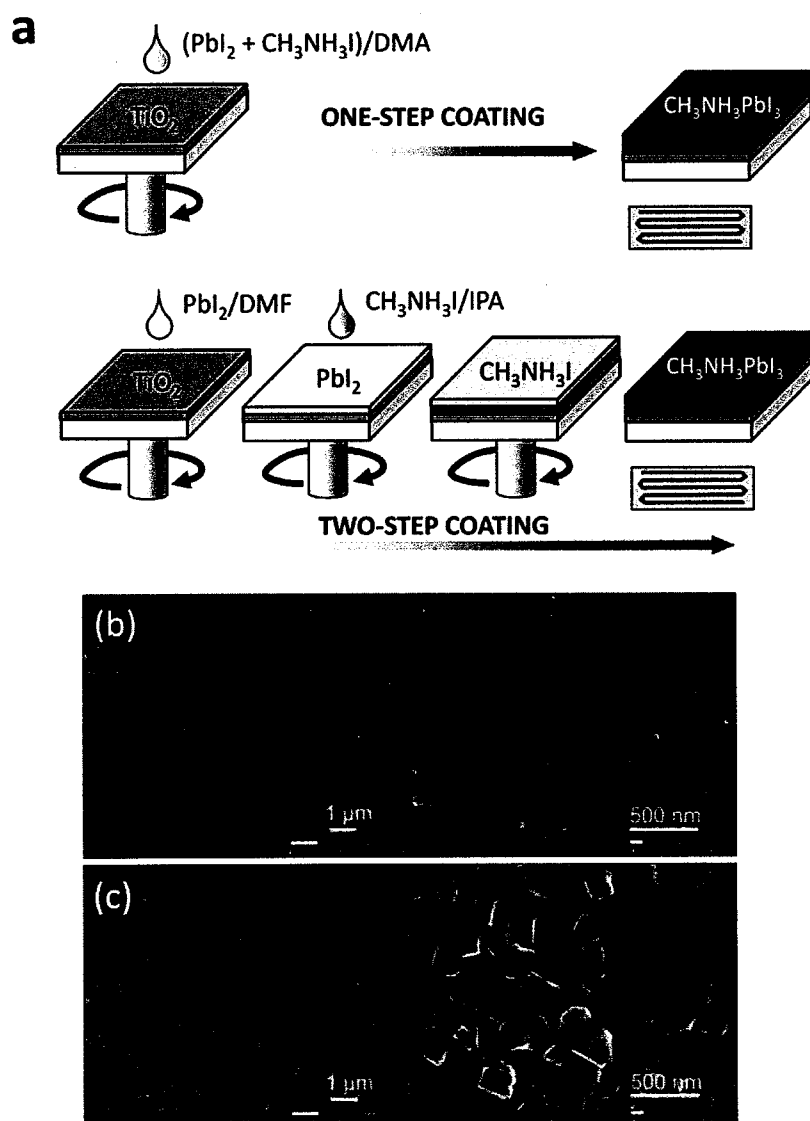


图 1.23 一步和两步溶液法制备钙钛矿薄膜<sup>102,106,107</sup>。(a) 一步溶液法和两步溶液法制备钙钛矿薄膜示意图，(b) 一步溶液法制备的钙钛矿薄膜 (c) 两步溶液法制备的钙钛矿薄膜

除了旋涂工艺的不同会对钙钛矿成膜造成明显影响外，溶剂的选择也是一个关键因素，如图 1.24 所示，在一步旋涂中，溶剂  $\gamma$ -丁内酯（GBL）和 DMF 对钙钛矿成膜有明显影响，用 DMF 溶剂制备的薄膜覆盖度更高。对于平面结构的钙钛矿电池，光吸收层缺少支撑层，为了避免电子传输层和空穴传输层相互接触，要求钙钛矿薄膜必须完全覆盖，简单的旋涂是无法实现的。

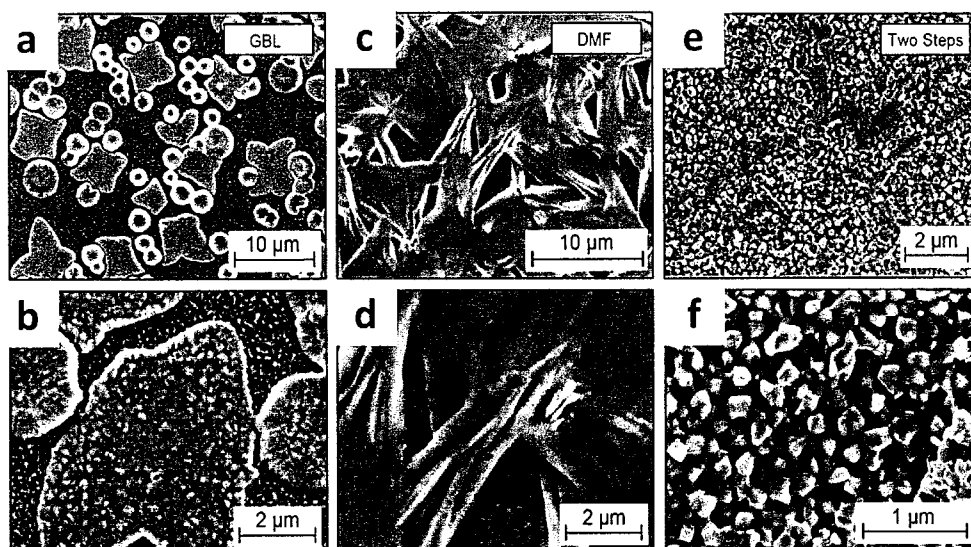


图 1.24 不同溶剂及制备方法对钙钛矿薄膜的影响<sup>108,109</sup>。(a、b)一步法制备钙钛矿薄膜，溶剂为  $\gamma$ -丁内酯；(c、d)一步法制备钙钛矿薄膜，溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺；(e、f)两步法制备钙钛矿薄膜

#### 1.4 太阳能电池中的光子晶体

##### 光子晶体反光镜

最简单的光子晶体结构是一维光子晶体结构，两种不同折射率的材料有序堆叠而成，在其光子禁带区，入射光不能通过该结构。将这种一维光子晶体置于太阳能电池背面作为电池的后反射镜，当光从电池正面入射时，处于光子晶体禁带的光将被反射，再次通过电池吸收层，增强电池光吸收。与传统金属背反射镜或者高散射的背反射镜相比，光子晶体背反射镜可以通过调节光子晶体禁带位置，调节反射光谱位置，充分利用太阳光，提高电池光吸收效率；同时，又能保证在除光子禁带的其他位置太阳光能高度透过，根据这个特点能将半透明的太阳能

电池集成到建筑物外壁或窗户上<sup>110-112</sup>。

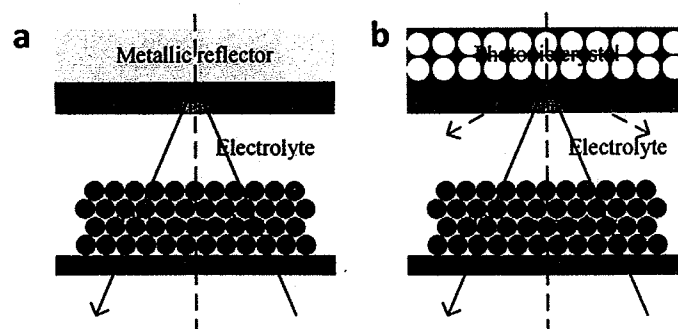


图 1.25 染料敏化太阳能电池中的被反射镜。(a) 传统金属背反射镜；(b) 光子晶体背反射镜<sup>110,113</sup>

### 光子晶体吸收层

光子晶体另一个重要的性质是可以作为光陷阱<sup>113-115</sup>，将其引入到太阳能电池光吸收层，调控光子晶体禁带与光吸收材料光谱相配合，可在某一特定范围，增强光吸收。在染料敏化电池中，由于染料分子的吸收光谱更窄，可用光子晶体增强染料吸收的。也可将太阳能电池中的光吸收材料直接做成光子晶体结构，Ko 等人<sup>116</sup>将光吸收效率较低的聚合物光吸收材料构筑成光子晶体结构用于有机太阳能电池中，如图，在光谱 600 – 700 nm 区域将光吸收效率提高 3 倍，电池效率提高 70 %。

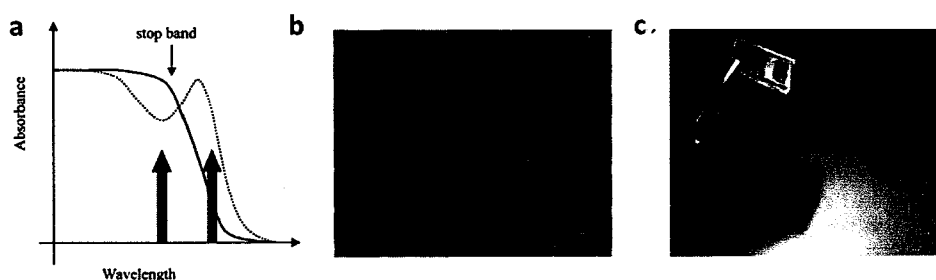


图 1.26 (a) 光子晶体加入染料敏化电池后染料吸收增加（虚线为加入光子晶体之后的染料吸收）<sup>114</sup>；b) 用于增强染料敏化电池的二氧化钛光子晶体扫描电镜图；(c) 加入光子晶体后的染料敏化电池照片<sup>113</sup>

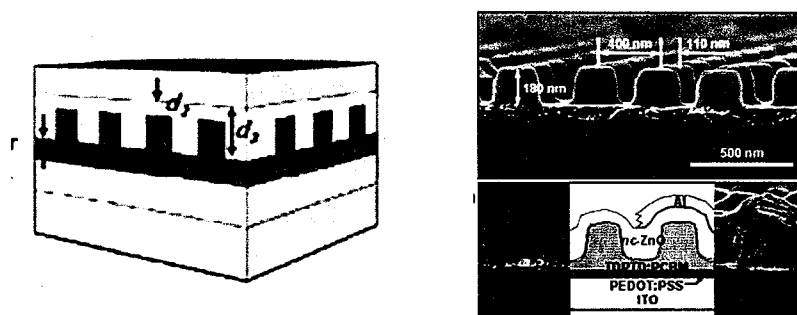


图 1.27 带有光子晶体结构的有机太阳能电池（左）；有机太阳能电池中聚合物光吸收材料制备的光子晶体结构扫描电镜图及电池截面示意图（右）<sup>116</sup>

### 1.5 本课题的选题依据和意义

综上所述，将光子晶体与钙钛矿材料相结合，对新型光伏器件的发展有着重要的价值。通过光子晶体的特殊结构调控光子的吸收与利用、载流子的分离与复合等，都会对光电器件的性能产生影响。本论文从光子晶体的光学性能及钙钛矿材料的特性出发，将光子晶体与钙钛矿材料相结合，对具有光子晶体结构的钙钛矿光电器件展开研究。主要研究内容如下：

1. 利用界面自组装的方法在导电玻璃上组装聚合物光子晶体，采用牺牲模板的方式构筑厚度和周期可控的反蛋白石结构二氧化钛电子传输层。
2. 将具有反蛋白石结构的二氧化钛电子传输层应用于钙钛矿太阳能电池中。研究其特殊结构对光电转换的影响，优化制备条件，提高电池性能。
3. 利用竖直沉积制备聚合物光子晶体模板，制备钙钛矿光子晶体，并研究光子晶体对钙钛矿光致发光性能的影响。

