

密级: (公开)



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

高效稳定钙钛矿太阳能电池的研究

作者姓名: 王鹏阳

指导教师: 周玉琴 教授 材料科学与光电技术学院

游经碧 研究员 中国科学院半导体研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院大学材料科学与光电技术学院

2018 年 6 月

Study on Efficient and Stable Solar cells Based on perovskite

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Philosophy
Condensed matter physics**

**By
Pengyang Wang
Supervisor: Professor Yuqin Zhou
Professor Jingbi You**

College of Materials Science and Opto-electronic Technology

University of Chinese Academy of Sciences

June, 2018

中国科学院大学 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：王鹏阳
日期：2018.05.23

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。涉密的学位论文在解密后适用本声明。

作者签名：王鹏阳
日期：2018.05.23

导师签名：[Signature]
日期：2018.05.23

摘要

钙钛矿材料具有优异的光电性能,如载流子扩散长度长、迁移率高、寿命长、消光系数大、禁带宽度可调、缺陷态密度低、激子束缚能小等,加上其可溶液法制备的优点,在过去六年里,引起科研工作者们广泛的关注。其中,基于有机无机杂化钙钛矿的太阳能电池光电转换效率达到 22.7%,超过了传统多晶硅太阳能电池 22.3%的效率,在本论文中,我们主要研究了氯盐添加剂对钙钛矿薄膜成膜质量的影响,提高了器件的光电转换效率。此外,为了提高钙钛矿太阳能电池的稳定性,我们制备了全无机钙钛矿 (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), 我们主要研究了溶剂对钙钛矿薄膜晶粒生长的影响,通过控制薄膜晶粒的生长提高了钙钛矿薄膜的覆盖率以及结晶性,进而提高了无机钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。本论文取得的主要研究成果如下:

1. 通过一步反溶剂法,我们制备出了高效稳定的平面结构有机无机杂化钙钛矿太阳能电池。我们通过在钙钛矿前驱体溶液中加入适量的 MACl , 可以调控钙钛矿薄膜的结晶速率,避免因结晶速率过快导致钙钛矿薄膜出现裂纹,提高了钙钛矿薄膜的结晶质量, 以此制备的器件效率从 18.86%提高到了 20.11%。在加入适量 MACl 的同时, 再加入少量的 CsCl , 两者表现出很好的协同效应, 在得到平整、致密的薄膜同时, 钙钛矿薄膜的结晶性、晶粒尺寸都有显著的提高, 缺陷态密度也显著降低, 我们获得了最高 21.55%的光电转换效率, 几乎不存在回滞现象, 这是目前平面结构的最高效率之一。另外器件表现出良好的稳定性, 在干燥柜中存放 40 天后, 效率从 20.12%下降到 19.53%, 保持初始效率的 97%以上。
2. 使用一步法, 通过溶剂控制 CsPbI_3 无机钙钛矿薄膜晶粒的生长, 制备出了高效稳定的无机钙钛矿太阳能电池。我们通过在溶剂中混入适量高沸点的 DMSO ($\text{DMF:DMSO}=4:1$), 使得旋涂后的无机钙钛矿前驱体溶液薄膜中残留少量的溶剂, 退火前将其在氮气手套中放置一段时间, 让薄膜中残留的溶剂缓慢挥发, 减缓晶粒生长速度, 制备出了高质量的无机钙钛矿薄膜, 优化放置时间, 我们制备出最高光电转换效率达 15.71%的无机钙钛矿电池, 该无机钙钛矿电池具有优异的稳定性, 在一个太阳光下持续照射 500 小时, 仍能

基本保持其初始效率。我们将器件封装后送到美国 Newport 公司进行认证，取得了 $14.67 \pm 0.47\%$ 的认证效率，这是目前无机钙钛矿的最高效率。

3. 使用 Br 取代 CsPbI_3 中的部分 I，提高无机钙钛矿对水的稳定性。我们通过掺杂不同含量的 Br，采用相同的溶剂控制无机钙钛矿薄膜生长的方法制备出了 CsPbI_2Br ，我们取得了最高 14.21% 的效率，但是其对水的耐受性没有质的提升，同时在光照时由于 Br 的加入容易发生相分离，效率明显衰减。随后我们减少了 Br 的参入量，制备了 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 无机钙钛矿，其最高光电转换效率超过 16%，但是对水和光的稳定性依然没有改善，这说明 Br 掺杂能提高对水的耐受性，但同时容易引发相分离导致光照时效率的衰减。

关键词：有机无机杂化钙钛矿，无机钙钛矿，太阳能电池，稳定性

Abstract

Perovskite materials have demonstrated excellent optoelectronic properties, such as long balanced carrier diffusion length, high mobility, long carrier lifetime, high absorption coefficient, tunable band gap, low defect density, low exciton binding energy etc., given its merits and the backing of the low cost solution-processed fabrication techniques, perovskite solar cells have attracted interest in the scientific community in the past six years. The organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have achieved the power conversion efficiencies (PCEs) up to 22.7%, which have surpassed the traditional polycrystalline silicon solar cells. In this thesis, we concentrate on the influence of the chloride salt additives in the precursor solutions to the perovskite films, which improved the PCEs of the related devices. Additionally, in order to improve the stability of the perovskite solar cells, we fabricated full inorganic perovskite (CsPbX_3 , $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), we mainly concentrate on the influence of the solvent to the crystals of the perovskite film, by control the grain growth to improve the coverage ratio and crystallinity of the perovskite film, which increase the PCEs and stability of the inorganic perovskite solar cells. The main results have been obtained in this thesis are as follows:

1. By one-step anti-solvent method, we have fabricated high efficient and stable planar structure organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. We control the crystal growth process by the introduction of MACl into the precursor solution, which can avoid cracks in perovskite films due to fast crystallization rate, the PCEs of related devices can be significantly increased from 18.86% to 20.11%. With the introduction of MACl while adding a small amount of CsCl , we can obtain uniform and dense perovskite film for a complete synergy of action, the crystallinity and crystal size significantly increased, at the same time, the defect density decreased and we achieved a high PCE of 21.55%, with little hysteresis, this is one of the best PCEs based on planar structure perovskite solar cells. Besides, the related devices showed good stability, when stored in dry cabinet for 40 days, the PCE decreased from 20.12% to 19.53%, which can retain 97% of its initial efficiency.

2. By one-step method, we fabricated high efficient and stable inorganic perovskite solar cells via solvent to control the growth of the crystals. We used mixed

solvent (DMF:DMSO=4:1), in which DMSO is a kind of high boiling point solvent (189°C) and could not easily fully escape from the precursor film after spin coating, we stand by the precursor films in nitrogen glove box for several ten minutes before annealing, the residual solvent volatilized slower, reduced the growth of the crystals, we obtained high quality inorganic perovskite films, we achieved a PCE of 15.71%, more importantly, our preliminary results showed that the CsPbI₃ solar cells own excellent photo-stability, the device can tolerate above 500 hours of continuous light soaking, and no significant efficiency drop was observed. We encapsulated the devices and sent to Newport (USA) achieved a certificated PCE of 14.67±0.47%, which represent the highest level of inorganic perovskite solar cells so far.

3. By using Br to replace some I in CsPbI₃ to improve the stability of inorganic perovskite. Through doped with different content of Br, objective in order to improve the stability of inorganic perovskite in ambient environment with moisture. We fabricated CsPbI₂Br perovskite solar cells with the solvent control growth method and achieved a high PCE of 14.21%, but the Br-doped device in moisture environment did not show durable stability, just a little increase compared to CsPbI₃, meanwhile, during light soaking the Br-doped device showed light instability due to phase separation. Then we decrease the content of Br and fabricated CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃, eventually, we achieved a PCE over 16%, unfortunately, the stability of the devices still no significantly improvement in moisture environment or light soaking, which indicates that Br doping have some benefits in the stability in moisture environment, but at the same time it is easy to cause light instability due to phase separation.

Keywords: organic-inorganic hybrid perovskite, inorganic perovskite, solar cells, stability

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.1.1 人口增长与能源危机.....	1
1.1.2 太阳能特点.....	2
1.1.3 太阳能的历史.....	3
1.1.4 太阳能电池的分类.....	5
1.2 钙钛矿太阳能电池.....	6
1.2.1 钙钛矿型材料的结构.....	6
1.2.2 钙钛矿材料的优点.....	8
1.2.3 钙钛矿材料的缺点.....	9
1.2.4 钙钛矿太阳能电池的工作原理和结构.....	10
1.2.5 钙钛矿太阳能电池的制备方法.....	11
1.3 有机无机杂化及无机钙钛矿太阳能电池的研究进展.....	13
1.3.1 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展.....	13
1.3.2 无机钙钛矿太阳能电池研究进展.....	15
1.3.3 钙钛矿太阳能电池的展望.....	19
1.4 本论文的主要研究内容.....	20
第二章 钙钛矿太阳能电池的制备与表征.....	23
2.1 引言.....	23
2.2 钙钛矿太阳能电池的制备.....	24
2.2.1 ITO 导电玻璃的清洗.....	24
2.2.2 电子传输层材料.....	25
2.2.3 空穴传输材料.....	27
2.2.4 有机无机杂化钙钛矿.....	29
2.2.5 无机钙钛矿.....	30

2.2.6 钙钛矿太阳能电池的制备.....	30
2.3 钙钛矿薄膜及器件的表征方法.....	33
2.3.1 X 射线衍射 (XRD)	33
2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)	34
2.3.3 能谱仪 (EDS)	35
2.3.4 光致发光光谱 (PL)	35
2.3.5 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)	36
2.3.6 X 射线光电子能谱 (XPS)	36
2.3.7 紫外光电子能谱 (UPS)	36
2.3.8 原子力显微镜 (AFM)	37
2.4 钙钛矿太阳能器件的表征方法.....	37
2.4.1 有机无机杂化/无机钙钛矿太阳能电池伏安特性曲线测试	37
2.4.2 有机无机杂化/无机钙钛矿太阳能电池的外量子效率测试	39
2.4.3 钙钛矿太阳能电池稳定性的测试.....	40
2.5 本章小结.....	40
第三章 一步旋涂法制备高效有机无机杂化钙钛矿太阳能电池.....	41
3.1 引言.....	41
3.2 一步旋涂法制备有机无机杂化钙钛矿薄膜.....	42
3.2.1 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的制备.....	42
3.2.2 有机无机杂化钙钛矿薄膜的制备和优化.....	42
3.3 添加剂对钙钛矿薄膜性质的影响.....	49
3.4 添加剂对钙钛矿薄膜缺陷态密度的影响的研究	51
3.5 添加剂对太阳能电池重复性和稳定性的影响	52
3.6 本章小结.....	54
第四章 高效稳定无机钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究.....	57
4.1 引言.....	57
4.2 无机钙钛矿太阳能电池的制备	59
4.2.1 无机钙钛矿太阳能电池制备方法.....	59
4.2.2 溶剂对钙钛矿薄膜形貌及器件性能的影响.....	60
4.3 SCG 时间对 CsPbI ₃ 钙钛矿太阳能电池性能的影响	66
4.4 SCG 时间对钙钛矿薄膜光学性质的影响	69

4.5 CsPbI ₃ 钙钛矿器件稳定性的研究	73
4.5.1 CsPbI ₃ 钙钛矿薄膜的稳定性研究	73
4.5.2 CsPbI ₃ 钙钛矿器件的稳定性测试	74
4.5.3 CsPbI ₃ 钙钛矿器件封装稳定性的研究	78
4.5.4 CsPbI ₃ 钙钛矿太阳能电池的认证	80
4.6 本章小结	81
第五章 CsPbI ₂ Br 及其他无机钙钛矿太阳能电池的制备	83
5.1 引言	83
5.2 无机钙钛矿的制备与性能研究	84
5.2.1 CsPbI ₂ Br 无机钙钛矿的制备	84
5.2.2 SCG 对 CsPbI ₂ Br 钙钛矿薄膜形貌的影响	85
5.3 CsPbI ₂ Br 钙钛矿太阳能电池性能的影响因素	86
5.3.1 溶剂对 CsPbI ₂ Br 钙钛矿太阳能电池性能的影响	86
5.3.2 空穴传输层对 CsPbI ₂ Br 钙钛矿太阳能电池性能的影响	87
5.4 CsPbI ₂ Br 无机钙钛矿太阳能电池稳定性的探索	89
5.5 本章小结	91
第六章 总结与展望	93
6.1 论文总结	93
6.2 展望	95
参考文献	97
致 谢	111
攻读博士学位期间研究成果	113

第一章 绪论

1.1 引言

1.1.1 人口增长与能源危机

根据联合国人口基金会的调查结果，2016 年全球人口达到 72.6 亿，而二十世纪初人口总数约为 16 亿，预计 2040 年左右将达到 80 亿左右。进入二十世纪以来，随着人口和经济的快速增长，人们对能源的需求日益旺盛，世界经济的现代化是建立在能源的基础之上的，而以煤，石油以及天然气为主的化石燃料能源的储量极为有限。据估计石油和天然气为主的能源的储量仅能够维持数十年的开采，一旦能源问题无法有效解决，将会导致全世界范围内的经济危机，加剧地区局势危机，危及人类社会进程。

能源对人类社会的发展有着非常重要的作用，人类对能源的使用可以分为三个阶段，第一个阶段是十八世纪工业革命之前，人类社会生产力水平低，使用钻木取火的方式加热食物、取暖、驱赶野兽等。在进入工业革命后，人类对能源的需求大为增加，一般的柴火已经无法满足社会发展的需求，化石燃料逐渐走进人们的生活，这一时期，煤、石油和天然气是人类生活和工业生产的主要能源提供方式，但是这些非可再生能源储量是有限的，且在化石燃料使用过程中也会造成严重的影响，比如在开采煤炭的过程中会对土地和水资源严重的破坏，并且化石燃料燃烧会在短时间内排放大量的二氧化碳温室气体，破坏自然界的碳循环，对全球气候造成不可估量的影响。另外，进入二十世纪以来人类社会经历了数次能源危机，而世界主要石油出口国是中东地区的阿拉伯国家，中东地区政权的不稳定放大了能源问题，1973 年由于西方国家扶持中东地区代理人以色列，爆发中东战争，为了宣泄不满情绪进而调整石油产量并对西方国家实行石油禁运政策，导致了第一次能源危机问题，对世界经济产生了严重的负面影响。随后的伊朗革命，波斯湾战争等同样打破了石油的供给平衡，加剧了能源危机问题。

目前我们所处的是新能源时代，进入新世纪后随着能源危机问题的凸显，对绿色能源的呼声越来越强，开发新型清洁能源、逐渐减少对化石燃料的依赖势在必行。随着国家加大对新型绿色能源的扶持力度，在市场经济的推动下新型绿色

能源逐渐走进人们社会生活,比如:风能、地热能、太阳能、生物燃料等,其中,太阳能作为一种取之不竭、用之不尽环境友好的能源,将是人类非常理想的能源使用方式。太阳能内部的核聚变释放巨大的能量,天文物理学家估算表明,太阳向宇宙内辐射的能量大约为 4×10^{26} J/s,这其中到达地球的能量每分钟大约为 250 亿亿卡 (2.5×10^{18} cal/min) (Schottky W. Cuprous oxide photoelectric cells. Zeit. Phys,1930), 这些能量大约相当于燃烧四亿吨煤,一年的辐射量约相当于人类社会消耗总能源量的一万倍,如图 1.1 所示,太阳能将是人类社会能源的主要构成部分,因此,积极开发太阳能产业具有十分重大的意义^[1]。

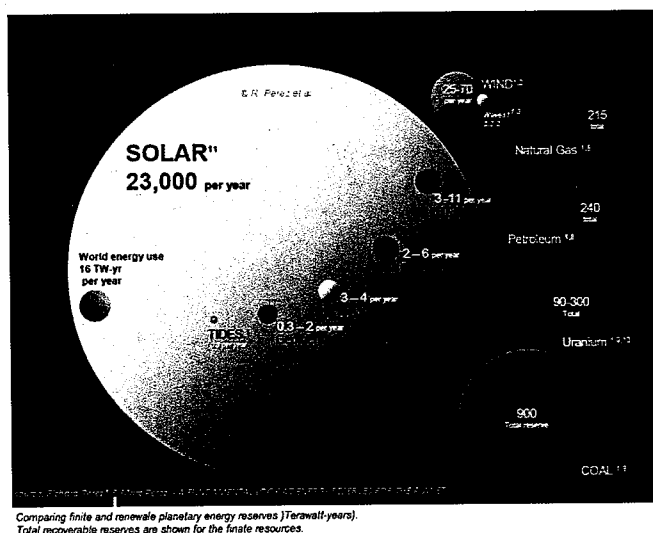


图 1.1 全球能源潜力对比

1.1.2 太阳能特点

太阳能是一种太阳核聚变产生的、来自太阳辐射的能量,可以转换为热能或电能加以利用。太阳能是可利用能源里最清洁、储量最丰富的可再生能源。现代科学技术可以将这种能量用于各种用途,比如光热、光电等。太阳能市场面临着挑战和机遇,科研机构以及各大厂商在努力提高太阳能技术,降低制造成本,为大规模应用奠定基础。与传统的化石燃料等相比,太阳能具有以下特点:

第一,普适性,全球任何地方都有太阳光照射,局限性小。无论平原、丘陵还是高山、海洋,都可以直接转换使用,不必像化石燃料那样开采运输和转换。

第二,清洁无污染,太阳能的开发使用不存在污染问题,是可再生能源里最清洁之一。与之对比,化石燃料等的使用会排放出大量的二氧化碳温室气体以及氮氧化物、硫氧化物等污染性气体,在环境问题日益危机的今天,清洁能源的开

发使用显得尤为重要。

第三，能源总量大，据天文物理学家的估算，每年辐照到地球表面的太阳能总能量折算成等能量的煤炭约为 130 万亿吨。

第四，储量丰富，据估算，以太阳内部核聚变的速度来看，大约能维持一百亿年，较于人类两百多万年的历史来说，是取之不尽、用之不竭的。

而太阳能的缺点主要体现在以下几个方面：

第一，转换效率低，目前太阳能光伏市场的主流是硅基太阳能电池，主要分为单晶硅和多晶硅组件，其中单晶硅太阳能电池的效率要高于多晶硅电池，前者实验室效率最高为 26.3%，而企业量产的组件效率大都在 22%左右。

第二，能量密度低，虽然太阳辐照的总能量巨大，但是单位面积能量密度很低，在一个标准太阳光照射下功率仅为 $1\text{KW}/\text{m}^2$ ，在人口密集区域很难获得足够的能量，而且在建设大规模光伏电站的同时会占用大量的土地资源。

第三，成本高，太阳能电池的制备过程中需要消耗大量的能源，这也严重制约了太阳能的大规模推广应用。目前光伏发电与火力发电相比，尽管环保，但成本偏高。提高光伏组件的光电转换效率，是降低成本最有效的手段。目前随着光伏制造成本的逐年降低，相信在不久的将来就能实现平价上网，甚至比传统火力发电成本更低。

第四，稳定性差，太阳能电池吸收太阳与光照强度呈正相关关系，受到的影响因素有很多，比如季节、时间点、纬度、海拔、气象条件等。因此，光伏电站的稳定性不如火力发电厂。

第五，辐照量差异大，地球上不同国家、地区所处的地理位置差异，造成它们接收到的太阳能辐照差异巨大，其中亚热带以及温带大陆气候地区太阳能资源较为丰富，光伏电站尽可能建在太阳能资源丰富的地区。

总的来说，太阳能资源及丰富，且可再生无污染，若能解决转换效率和生产成本的问题，将会大规模应用，慢慢取代其他形式的能源，为人类社会经济的可持续发展提供有力保障。

1.1.3 太阳能的历史

地球生物都是通过直接间接获取太阳能才得以生存，太阳能在古人类时期就扮演很重要的角色，比如：晒干谷物，晒盐、制备鱼干等。时至现代社会，太阳

能的利用形式越来越丰富，除了最直接的光和热的利用外，其最主要的用途就是用来发电。

光电效应于 1839 年由法国物理学家亚历山大·E·贝克勒尔首次发现。1921 年，爱因斯坦因光电效应而荣获诺贝尔奖。在经过一百多年的探索之后，美国的贝尔实验室于 1954 年首次发现单晶硅 pn 结的光生伏特现象，并制备出了光电转换效率达 6% 的太阳能电池^[2]。又经过科学家们几十年的研发，太阳能电池逐渐走进人们的生活，图 1.2 是最近几年世界主要地区光伏器件装机容量统计图。

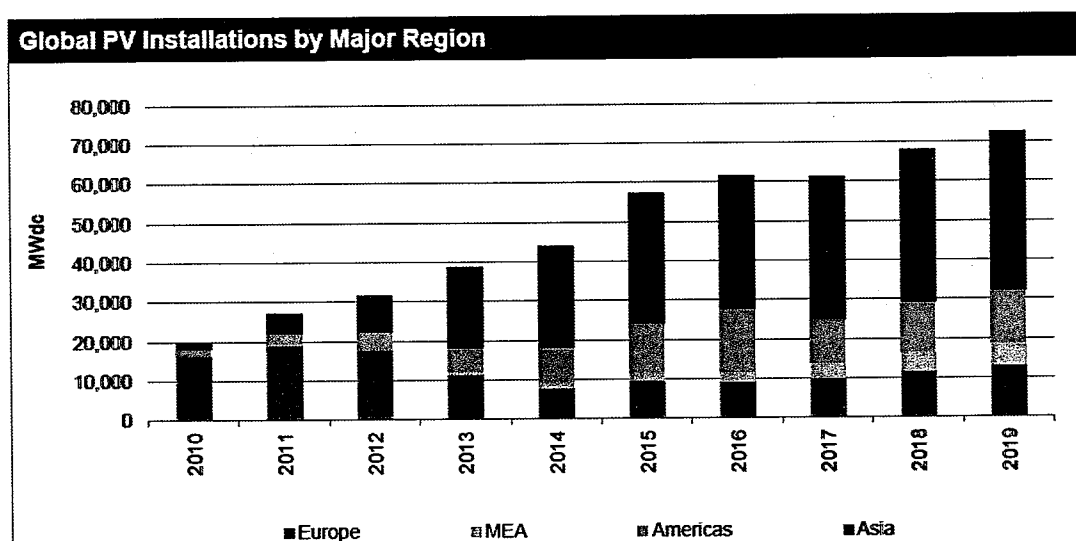


图 1.2 IHS 全球主要地区光伏市场装机量追踪

截至目前为止，光伏发电成本与传统能源发电电力成本相比仍然偏高。为了有效进入能源市场，降低使用成本是唯一的途径，而提高太阳能转换效率是最有效的方法之一。目前光伏市场百花齐放，各种形式的太阳能电池层出不穷，截止到 2017 年，世界光伏市场中各类光伏组件市场占有率，其中单晶硅组件约占 49%，多晶硅组件约为 46%，碲化镉薄膜太阳能电池约为 3%，铜铟镓硒约占 2%，如图 1.3 所示。目前市场中发展最快的要数单晶硅太阳能电池。单晶硅电池与多晶硅电池相比，效率上有优势。而随着晶硅技术的发展、产量的提升，晶硅生产成本迅速降低，在某些国家，晶硅光伏组件的发电成本已经降低到可以和传统火电相比，光伏产业在经历盲目扩张带来的阵痛之后，太阳能产业迎来了爆炸性发展期。

2017 shipments 93.8 GWP

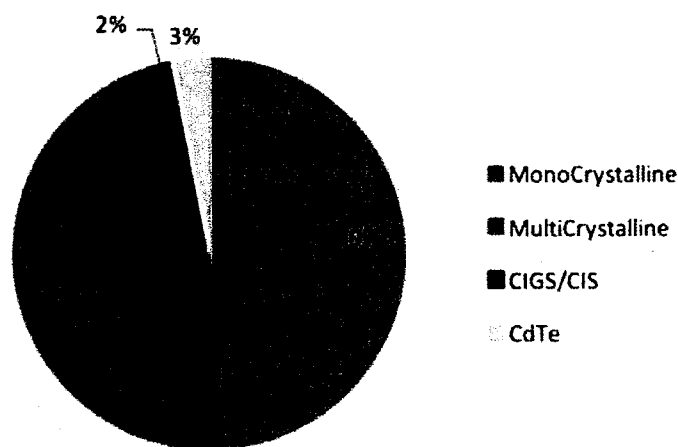


图 1.3 各类光伏组件 2017 年的市场占有率

1.1.4 太阳能电池的分类

自 1954 年首次制备出单晶硅太阳能电池以来,太阳能电池已走过 60 多年的历程。按照吸光层材料对太阳能电池进行划分,大致分为以下几类:

第一代太阳能电池,主要是指以硅为主要原料的太阳能电池,包括单晶硅、多晶硅及非晶硅太阳能电池,目前市场的主流是单晶硅和多晶硅组件,他们两者的市占率约为 95%。单晶硅拥有完整的点阵结构,相对于多晶硅组件有 1-2%的天然优势,但是由于单晶硅的制造成本比较高,最初其产业化能力很差,但是,随着产业链技术的提升,比如 PERC 技术,MBB 多主栅技术,金刚线等的推广使用,现在单晶硅片的成本已经大幅度降低了。单晶硅组件在光伏市场中的市占率也随之水涨船高,其中单晶硅组件的市场份额在 2014 年的时候仅有 5%左右,2015 年就快速增加到 15%,2016 年单晶组件市场份额上升到 27%,而此时多晶硅组件仍然占有大约 54%的份额。随着国家领跑者计划的大力扶持,2017 年单晶硅组件市场占有率首次超过多晶硅组件飙升至 49%左右,多晶硅组件市场占有率下降到 46%。对于单晶硅太阳电池而言,目前实验室的光电转换效率最高已经达到 26.6%,多晶硅的转换效率也有 22.3%,各大厂家持续加大投入,产能在 2018 年将逐渐释放,随着生产成本大大降低,单晶硅光伏组件的市场占有率将进一步提高。到目前为止其发电成本已经非常接近传统的火力发电,且不存在污染问题。

第二代太阳能电池,主要是指多元化合物的薄膜电池,包括铜铟镓硒(CIGS)、碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)等。这类太阳能电池的吸光层相较第一代传统

太阳能电池来说，通常都比较薄，可以节省很多成本，使用范围也扩宽了许多，而且光电转换效率也不低，其中铜铟镓硒薄膜太阳能电池的光电转换效率已经超过多晶硅太阳能电池的 22.3%，达到 22.9%，碲化镉薄膜太阳能电池组件的效率也提高到 22.1%。碲化镉相对于硅基材料有着优异的性能，第一，碲化镉是直接半导体材料，对可见光的吸收系数大约是硅材料的 100 倍，只需要 $2\ \mu\text{m}$ 左右的厚度就能充分吸收光子，大大节省了材料的使用。第二，碲化镉太阳能电池组件在弱光条件下光电转换效率减损小。第三，碲化镉禁带宽度 1.45 eV 处于理想的太阳光谱响应光谱波段，理论光电转换效率达 30%，还有很大提升空间，但是这类太阳能电池中的某些材料有毒而且储量稀少，大规模的推广应用存在局限性。另外随着单晶硅生产成本的大幅降低以及效率的提升，这类薄膜太阳能电池的优势将被缩小。

第三代太阳能电池为新型太阳能电池，现还处在研发阶段，主要包括钙钛矿太阳能电池、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池、量子点太阳能电池、上转换太阳能电池等，这些电池的弱点是稳定性差、效率低。比如说，M. Gratzel 等 1991 年使用介孔 TiO_2 取代常规的平面 TiO_2 电极，制备出了光电转换效率超过 7% 的染料敏化太阳能电池，开启了太阳能电池的新时代，但是经过二十多年的发展，染料敏化电池的光电转换效率仅仅为 11.9%，不仅效率没有突破性进展，稳定性方面也有很大缺陷。而有机太阳能电池目前最高光电转换效率刚刚达到 13.1%，量子点太阳能电池也仅为 13.4%，相较于第一代和第二代太阳能电池来说，无论是光电转换效率还是稳定性都有很大差距。但是这类新型太阳能电池让我们看到了廉价高效的可能性，比如钙钛矿太阳能电池，自从 2009 年 Miyasaka 等首次报道以来，在不到十年的时间里，其光电转换效率从 3.8% 迅速增加到 22.7%，寿命从最初的几分钟快速增加到几千小时，在低成本、简单制造工艺的基础上能有如此卓越的性能让我看到了太阳能大规模应用的希望。这类电池也是本文研究的对象。

1.2 钙钛矿太阳能电池

1.2.1 钙钛矿型材料的结构

钙钛矿最开始指的是一种矿物质钛酸钙，化学式是 CaTiO_3 ，在 1839 年由普

鲁士地质学家古斯塔夫在俄罗斯的乌拉尔山矽卡岩里发现的,之后人们就以俄罗斯地质学家 Perovski 的名字命名这种矿物^[3]。狭义上的钙钛矿指的是钙钛矿这种矿物本身,而广义上的钙钛矿则是指具有 ABX_3 结构的一类化合物,比如 $KNbO_3$, $KCuO_3$, $RbMnF_3$ 等。目前钙钛矿材料已达数百种,分布广泛,绝缘体、导体和半导体都有。应用于光伏领域的钙钛矿属于半导体材料,对特定波长的光有良好的吸光性,其中 A 位通常指的是有机基团 $CH_3NH_2^+$ 和 $CH(NH)_2^+$ 或者金属离子 Cs^+ , B 主要是 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 以及 Bi^{3+} , 目前高效钙钛矿太阳能电池以 Pb^{2+} 为主,另外两种虽然对拓宽光响应范围有帮助,但是在光电转换效率上与铅基钙钛矿有明显差距。X 通常是卤素元素 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。A 离子通常占据正方体的八个顶点, B 离子处于正方体的体心, X 离子处于六面体的面心。理想的钙钛矿材料具有等轴晶系结构,可以看作密堆积的结果,空间群为 $Pm3m$, 晶体结构如图 1.4 所示。A⁺、B²⁺ 和 X⁻ 三种离子的离子半径直接决定了钙钛矿材料的晶体结构,某种组分钙钛矿材料的稳定性与容忍因子有关,

$$T = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.1)$$

R_A 、 R_B 和 R_X 分表代表 A⁺、B²⁺ 和 X⁻ 三种离子的离子半径, T 代表该组分钙钛矿材料的容忍因子,数值在 0.78-1.05 范围时稳定性良好,否则不容易形成稳定的钙钛矿相。

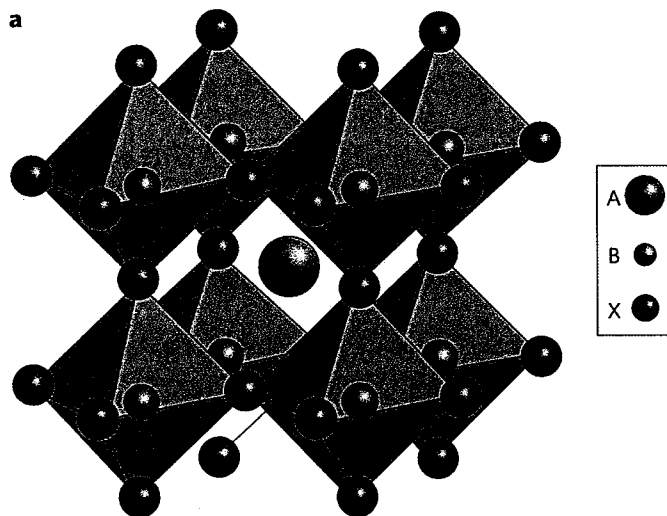


图 1.4 立方钙钛矿晶体结构

钙钛矿材料在光伏领域的发展最早可以追溯到 1956 年,贝尔电话实验室在钙钛矿材料晶体 ($BaTiO_3$) 中发现了光电流^[4], 1969 年他们又发现,在光的照射

下 LiTaO_3 和 LiNbO_3 单晶的折射率将会发生变化^[5]。而有机无机杂化具有三维结构的钙钛矿材料则是 1978 年 Weber 第一次提出^[6]，他将有机的甲胺离子 (MA^+) 引入晶体 A 位，同时也使得该材料很容易溶解在有机溶剂里，使得钙钛矿电池可以用简单的溶液旋涂法制备。

1.2.2 钙钛矿材料的优点

钙钛矿材料目前已经广泛应用于太阳能电池和发光二极管。作为太阳能电池器件的核心，钙钛矿材料与传统领域里的晶硅太阳能电池和薄膜太阳能电池光敏层相比，在制造成本上有无可比拟的优势，而且储量丰富。钙钛矿材料作为光电器件有很多十分优异的性能：第一，电子和空穴的扩散长度长，在多晶钙钛矿薄膜中，电子空穴的传输距离能达到 $1\ \mu\text{m}$ ，而在溶液法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 单晶里，一个太阳光照射下，电子空穴的传输距离可以达到 $175\ \mu\text{m}$ ，而在弱光条件下则能够超过 $3\ \text{mm}$ ^[7, 8]。第二，带隙可调。太阳能电池是将太阳能转换为电能，每种太阳能电池的转换效率是不同的，都有一个光电转换上限。这个上限主要由吸光层材料带隙决定的，带隙是指半导体材料电子从价带跃迁到导带所需要的最低能量。电子被激发到导带的难易程度与带隙成正比，带隙越大，电子越不容易被激发，吸收太阳能光谱的范围就越小，但这并不意味着带隙越小越好。在理想带隙时，最多大约能够转换 33% 的太阳能。我们通过调控钙钛矿 ABX_3 里各基团的种类和比例，其禁带宽度可以大范围调控，比如我们通过甲脒离子取代 MAPbI_3 中的甲胺离子，氯离子或溴离子取代碘离子，其带隙可以在 1.48 和 2.23 eV 之间任意调控，这就使其适用范围大大拓宽。就 MAPbI_3 和 FAPbI_3 而言，其带隙分别为 1.55 eV 和 1.48 eV，非常接近 Shockley-Queisser 极限，所以他们光吸收区间与太阳光谱非常匹配，在一定光强下可以有效地利用太阳能。窄带隙组分可以用于单结太阳能电池。通过调控禁带宽度，宽带隙钙钛矿太阳能电池可以与窄带隙钙钛矿组成叠层电池，或其他类型电池组成叠层电池，增加太阳光的利用率。第三，钙钛矿材料的吸收系数高，入射光只需要几百纳米厚的钙钛矿薄膜就能充分吸收，吸收系数高达 $10^5\ \text{cm}^{-1}$ 以上^[9]，比砷化镓还要高，是晶硅太阳能电池的 100 倍以上，是目前单结太阳能电池最理想的材料之一。第四，缺陷态密度低，太阳能电池在受到太阳光照射时，光敏层材料吸收光子，电子激发跃迁，如果材料存在缺陷，容易产生的电子-空穴对复合。对于硅基太阳能电池而言，材料通