## 第二章 反蛋白石型电子传输层的构筑

### 2.1 引言

光子晶体是一类具有光学尺度的周期性介电结构材料。因其独特的光子调控性质，自发现以来便受到了极大的关注和深入的研究，在光波导，激光谐振腔，显示，传感，生物检测，太阳能电池，光催化等领域展现出巨大的研究价值和应用潜力。发掘光子晶体的特殊光学性质，开发简易高效的制备方法，实现传统材料不能实现的功能是目前光子晶体研究的主流方向。

本章利用界面自组装的方法在导电玻璃上组装聚合物光子晶体，采用牺牲模板的方式构筑厚度和周期可控的反蛋白石光子晶体结构，实现低反射率、高比表面积二氧化钛电子传输层的制备。该光子晶体结构电子传输层对发展新结构的太阳能电池和光催化等应用具有重要意义。

### 2.1 实验部分

#### 2.2.1 主要仪器和设备

1. 恒温加热台：HS7，深圳市邦企创源科技公司；
2. 高速离心机：HC-3518，安徽中科中佳科学仪器有限公司；
3. 超纯水制备机：Milli-Q academic，美国 Millipore 公司；
4. 等离子体清洗机：YS-DT02S，苏州奥普斯等离子体科技有限公司；
5. 恒温恒湿提拉机：DHS-100，北京雅仕；
6. 马弗炉：KSY-6-16A；天津中环；
7. 场发射扫描电子显微镜：JSM-7500F，日本 JEOL 公司；
8. X 射线衍射：XRD，Rigaku D/max-2500；
9. 紫外-可见分光光度计：U4100，日本 Hitachi。

## 2.2.2 主要试剂和材料

1. 无水乙醇、丙酮、盐酸、冰醋酸：分析纯，北京化工厂；
2. 浓硫酸(95-98 %)，双氧水( $\geq 30\%$ )：分析纯，北京化工厂；
3. 钛酸四丁酯：97 %，Sigma-Aldrich；
4. 双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯：75 wt.%的异丙醇溶液，Sigma-Aldrich；
5. 十二烷基磺酸钠 ( Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)：99 %，百灵威；
6. 样品瓶： 2.5 ml, 3 ml ；
7. 载玻片：7105，帆船牌；
8. FTO 导电玻璃： $\leq 15\Omega/\text{sq}$ ，深圳华南湘城科技有限公司；
9. 超纯水( $18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ )：自制；
10. 疏水聚苯乙烯微球：240 nm、315 nm、400 nm、500 nm、600 nm，

## 2.2.3 材料及基底的处理

### 2.2.3.1 溶液配制

- 1) 聚苯乙烯 (PS) 微球乳液配制：取 1 mL 的疏水聚苯乙烯溶液 (10 wt.%) 加入 1 mL 去离子水、2 mL 无水乙醇，超声 30 min 分散；
- 2) 二氧化钛阻挡层旋涂溶液配制：取 0.729 g 的双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯 (75 wt.% 异丙醇溶液) 加入 7.505 g 正丁醇，配制成 0.15 M 阻挡层旋涂溶液；取 1.458 g 的双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯 (75 wt.% 异丙醇溶液) 加入 6.912 g 正丁醇，配制成 0.30 M 阻挡层旋涂溶液；
- 3) 制备二氧化钛反蛋白石结构的前驱体溶液配制：取 34 g 钛酸四丁酯加入 23.030 g 无水乙醇，搅拌 1 h；将 23.030 g 无水乙醇、7.090 g 盐酸、3.603 g 冰醋酸混合均匀，逐滴滴入之前的钛酸四丁酯/乙醇的混合液中后，搅拌 3 h；得到制备二氧化钛反蛋白石结构的前驱体溶液，钛酸四丁酯质量分数为 37.46 wt.%。

## 2.2.3.2 基底的亲水处理

- 1) 普通载玻片的处理：将载玻片浸入双氧水和浓硫酸混合溶液中（双氧水和浓硫酸体积比为 1:3），在 120 °C 下加热 3 h，取出后用超纯水反复冲洗，浸泡在超纯水中待用。
- 2) FTO 导电玻璃的处理：用玻璃清洗剂，丙酮，乙醇，去离子水依次清洗后，干净氮气吹干；然后用等离子体清洗机（plasma）清洗 300 s（工作功率 200 W）；旋涂 2.2.3.1 配制的二氧化钛阻挡层溶液，0.15 M 溶液 2000 r.p.m. 旋涂 30s 后，在 125 °C 加热 5min，自然降温，再用 0.30 M 溶液 2000 r.p.m. 旋涂 30 s，在 125 °C 加热 5 min，自然降温，最后再次用 0.30M 溶液 2000r.p.m. 旋涂 30 s，125 °C 加热 5 min，升温至 500 °C 加热 30 min 后，自然降温；plasma 亲水处理 300 s（工作功率 200 W）待用。

## 2.2.4 界面自组装方法组装光子晶体

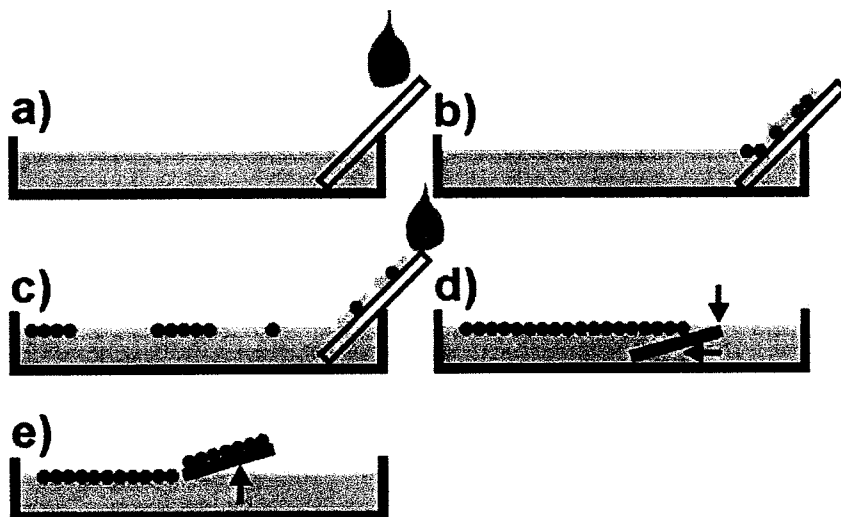


图 2.1 聚苯乙烯（PS）微球组装光子晶体示意图

PS 小球的组装参考文献的方法<sup>29</sup>：

首先，取 10  $\mu\text{L}$  的 PS 微球乳液小心滴在水槽旁斜插的亲水玻璃片上，使乳液在水面缓慢扩散，PS 微球在水面缓慢组装；加适量 SDS 溶液（0.1 wt.% 水溶

液)帮助 PS 球在水面组装,取之前 2.2.3.2 处理的亲水基底将组装在液面处的 PS 球缓慢捞起;待基底完全干燥后,进行 plasma 亲水处理(工作功率 50 W, 30 s),PS 球可再次在表面组装,重复该步骤可制备一层到多层的蛋白石结构光子晶体。

### 2.2.5 反蛋白石型电子传输层的制备

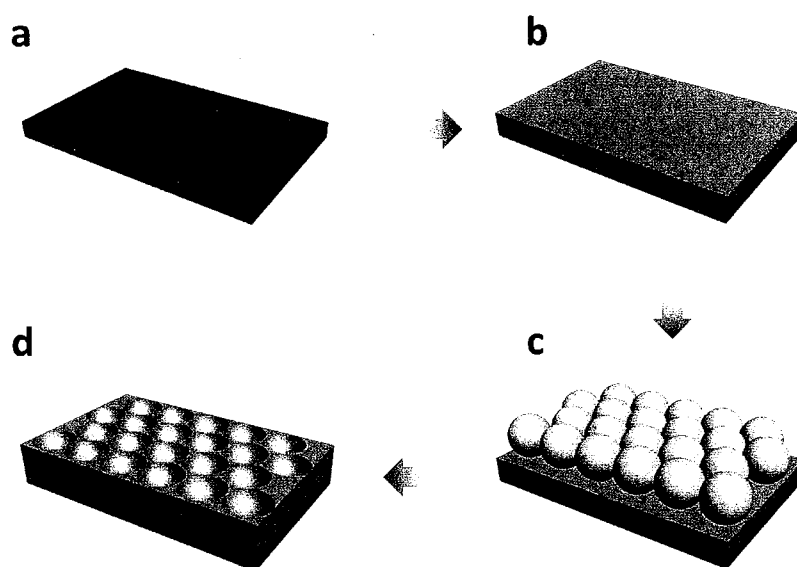


图 2.2 反蛋白石型电子传输层的制备过程 (a) 为 FTO 导电玻璃; (b) 带有二氧化钛阻挡层的 FTO 导电玻璃; (c) 带有蛋白石光子晶体的 (b); (d) 带有反蛋白石型电子传输层的导电玻璃

制备的反蛋白石型电子传输层主要是应用于太阳能电池等器件,在 FTO 导电玻璃表面处理以及在其上制备二氧化钛阻挡层的方法,见 2.2.3.2 中对 FTO 导电玻璃的处理。在带有二氧化钛阻挡层的 FTO 导电玻璃上组装 PS 微球的方法见 2.2.4 中 PS 微球的组装。使用恒温恒湿提拉机,将 2.2.3.1 配制的二氧化钛前驱体溶液填充到组装的 PS 球光子晶体的间隙中,马弗炉煅烧去除 PS 微球光子晶体模板,得到反蛋白石结构的二氧化钛电子传输层。

### 2.2.5 聚苯乙烯微球组装光子晶体结构表征

聚苯乙烯微球组装的光子晶体结构采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F)进行表征。

### 2.2.6 二氧化钛前驱体溶液浓度对反蛋白石结构的影响

将配制好的用于制备反蛋白石结构的二氧化钛前驱体溶液(37.46 wt.%)稀释成3种不同浓度,分别是20 wt.%、10 wt.%、5 wt.%,然后分别用提拉方法填充400 nm单层PS球光子晶体间隙,去除PS球模板得到二氧化钛反蛋白石结构,观察反蛋白石结构变化。

### 2.2.7 反蛋白石型电子传输层的结构和性能表征

反蛋白石型电子传输层的结构及性能采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F)和紫外可见分光光度计(U-4100)进行表征;反蛋白石型电子传输层二氧化钛晶体结构通过X射线衍射(XRD, Rigaku D/max-2500)进行表征。

## 2.2 结果与讨论

### 2.3.1 聚苯乙烯(PS)微球组装光子晶体结构表征

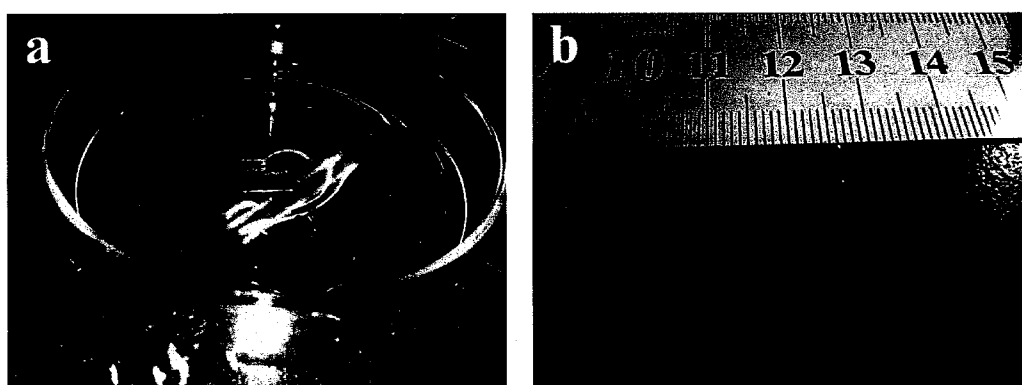


图 2.3 (a) 聚苯乙烯(PS)微球在液面组装, (b) 玻璃基底上的单层 PS 球光子晶体

本文采用在气-液界面自组装的方法制备光子晶体，通过反复组装的方式实现光子晶体层数的可控组装。在表面活性剂十二烷基硫酸钠（SDS）的辅助下，在气-液界面可快速制备较大面积的光子晶体。气-液界面自组装过程主要分为三个阶段，第一阶段，在界面处加入聚苯乙烯微球乳液，乳液中 PS 球由于液体表面处的表面张力的作用在表面快速扩散；第二阶段，PS 球在扩散的过程中发生自组装，在表面形成局部组装；第三阶段，在容器边缘缓慢加入 SDS 溶液（浓度 0.1 wt.%），促进气-液界面的组装，形成均匀的光子晶体膜；最后用亲水的玻璃片从光子晶体膜下部将其小心捞起，自然干燥。重复实验，可得到层数可控的光子晶体（如图 2.2 所示），由于使用的 PS 球为疏水表面，在对其进行多次组装的前，需对其表面进行亲水处理，处理的方法可用等离子体表面清洗，使表面亲水。

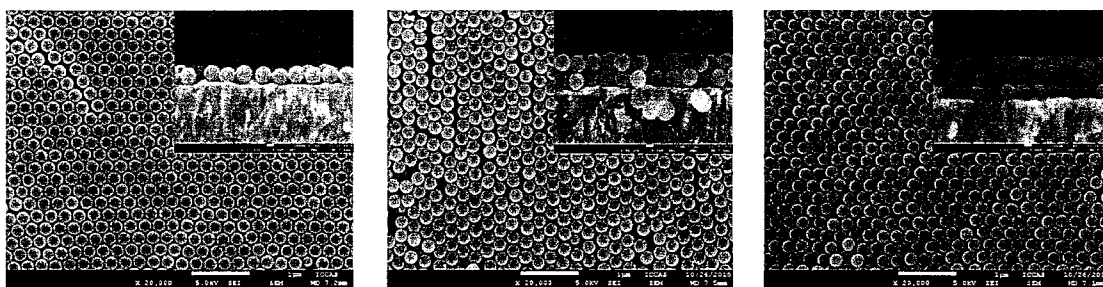
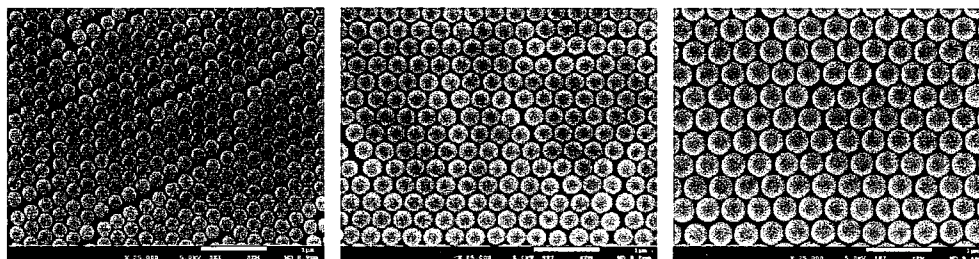


图 2.2 利用界面自组装制备的不同层数光子晶体的 SEM 图

通过改变 PS 球尺寸，可制备周期为 200 nm-700 nm 的光子晶体。由于 200 nm 以下和 800 nm 以上的 PS 球在气-液界面组装的过程不能通过肉眼分辨，一般采用旋涂的方法制备层数可控的光子晶体<sup>30</sup>。



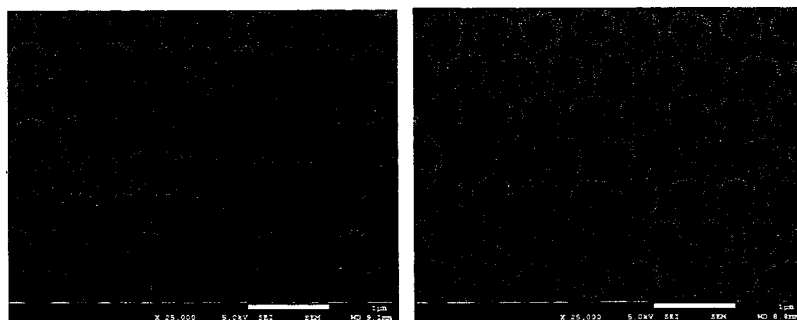


图 2.3 不同粒径单层 PS 球光子晶体的 SEM 图, 所用 PS 球直径依次为 240 nm、315 nm、400 nm、500 nm、600 nm

### 2.3.2 二氧化钛前驱体溶液浓度对反蛋白石结构的影响

二氧化钛前驱体溶液浓度对反蛋白石结构有重要影响, 制备二氧化钛的钛源选用的是钛酸四丁酯的乙醇溶液。当前驱体浓度较低时, 反蛋白石结构不完整, 如图 2.4 (a), 有些地方存在着没有结构的现象; 当前驱体浓度较高时, 如图 2.4 (c), 明显存在着间隙填充率过高, 结构有变型; 当浓度适当时, 反蛋白石结构完整, 呈现均匀统一碗状形貌, 如图 2.4 (b)。

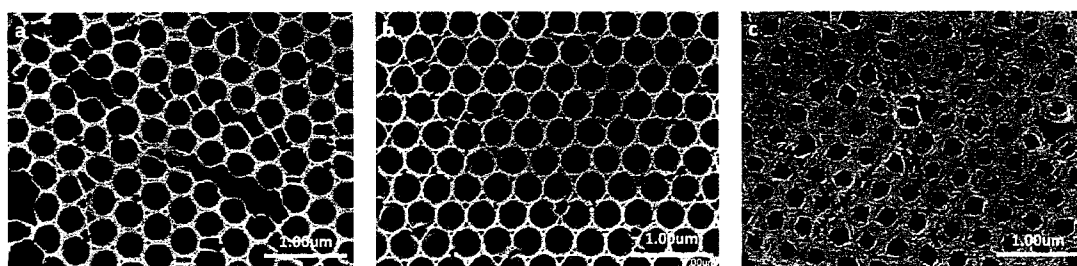


图 2.4 不同二氧化钛前驱体溶液浓度制备的反蛋白石结构的 SEM

### 2.3.3 反蛋白石型电子传输层的结构和性能表征

利用不同尺寸 PS 球光子晶体模板可制备出对应的二氧化钛反蛋白石电子传输层, 如图 2.5 所示, 所使用的 PS 球的尺寸依次为 240 nm、315 nm、400 nm、500 nm、600 nm。

制备出的单层反蛋白石结构，不仅光子晶体周期不同，其结构的厚度也随模板的尺寸增加而增加。由于二氧化钛对光有吸收，其吸收的强弱与结构的厚度正相关，可用紫外吸收光谱进行表征，如图 2.6。其中红线为 FTO 导电玻璃上旋涂了二氧化钛阻挡层，与粒径 240 nm PS 球制备的二氧化钛反蛋白石结构相比，吸收差不多，这是由于粒径 240 nm PS 球制备的结构比较薄，单层的反蛋白石结构呈网孔装，整体的二氧化钛含量基本没有增加，导致吸收没有明显增加。随着所有 PS 球模板尺寸的增加，二氧化钛的量明显增加吸收也明显增强，粒径 600 nm PS 球制备的二氧化钛反蛋白石结构最厚，吸收也最强。

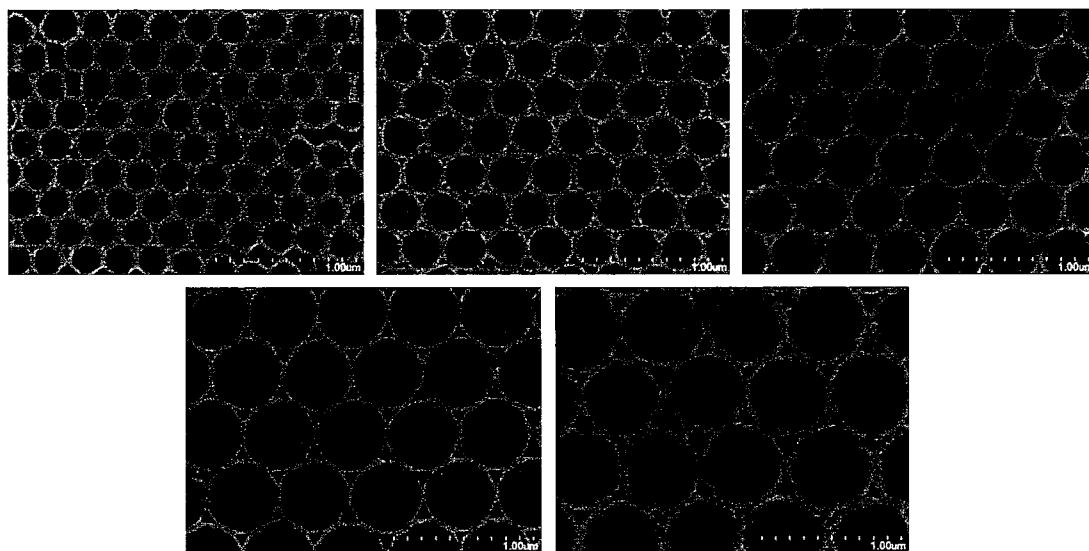


图 2.5 不同粒径 PS 球制备的二氧化钛单层反蛋白石光子晶体的 SEM 图，所用 PS 球直径依次为 240nm、315nm、400nm、500nm、600nm