常需要经过高温（约 900℃）退火处理降低缺陷密度，而对于钙钛矿来说，只需要大约 100℃的退火处理就能消除晶体缺陷，极大地降低了生产制造成本。

钙钛矿材料还有很多其他方面的优良性能，比如载流子迁移率高，寿命长，激子束缚能小^[10]，在室温状态下激子就能分离形成自由载流子，而不需要像有机太阳能电池（OPV）那样构筑体异质结，等等，是非常理想的光伏材料。钙钛矿材料目前不仅仅应用于太阳能电池领域，目前在发光二极管（LED）传感器以及激光器制备方面也已经获得成功，大大拓宽了应用范围，显示良好的实用性^[11-13]。

1.2.3 钙钛矿材料的缺点

钙钛矿材料在用于太阳能电池领域时，与传统的晶硅电池以及薄膜电池相比也有许多目前无法有效解决的问题：第一，毒性，尽管无铅结构的钙钛矿太阳能电池也被制备出来，比如用 Sn, Sb 或者 Bi 等去取代 B 位的 Pb^[14-22]，但是相对于有铅的器件来说，效率都很低。就目前研究进展而言，高效率器件中 B 位的铅是不可替代的，众所周知，重金属铅的毒性很大且难以降解，一旦大规模应用是否会带来环境污染问题，生命周期外的有效回收显得十分必要。第二，稳定性差，应用于太阳能电池里的钙钛矿材料主要是有机无机杂化化合物，有机基团的存在使得其在稳定性方面与传统光伏材料相比存在先天的劣势，钙钛矿材料对水、热十分敏感，在有水分存在的环境或者数十度的温度下保存钙钛矿材料很容易造成不可逆的分解，另外环境中的氧以及入射光中的紫外波段的光都会对器件组分或者界面产生不良影响，导致器件性能的衰退。2009 年 Miyasaka 首次制备了钙钛矿基染料敏化电池，由于液态电解质的存在其寿命只有短短几分钟，很容易分解掉。后来 Park 和 Snaith 成功将 Spiro 应用于钙钛矿太阳能电池^[23, 24]，首次制备出全固态钙钛矿太阳能电池器件，寿命有了大幅度的提高。特别是最近几年，科研工作者们通过钝化^[25, 26]，组分工以及界面工程等方法大幅改善了钙钛矿太阳能电池的稳定性，目前其稳定工作时间已经达到数千小时级别。

随着全世界科研工作者们的共同努力，钙钛矿太阳能器件结构、界面和组分不断优化，稳定性获得了长足的进步，相信不久的将来，在新能源领域钙钛矿太阳能电池必将焕发出耀眼的光芒。

1.2.4 钙钛矿太阳能电池的工作原理和结构

利用太阳能的最佳方式就是光伏转换，使用半导体材料吸收太阳光，将其转化为电能供人类日常生活使用。常见的半导体材料包括，单晶硅、多晶硅、非晶硅、砷化镓、铜铟镓硒、碲化镉、硫化镉、钙钛矿等等，这些半导体材料具有不同的禁带宽度，当太阳光照射到这些半导体材料上时，太阳光子能量大于禁带能量的光子会被吸收，然后将电子从价带激发到导带，产生电子空穴对，电子和空穴分别经过电子传输层和空穴传输层抽取传输到负极和正极，产生光电流，如图 1.5 所示。载流子在传输过程中不可避免要损失掉一些，比如当钙钛矿薄膜质量不好覆盖率不佳的情况下，可能会造成空穴传输层中的空穴和电子传输层中电子复合，当电子和空穴的抽取速度不同时，在钙钛矿层中也会有部分载流子复合掉，为了提高电池的光电转换性能，应该把这些不必要的复合降到最低。

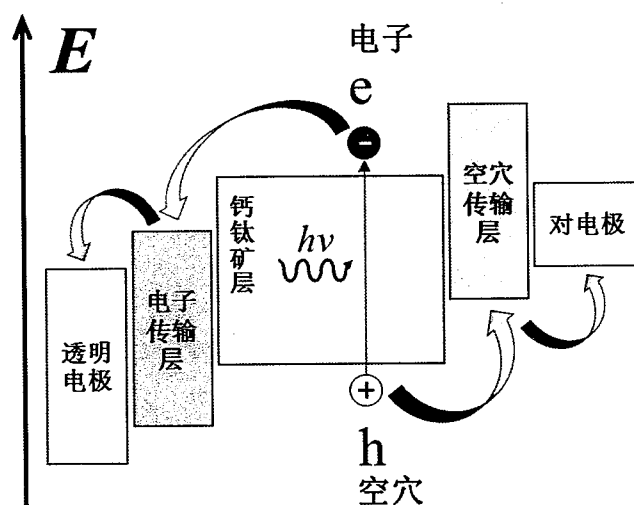


图 1.5 钙钛矿电池工作原理示意图

钙钛矿太阳能电池具有不同的结构，大致可以分为三类：从染料敏化电池发展而来的介孔结构，平面结构以及平面-介孔杂化结构。

介孔结构与染料敏化电池结构类似，是从染料敏化发展而来，后来出于稳定性的考虑，使用固体空穴传输材料 Spiro-OMeTAD 代替染料敏化中的液态电解质溶液，如图 1.6 (a) 所示，电池结构从下到上依次是透明电极（ITO/FTO/TCO），致密层 TiO_2 电子传输层， TiO_2 介孔层，钙钛矿光敏层，空穴传输层（Spiro-OMeTAD/P3HT/CBP/PTAA 等），金属电极（Au/Ag）。致密层 TiO_2 用于抽取和传输电子，并有阻挡空穴的作用。 TiO_2 介孔层用于支撑和电子传输，但通

常需要高温煅烧，可能会增加生产成本，钙钛矿层用于吸收和转换吸收限内的太阳光子，空穴传输层用于收集和传输空穴。 TiO_2 介孔层通常比较厚，如果钙钛矿薄膜质量不好，无法完全有效覆盖的话会造成与空穴传输材料接触，载流子复合导致开压和短路电流下降。

为了有效降低钙钛矿生产成本和简化制备过程，科研工作者们发展出了一种平面异质结结构的钙钛矿太阳能电池，这种结构来源于有机聚合物太阳能电池，如图 1.6 中 b 和 c 所示，正型的 n-i-p 平面结构和反式 p-i-n 平面结构。但是相对于介孔结构来说，这种方案存在两种弊端：第一就是效率方面略低于介孔结构，第二就是器件有回滞现象存在。但是随着钙钛矿层和电子、空穴层的优化，现在回滞现象已经能完美解决，效率也逐渐向介孔结构靠拢，表现出很大的潜力。

平面-介孔异质结结构钙钛矿电池中，介孔层的厚度相对于介孔结构中的介孔层来说减小了很多，这样能有效避免介孔层与空穴的接触，有效减少了载流子的复合，提高了开路电压和短路电流，同时也能有效减少回滞现象的发生。

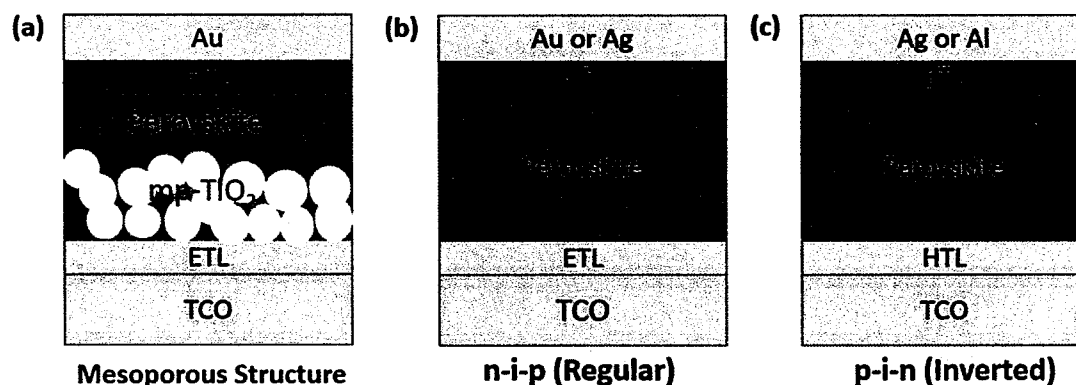


图 1.6 三种典型结构的钙钛矿电池 (a) 介孔结构 (b) 常见的平面结构 (c) 反式平面结构

1.2.5 钙钛矿太阳能电池的制备方法

钙钛矿太阳能电池中最关键的一步就是制备高质量的钙钛矿薄膜。钙钛矿光敏层是整个电池结构的核心组成部分，是高性能器件的基础。开发不同的成膜方法就是为了获得高质量低缺陷密度的钙钛矿薄膜，目前用于成膜的方法有很多种，比如：一步旋涂法^[27]、两步旋涂法^[28]、刮涂法^[29]、气相沉积法^[30]、喷墨打印法^[31]、喷涂法^[32]、挤压涂布法^[33]等等。其中一步法和两步法是最常用的两种方法，如图 1.7^[34]所示，以下将针对这两种方法做一个简单的介绍：

一步法是最早用于制备钙钛矿光敏层的方法，首先将 PbX_2 ($\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$) 和 MAI 或 FAI 按照一定比例溶解于有机溶剂中制备成前驱体溶液，然后以某个转速旋涂再经退火制备钙钛矿薄膜。在这个过程中，影响钙钛矿薄膜质量的因素有很多，比如：溶剂的使用，溶液的浓度，添加剂^[35-37]，萃取溶剂的选取，退火温度^[38]，退火氛围等等。

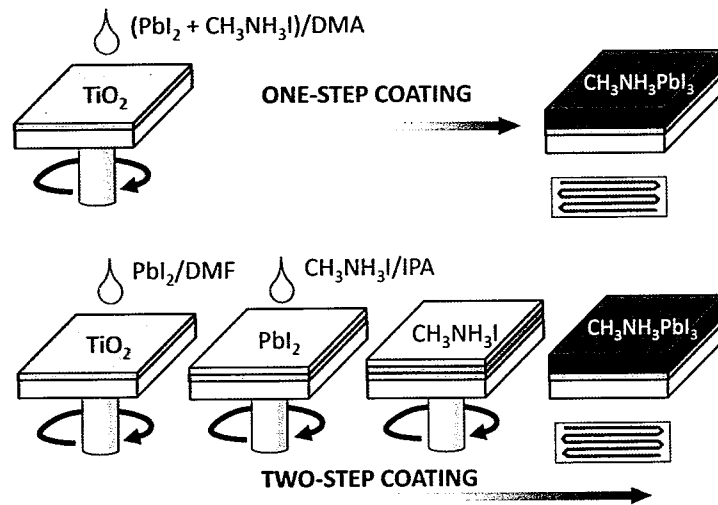


图 1.7 一步法和两步法旋涂制备钙钛矿薄膜

Seok 等采用了一种二甲亚砜和 γ -丁内酯的混合物做溶剂，在旋涂过程中用甲苯萃取，加速溶剂挥发，促进晶体生长，形成高质量低缺陷密度的钙钛矿薄膜。关于退火温度对钙钛矿薄膜质量的影响，一般有两种说法，早期制备钙钛矿器件时很难获得高质量的钙钛矿薄膜，Snaith 等通过研究认为，通过降低退火温度至 90°C ，可以获得高覆盖率的钙钛矿薄膜，因为在较低的温度下残留在薄膜中的溶剂挥发速度降低，有效避免了薄膜上孔洞的形成，提高薄膜的覆盖率。随着技术的进步，钙钛矿薄膜的覆盖率已经不存在问题，游经碧等发现，使用更高的退火温度 150°C 时，钙钛矿薄膜表面会部分分解，有稍微过量的碘化铅生成，通过控制残留碘化铅的量，可以钝化晶界，显著提升器件的性能。在前驱体溶液中加入少量添加剂控制钙钛矿薄膜的成膜也是一种很有效的方法，比如在前驱体溶液中加入次磷酸 (HPA)^[37]，氯化铵 (NH_4Cl)^[36]，硫氰化铅 ($\text{Pb}(\text{SCN})_2$)^[39]等，通过制备高质量钙钛矿薄膜提升器件性能。Gratzel 等人独辟蹊径用低浓度的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 氯苯溶液萃取，促进钙钛矿薄膜晶体生长，大尺寸晶

粒能够有效减少晶界引起的非辐射复合, 进而提高器件性能, 取得超过 21% 的认证效率。

相对于其他制备器件的方法而言, 一步旋涂法是最简单的一种方法, 但是这种方法对钙钛矿成膜条件要求相对较高, 形貌控制难度大。

两步法制备钙钛矿薄膜最早是 2013 年由瑞士理工学院的 Gratzel 首次提出, 其在介孔结构上先试用溶液法旋涂碘化铅溶液形成碘化铅薄膜, 然后再浸入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的异丙醇溶液里相互反应, 形成钙钛矿, 表面残留的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 再用异丙醇洗掉。采用这种方法可以很好的控制薄膜的形貌, 制备的器件效率当时高达 15%^[40]。随着技术的改良, 现在通常使用的是两步旋涂法, 是将 PbX_2 ($\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}$) 溶解于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 或与 N,N-二甲基亚砜 (DMSO) 的混合溶剂。高沸点 DMSO 的存在可以溶解不溶于或微溶于 DMF 的卤化铅, 又可以形成高结晶度的氯化铅薄膜。Seok 等采用两步旋涂法制备的钙钛矿太阳能电池取得了 22.1% 的认证效率, 截止 2017 年底是最高纪录。

两步法制备钙钛矿薄膜优势很明显, 目前最常用的是两步旋涂法, 可控性好, 制备的钙钛矿薄膜厚度通常要比一步法厚, 不过其对上下两层前驱体溶液的浓度以及旋涂的转速有很高的要求, 否则容易造成某种组分过量, 严重影响器件性能。

1.3 有机无机杂化及无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

1.3.1 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

2009 年钙钛矿太阳能电池首次成功运用于光伏领域, 日本横滨大学的 Miyasaka 等第一次将 MAPbI_3 和 MAPbBr_3 制备成量子点用在染料敏化电池里做染料敏化剂, 用于敏化多孔 TiO_2 , 分别实现了 3.81% 和 3.13% 的光电转换效率^[41], 成功将钙钛矿材料引入太阳能电池领域。但是, 由于当时染料敏化电池都是使用液态电解液作导电层, 钙钛矿材料在里面极易降解掉, 受制于当时染料敏化电池结构, 制备的太阳能电池的寿命很短。两年后, Park 将 MAPbI_3 制备成 2-3 nm 的纳米晶体附着在 TiO_2 表面, 制备出光电转换效率达 6.54% 的太阳能电池^[42]。但这两种电池都采用液态电解液, 钙钛矿材料在其中容易降解或被腐蚀, 存在严重的稳定性的问题, 仅能维持几分钟的寿命。最初基于稳定性方面的考虑, 钙钛矿被认为并不适用于染料敏化电池。随后, 人们开始尝试直接在 TiO_2 的表面沉

积 MAPbI_3 ，并采用固态空穴传输材料替代液态电解液。2012 年 Park 首次使用 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料，制备出了全固态的钙钛矿太阳能电池，最高光电转换效率提高到 9.7%^[24]，最重要的是稳定性有了大幅度的提高，从几分钟提高到 500 小时，这为钙钛矿太阳能电池的发展开启了新篇章。几乎同时，牛津大学的 Snaith 使用 TiO_2 致密层做电子传输层，然后在氧化钛致密层上制备 Al_2O_3 介孔层代替 TiO_2 介孔层做支架，以佐证钙钛矿层中的光生电子运输主要发生在钙钛矿相中，同样采用 Spiro 做空穴传输层的全固态结构，如图 1.8 所示，得到的钙钛矿太阳能电池在短路电流不变的情况下，开路电压明显提高了，制备出了光电转换效率达 10.9% 的钙钛矿太阳能电池^[23]，这也为平面型钙钛矿奠定了基础。这两项研究是钙钛矿太阳能电池史上重大的突破，自此之后，钙钛矿太阳能电池引起了人们的广泛关注。一年之后，KRICT 的 Seok 采用一步反溶剂法将钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提升到 16.2% 的水平^[43]，钙钛矿太阳能电池光电转换效率增长的速度远超其他类型的太阳能电池，短短几年时间其光电转换效率已经超过多晶硅和有机太阳能电池过去几十年取得的成果，显示出巨大的潜力。