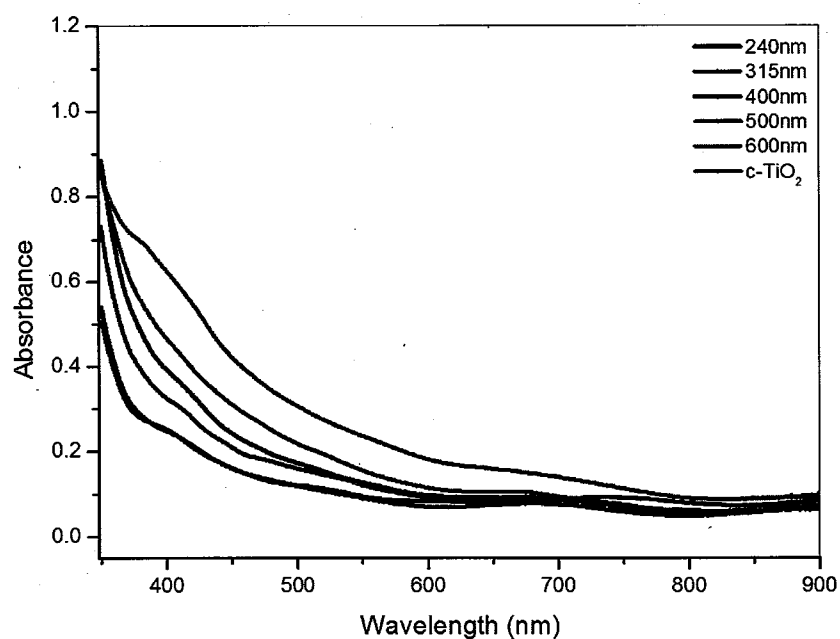


图 2.6 不同粒径 PS 球制备的反蛋白石结构二氧化钛电子传输层的紫外可见吸收光谱

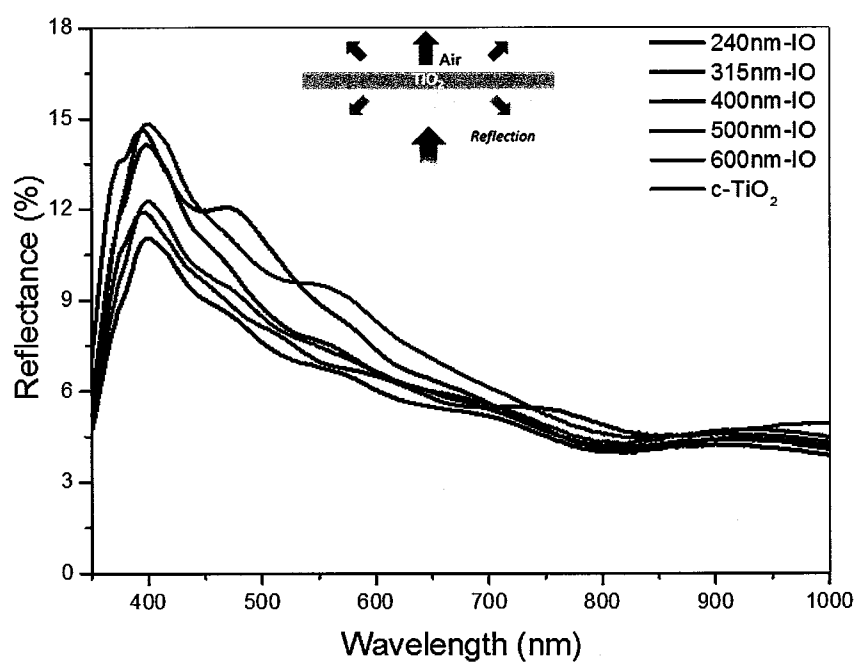


图 2.7 样品的反射光谱，其中 c-TiO<sub>2</sub> 为带有阻挡层二氧化钛的 FTO 玻璃，其他为带有反蛋白石结构二氧化钛的 FTO 玻璃，插图测试时入射光方向

制备的二氧化钛反蛋白石结构作为钙钛矿太阳能电池的电子传输层,同时也充当太阳能电池的光阳极,其对光的反射作用影响钙钛矿对光的吸收。对该结构进行了反射光谱的分析,如图 2.7,测试时入射光的入射方向与钙钛矿太阳能电池工作时的光入射方向相同,如图中插图所示,从 FTO 导电玻璃面入射<sup>117</sup>。由得出的数据可以看出随反蛋白石结构尺寸的增加,该结构对光的反射增强。而反蛋白石结构的二氧化钛与平面结构的二氧化钛相比,利用 240 nm 微球制备的单层反蛋白石结构类能有效减少反射,增加透射。这种结构的光阳极用于钙钛矿太阳能电池能更有利于电池的光吸收,增加光电流,提高电池性能。

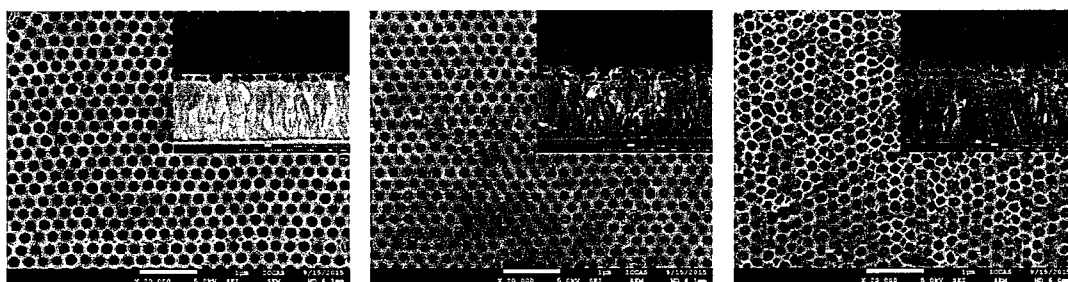


图 2.8 不同层数 PS 球制备的二氧化钛反蛋白石光子晶体的 SEM 图,依次为单层、两层、三层

利用界面自组装方法,可制备层数可控的蛋白石结构光子晶体,相应地可以制备层数可控的反蛋白石结构。由于反蛋白石结构的多孔的特点,其结构的机械性能不好,在制备过程中容易结构坍塌,形成更多的缺陷。

## 2.3.4 二氧化钛晶体结构的 XRD 表征

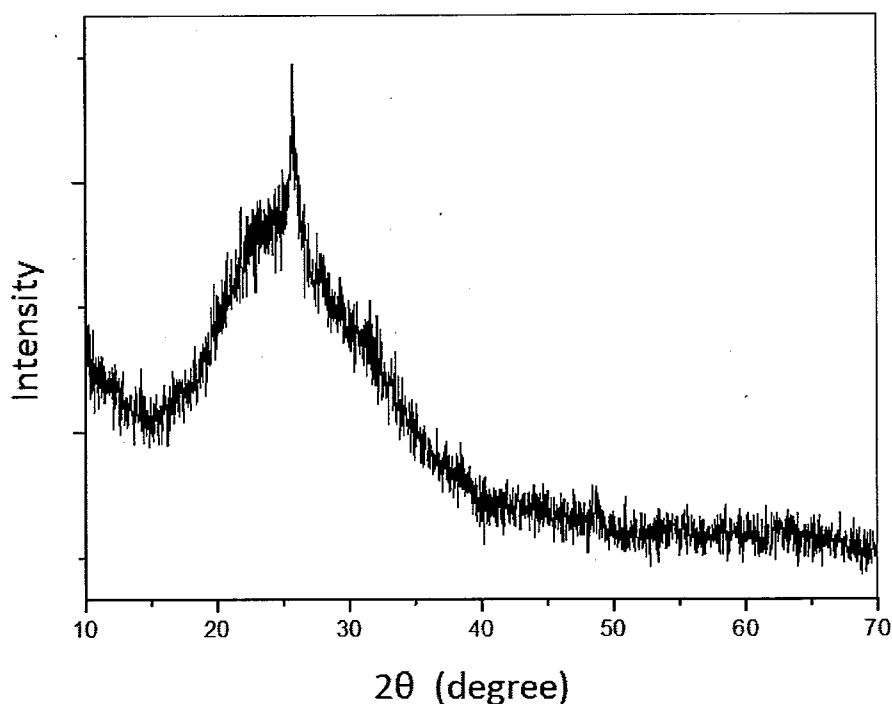


图 2.9 二氧化钛反蛋白石型电子传输层的 XRD 谱图

利用 X 射线衍射仪对制备的二氧化钛反蛋白石层进行表征,如图,(101) 面的特征峰为  $25.70^\circ$ , (200) 面的特征峰为  $48.51^\circ$ , 其他晶面的衍射峰不是很明显, 不能确定所制备的结构中的二氧化钛为锐钛矿或者金红石晶型。XRD 表征的结果不是锐钛矿的原因可能是所制备的反蛋白结构比较薄, 其反射峰被玻璃基底无定型结构的二氧化硅掩盖; 或者在制备过程中, 烧结的温度为  $500^\circ\text{C}$ , 时间为 30 min, 整个过程时间不够, 没有生成锐钛矿晶型。

## 2.3 本章小结

本章中, 用界面自组装的方法, 制备了蛋白石光子晶体模板, 以此为模板制备二氧化钛反蛋白石结构, 其层数、周期精确可控。对二氧化钛反蛋白石结构进

行优化，发现用 240 nm 微球制备的单层反蛋白石结构电子传输层在可见光区的反射率较低。相比没有结构的平面二氧化钛电子传输层，带有反蛋白石结构的电子传输层对太阳能电池的光吸收更有利。

## 第三章 光子晶体钙钛矿太阳能电池的构筑

### 3.1 引言

近年来,化石能源的不断消耗和自然环境的持续恶化迫使人们开始寻找能够替代石油等不可再生能源的清洁、无污染能源。随着硅电池的发展,太阳能电池成为人们研究的焦点。太阳能由于其能量巨大、成本低廉、绿色环保而受到人们的普遍关注。随着硅太阳能电池的发明与应用,人们制备了各种光电转换器件用于实现太阳能的大规模商业应用。目前,由于单晶硅电池成本高昂,人们相继发明了多晶硅太阳能电池、非晶硅薄膜电池和染料敏化太阳能电池等电池结构。近两年来,钙钛矿太阳能电池由于其飞速提高的光电转换效率而成为研究热点。目前,文献报道的钙钛矿太阳能电池的能量转化效率已高达 22.1 %<sup>118</sup>。经过短短几年的研究钙钛矿电池效率即达到了与单晶硅电池相当的水平,显示了其巨大的应用前景。

目前文献报道的钙钛矿电池的结构大部分为平面结构和介孔结构。本章中,我们使用第二章制备的二氧化钛反蛋白石结构作为太阳能电池的电子传输层,并使用简便的一步溶液法制备均匀覆盖的钙钛矿薄膜。在钙钛矿薄膜表面旋涂空穴传输层并蒸镀金电极,我们实现了高性能钙钛矿太阳能电池的制备。所制备的电池效应达到 13.26 %。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 主要仪器和设备

1. 场发射电子扫描显微镜: HITACHI-4800, JSM-7500 日本。
2. 紫外可见光谱仪: Shimadzu UV-2600, 日本。
3. X 射线衍射仪: Rigaku, D/MAX RINT-2500。
4. 太阳能模拟器: Keithley model 2400, 光源 300 W 氙灯 (Newport) 经标准硅电池在 AM 1.5 G 下校正到光强度 100 mW/cm<sup>2</sup>。

### 3.2.2 主要试剂和材料

1. 胶条: 3M 公司
2. 去离子水: Milli-Q (Millipore 0.22  $\mu\text{m}$ ) 超纯水。
3. 丙酮、乙醇、乙醚、1-丁醇: 北京化学试剂公司, 分析纯。
4. 氯苯、甲苯: 北京试剂公司半导体级。
5. 叔丁基吡啶、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO): Sigma-Aldrich, 半导体级。
6. 碘化铅、双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯 (75 wt.%的异丙醇溶液)、Sigma-Aldrich; 钛酸四丁酯: Sigma-Aldrich

### 3.2.3 材料及基底的制备

#### 3.2.3.1 反蛋白石结构电子传输层的制备

反蛋白石结构电子传输层的制备方法同 2.2.5 一致, 其中所用的 FTO 导电玻璃满足制备太阳能电池导电基底的要求。

#### 3.2.3.2 甲氨基碘化物的合成

将 10 ml 氢碘酸在氮气保护下逐渐加入 24 ml 甲胺和 100 ml 乙醇中, 冰水浴下搅拌反应 2 h, 旋转蒸馏除去溶剂, 结晶得到甲氨基碘化物。沉淀用乙醚清洗三次, 所得粉末在 65 $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥过夜。

### 3.2.4 钙钛矿薄膜的制备

钙钛矿前驱体溶液配制: 取 461 mg (1 mmol) 碘化铅固体和 159 mg (1 mmol) 上述合成的甲氨基碘化物加入 78 mg (1 mmol) 二甲基亚砜 (DMSO) 溶剂和 600 mg DMF 溶剂, 配制成钙钛矿前驱体溶液, 用于一步溶液法制备钙钛矿薄膜。