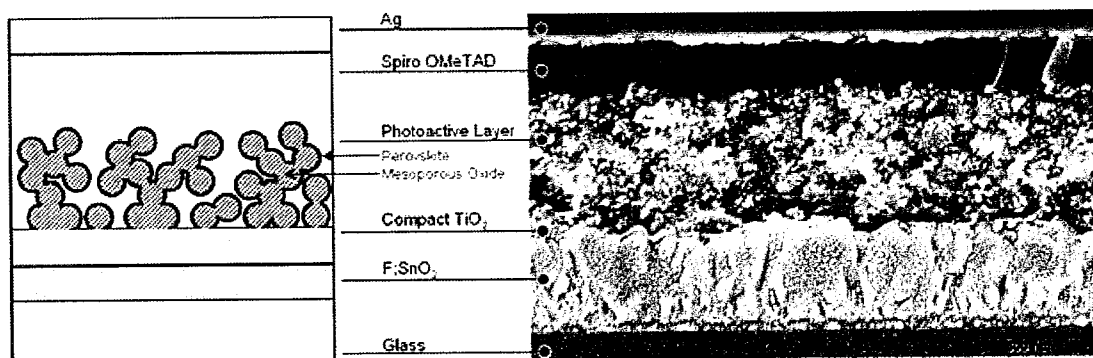


图 1.8 全固态器件横截面 SEM 图

2013 年，钙钛矿太阳能电池被《Science》评为年度十大科技进展之一。随后，钙钛矿太阳能电池光电转换效率进入快速发展时期，每年都有新纪录产生，科研工作者们不断优化实验工艺获得高性能钙钛矿器件，截至 2018 年年初，钙钛矿太阳能电池的认证效率已经达到 22.7%^[44]，这已经超过了多晶硅、碲化镉、铜铟镓硒等太阳能电池的光电转换效率，显示出巨大的潜力。2017 年，日本横滨大学的 Miyasaka，韩国成均馆大学的 Park 以及英国牛津大学的 Snaith 因为“发现并应用钙钛矿材料实现有效的能源转换”而被授予化学领域“引文桂冠奖”，

这个奖项一向被认为是诺贝尔奖的风向标，在过去的十几年里成功预测了超过 40 位诺贝尔奖得主，这是对钙钛矿太阳能电池及科研工作者的充分肯定。

以主流市场之一的多晶硅太阳能电池做对比，最早于 1985 年时，在实验室中多晶硅太阳能电池的光电转换效率就已经达到 15%，一直到 2004 年，经过近二十年的发展，其效率才增长到 20.4%，又经过十几年的发展，截至 2018 年初多晶硅电池的光电转换效率也不过才提升到 22.3%，几乎陷入停滞状态。仅就光电转换效率而言，钙钛矿太阳能电池已经取得明显的优势，而且效率上升势头依旧喜人，就目前来看，在未来数年内超过 25% 的光电转换效率并非难事。图 1.9 是美国国家可再生能源实验室总结的各种类型太阳能电池的效率发展情况。

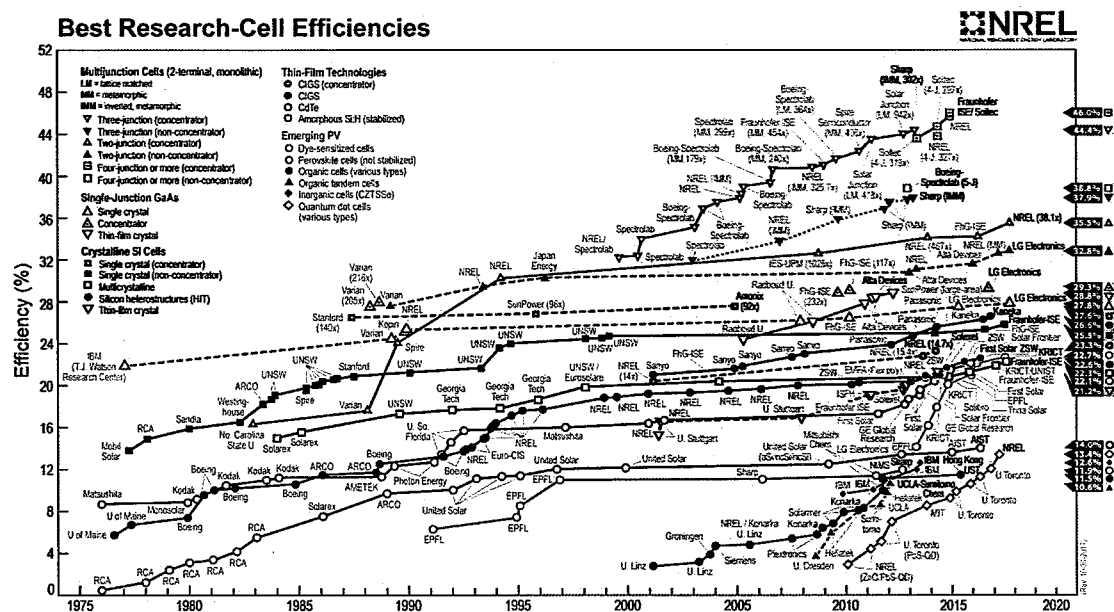


图 1.9 NREL 各类电池效率统计图

1.3.2 无机钙钛矿太阳能电池研究进展

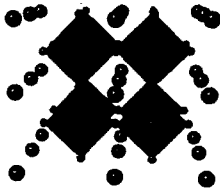
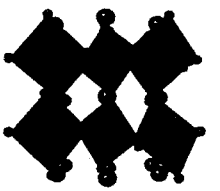
自从 2009 年有机无机杂化钙钛矿太阳能电池首次被报道以来，在不到十年的时间里，其光电转换效率从最初的 3.81% 迅速增加到 23.25%，表现出巨大的商业潜力，但是在商业化生产之前还是面临着致命的问题：稳定性，特别是热稳定性和湿度稳定性^[45]。众所周知，有机物在稳定性方面与无机物相比有着巨大的差距，那么将有机无机杂化钙钛矿中的有机成分用无机元素替代不失为一种好的解决方案，因为无机物相对于有机物在稳定性方面有得天独厚的优势。与有机无机杂化钙钛矿太阳能电池一样，无机钙钛矿太阳能电池同样也可以通过简单溶液旋涂法制备，近两年来，无机钙钛矿受到人们广泛的关注，光电转换效率和稳

定性的研究获得了突破性的发展。

无机钙钛矿主要分为两种，一种是铅基的无机钙钛矿，另外一种是无铅无机钙钛矿。第一次有关无机钙钛矿太阳能电池的报道始于 2012 年，是基于 CsSnI_3 的肖特基结结构($\text{ITO}/\text{CsSnI}_3/\text{Au}/\text{Ti}$)，仅取得 0.88% 的光电转换效率^[46]。两年后，使用普通钙钛矿结构 CsSnI_3 做光敏层的电池器件效率提高到 2.02%^[47]，无机无铅钙钛矿电池发展缓慢，有关无机无铅钙钛矿的研究相对较少，直到 2016 年才获得突破性发展，成功大学的 Chienyi Chen 等使用化学方法合成 CsSnI_3 量子棒，以此制备的器件效率达到 12.96%，但是目前来看 Sn 基的无机钙钛矿稳定性相对于有机无机杂化钙钛矿来说并没有提高，而且性能方面目前也没有优势。

铅基无机钙钛矿^[48-52]太阳能电池主要是指 CsPbI_3 、 CsPbI_2Br 和 CsPbBr_3 ，其中 CsPbI_3 有两种结构，正交相和立方相，其中立方相是钙钛矿相（黑相），正交相为非钙钛矿相（黄相），立方相 CsPbI_3 带隙为 1.73 eV，如图 1.10 所示^[53]，是 Cs^+ 取代了 MAPbI_3 中的有机基团 MA^+ ，是非常理想的叠层电池顶电池^[54-58]，但是室温或者潮湿环境里黑相的 CsPbI_3 极不稳定，很容易转变为黄相（非钙钛矿相），所以 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池对制备和保存环境有很高的要求。Henry Snaith 等人首次将 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 应用于钙钛矿太阳能电池中^[59]，他们发现在没有空气的氛围里可以制备稳定的黑相钙钛矿，而且在前驱体溶液中加入少量的 HI 可以大大降低其相变温度，在没有 HI 存在的情况下必须在高于 316℃^[60] 的热板上退火才可以生成黑相钙钛矿，而加入 HI 后仅需要 100℃，他们在平面结构上取得了 2.9% 的光电转换效率。为了使 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 更稳定，人们尝试了各种方法，比如用 Br 取代部分 I。虽然这种方法可以显著提高器件的稳定性，但也改变了其组分，导致带隙变宽，减小了对太阳光谱的响应范围，这不是我们想要的。为了提高 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 的稳定性，Luther 等人合成了表面活性剂包被的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 量子点，然后用乙酸甲酯清洗除去量子点表面未反应的残留物。这种小尺寸 CsPbI_3 量子点可以起到稳定 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 相的作用，制备的器件在潮湿环境中可以存放几个月，在平面结构上取得了 10.77% 的效率，开路电压高达 1.23 eV，这是无机钙钛矿的一次突破性进展，佐证了无机钙钛矿的可行性。上海交大的赵一新等在前驱体溶液中引入一定量的乙二胺铅碘，通过调整薄膜晶粒大小达到稳定钙钛矿相的目的^[61]，成功获得了光电转换效率达 11.88% 的全无机钙钛矿太阳能电池，且 $\alpha\text{-CsPbI}_3$

钙钛矿相在室温状态下可以稳定存在数月, 100℃加热情况下也能保持一个礼拜。最近, 美国国家可再生能源实验室的 Luther 等人再次打破了钙钛矿量子点薄膜太阳能电池的纪录, 效率达到 13.43%^[62], 其采用化学方法修饰 α -CsPbI₃ 量子点, 表面覆盖上 AX (A 为甲脒或甲胺, X 为卤素) 之后使得油胺和油酸配体数大大减少, 使得量子点的排列更紧密, 增强量子点间的电子耦合作用, 从而提高载流子的迁移率, 与之前结果相比短路电流密度大大增加, 使得光电转换效率显著提高, 达到 13.43%, 器件结构及性能如图 1.11 所示, 这是目前已发表的最高效率。

Cubic (α phase/black phase)	Orthorhombic (δ phase/yellow phase)
	
Pm3m	Pnma
Bandgap ~1.73 eV	Bandgap ~2.82 eV

1.10 立方相和正交相 CsPbI₃ 晶体结构及带隙

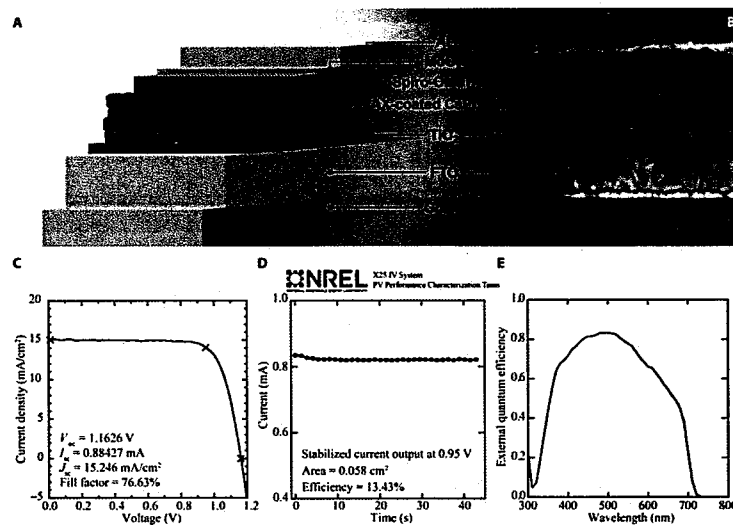


图 1.11 CsPbI₃ 量子点钙钛矿器件结构示意图及器件性能

用 Br⁻取代 CsPbI₃ 中的 I⁻, 禁带宽度从 CsPbI₃ 的 1.73 eV 变为 CsPbBr₃ 的 2.3 eV。由于 CsPbBr₃ 的正交相在室温状态下很稳定, 所以首次有关 CsPbX₃ 钙钛矿太阳能电池的报道就是基于 CsPbBr₃。Gary Hodes 等人使用两步法沉积钙钛矿薄

膜，器件结构是 FTO/compact TiO₂/mp-TiO₂/CsPbBr₃/HTM/Au，在使用 PTAA 做空穴传输层取得最高 5.95% 的光电转换效率^[52]，这与 MAPbBr₃ 的光电转换效率差不多，但是无机钙钛矿 CsPbBr₃ 展现出明显的稳定性，特别是热稳定性。为了进一步提高器件性能和稳定性，刘生忠等人制备出 CsPbBr₃ 量子点薄膜，然后使用含有 SCN⁻ 的乙酸乙酯溶液处理，得到了大晶粒的复合薄膜，以此制备的器件表现出优异的稳定性，光电转换效率也提高到 6.81%^[51]。唐群委等人使用多步溶液旋涂法制备 CsPbBr₃ 薄膜，制备出效率高达 9.72% 的器件^[63]，如图 1.12 所示，在高效率的同时展现出极强的稳定性，器件在室温，90% 的湿度条件下存放 130 天仍可保持初始 87% 左右的效率，在 80℃ 持续加热 40 天的情况下器件基本能保持初始效率的 90%，这比有机无机杂化钙钛矿的热稳定性高出许多，表现出极佳的高温湿度稳定性。

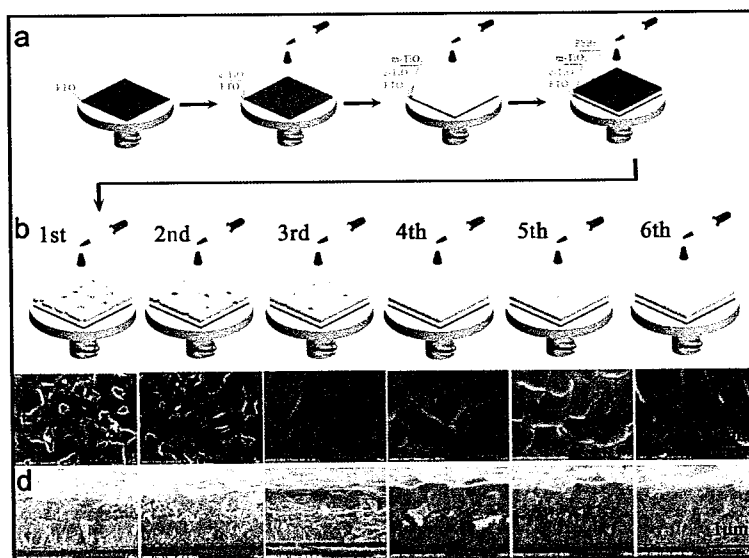


图 1.12 多步溶液旋涂法制备 CsPbBr₃ 薄膜

无机钙钛矿里另外一个进展比较迅速的是 CsPbI₂Br，因为黑相的 CsPbI₃ 在室温下不稳定，而 CsPbBr₃ 带隙宽，所以采用 Br-取代一部分的 I-有可能制备出效率高，稳定性好的器件。Snaith 等人进行了相关研究^[64]，使用 Br 取代 I，CsPbI_{3-x}Br_x (x=0-3) 的带隙随着 x 数值的增加而减小，并且 Br 取代能显著提高钙钛矿电池的稳定性，其中 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的光转换效率达到了 9.8%。为了进一步提高 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜的质量，林浩武等人采用共蒸发的方法精确控制 PbI₂ 和 CsBr 的化学计量系数比，退火后制备的薄膜晶粒尺寸可以

达到 $3\ \mu\text{m}$, 使用这种方法制备的器件, 光电转换效率提高到了 11.8% ^[65], 与之前的研究结果类似, 真空蒸发方法制备的无机钙钛矿 CsPbI_2Br 器件与有机组分的器件相比, 同样表现出优秀的稳定性, 放置两个月后仍能保持初始效率的 96% 左右。麦耀华等人使用双电子传输层 ZnO@C60 增强电子抽取能力, 制备出了光电转换效率 13.3% 的 CsPbI_2Br 器件, 在 85°C 条件下放置 360 小时仍能保持初始效率的 80% ^[66]。

这些研究结果都证实了无机钙钛矿比有机组份的钙钛矿器件稳定, 并且在器件光电转换效率方面目前已经取得了很大的进步, 但是由于带隙的原因, CsPbX_3 无机钙钛矿对太阳光的响应范围窄, 作为单结电池而言, 性能发挥受到严重制约, 但是用作叠层电池顶电池或者半透明柔性电池还是有很大空间, 相信经努力钙钛矿电池终将走向产业化, 为世界能源问题提供良好的替代方案。

1.3.3 钙钛矿太阳能电池的展望

以上我们从材料、制备工艺以及光电转换效率方面分析了钙钛矿太阳能电池的潜力和前景, 未来可期, 诱惑也足够大, 但是钙钛矿太阳能电池要想产业化, 有三个问题是必须要面对的: 第一是组件的稳定性, 第二就是保证效率前提下的大面积制备工艺, 第三是组件效率。