钙钛矿薄膜制备: 一步溶液法制备钙钛矿薄膜, 将钙钛矿前驱体溶液均匀滴加到基底上, 等待 20 s, 4000 转/分钟, 旋涂 30 s, 取下 100  $^{\circ}\text{C}$  退火 10 min。对

于反溶剂处理，在旋涂过程中滴加甲苯、乙醚或者氯苯处理。

### 3.2.5 钙钛矿电池的制备

在 1 ml 氯苯中加入 75 mg spiro-MeOTAD 空穴传输层材料，30  $\mu\text{l}$  的 4-叔丁基吡啶和 20  $\mu\text{l}$  浓度为 500 mg/ml 的锂盐溶液，配制成旋涂液。在 4000 rpm 下旋涂上述溶液，30 s。将旋涂有空穴传输层的钙钛矿薄膜从手套箱中拿出，放入恒温干燥箱中过夜氧化。最后，使用真空镀膜仪蒸镀 80 nm 的金电极作为对电极，蒸镀过程中使用的掩模板宽度为 2 mm。使用太阳能模拟器 I-V 测试系统测试电池效率，所测的电池有效面积为 4 mm<sup>2</sup>。

### 3.2.6 结构和性能表征

钙钛矿薄膜的形貌用扫描电镜(SEM, JSM-7500F)表征；钙钛矿薄膜的荧光强度和寿命通过瞬态/稳态荧光光谱 (FLS 980) 进行表征；太阳能电池的性能用太阳光模拟器联合 I-V 测试系统 (Newport Oriel 3A, Keithley 2400) 进行表征。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 单层光子晶体钙钛矿太阳能电池的表征与分析

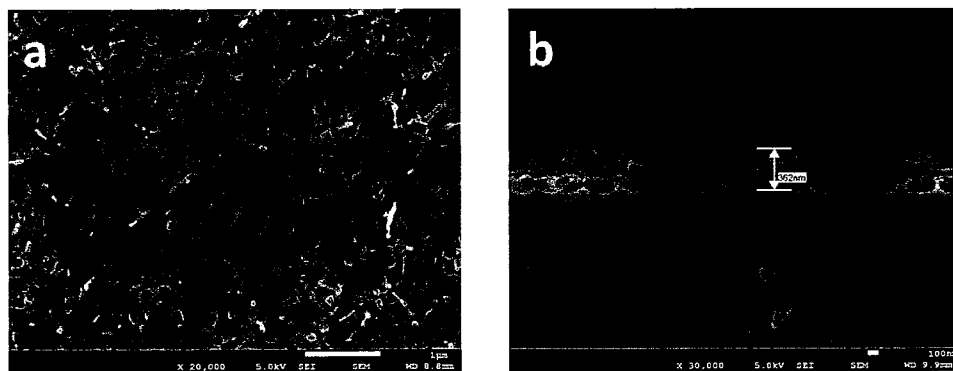


图 3.1 用于制备太阳能电池的钙钛矿薄膜表面 (a) 及断面 (b) 的扫描电镜图

用粒径为 240 nm 的 PS 球制备的单层光子晶体为模板制备反蛋白石结构的

二氧化钛电子传输层，制备钙钛矿电池。对钙钛矿薄膜进行扫描电镜表征，如图 3.1，钙钛矿薄膜表面有大量空隙，这是由于在制备过程中，N,N-二甲基甲酰胺溶剂挥发，造成钙钛矿体积收缩形成大量空隙。从截面图也可以看到，在制备的单层反蛋白石结构中，也存在大量空隙，造成钙钛矿与二氧化钛电子传输层不能紧密接触。对其制备的钙钛矿电池进行 I-V 测试，其中开路电压  $V_{OC}$  为 1.08V，短路电流  $J_{SC}$  为  $21.01\text{mA}/\text{cm}^2$ ，填充因子 FF 为 33.05%，光电转换效率 PCE 为 7.51%。从测试结果可发现，电池的填充因子 (Fill Factor, FF) 很低，这是由于制备的钙钛矿薄膜存在大量空隙以及钙钛矿和二氧化钛接触不良造成<sup>119</sup>。

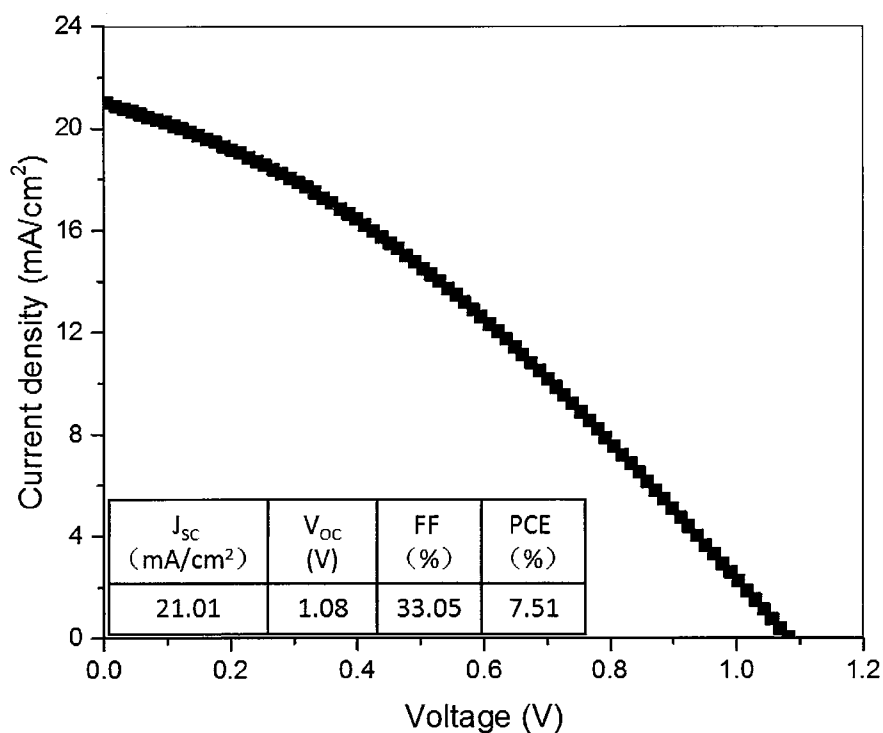


图 3.2 粒径为 240 nm PS 球制备的单层反蛋白石结构钙钛矿太阳能电池 I-V 测试曲线

## 3.3.2 对太阳能电池中钙钛矿薄膜的优化及表征

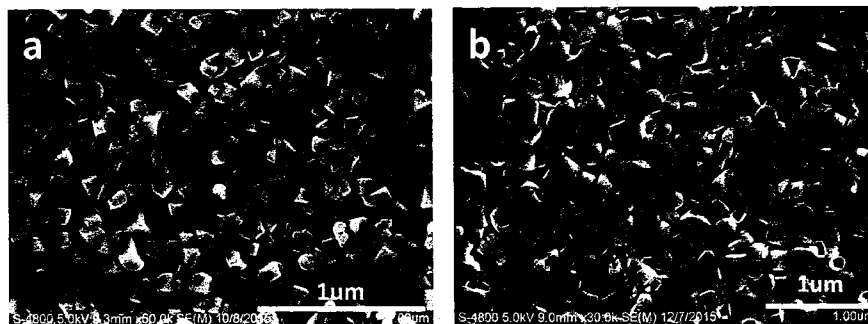


图 3.3 溶液法制备的钙钛矿薄膜表面的 SEM 图，(a) 两步溶液法制备，(b) 一步溶液法制备

目前文献报道的制备钙钛矿电池的方法大部分为旋涂法和沉积法，如一步溶液法、两步溶液法、双源气体沉积法及气体辅助溶液处理法等。如图 3.1，分别使用两步溶液法 (a) 和一步溶液法 (b) 制备的钙钛矿薄膜的表面形貌。两步法是先旋涂碘化铅的薄膜，再通过反应生成钙钛矿，该过程为晶体体积膨胀的过程，形成的钙钛矿类似于方形的晶体，表面起伏比较大。一步法是通过旋涂钙钛矿前驱体溶液，直接反应形成钙钛矿薄膜，钙钛矿晶体趋近于无定型状态，薄膜表面较两步法制备的薄膜表面要平整很多。

一步溶液法在制备钙钛矿薄膜的过程中，不仅钙钛矿前驱体溶液中的溶剂对其成膜影响，在旋涂过程中不同的反溶剂对钙钛矿成膜的质量也有重要影响。在一步旋涂过程中，常用的反溶剂有甲苯、氯苯或乙醚中的一种或几种的混合溶剂。如图 3.4，是分为为乙醚和甲苯处理的钙钛矿薄膜的表面形貌，用乙醚处理的表面由于乙醚挥发速度较快，会形成很多针孔，影响钙钛矿电池性能。甲苯处理的钙钛矿薄膜表面，晶粒之间结合紧密，甲苯处理的过程中，会促使 DMSO 与钙钛矿前驱体形成中间相 (MAI-PbI<sub>2</sub>-DMSO)，在 100℃退火的过程中，DMSO 被去除，得到致密平整的钙钛矿薄膜。

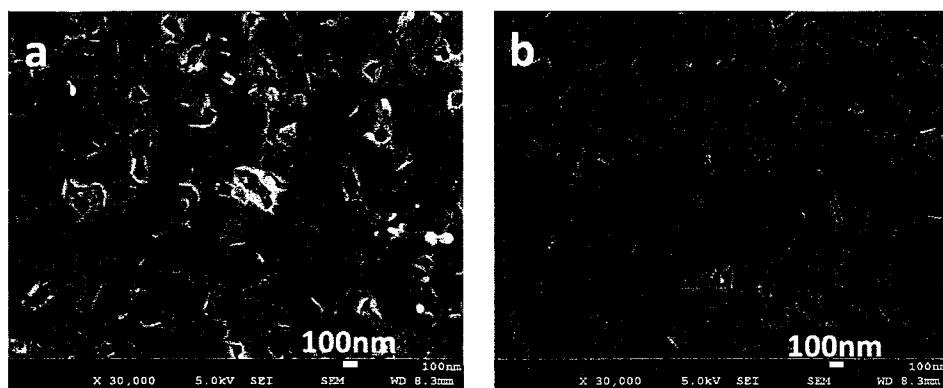


图 3.4 反溶剂处理的一步溶液法制备钙钛矿薄膜表面的 SEM 图，(a) 为乙醚处理，(b) 为甲苯处理

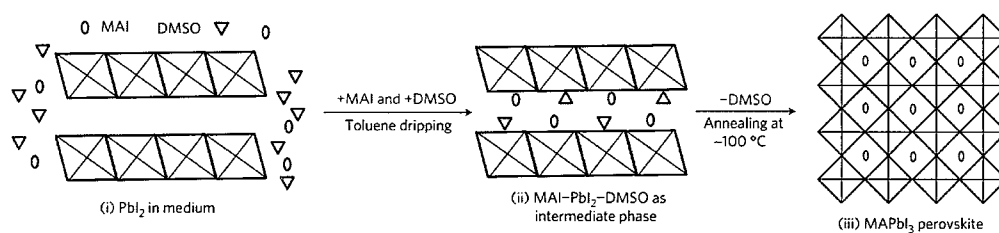


图 3.5 甲苯作为反溶剂处理一步法制备钙钛矿薄膜机理图

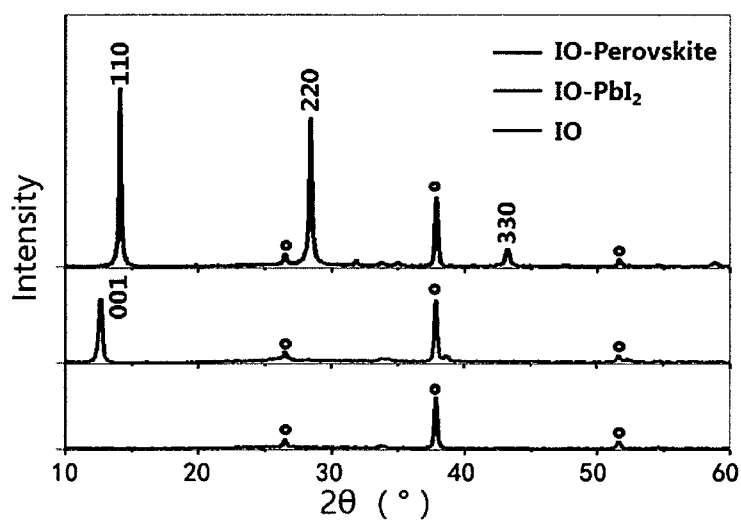


图 3.6 钙钛矿薄膜的 XRD 表征

对优化后的钙钛矿薄膜进行 XRD 表征, 证明碘化铅反应完全没有剩余。如图 3.6, (110) 面的特征峰为  $13.90^\circ$ , (220) 面的特征峰为  $28.50^\circ$ , (330) 面的特征峰为  $43.27^\circ$ , 证明是钙钛矿。

### 3.3.3 二氧化钛单层反蛋白石结构对钙钛矿吸收的影响

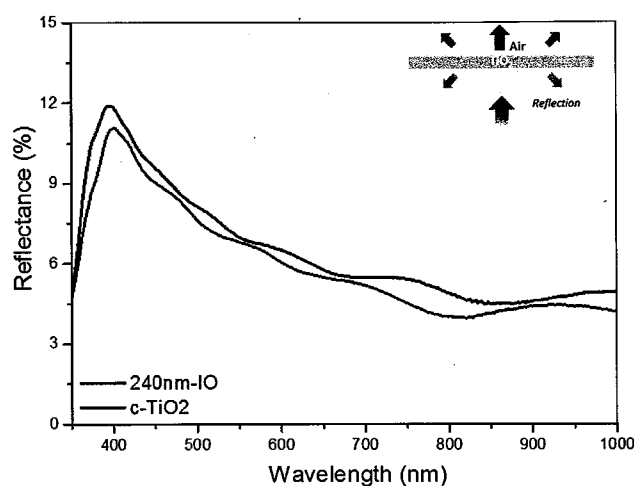


图 3.7 带有二氧化钛导电玻璃的反射光谱。c-TiO<sub>2</sub> 为没有结构的平面二氧化钛层; 240 nm-IO 为用粒径为 240 nm 的单层 PS 球蛋白石结构制备的反蛋白石结构二氧化钛层; 插图测试时入射光的入射方向

在上一章的研究中, 用粒径 240 nm PS 球制备的二氧化钛单层反蛋白石结构电子传输层对光的反射率最低。如图 3.7 所示, 相比于没有任何结构的二氧化钛电子传输层, 粒径为 240 nm PS 球制备的单层反蛋白石结构对光的反射率最低, 这使钙钛矿层能够接收到更多的光。

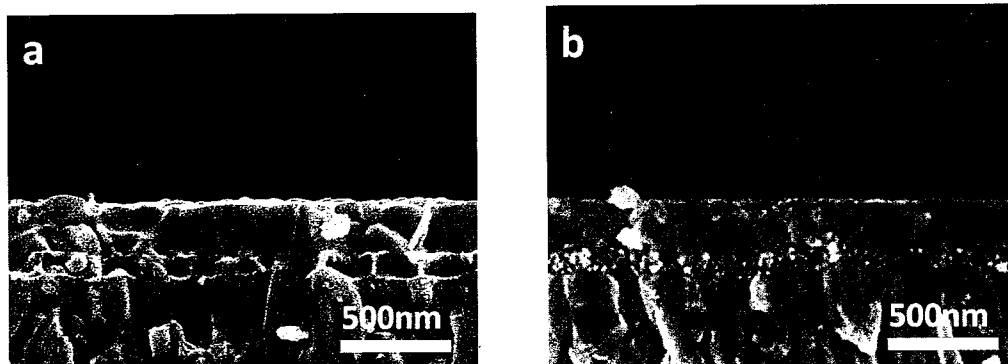


图 3.8 钙钛矿薄膜断面的扫描电镜图。(a)带有单层反蛋白石结构的钙钛矿薄膜；  
(b) 没有反蛋白石结构的钙钛矿薄膜

对图 3.8 中的钙钛矿薄膜进行可见光吸收分析，如图 3.7 (a)，在光谱位置小于 500 nm 的位置，平面结构二氧化钛电子传输层上的钙钛矿吸收较高，在光谱位置 500 nm 到 800 nm，带有反蛋白石结构电子传输层的钙钛矿吸收更强，主要是由于单层反蛋白石结构对光的反射率更低，如图 3.7 (b)。

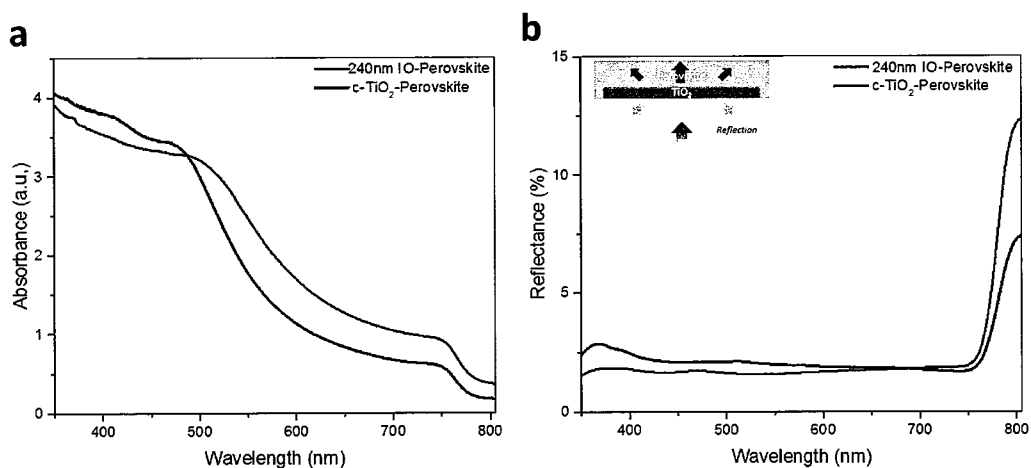


图 3.7 钙钛矿薄膜的吸收光谱 (a) 和反射光谱 (b)。c-TiO<sub>2</sub>-Perovskite 为没有结构的平面二氧化钛层上制备的钙钛矿层；240 nm - IO - Perovskite 为在粒径 240 nm PS 球单层蛋白石制备的反蛋白石二氧化钛层上制备的钙钛矿层；插图  
为测试时入射光的入射方向

通过测定的反射率 (Reflectance,  $R$ ) 和吸光度 (Absorbance,  $A$ ) 可进行光利用效率 (Light harvesting efficiency, LHE) 的计算, 计算公式为

$$\text{LHE} = (1 - R)(1 - 10^{-A}) \quad (3-1)$$

根据计算结果, 对 LHE 值和光谱波长作图, 可得到光利用效率图 3.8, 带有反蛋白石结构的钙钛矿薄膜对光的利用效率更高, 对应制备的太阳能电池的光电流应该更高。

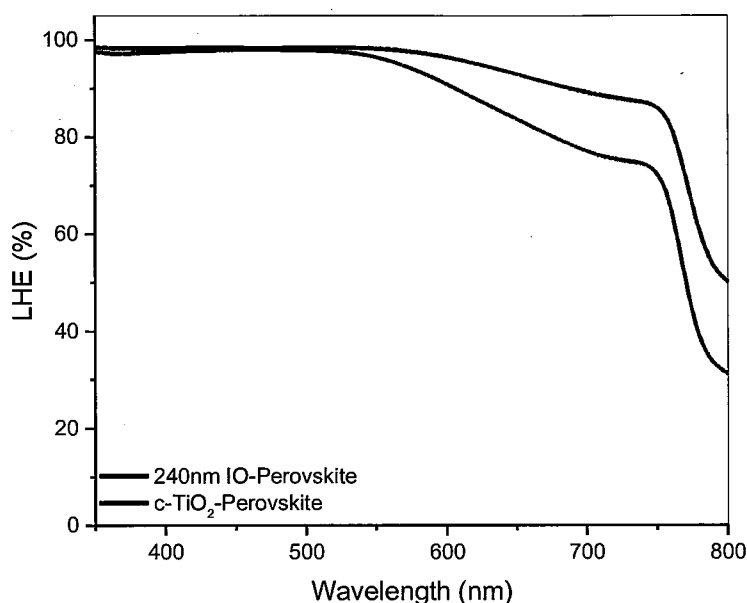


图 3.8 钙钛矿薄膜对光利用效率曲线图。c-TiO<sub>2</sub> - Perovskite 为没有结构的平面二氧化钛层上制备的钙钛矿层；240 nm - IO - Perovskite 为在粒径 240 nm PS 球单层蛋白石制备的反蛋白石二氧化钛层上制备的钙钛矿层

### 3.3.4 二氧化钛单层反蛋白石结构对载流子分离的表征和分析

对钙钛矿薄膜进行荧光强度和寿命测试, 如图 3.9, 带有反蛋白结构的钙钛矿的荧光强度更低, 荧光寿命更短, 这是由于相比于平面结构, 反蛋白石结构增加了电子传输层与钙钛矿之间的接触面积, 提高了载流子的分离效率, 对电池的性能提高有一定积极作用<sup>117</sup>。

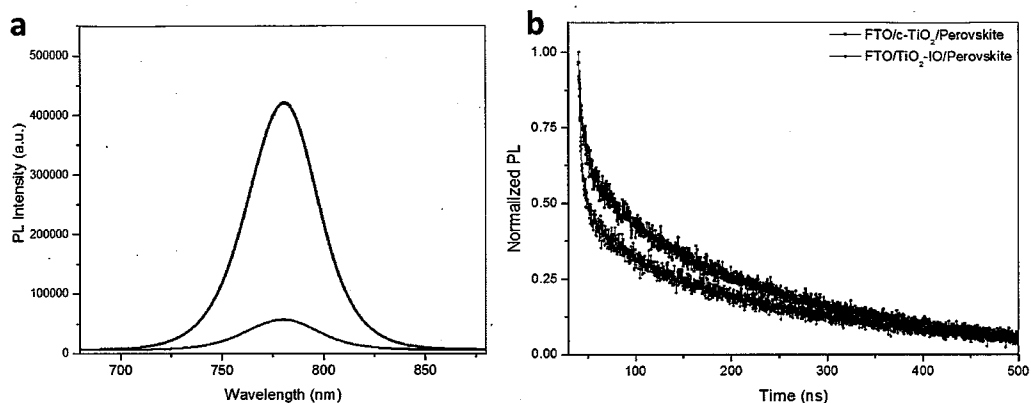


图 3.9 钙钛矿薄膜的荧光强度 (a) 和寿命 (b) 的表征。FTO / c-TiO<sub>2</sub> / Perovskite 为没有结构钙钛矿层；FTO / TiO<sub>2</sub> - IO / Perovskite 为带有反蛋白石结构的钙钛矿层；使用 532 nm 激光激发，在 780 nm 附近收集数据。