目前主流市场中的晶硅太阳能电池组件的生命周期是 20 年, 且在生命周期内效率衰减小, 年衰减率在 $0.25\text{--}0.5\%$, 钙钛矿电池目前还远远达不到这个指标, 这就意味着生命周期成本被无形中提高了很多倍。钙钛矿材料对水分、氧、紫外线、温度等都比较敏感, 长期使用稳定性的问题必须得到有效解决才能为商业化扫除障碍。另外, 小面积钙钛矿太阳能电池效率现在处于很高水平且在不断提高中, 但是大面积制备的组件效率降低很多, 所以发展出一个在保证效率前提下的大面积制备工艺极为关键。无论是组件稳定性还是大面积制备工艺, 这也都牵扯到同一个问题, 钙钛矿光伏组件在全生命周期内所能产生的能量与制备组件消耗能量是否划算, 这个比值越大, 证明其使用成本越低, 市场竞争力就越大。

目前钙钛矿太阳能电池的优点与缺点共存, 是第三代太阳能电池中最有希望改写目前的光伏市场格局的, 但在无法解决稳定性和大面积制备工艺之前, 很难被市场接纳, 希望通过广大科研工作者的努力能尽快解决这些问题, 尽早进入市场解决能源环境问题, 造福人类社会。

1.4 本论文的主要研究内容

钙钛矿材料因其独特优良的光电性能，如：载流子迁移率高、消光系数大、禁带宽度可调、载流子扩散长度长等，最近几年来获得了人们的广泛关注，在太阳能电池、发光二极管、传感器、发光二极管等方面都有长足的进步，特别是太阳能电池应用方面，因其低成本、高效率受到光伏产业的重点关注。传统光伏市场目前主要由单晶硅和多晶硅组件把持，两者在光伏市场的份额超过 95%，但是单晶硅和多晶硅组件的生产过程复杂，且在制备多晶和单晶硅的过程中需要消耗大量的能量，使得光伏组件成本高昂，发电成本高于传统火力发电成本，市场化运营受阻。钙钛矿太阳能电池的出现，让人们看到了光伏发电低成本且高效率的可能，为光伏发电的大规模推广和应用奠定了基础。

在本论文中，我们主要研究了两方面内容，第一，制备高效稳定的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池。第二，通过改善无机钙钛矿的成膜制备出了高效稳定的无机钙钛矿太阳能电池，并且具有普适性，以此制备的其他种类的无机钙钛矿太阳能电池均获得高的光电转换效率。

首先，在有机无机杂化型钙钛矿太阳能电池中，我们通过研究溶剂、掺杂对钙钛矿成膜的影响，制备出全覆盖、光滑致密、大晶粒的钙钛矿薄膜，我们通过引入两种不同的氯盐实现了对钙钛矿成膜的调控，两者有显著的协同效应，以此制备的钙钛矿太阳能电池表现出优秀的光电性能，同时器件的稳定性也明显提高了。

其次，在纯无机钙钛矿太阳能电池方面，我们研究了溶剂组分及溶剂挥发速度对钙钛矿薄膜结晶质量的影响，我们通过在溶剂 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）中掺入不同比例高沸点的二甲亚砜（DMSO）减缓溶剂的挥发速度，同时我们使用一步旋涂法并（不使用反溶剂萃取）进一步减少晶核中心及晶体生长速度，制备出了无孔洞、高结晶度、大晶粒的无机钙钛矿薄膜，以此制备的太阳能电池器件取得很高的光电转换效率。这种方法对制备无机钙钛矿太阳能电池都适用，其他几种无机钙钛矿电池都取得了极高的光电转换效率。此外，我们还研究了不同的空穴传输材料对器件性能和稳定性的影响。

本论文以制备高效稳定的有机无机杂化及无机钙钛矿太阳能电池为目标，全文共五章，具体内容如下：

第一章 主要介绍了人类社会发展与能源问题的矛盾，进而引入太阳能电池这一理想解决方案，然后分析了目前市场上各类太阳能电池的优缺点，分析了钙钛矿材料的优点及钙钛矿太阳能电池的工作原理、制备方法等，表明钙钛矿太阳能电池在未来光伏市场中的巨大潜力，最后介绍了目前有机无机杂化及无机钙钛矿太阳能电池的研究现状，并对钙钛矿太阳能电池的未来做了展望。

第二章 主要详细介绍了钙钛矿太阳能电池的制备及分析表征方法。

第三章 介绍了氯盐掺杂对制备钙钛矿薄膜的影响，详细描述了 MACl 和 CsCl 对制备光滑高结晶度钙钛矿晶体的重要性，而钙钛矿薄膜的质量是钙钛矿器件性能的主要决定因素。两种氯盐对制备高效稳定钙钛矿器件有重要的作用。钙钛矿前驱体溶液中，如果两种氯盐都不添加，反溶剂法制备的钙钛矿薄膜由于结晶速度过快，表面有大量肉眼可见的裂纹，影响光吸收，而且产生的光生载流子容易复合掉。在前驱体溶液中加入 MACl 时，能够消除钙钛矿薄膜表面的裂纹，而同时加入适量的 MACl 和 CsCl 不仅能够消除裂纹的产生，而且能够显著提高钙钛矿薄膜的结晶性。

第四章 详细介绍了溶剂挥发速度对 CsPbI_3 无机钙钛矿成膜质量的影响，我们通过在溶剂 DMF 里掺入适量高沸点的 DMSO 以及通过室温放置不同时间再退火的方法减缓钙钛矿薄膜中溶剂挥发的速度，减少成核中心及减缓结晶速度，制备出无孔洞大晶粒高质量的钙钛矿薄膜。此外，我们还研究了不同的电子传输材料和空穴传输材料对器件性能和稳定性的影响，以及将这种方法推广到其他无机钙钛矿太阳能电池进而制备出了高效的器件。

第五章 首先介绍了通过 Br 掺杂，取代 CsPbI_3 中的部分 I 能够增强 CsPbI_3 无机钙钛矿对湿度的耐受性，但是同时带来了光照的不稳定性。通过减少 Br 的掺杂，能够减小由于光照引发相分离带来的不稳定性，调控 Br 的参入量制备出了高效率的器件。

第六章 总结了本论文中的研究成果，并展望未来钙钛矿太阳能电池的发展。

第二章 钙钛矿太阳能电池的制备与表征

2.1 引言

钙钛矿材料是自然界中非常常见的一种物质，最早发现于 1839 年，随后以俄罗斯地质学家 perovski 的名字命名，目前已发现的钙钛矿材料超过一百种，其化学通式为 ABX_3 ，广义上的钙钛矿材料具有很多特性，比如，高温超导、催化、压电性、铁电性等，已经大量运用于日常生活中。而用于光伏的钙钛矿材料通常 A 位是有机阳离子 MA^+ 、 FA^+ 或者金属离子 Cs^+ 、 Ru^+ 等，B 位通常是 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 或者 Bi^{3+} ，而 C 位通常是卤素元素 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ，有机无机杂化型钙钛矿材料首次应用于太阳能电池是 2009 年，取得 3.81% 的光电转换效率，随后经过广大科研工作者的努力，光电转换效率在不到十年的时间里快速增长到 23.25%，走过了晶硅太阳能电池过去几十年的路程，表现出惊人的潜力。

高效率 and 稳定性的钙钛矿器件是人们研究的热点和重点，有机无机杂化型钙钛矿材料在取得了很高的光电转换效率，但是在稳定性方面却不如光电转换效率那般耀眼，为了解决这个问题，人们逐步发现并制备了无机钙钛矿电池，因为无机元素在稳定性方面相对于有机材料有着天然的优势。经过人们的不懈努力，无机钙钛矿器件光电转换效率已经超过 13%，并且热稳定性和湿度稳定性与有机无机杂化钙钛矿器件相比有明显的优势。

无论是有机无机杂化钙钛矿器件还是无机钙钛矿器件，取得高效稳定的核心是制备全覆盖、高结晶性、低缺陷密度的钙钛矿薄膜，所以开发一种有效的成膜方法是制备高效稳定钙钛矿太阳能电池的基础。现在科学家们开发出许多沉积方法，包括：一步旋涂法、两步旋涂法、气相沉积法、喷墨打印、刮涂法以及 3D 打印法^[67]等。这些方法各有优缺点，不过目前主流的制备方法还是一步旋涂法和两步旋涂法。

另外电子、空穴传输层的选取，界面的优化等对器件的性能也有很好的帮助，随着科研工作者们深入研究，钙钛矿器件的性能和稳定性有了大幅度的提高。本论文里钙钛矿电池的主要制备方法是一步旋涂法，主要表征手段、方法有：X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、紫外光电子能谱 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)、扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM)、

IV 模拟器、紫外可见吸收光谱 (Ultraviolet-visible Spectroscopy, UV-Vis)、X 射线能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、光致发光光谱 (Photoluminescence Spectroscopy, PL)、时间分辨光谱 (Time-resolved Spectrum, TRPL)、外量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 等。

2.2 钙钛矿太阳能电池的制备

2.2.1 ITO 导电玻璃的清洗

本论文中使用的是商业化的透明导电玻璃 ITO，长宽厚度分别为 $14.9 \times 14.9 \times 0.7$ mm，方阻 $< 15 \Omega$ ，ITO 膜厚约为 $1200 \pm 50 \text{ \AA}$ ，透光率 $\geq 86\%$ ，我们使用紫外-可见分光光度计对 ITO 薄膜的透光率进行透射光谱测试，如图 2.1 所示。ITO 导电玻璃在使用之前先在背面玻璃右下角用金刚笔刻上编号 1,2,3...，以便在制备器件的过程中容易辨识。然后将编好号的透明导电玻璃放于聚四氟乙烯的架子上，放入烧杯中，加入 1:40 左右去离子水稀释的洗涤剂溶液，液面没过导电玻璃即可，置于超声清洗机中超声清洗 15-30 分钟，到时间后倒掉溶液，然后去离子水冲洗一遍，再将导电玻璃没入去离子水中超声清洗 15-30 分钟。随后再用丙酮和异丙醇分别超声清洗 15-30 分钟。清洗完毕后，将导电玻璃没入异丙醇中存放待用。

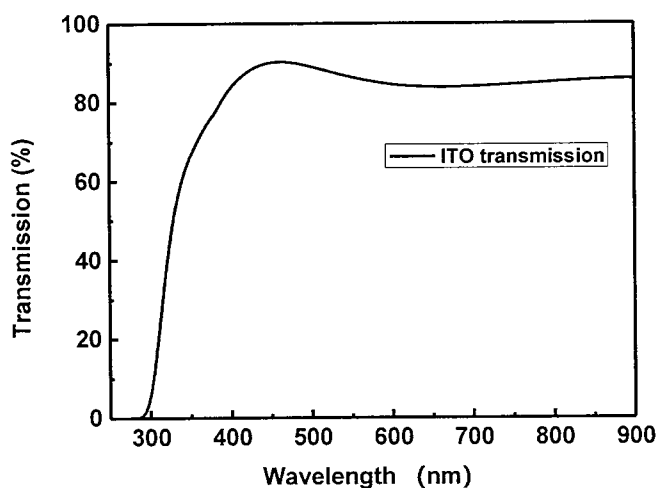


图 2.1 ITO 透光率曲线

2.2.2 电子传输层材料

电子传输层材料通常是一种具有较高电子亲和能的 n 型半导体材料, 本论文制备的钙钛矿太阳能电池是正式平面结构, 其中电子传输层 (ETL) 的作用主要是有效抽取钙钛矿光敏层中的电子, 并阻止空穴向阴极迁移。通过选取能级匹配的电子传输材料可以优化器件的光电转换效率, 一个合适的电子传输层必须满足: 其导带底要与钙钛矿材料的最低未占分子轨道 (LUMO) 相近或略低, 这样能够增加电子抽提能力。通过进一步优化其厚度可以有效传输电子, 避免载流子在钙钛矿层里复合影响器件效率。目前已经开发出许多用于电子传输层的材料, 主要有: TiO_2 ^[30], SnO_2 ^[68]、 ZnO ^[69]、 ZnMgO 、以及富勒烯衍生物 PCBM 等, 本论文主要使用的电子传输层材料是 TiO_2 , SnO_2 以及 ZnMgO , 下面主要就这三种材料作简单介绍:

一、二氧化钛 (TiO_2)

二氧化钛是钙钛矿太阳能电池中最常用的一种电子传输层, 通常有三种同质异形体, 板钛矿、锐钛矿和金红石。钛矿是锐钛矿结晶过程中的中间相, 在没有杂质情况下无法稳定存在, 锐钛矿在高温 (750°C) 时转变为金红石, 所以这三种二氧化钛只有金红石相是稳定相, 通常用于钙钛矿太阳能电池电子传输层的是锐钛矿。二氧化钛最早应用于燃料敏化电池中, 用作一种吸光染料, 后来被引入到钙钛矿太阳能电池中, 其导带底 (-4.1 eV) 稍低于钙钛矿材料的 LUMO (最低未占分子轨道) 能级, 所以能够有效抽取钙钛矿层中的电子以及阻挡空穴的注入。二氧化钛层的制备目前已经开发出许多种方法, 比如旋涂法^[68, 70, 71]、喷雾热解法^[72]、磁控溅射^[73]、原子力沉积法^[74]等, 各有优缺点: 比如喷雾热解法需要在高温 (500°C) 下进行, 消耗能量高, 并且不能用于柔性衬底。本论文中使用的是溶液旋涂法, 用水热法合成二氧化钛纳米颗粒, 使用的时候直接旋涂, 其中二氧化钛的具体合成方法具体如下:

首先在洁净的烧瓶中加入 8mL 的无水乙醇, 然后逐滴加入 2mL 的无水四氯化钛 (99.9%, TiCl_4) 并不断搅拌, 随后转移到一个含有 40mL 苯甲醇的 100mL 烧瓶中, 烧瓶置于 80°C 水浴锅中搅拌反应 9 个小时, 冷却后的溶液呈现透明状分散良好的 TiO_2 纳米颗粒。然后取 4 毫升的上述溶液加入 36 毫升的二乙醚, TiO_2 纳米颗粒会沉淀析出, 然后离心分离, 沉淀物用丙酮洗涤, 最后用无水乙醇重新

分散即可得到 TiO_2 的胶体溶液，质量浓度约为 28 mg/mL (3.54 wt.%), 合成的 TiO_2 纳米颗粒溶液可以放置于 4℃ 的冰箱里保存备用，使用的时候用无水乙醇按照 1:2 的比例稀释 (1.18 wt.%), 同时加入 10-20 mol% 的二异丙氧基双乙酰丙酮钛 (TiAcAc) 增加分散性，充分混合后应至少静置两个小时再使用，分散后的溶液保存数月仍可使用。

取用洗净的 ITO，用氮气吹干，然后紫外处理 10 分钟，用移液器取 50 μL 配制好的 TiO_2 纳米颗粒溶液滴加在 ITO 表面，以 1000-5000r/min 的转速旋涂 30 s，旋涂后的 ITO 放置于 150℃ 的热板上退火 30 分钟，整个操作过程在空气氛围中即可。

二、二氧化锡 (SnO_2)

众所周知，二氧化钛是钙钛矿太阳能电池电子传输层最常用的一种材料，无论是介孔结构还是平面结构。但是介孔结构的钙钛矿电池不利于成本的控制和柔性电池的制备，而基于二氧化钛平面结构的钙钛矿太阳能电池又有很大弊端，比如，存在严重的回滞现象，在紫外光的照射下电池性能很快衰减，如图 2.2 所示，这是由于二氧化钛的先天结构导致的，因为二氧化钛里存在很多氧空位缺陷，这些缺陷的存在使其容易与周围环境中的氧相互作用^[75]，但这种结合并不稳定在紫外光的作用下容易解吸附^[76]，内部发生电子空穴复合，降低电池的短路电流密度，最终影响器件的性能，紫外光造成器件性能衰减的可能机制如图 2.1 所示。

而二氧化锡的禁带宽度在 3.7-4.0 eV，对可见光的吸收弱在紫外波段有较强吸收，是一种性能优良的透明半导体材料，二氧化锡具有可低温制备，比传统的二氧化钛更深的导带，更高的电子迁移率，用作钙钛矿太阳能电池能够显著增强电子抽提能力，是一种更好的电子传输材料^[77]，如图 2.3 所示。本论文中制备的高性能钙钛矿器件主要使用的就是基于二氧化锡的电子传输层， SnO_2 溶液的配制方法如下：

SnO_2 纳米颗粒溶液购买于 Alfa Aesar，是一种 15% 的胶体溶液，使用的时候，移液器移取 1mL 的母液，然后加入 3 mL 的去离子水稀释，同时加入 0.1% 的曲拉通分散剂增加分散性，充分混合后使用。

三、锌镁氧 (ZnMgO)

ZnO 广泛应用于钙钛矿太阳能电池的电子传输层，镁掺杂的氧化锌即锌镁氧

普遍被认为是一种 n-型电子传输层，与氧化锌相比具有更宽的光学带隙，导带底的优势使其更容易将钙钛矿层中的电子抽取出来，

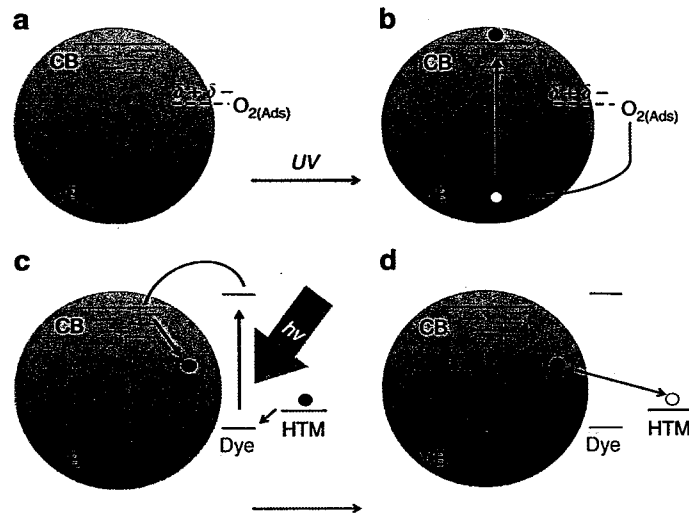


图 2.2 紫外光引发钙钛矿器件性能衰减的可能机制

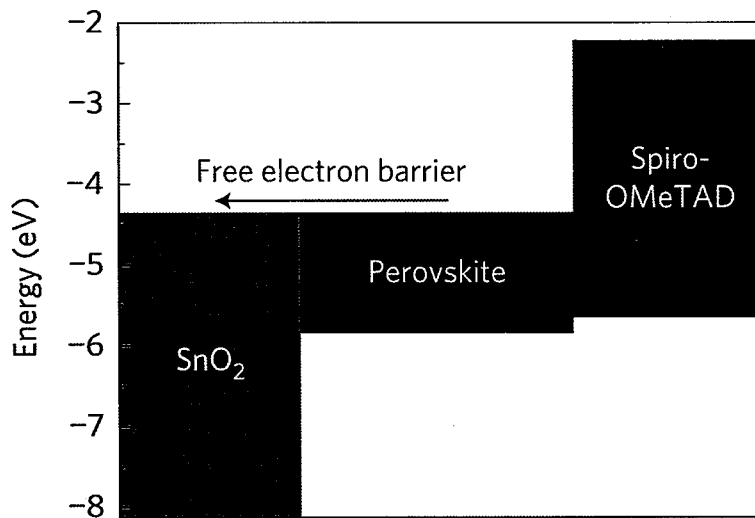


图 2.3 电子传输层、钙钛矿以及空穴传输层导带（能级）示意图

2.2.3 空穴传输材料

在各种结构的钙钛矿太阳能电池中，空穴传输层几乎是不可缺少的。空穴传输材料的主要作用是收集钙钛矿层中产生的空穴，使内部产生的电子空穴对有效分离，作为空穴传输材料必须具备以下几个特点，第一，空穴传输材料的 HOMO 能级与钙钛矿材料的价带匹配，保证空穴在界面能够有效传输。第二，必须要有优良的空穴迁移率，如果空穴迁移率不足，钙钛矿材料产生的空穴不能有效传输，将会导致内部发生电子空穴对的复合，影响器件的性能，也会对造成严重的回滞

现象。为了将来能商业化生产，其他还需要具备的要素比如：要有良好的稳定性^[78-81]，生产成本低，可溶性良好，容易沉积等。

目前空穴传输材料大致可以分为三类，无机材料、聚合物类以及有机小分子类，其中无机空穴传输材料有 CuI ^[82]、 CuSCN ^[83, 84]、 CuCrO_2 ^[85]、 CuGaO_2 ^[86]、 NiCoO_2 ^[87]以及 NiO ^[88, 89]等，无机空穴传输材料具有空穴迁移率高的特点，但是沉积这类无机材料比较困难，因为在最常见的正式结构器件中，空穴材料需要沉积在钙钛矿薄膜上，这类无机材料的溶剂通常会破坏钙钛矿层，对器件性能和稳定性有负面作用，随着技术的改进，其中一部分无机空穴材料也取得了优异的性能，比如 CuSCN ，Gratzel 以此制备出了光电转换效率超过 20% 的器件。但目前来看，运用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料主流还是 Spiro-OMeTAD，下面就本论中使用的空穴传输材料做一个简单的介绍：

Spiro-OMeTAD

Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spiro-bi fluorene)全称是 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴，最早是 Gratzel 于 1998 年首次报道^[90]，随后授权给 Merck 公司，目前是钙钛矿太阳能电池中使用频率最高的空穴传输材料，最高已占分子轨道（HOMO）能级为 5.22 eV，分子结构如图 2.3 所示，本论文中使用的 Spiro-OMeTAD 溶液配制方法如下：首先配制 260mg/mL 的锂盐（LI-TFSI，双（三氟甲磺酰）亚胺锂）乙腈溶液，然后称取 72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD 粉末置于小试剂瓶中，加入 1 mL 的氯苯，轻轻摇晃待完全溶解后，加入 35 μL 的锂盐溶液和 30 μL 的 TBP（4-叔丁基吡啶），混合均匀后置于氧气氛围中氧化 24 小时以上使用。

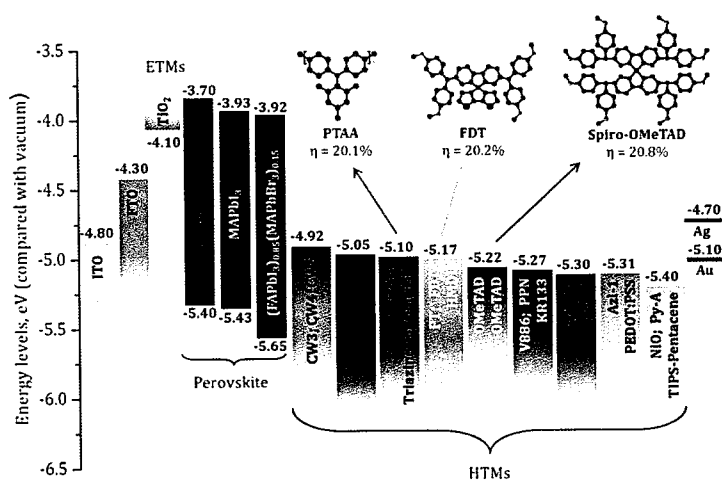


图 2.4 钙钛矿太阳能电池组分材料能级以及高效空穴传输材料 HOMO 能级结构示意图

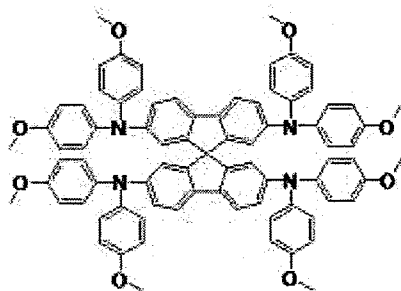


图 2.5 Spiro-OMeTAD 的分子结构

聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)

P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) 聚(3-己基噻吩-2,5-二基) 具有较高的空穴迁移率, 是有机太阳能电池中常用的电子给体材料以及有机 LED 中的一种空穴注入材料, HOMO 能级为 5.1 eV, 化学结构式如图 2.6 所示。本论文中使用的 P3HT 溶液的配制方法为: 称取 20 mg 的 P3HT 粉末, 然后加入 1 mL 的氯苯搅拌 1 小时直至完全溶解待用。

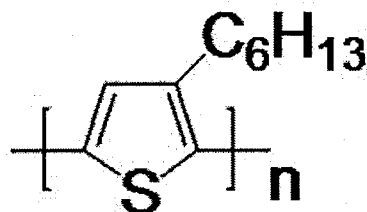


图 2.6 P3HT 的化学结构式

2.2.4 有机无机杂化钙钛矿

本论文中研究的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池, 吸光层组分为 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3)_{0.87}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)_{0.13}$, 我们通过在钙钛矿前驱体溶液中添加两种不同添加剂提高沉积钙钛矿薄膜的质量, 这两种添加剂分别是 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ 和 CsCl , 其中 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ 的缩写为 MA, CH_3NH_3 的缩写为 FA。这三种钙钛矿钙钛矿薄膜均采用一步反溶剂法制备, 前驱体溶液的配制方法如下:

首先分别称取 714.6 mg 的 PbI_2 、223.6 mg 的 FAI 和 112.0 mg 的 MABr (摩尔比为 1.55:1.3:0.2), 然后加入 1 mL 溶剂 DMSO:DMF (4:1) 和磁子, 置于 60°C 带有磁力搅拌功能的热板上搅拌, 直至完全溶解待用。添加了 MACl 的

(FAPbI₃)_{0.87}(MAPbBr₃)_{0.13} 前驱体溶液在上述溶液的基础上加入 0.3 M 的 MACl, 第三种前驱体溶液为同时加入 MACl (0.3 M) 和 CsCl (0.1 M)。

2.2.5 无机钙钛矿

本文论中研究的无机钙钛矿太阳能电池, 吸光层组分分别为: CsPbI₃、CsPbI₂Br、CsPbBr₃ 以及 CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃, 这些无机钙钛矿均采用一步旋涂法制备, 它们的前驱体溶液的配制方法如下:

一、CsPbI₃

分别称取 461.01 mg 的 PbI₂ 和 259.81 mg 的 CsI, 加入 1 mL 的溶剂 DMF:DMSO (4:1)和磁子, 置于 60℃带有磁力搅拌功能的热板上充分搅拌, 直至完全溶解待用。

二、CsPbI₂Br

分别称取 184.4 mg 的 PbI₂、146.8 mg 的 PbBr₂ 和 207.8 mg 的 CsI (摩尔比为 0.4:0.4:0.8), 加入 1 mL 的溶剂 DMF:DMSO (4:1)和磁子, 置于 60℃带有磁力搅拌功能的热板上充分搅拌, 直至完全溶解待用。

三、CsPbBr₃

分别称取 85.1 mg 的 CsBr 和 146.8 mg 的 PbBr₂ (摩尔比为 0.4:0.4), 加入 1 mL 的溶剂 DMF:DMSO (1:4)和磁子, 置于 60℃带有磁力搅拌功能的热板上充分搅拌, 直至完全溶解待用。

四、CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃

分别称取 220.8 mg 的 CsI、391.9 mg 的 PbI₂、31.9 mg 的 CsBr 以及 55.1 mg 的 PbBr₂ (摩尔比为 0.85:0.85:0.15:0.15), 加入 1 mL 的溶剂 DMF:DMSO (4:1)和磁子, 置于 60℃带有磁力搅拌功能的热板上充分搅拌, 直至完全溶解待用。

2.2.6 钙钛矿太阳能电池的制备

一、钙钛矿太阳能电池的结构

本论文主要研究的是制备和优化正型结构的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池和无机钙钛矿太阳能电池。这两种钙钛矿太阳能电池具有相同的结构, 其基本结构是: 玻璃衬底/ITO/ETL/钙钛矿/HTL/Au, 其中 ETL 和 HTL 分别指的是电子传输层和空穴传输层, 器件结构示意图如图 2.7 所示。每块衬底上有四个小电池,

其中 Au 电极和空穴传输层重叠的部分为有效面积，大小为 0.1 cm^2 。

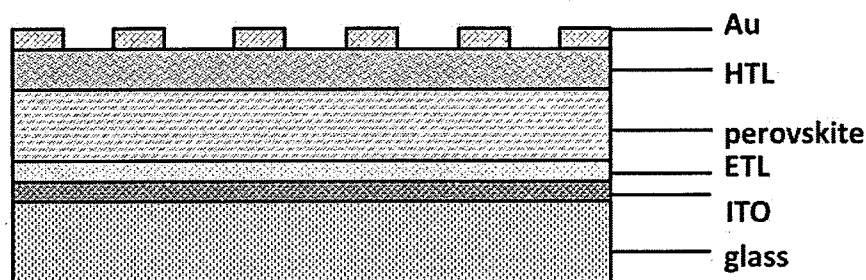


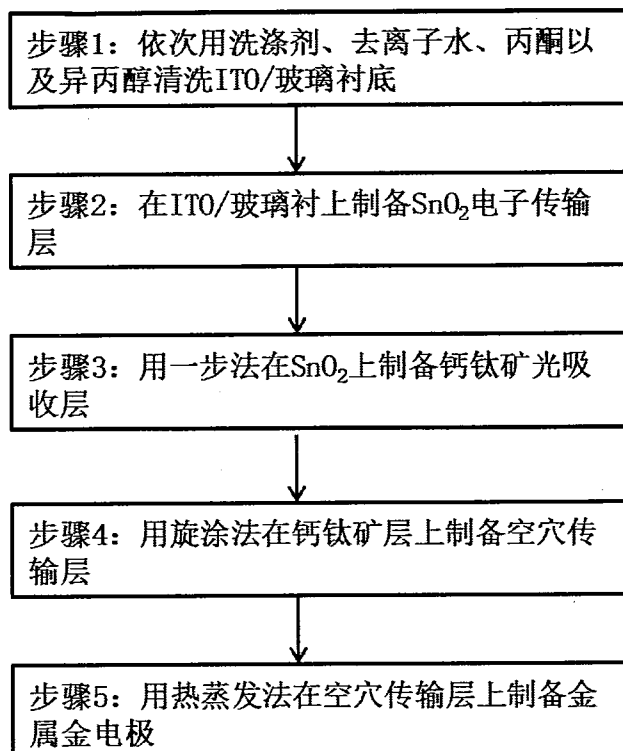
图 2.7 钙钛矿太阳能电池器件结构示意图

二、有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的制备方法

在本论文中，我们制备有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的具体流程如下：

- 1、首先将 ITO 导电玻璃用洗涤剂超声清洗 15-30 分钟，到时间后倒掉溶液，然后去离子水冲洗一遍，再将导电玻璃没入去离子水中超声清洗 15-30 分钟。随后再用丙酮和异丙醇分别超声清洗 15-30 分钟，洗涤完毕的 ITO 导电玻璃用氮气枪吹干放入紫外臭氧机里紫外处理 10-20 min 除去表面有机物及增加亲水性。
- 2、在 ITO 表面制备二氧化锡电子传输层，溶液制备方法如前文所述，旋涂转速为 4000 r/min，旋涂时间为 30 s，旋涂完电子传输层后置于 150°C 热板上退火处理 30 min，然后再放入紫外臭氧机里紫外处理 10-20 min。
- 3、将制备好电子传输层的 ITO 导电玻璃迅速放入氮气手套里进行下一步钙钛矿层的制备，三种钙钛矿薄膜的旋涂条件一样，旋涂过程分为两步，第一步条件为在电子传输层上滴加 $40 \mu\text{L}$ 的钙钛矿前驱液以 2000 r/min 的转速旋涂 60 s，然后滴加 $150 \mu\text{L}$ 的氯苯做反溶剂萃取，旋涂转速为 5000 r/min 30 s，将制备好的钙钛矿薄膜置于湿度 30-40% 的空气氛围中 150°C 退火 20 min。
- 4、将退完火的钙钛矿薄膜拿进氮气手套箱进行空穴传输层的制备，在钙钛矿薄膜表面旋涂 Spiro-OMeTAD，2500 r/min 30 s，旋涂完毕后将器件放入氧气手套箱氧化处理 2 小时。
- 5、沿着器件边缘用手术刀刮开放入掩模板中蒸发金电极，背景真空度应低于 $1 \times 10^{-4} \text{ pa}$ ，蒸发速度为 $4 \text{ \AA/s}$ ，厚度为 60 nm 左右。

上述具体步骤示意图如图 2.8 所示。



2.8 钙钛矿太阳能电池制备步骤流程图

三、无机钙钛矿太阳能电池的制备方法

本论文中无机钙钛矿太阳能电池的制备工艺与有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的制备方法相仿，都是一步法，但不需要反溶剂萃取，具体制备方法如下：

- 1、清洗 ITO 导电玻璃，具体方法如上所述。
- 2、制备二氧化锡电子传输层，溶液制备方法如前文所述，旋涂转速为 4000 r/min，旋涂时间为 30 s，旋涂完电子传输层后置于 150℃热板上退火处理 30 min，然后再放入紫外臭氧机里紫外处理 10-20 min。
- 3、在电子传输层上滴加 40 μL 的无机钙钛矿前驱液，然后以 1500 r/min 的转速旋涂 60 s，旋涂后的钙钛矿薄膜先在室温下放置 10-60 分钟，钙钛矿薄膜慢慢由黄色变黑，然后再在手套箱内退火，不同组分的钙钛矿薄膜放置的时间是不同，而且跟温度也有很大关系，温度越高放置的时间越短。在室温 25℃左右的情况下，其中 CsPbI_3 和 CsPbI_2Br 薄膜大约放置 40 分钟效果最佳， $\text{CsPb(I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 薄膜放置 30 分钟左右就能变黑，这三种薄膜都在氮气手套箱中退火，退火温度为 340℃，10 分钟。而 CsPbBr_3 薄膜放置 10 分钟左右慢慢变为橙红色，然后在 250℃下退火 10 分钟即可。