### 3.3.5 单层光子晶体钙钛矿太阳能电池的表征与分析

在生成的钙钛矿薄膜上旋涂空穴传输层，并真空蒸镀一层 80 nm 厚度的金电极，完成电池的制备。电池的光电转换性能表征如图 3.8 所示。所制备的带有 240 nm 反蛋白石结构的钙钛矿电池的开路电压  $V_{OC}$  为 1.11V，短路电流  $J_{SC}$  为 20.01 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子为 59.86%，光电转换效率 (PCE) 为 13.26%。相同制备条件下，同批次制备的平面型钙钛矿电池，开路电压  $V_{OC}$  为 1.05 V，短路电流  $J_{SC}$  为 19.03 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子为 60.12%，光电转换效率 (PCE) 为 11.97%。相比之下，带有反蛋白石光子晶体的钙钛矿电池，由于光吸收和利用效率更高，使其具有较高的短路电流<sup>119</sup>。

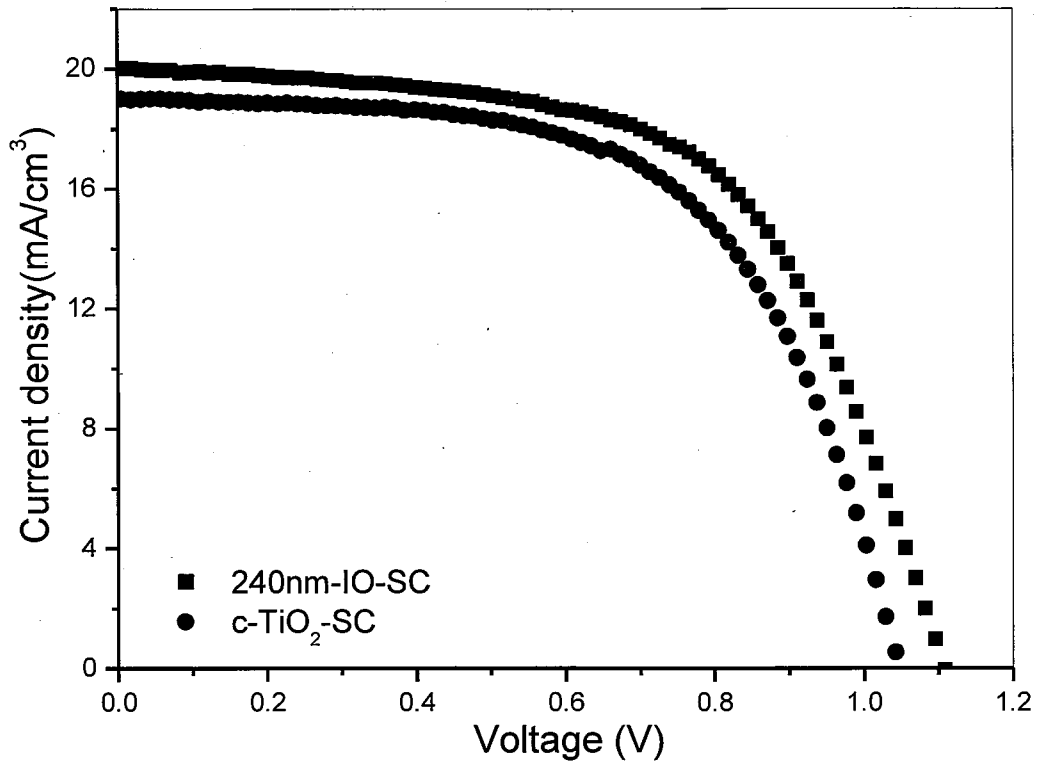


图 5.8 钙钛矿电池的 I-V 性能测试。其中红点线代表带有反蛋白石结构的钙钛矿电池；黑点线为平面钙钛矿电池

表 5.1 太阳能电池性能表。其中 240 nm-IO-SC 代表带有反蛋白石结构的钙钛矿电池；c-TiO<sub>2</sub>-SC 为平面钙钛矿电池

| Solar cell             | J <sub>sc</sub><br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | V <sub>oc</sub><br>(V) | FF<br>(%) | PCE<br>(%) |
|------------------------|------------------------------------------|------------------------|-----------|------------|
| 240nm-IO-SC            | 20.01                                    | 1.11                   | 59.86     | 13.26      |
| c-TiO <sub>2</sub> -SC | 19.03                                    | 1.05                   | 60.12     | 11.97      |

## 3.3.6 多层光子晶体钙钛矿太阳能电池的表征与分析

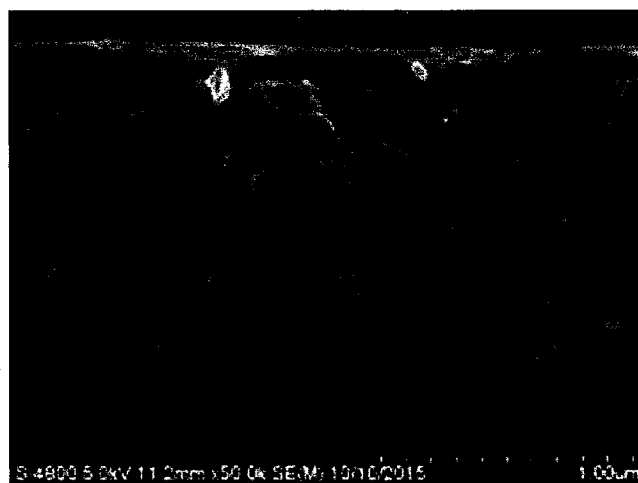


图 5.10 带有两层二氧化钛反蛋白石光晶结构的钙钛矿薄膜断面图

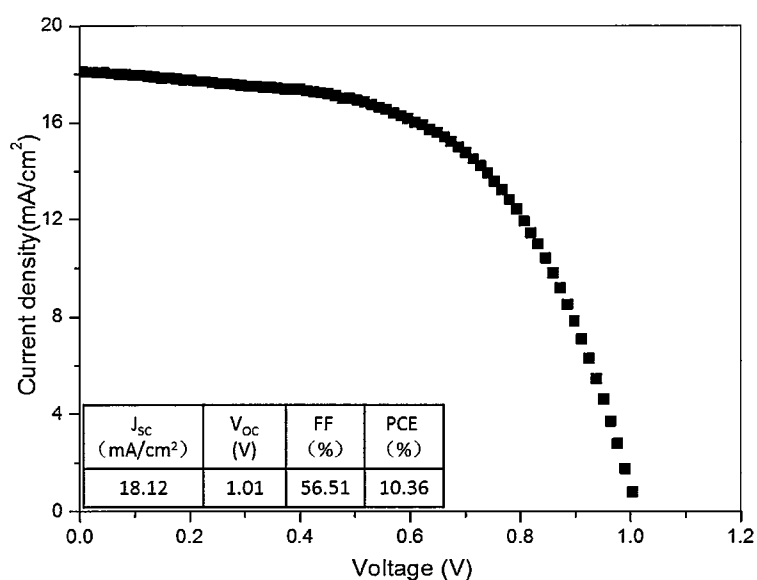


图 5.11 带有两层二氧化钛反蛋白石结构的钙钛矿电池 I-V 性能曲线

对于两层的反蛋白石光子晶体结构钙钛矿电池, 开路电压  $V_{oc}$  为 1.01 V, 短路电流  $J_{sc}$  为 18.12 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子为 56.51 %, 光电转换效率(PCE)为 10.06 %, 光电转换效率(PCE)为 10.06 %, 光电转换效率(PCE)为 10.06 %,

对比单层结构,各项参数均下降,原因最主要是多层反蛋白石结构缺陷增多,导致钙钛矿中电子和空穴复合的几率增加,电池性能下降。

### 3.4 本章小结

本章中,对钙钛矿薄膜的制备工艺进行优化,制备了致密平整的钙钛矿薄膜,提高了电池性能。将 240 nm 聚合物微球制备的反蛋白石结构二氧化钛电子传输层应用到了钙钛矿太阳能电池中。利用反蛋白石结构电子传输层低反射率的特点,增强了钙钛矿太阳能电池对光的吸收和利用效率;同时,这种反蛋白石结构增加了电子传输层和钙钛矿的接触面积,促进了电荷分离,实现了高效率的钙钛矿太阳能电池(13.26%)的制备。



## 第四章 钙钛矿光子晶体的制备及荧光增强

### 4.1 引言

近些年光子晶体在光学和固体物理领域引起了人们很大得兴趣,光子晶体可以作为一种良好的光学腔,为控制光的发射、传播和实现光的存储等提供了很好的理论设想和试验依据,尤其近年来在可见光范围的光子晶体的研究使得它在光电器件和光学芯片等方面有着诱人的应用前景。由于频率处于光子晶体能隙的电磁波向各个方向传播将被禁止,这样在光子晶体中原子自发辐射的能量就有可能被限制在原子周围,导致光场的局域化<sup>11</sup>,因此,具有光子带隙的光子晶体可用于实现对自发辐射的调控<sup>12</sup>或使光局域化<sup>13</sup>。处于光子晶体中的原子的自发辐射,由于光子晶体中原子和电磁场的相互作用,由于能带带隙和带边的影响而产生许多新的量子光学现象,诸如,自发辐射的抑制、光子-原子束缚态的出现<sup>14,15</sup>自发辐射的相干控制<sup>16</sup>及巨 Lamb 移动<sup>17</sup>等

本章利用聚合物光子晶体做模板,制备了光子晶体钙钛矿材料。钙钛矿材料具有优异的光电性能,将光子晶体结构引入钙钛矿,利用光子晶体的带边增强效应作用,增强钙钛矿光致发光强度。这一研究可望用于发展新型发光二极管及低阈值激光器等光电器件。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 主要仪器和设备

1. 超声波清洗仪: KH3200B, 昆山禾创超声仪器有限公司
2. 超纯水制备机(Milli-Q academic): 美国 Millipore 公司
3. 恒温加热台: HS7, 深圳市邦企创源科技公司;
4. 高速离心机: HC-3518, 安徽中科中佳科学仪器有限公司;
5. 超纯水制备机: Milli-Q academic, 美国 Millipore 公司;
6. 等离子体清洗机: YS-DT02S, 苏州奥普斯等离子体科技有限公司;

7. 恒温恒湿提拉机:
8. 场发射扫描电子显微镜: JSM-7500F, 日本 JEOL 公司;
9. X 射线衍射: XRD, Rigaku D/max-2500
10. 紫外-可见分光光度计: U4100, 日本 Hitachi。
11. 瞬态稳态荧光光谱: FLS 980

#### 4.2.2 主要试剂和材料

1. 丙酮、乙醇、乙醚、1-丁醇: 北京化学试剂公司, 分析纯。
2. 氯苯、甲苯: 北京试剂公司半导体级。
3. 叔丁基吡啶、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO): Sigma-Aldrich, 半导体级。
4. 碘化铅: 99.99 %, Sigma-Aldrich
5. 单分散聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸) 微球(P(St-MMA-AA))的悬浮液

#### 4.2.3 材料及基底的制备

##### 4.2.3.1 聚合物 PS 球光子晶体的制备

聚合物光子晶体的制备方法使用竖直沉积方法, PS 球乳液浓度为 0.08 wt.%, 将亲水处理后的干净玻璃片斜插入 PS 球乳液中, 在恒温温度 80 °C, 恒湿湿度 80 %条件下自组装。