- 4、待退火后的薄膜冷却至室温后就可以旋涂空穴传输层 Spiro-OMeTAD 或者 P3HT, 其中 Spiro-OMeTAD 旋涂条件为 2500 r/min 30 s, P3HT 为 1500 r/min 30 s, Spiro-OMeTAD 旋涂完毕后需将器件放入氧气手套箱氧化处理 2 小时, 而 P3HT 不需要氧化处理。
- 5、最后将器件放入掩膜板中蒸发金电极, 厚度 60 nm。

2.3 钙钛矿薄膜及器件的表征方法

2.3.1 X 射线衍射 (XRD)

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 是通过 X 射线在样品晶体内的衍射现象来获得衍射信号特征, 然后经过处理获得衍射图谱的一种表征方法。可以用来获取样品结构、成分、结晶质量及缺陷等信息, 它的使用范围很广, 包括单晶、多晶、粉末等, 其仪器结构简图如图 2.9 所示。当 X 射线透射到样品中, 由于样品晶体中的原子的存在, X 射线会发生散射现象, 发出散射波, 而样品晶体中原子是周期性排列的, 就造成了某些方向上的散射波会相互抵消, 另一些方向上相互加强, 这就出现了衍射的现象。X 射线衍射图谱的强度以及半峰宽与样品晶粒的结晶质量以及晶粒大小有关, 结晶性越好, 峰的强度越大, 样品晶粒越小, 衍射峰越宽。其中样品晶粒大小和衍射峰宽的关系可以用谢乐公式 (Scherrer) 描述:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

其中 D 指的是晶粒的大小, K 指的是 Cherrer 常数, 与 β 有关, 当 β 为衍射峰半宽高时 $K=0.89$, 当 β 为衍射峰积分宽度时 $K=1.0$, λ 为 X 射线光源的波长, θ 为衍射角。

本论文中使用的 X 射线衍射仪是清华大学的 Rigaku D/MAX-2500, 其中 X 射线的光源 $\text{CuK}\alpha$, 波长为 0.154 nm。测试时, 将有机无机杂化/无机钙钛矿薄膜旋涂在玻璃衬底上, 使用 θ - 2θ 的扫描方式扫描。

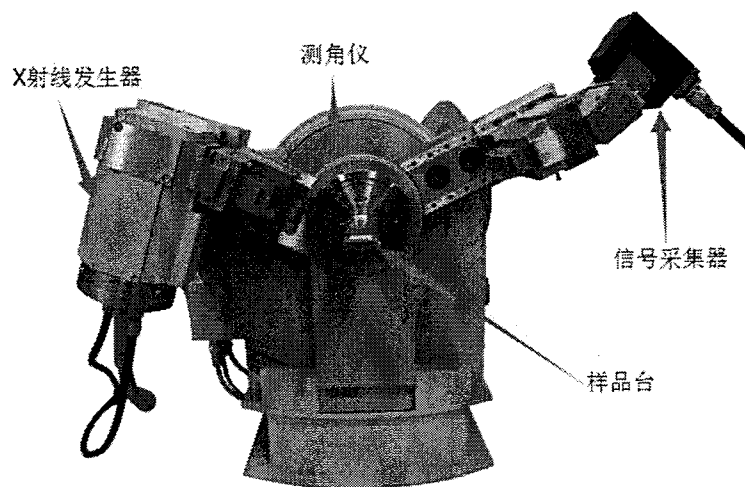


图 2.9 XRD 仪器的结构简图

2.3.2 扫描电子显微镜（SEM）

扫描电子显微镜（Scanning electron microscope, SEM）是介于光学显微镜和透射电镜之间的一种表面形貌表征方式,其工作原理是通过狭窄的电子束对样品的表现进行扫描,样品表面与电子束相互作用产生俄歇电子、连续谱 X 射线、特征 X 射线和二次电子等效应,激发出各种物理信息,其中主要利用二次电子信号成像来获得样品表面形貌的详细信息,扫描电子显微镜是科学研究中最常用的表征方法之一^[91]。其工作原理是,首先由电子枪发射电子束,然后在 2-30 KV 的加速电压下对电子进行加速,最后通过电磁透镜光学系统汇聚成 5-10 nm 的电子束,并在样品的表面聚焦,样品表面与电子束相互作用产生的信号被接收器接收,然后放大后对荧光屏的亮度进行调制,而样品表面的发射信号与荧光屏上的亮点对应,亮点的亮度和激发后电子的能量呈正相关关系,这样样品表面的形貌特征信号就被转化为放大像。扫描电子显微镜具有很多优点:第一,与普通光学显微镜相比,扫描电镜具有很高的放大倍数,通常在几万到数十万倍不等。第二,景深大,视野宽阔,这样能够观察出样品表面的平整度微观结构。第三,通过加装 X 射线能谱仪,在获取样品表面形貌的同时,也能获取样品的成分信息,使用起来十分便捷。

本论中对不同钙钛矿薄膜以及器件截面图的表征均使用的是美国 FEI 的扫描电子显微镜,型号是 Nova nanoSEM 650。

2.3.3 能谱仪 (EDS)

能谱仪 (Energy dispersive spectrometer, EDS) 是一种定量分析样品元素组成及含量的一种分析测试方法, 通常 EDS 是作为 SEM 的一个集成附件来使用, 在获取 SEM 图像的同时可以对样品表面的成分进行定量、定性的分析。其工作原理是: 首先电子枪发射高能电子束, 对样品的表面微区进行轰击, 获得能量后发生电子跃迁, 在这个过程中释放 X 射线, 样品中各元素都有自己的 X 射线特征波长, 在能级跃迁的过程中释放的能量直接决定了特征波长的大小, 不同元素具有不同的 X 射线光子能量, 根据 X 射线光子能量就可以对样品进行含量和成分的分析^[92-94]。能谱仪在分析样品时具有很多优点, 第一, 能够在几分钟内获得样品微区内的所有元素 (Be-U) 的定性、定量数据。第二, 能谱仪在测试时需要的探针电流很小, 对容易损伤的样品损伤小, 特别是在本实验中, 有机无机杂化钙钛矿薄膜容易受损。第三, 检测限低, 在 0.1-0.5%。

本论文中使用的是中国科学院半导体研究所集成中心 FEI Nova nanoSEM 650 扫描电镜集成的 EDS, 在获取 SEM 表面图像的同时采集样品成分的定量信息。

2.3.4 光致发光光谱 (PL)

光致发光光谱仪 (PL) 是一种无损、方便、快速表征半导体材料性能的方法, 比如, 材料的发光性能、缺陷等^[95]。对于半导体材料而言, 高于其吸收限的能量很容易能够被吸收, 吸收能量后电子发生跃迁, 在价带留下空穴, 所以在其表面会产生大量额外的电子空穴对, 处于准平衡态, 这些处在准平衡态电子空穴对会向体内扩散, 并且有一部分将会复合掉, 发射光子, 产生不同波长或能量的光谱图, 这个过程包括两部分, 磷光发光和荧光发光。能够发射光子的复合主要包括: 自由激子复合、束缚激子复合、自由载流子复合、浅能级与本征带间的载流子复合、施主受主对复合以及电子空穴对的深能级复合。半导体材料的受激光致发光是多种复杂物理过程的综合反映, 所以通过光致发光光谱可以了解半导体材料的本质信息。

本论测试使用的光致发光光谱仪有两种, 其中无机钙钛矿薄膜 PL 测量使用的是国家纳米科学中心的光谱仪 Nanolog TCSPC (美国), 激发波长是 410 nm。有机无机杂化钙钛矿薄膜 PL 测试使用的是北京大学分析测试中心的 FLS980 (爱

丁堡, 英国), 激发波长是 470 nm.

2.3.5 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)

紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 是分子中价电子跃迁的结果, 属于分子光谱的范畴, 分子在入射光照射时, 吸收能量, 电子发生跃迁, 从低能级跃迁到高能级。材料对紫外可见光的吸收与分子的电子结构有关, 通过物质分子或离子对紫外可见光的吸收光谱可以对物质的结构、组成以及含量进行定性定量的分析^[96, 97]。紫外可见吸收光谱可以用于化合物的鉴定、纯度的检查、异构体的确定以及定量分析等, 是一种应用范围广、灵敏度高的快速分析方法。

本论中使用的是中国科学院理化研究所的紫外可见分光光度计, 型号是 Varian Carry 5000 (美国), 通过测量无机钙钛矿/有机无机杂化钙钛矿薄膜的吸收光谱, 可以获得其禁带宽度。

2.3.6 X 射线光电子能谱 (XPS)

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 通常用来对固体样品表面的元素进行定性定量分析的一种测试方法, 可以分析测试样品的元素组成、价态等。其工作原理是, 当一束 X 射线照射到样品表面时, 获得能量的核外电子受激发跃迁, 产生与内层电子能级有关的光电子, 利用能量分析器分析这些具有特征能量的光电子, 就可以获得光电子能谱图。XPS 广泛应用于现代分析测试中, 它可以分析几乎所有的元素 (H 与 He 除外), 对所有元素都具有很高且相同的灵敏度, 通常用于定量分析, 获得样品表面的元素组成、浓度^[98, 99]。

本论文使用的是中国科学院化学研究所的 X 射线光电子能谱仪, 型号是 Thermo Scientific ESCALab 250Xi, 通过测试无机钙钛矿/有机无机杂化钙钛矿薄膜来获取其元素组成及相对含量。

2.3.7 紫外光电子能谱 (UPS)

紫外光电子能谱 (Ultraviolet photoelectron spectrometer, UPS) 是利用单色紫外光源发射 16-41 eV 的紫外光辐照样品, 激发产生光电子的一种谱学方法。由于紫外线的能量低, 所以产生的光电子主要来自价层电子, 不能用于定量分析, 但是由于价层电子通常参与化学键的形成, 所以这种分析方法可以用于研究化学成键, 同时还能提供分析样品的能带结构和功函数等信息。

本论中使用的是中国科学院化学研究所的紫外光电子能谱仪，型号是 Thermo Scientific ESCALab 250Xi，使用的紫外光源是 He I (21.22 eV)，通过测试无机钙钛矿/有机无机杂化钙钛矿薄膜来获取其价带结构信息。

2.3.8 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM) 是一种用于研究固态样品表面结构的仪器，其结构如图 2.10 所示，带有针尖的微悬臂的一端是固定的，微悬臂对力很敏感，工作时微悬臂针尖与固体样品的表面接触，而针尖尖端原子与固体样品表面原子之间有相互作用力，通过控制这种微弱的相互作用力恒定，微悬臂将在垂直于样品表面的方向起伏运动，通过激光我们得到微悬臂的运动情况，进而获得固体样品表面的形貌信息。本论文中使用的是中国科学院半导体研究所的原子力显微镜，我们用来获取无机钙钛矿前驱体溶液薄膜的相关表面形貌信息。

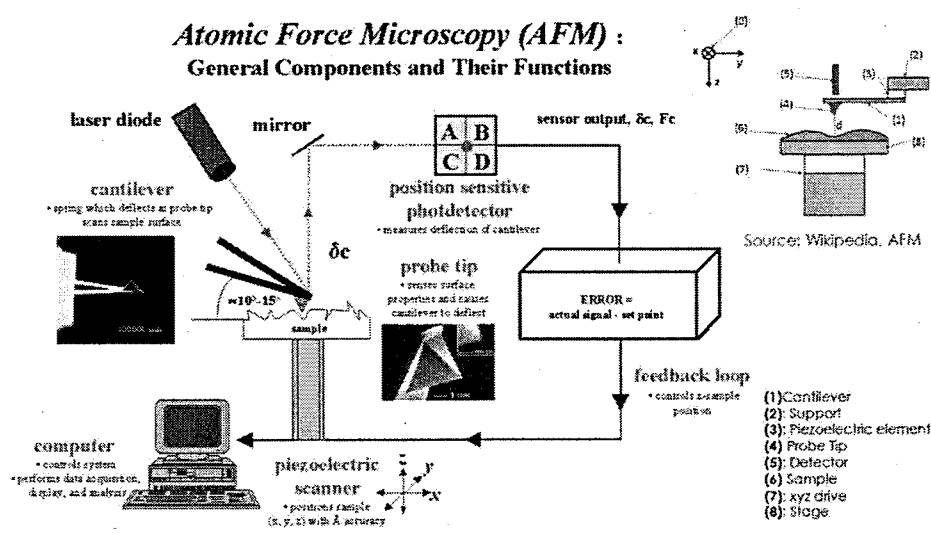


图 2.10 原子力显微镜的结构示意图

2.4 钙钛矿太阳能器件的表征方法

本论文主要研究的是有机无机杂化钙钛矿太阳能电池和无机钙钛矿太阳能电池，这两种电池都是平面结构，分析测试方法相同/类似，下面我们将主要介绍一下钙钛矿太阳能电池的主要表征方法。

2.4.1 有机无机杂化/无机钙钛矿太阳能电池伏安特性曲线测试

电流密度-光电压曲线 (J-V 曲线) 是表征太阳能电池性能等参数的一种重要

研究方法，如图 2-12 所示是本论文测试钙钛矿太阳能电池所用的太阳光模拟器及测试系统。为了获取 J-V 曲线，首先需要模拟太阳光光源照射，然后在太阳能电池上加连续变化的电压，使用仪器检测其电流密度获得。通过 J-V 曲线我们获得电池的几个重要参数，比如，短路电流密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc})、填充因子(FF)、最大功率点(P_{max})最大功率点电压(V_{MPP})以及最大功率点电流(J_{MPP})等，如图 2.11 所示。在一个太阳光辐照下，开路状态下太阳能电池两端的电压即为开路电压 (V_{oc})，而太阳能电池处于短路状态时流过的电流即为短路电流密度(J_{sc})，调节电池负载，当短路电流密度与开路电压之积达到最大值时，此时的短路电流密度和开路电压分别称为最大功率点电流(J_{max})和电压(V_{max})，此时对应太阳能电池的最大功率输出点 (P_{max})，图 2.1 中蓝色阴影部分的面积，即：

$$P_{max} = V_{MPP} * J_{MPP} \quad (2.2)$$

填充因子也是太阳能电池的一个重要指标，它与太阳能电池的串联电阻(R_s)和并联电阻(R_{sh})有关，串联电阻越小，并联电阻越大，填充因子就越大，它的定义是：

$$FF = \frac{V_{max} * J_{max}}{V_{oc} * J_{sc}} \quad (2.3)$$

太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 的定义是最大输出功率与入射太阳光功率之比^[100]，即：

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max} * J_{max}}{V_{oc} * J_{sc} * FF} \quad (2.4)$$

本论文中电流密度-光电压曲线使用的是光焱科技的 J-V 测试系统，太阳光模拟器使用的是氙灯，测试前需预热并用标准硅电池校准光强，测试时 Keithley 2400 提供外加电压于待测器件，软件搜集数据。

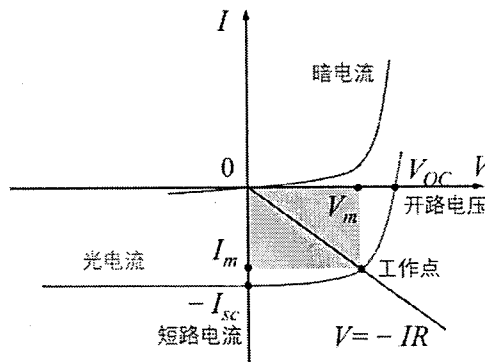


图 2.11 太阳能电池的 J-V 曲线



2.12 钙钛矿太阳能电池 J-V 测试系统

2.4.2 有机无机杂化/无机钙钛矿太阳能电池的外量子效率测试

外量子效率 (External quantum efficiency, EQE) 是太阳能电池性能的主要指标之一, 其定义就是, 当入射光辐照到半导体材料表面时, 半导体材料吸收光子能量产生电子空穴对, 形成电流, 单位时间内输出的光子数与入射光子数之比就是外量子效率, 描述的是不同入射光波长的光子对短路电流密度的贡献^[101]。

具体计算如下公式:

$$EQE = \frac{J_{sc}}{qQ} \quad (2.5)$$

其中 J_{sc} 为短路电流密度, q 为电荷电量, Q 为入射光子密度。

本论文中测试有机无机杂化钙钛矿太阳能电池和无机钙钛矿太阳能电池的光谱响应范围、外量子效率等使用的仪器是光焱科技的 EQE, 如图 2.13 所示, 使用前需要预热和标准硅电池校准。



2.13 钙钛矿太阳能电池 EQE 测试系统

2.4.3 钙钛矿太阳能电池稳定性的测试

钙钛矿太阳能电池在效率方面已经获得突破性的进展，但是在稳定性方面却有着显著的劣势，因此对钙钛矿器件进行稳定性的测试非常有意义。

本论中针对有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的稳定性测试，主要是放置稳定性，制备好的器件放置于干燥柜中存放（湿度低于 1%），每隔一段时间测试其光电转换效率。而对无机钙钛矿太阳能电池，由于其无机组分相较于有机无机杂化材料有着先天的优势，其稳定性相比也有很明显的提高，我们测试了其在氮气手套箱里的光照稳定性，使用的光源是光焱的太阳光模拟器（氙灯），持续照射，每隔一段时间采集一个数据。