##### 4.2.3.2 钙钛矿-PS 球光子晶体的制备

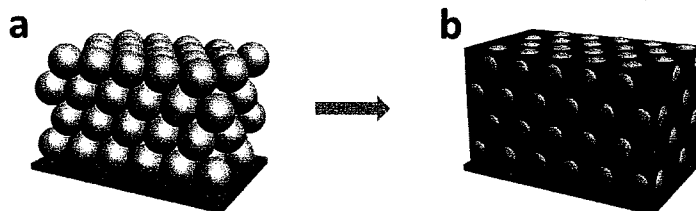


图 4.1 制备钙钛矿-PS 球光子晶体示意图

配制钙钛矿前驱体溶液，浓度为 1 M，溶剂为二甲基亚砜（DMSO），溶液搅拌 4 h，混合均匀，待用；取 1.5 cm × 1.5 cm 大小的带有聚合物光子晶体的基底进行亲水处理（plasma 工作功率 50 w，100 s），将钙钛矿前驱体溶液滴满表面，旋涂，2000 r.p.m. 30 s，80 °C 退火 30 min。

#### 4.2.4 结构和性能的表征

钙钛矿-PS 球光子晶体的形貌用扫描电镜(SEM, JSM-7500F)，荧光强度由稳态荧光光谱（FLS980）测定。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 钙钛矿-PS 球光子晶体形貌的表征

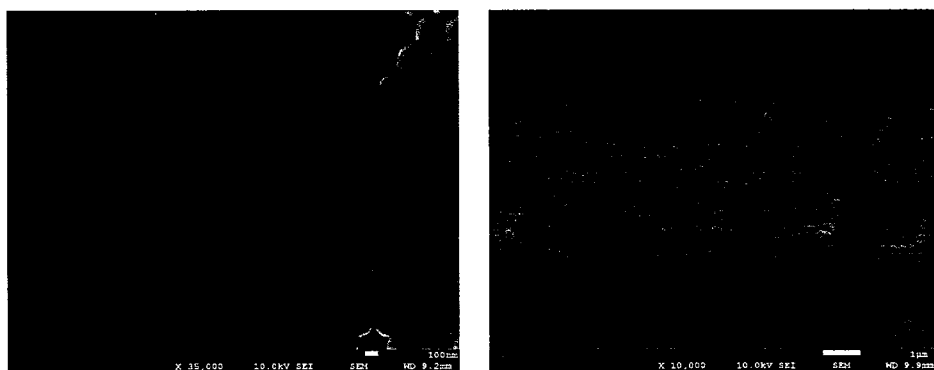


图 4.2 钙钛矿-PS 球光子晶体形貌

利用竖直沉积的方法，制备不同禁带的 PS 球光子晶体，采用一步溶液旋涂法将钙钛矿前驱体溶液填充到 PS 球光子晶体的间隙中，制备钙钛矿-PS 球光子晶体。对其进行 SEM 形貌表征，表面 PS 球间的缝隙已填满；断面，通过能谱对光子晶体底部分析，元素的原子百分比表面 Pb: I=1: 3，符合钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  中元素的原子百分比，证明钙钛矿溶液能够充分渗透到 PS 球光子晶体底部。

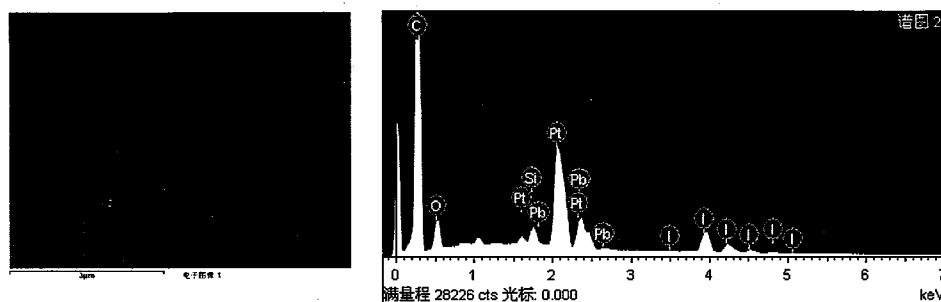


图 4.3 钙钛矿-PS 球光子晶体底部的能谱分析图。左图为光子晶体断面扫描电镜图，右图为对左图红框内物质元素的能谱分析图

表 4.1 钙钛矿-PS 球光子晶体底部的元素分析表

| 元素 | 重量百分比  | 原子百分比  |
|----|--------|--------|
| C  | 41.89  | 84.61  |
| O  | 4.57   | 6.93   |
| Si | 1.11   | 0.96   |
| I  | 15.73  | 3.01   |
| Pt | 27.36  | 3.40   |
| Pb | 9.34   | 1.09   |
| 总量 | 100.00 | 100.00 |

#### 4.3.2 钙钛矿-PS 球光子晶体的 XRD 表征

将旋涂了钙钛矿溶液的 PS 球光子晶体,放置到 80 °C 的热台上,退火 30 min。钙钛矿溶液中的碘化铅 ( $\text{PbI}_2$ ) 与甲胺基碘化物 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) 充分反应,对其钙钛矿-PS 球光子晶体进行 X 射线衍射技术(XRD)表征,如图 4.4。图中的 12.7°, 25.6°分别对应于  $\text{PbI}_2$  晶体的 (001), (002) 晶面的衍射峰,证明有残留的  $\text{PbI}_2$ 。

14.2 °, 28.5 °, 43.27 °对应于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体的特征衍射峰, 证明有钙钛矿生成。但是由于 PS 球的玻璃化转变温度在 80℃左右, 所以钙钛矿的退火温度不能超过 80 °C。可以通过增加反应时间的方法, 除去未反应的碘化铅。

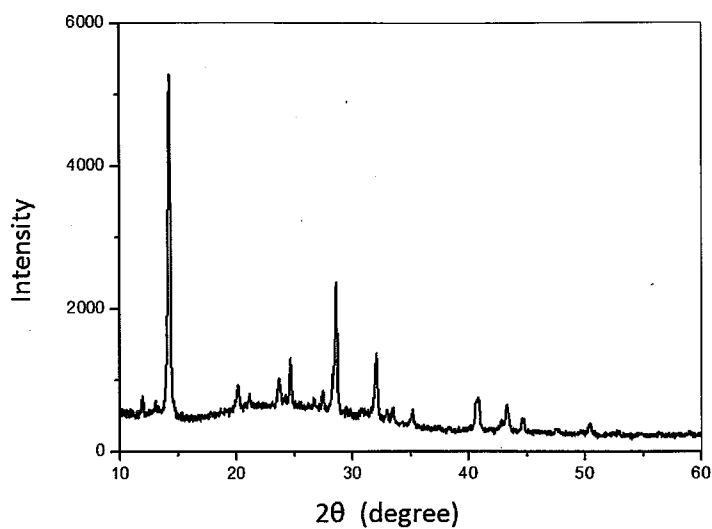


图 4.4 钙钛矿-PS 球光子晶体的 XRD 表征

#### 4.3.2 钙钛矿-PS 球光子晶体禁带的选择及荧光增强

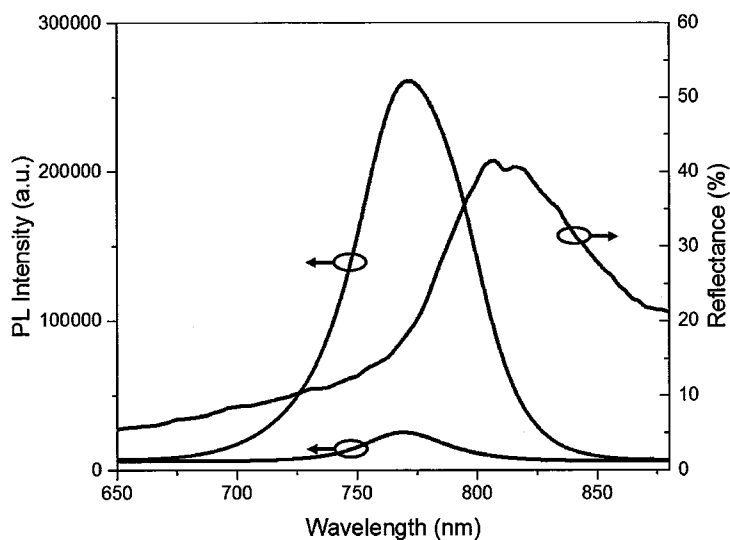


图 4.5 钙钛矿-PS 球光子晶体的发光光谱及其反射光谱。其中钙钛矿-PS 光子晶体中 PS 球粒径为 315 nm，带隙位于 807 nm（蓝线）；带有光子晶体结构的钙钛矿发光光谱曲线为红线；不带光子晶体结构钙钛矿发光光谱曲线为黑线

在光子禁带内光子局域态密度减小，根据态密度守恒原则，带边光子局域态密度会增加<sup>120,121</sup>。本章研究了光子带隙位于 807 nm 的钙钛矿-PS 球光子晶体（如图 4.5）对钙钛矿发光的影响。钙钛矿-PS 球光子晶体带隙与钙钛矿的发光峰 770 nm 相临近，光子带隙波长分布与钙钛矿的发射光谱波长分布有较大重叠，光子晶体中的钙钛矿的发光光谱收到明显调制。在光子晶体的作用下，钙钛矿的荧光强度较没有光子晶体调制的钙钛矿发光强度增强了约 10 倍。

#### 4.4 本章小结

本章中，我们利用垂直沉积自组装法聚合物光子晶体做模板，将钙钛矿材料填充到 PS 球制备的光子晶体的间隙中，制备了钙钛矿-PS 球光子晶体。钙钛矿材料具有优异的光电性能，将光子晶体结构引入钙钛矿，利用光子晶体的带边增强作用，增强了钙钛矿光致发光强度。

## 第五章 结论

光子晶体是在光学尺度上具有周期性结构的晶体,通过人工设计和制造光子晶体,可实现对光子吸收与利用、载流子分离与复合的调控,影响光电器件的性能。将光子晶体与钙钛矿材料相结合,对新型光伏器件的发展有着重要的价值。本论文从光子晶体的光学性能及钙钛矿材料的特性出发,将光子晶体与钙钛矿材料相结合,对具有光子晶体结构的钙钛矿光电器件展开了研究。主要研究结果如下:

1. 利用界面自组装的方法在导电玻璃上组装了聚合物光子晶体,采用牺牲模板的方式构筑了厚度和周期可控的反蛋白石光子晶体结构。对不同周期尺寸的反蛋白石结构电子传输层进行优化,实现了低反射率、高比表面积二氧化钛电子传输层的制备。
2. 对钙钛矿薄膜的制备工艺进行优化,制备了致密平整的钙钛矿薄膜,提高了电池性能。将 240 nm 聚合物微球制备的反蛋白石结构二氧化钛电子传输层应用到了钙钛矿太阳能电池中。利用反蛋白石结构电子传输层低反射率的特点,增强了钙钛矿太阳能电池对光的吸收和利用效率;同时,这种反蛋白石结构增加了电子传输层和钙钛矿的接触面积,促进了电荷分离,实现了高效率的钙钛矿太阳能电池(13.26%)的制备。
3. 利用竖直沉积自组装方法组装聚合物光子晶体模板,将钙钛矿材料填充到模板的间隙中制备了钙钛矿光子晶体。对钙钛矿光子晶体结构进行优化,利用光子带边荧光增强,使钙钛矿荧光强度增强了约 10 倍。