2.5 本章小结

在本章中我们首先详细介绍了有机无机杂化钙钛矿以及无机钙钛矿太阳能电池的相关材料以及器件的制备方法，并对相关钙钛矿器件的表征方法及其原理进行了阐述，涉及钙钛矿薄膜的形貌、吸收、组分、能级等，最后我们对器件的性能的测试方法进行阐述，包括器件的光电转换效率、外量子效率以及稳定性等。

第三章 一步旋涂法制备高效有机无机杂化钙钛矿太阳能电池

3.1 引言

有机无机杂化金属卤化物钙钛矿太阳能电池（PSCs）在过去六年里吸引了研究者们极大的研究热情，很大程度上因为钙钛矿这种材料具有优异的光电性能、可溶液法低温制备，可以被用来作为高效光伏器件的光敏层^[10]。固态结构的钙钛矿太阳能电池于 2012 年首次被制备出来^[24, 72]，在不到六年的时间里增加到 22.7%^[102]，效率的迅速提高主要得益于钙钛矿材料成膜的改善以及界面工程，其中制备高质量的钙钛矿薄膜似乎是制备高效率器件最为关键的因素。人们采取了各种各样的措施去沉积结晶质量更好的薄膜，一步法和两步法是目前最常见的两种方法，Seok 等人使用两步法制备的钙钛矿太阳能电池效率达到 22.1%，但是从商业角度看，一步法是最高效的方法。传统的一步发溶剂法，尽管制备的钙钛矿薄膜很致密，但是因为反溶剂快速带走原钙钛矿前驱体溶液中的溶剂，使得结晶速度太快，通常钙钛矿薄膜的晶粒都很小，会产生更多的晶界，这可能会导致晶界处产生更多的复合^[103]，这对钙钛矿器件效率的提高是不利的。因此，控制一步法中晶体的结晶速度是非常有必要的，这为获得更高质量的钙钛矿薄膜以及更高效的钙钛矿器件提供了可能。

钙钛矿薄膜的结晶动力学过程很大程度上与钙钛矿前驱体溶液的成分有关，比如溶液浓度、反溶剂的种类、温度甚至是萃取过程中的环境。而在钙钛矿前驱体溶液中加入添加剂是为了获得高质量钙钛矿薄膜最常见的方法，比如在钙钛矿前驱体溶液中加入次磷酸（HPA）^[37]、路易斯酸^[104]、硫氰化铅（ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ）、氢溴酸（ HBr ）^[105]、盐酸（ HCl ）^[106]、硫氰酸铵（ NH_4SCN ）^[35]等。

本章中，我们采用在钙钛矿前驱体溶液中添加氯化铯（ CsCl ）和氯化甲胺（ MACl ）的方法制备光滑高结晶质量的钙钛矿薄膜，我们采用一步旋涂法，研究了没有添加剂和有添加剂时钙钛矿的成膜质量情况，我们优化氯盐的添加比例和制备工艺，制备出了高结晶质量的钙钛矿薄膜以及高转换效率的钙钛矿器件，光电转换效率达到 21.55%，这是目前平面结构钙钛矿太阳能电池的最高效率之一。

3.2 一步旋涂法制备有机无机杂化钙钛矿薄膜

3.2.1 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的制备

本章中研究的是正型平面有机无机杂化钙钛矿太阳能电池，其结构为 ITO/SnO₂/PSK/Spiro/Au。钙钛矿器件的制备方法具体如下：一、将 SnO₂ 母液以 1:3 比例稀释后，以 4000r/min 的转速旋涂到洁净的 ITO 导电玻璃上，然后放置于 150℃ 的热板上退火 30 分钟，UV 紫外处理十分钟后拿入手套中准备下一步。二、旋涂配制好的钙钛矿前驱体溶液，每片 40 μL，旋涂条件为 2000 r/min 旋涂 60 s，然后滴加 200 μL 的反溶剂氯苯（CB）萃取，转速为 5000 r/min 30 s，旋涂后钙钛矿薄膜拿到湿度 30%-40% 的空气中 150℃ 退火 20 分钟。三、旋涂空穴传输层 Spiro-OMeTAD，浓度为 72.3 mg/mL（溶剂为氯苯），旋涂转速为 3000 r/min，30 s，旋涂完 Spiro-OMeTAD 后放入氧气手套箱氧化处理两个小时。四、刮电极，蒸发金电极，厚度约为 70 nm，器件横截面 SEM 图如图 3.1 中所示。

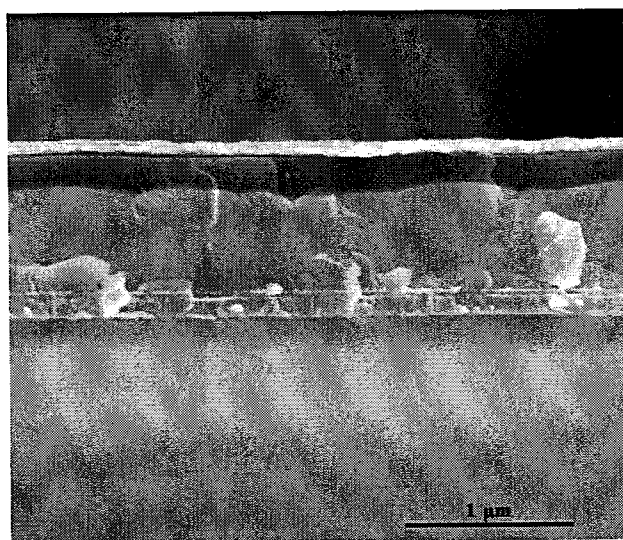


图 3.1 完整器件的横截面 SEM 图像

3.2.2 有机无机杂化钙钛矿薄膜的制备和优化

本章中制备的有机无机杂化钙钛矿组分为 (FAPbI₃)_{0.87} (MAPbBr₃)_{0.13}，我们使用的是一步旋涂法沉积钙钛矿薄膜，钙钛矿前驱体溶液溶剂为 DMSO 和 DMF (v/v, 9:1) 的混合溶剂，溶质为 PbI₂、FAI 和 MABr（摩尔比为 1.55M:1.35M:0.2M），此钙钛矿前驱体溶液称之为 A，钙钛矿薄膜制备方法如上节中所述，其中退火过程是在湿度为 30%-40% 的空气中进行的，因为水分存在的情况下有利于钙钛矿薄膜的晶体的生长^[107]。

一、旋涂转速对钙钛矿薄膜形貌以及器件性能的影响

在制备钙钛矿器件的时候，首先我们优化了钙钛矿薄膜的旋涂速度，分别采用 1500 r/min、2000 r/min 和 3000 r/min 的转速旋涂 60 s 的条件，我们发现无论怎么改变旋涂条件，氯苯萃取后的钙钛矿薄膜总是有肉眼可见的裂纹产生，这可能是因为是在氯苯萃取的过程中，薄膜晶体生长速度过快产生机械应力的缘故^[108]，但是 2000 r/min 条件下钙钛矿薄膜的裂纹最少，我们对这个条件下制备的钙钛矿薄膜进行 SEM 测试，结果如图 3.2 中所示，薄膜表面的裂纹会产生严重的电子空穴复合，并且减小并联电阻，对器件的光电转换效率产生严重的负面影响。

我们首先优化了钙钛矿薄膜的退火时间，我们以 2500 r/min 转速旋涂钙钛矿薄膜，然后置于在 150℃ 热板上分别退火 5 分钟，10 分钟，20 分钟和 30 分钟，从不同退火时间制备的钙钛矿器件效率来看，20 分钟退火时间最佳，结果如图 3.3 (a) 及表 3.1 所示，退火时间从 5 分钟逐渐延长到 20 分钟的过程中，随着退火时间的增加，器件效率逐渐升高，这是钙钛矿逐渐反应完全的过程，当退火时间多于 20 分钟后器件的效率开始降低，这可能是因为钙钛矿开始分解或者界面变坏造成的。

在确定退火时间后，我们就开始优化钙钛矿前驱体溶液的旋涂转速，我们分别以 1500 r/min、2000 r/min 和 3000 r/min 的转速旋涂钙钛矿前驱体溶液，我们发现在 2000 r/min 时制备的器件的效率最好，为 18.86%，其中开路电压、短路电流密度以及填充因子分别为 1.08 V、23.23 mA/cm² 和 74.85%，性能最差的为 1500 r/min 的器件，效率为 17.46%，其中开路电压、短路电流密度以及填充因子分别为 0.978 V、23.11 mA/cm² 和 77.26%，不同转速下制备出的太阳能电池的 J-V 曲线如图 3.3 (b) 所示。其中 2000 r/min 条件下器件的开压比另外两个条件提高不少，这可能主要是因为裂纹更少、钙钛矿薄膜形貌改善的缘故。



图 3.2 不同放大倍数的钙钛矿薄膜的 SEM 图像，其中 a-c 标尺分别为 5、20 和 50 μm。

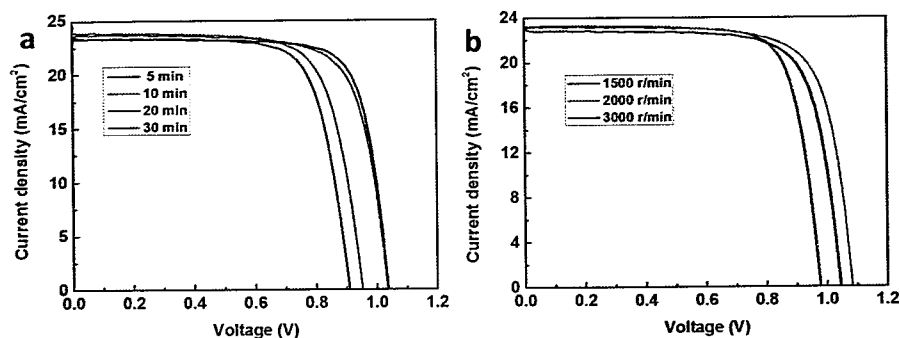


图 3.3 (a) 150°C退火不同时间(5, 10, 20 和 30 分钟)器件的 J-V 曲线, (b) 不同转速下制备的钙钛矿器件的 J-V 曲线

表 3.1 不同退火时间对钙钛矿器件性能的影响

退火时间 (min)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
5 min	0.91	23.52	73.65	15.77
10 min	0.953	23.94	72.89	16.62
20 min	1.04	23.31	77.37	18.72
30 min	1.04	23.56	74.67	18.23

二、氯化甲胺(MACI)添加剂对钙钛矿薄膜形貌以及性能的影响

为了减缓反溶剂法萃取中钙钛矿薄膜晶体生长速度,我们尝试在钙钛矿前驱体溶液 A 加入 0.3 M 的氯化甲胺(MACI),此时的钙钛矿前驱体溶液称之为 B,采用相同的反溶剂法萃取后,不仅制备的钙钛矿薄膜表面的裂纹完全消除,而且薄膜表面的平整度著改善,很光滑。我们对添加了 MACI 后的钙钛矿薄膜进行 SEM 表征,结果如图 3.4 中所示,其中(a)为添加 MACI 前制备的钙钛矿薄膜,通过对比我们发现,钙钛矿薄膜的晶粒尺寸明显变大,能够减少由晶界产生的载流子复合,另外薄膜表面的裂纹也完全消除。

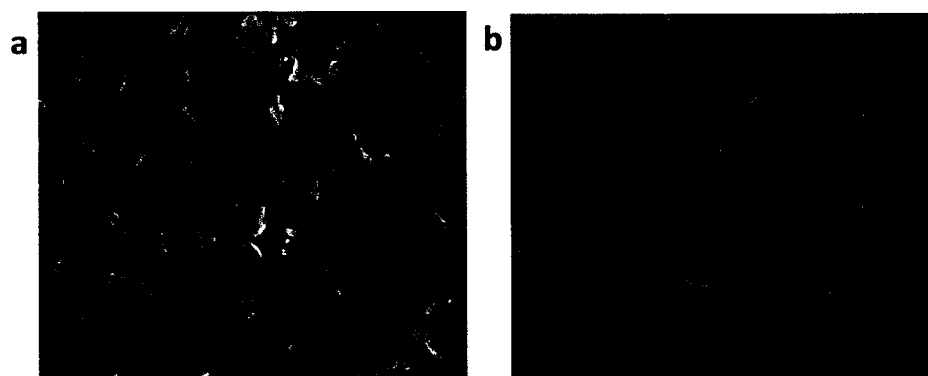


图 3.4 钙钛矿前驱体溶液中添加 MACl 前后制备的钙钛矿薄膜 (a) 添加 MACl 前制备的钙钛矿薄膜 (b) 添加了 MACl 后制备的钙钛矿薄膜

随后我们用添加了 MACl 的 B 钙钛矿前驱体溶液在相同条件下制备器件，测试后发现器件的光电转换效率大幅增加，最高获得 20.11% 的效率，其中开路电压为 1.10 V，短路电流密度为 22.75 mA/cm²，填充因子为 80.05%，（如图 3.5 所示）薄膜形貌的改善对器件效率的提高有显著的改善。

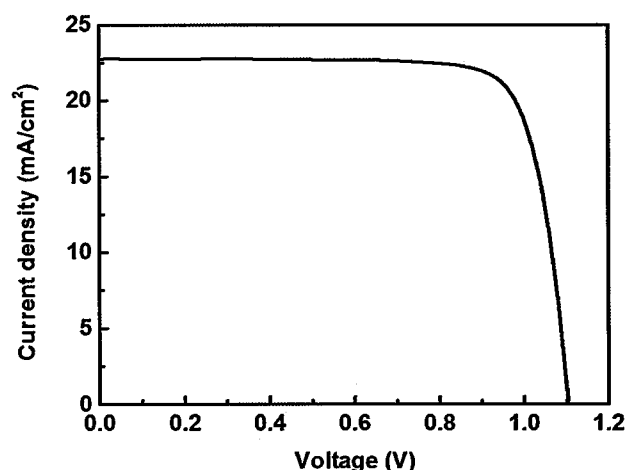


图 3.5 添加了 MACl 后的钙钛矿太阳能电池 J-V 曲线

三、氯化铯 (CsCl) 对钙钛矿薄膜形貌及器件性能的影响

在向钙钛矿溶液里添加 MACl 的同时，我们也尝试单独添加了氯化铯 (CsCl)，但是对钙钛矿薄膜的形貌并没有太大影响，表面裂纹虽有减少但依然无法消除。虽然钙钛矿薄膜改善不明显，但是以此制备的器件效率却有明显的提高，我们在钙钛矿前驱体溶液中分别加入 0 M、0.1 M 和 0.2 M 的 CsCl，其中添加 0.1 M 的效果最好，同一批次无 CsCl 添加剂的器件光电转换效率为 18.12%，其中开路电

压为 1.03 V，短路电流密度为 23.70 mA/cm²，填充因子为 74.15%，添加了 0.1 M CsCl 的器件效率提高到了 20.00%，其中开路电压为 1.08 V，短路电流密度为 23.72 mA/cm²，填充因子为 78.27%，具体结果如图 3.6 和表 3.2 中所示，开压和填充因子显著改善。

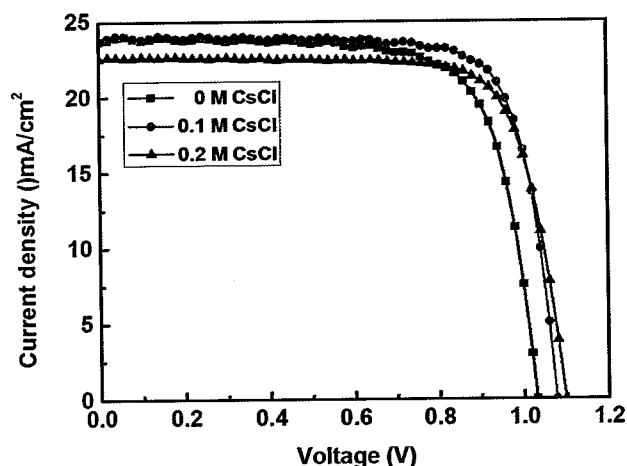


图 3.6 不同添加量 CsCl 对器件效率的影响的 J-V 曲线

表 3.2 不同添加量的 CsCl 的器件相对应的光伏参数

CsCl 掺入量(M)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
0	1.03	23.70	74.15	18.12
0.1	1.08	23.72	78.27	20.00
0.2	1.10	22.51	76.71	18.96

从以上研究结果中，我们发现无论在钙钛矿前驱体溶液中添加 MACl 还是 CsCl，对器件的效率都有显著的改善，不同的是，添加 MACl 能够使钙钛矿薄膜变的光滑无孔洞的同时器件性能也有显著的提升，添加 CsCl 后器件效率虽然有提升但是薄膜仍然存在少许裂纹，因此，我们尝试向钙钛矿前驱体溶液中同时添加 MACl 和 CsCl，此时的前驱体溶液称之为 C。进一步的实验表明两者之间表现出很明显的协同作用，如图 3.7 (a) 所示。同时添加 MACl 和 CsCl 所制备的钙钛矿薄膜不仅裂纹消失而且薄膜变的更平整。随后我们对 C 溶液制备的钙钛矿薄膜进行 SEM 测试，并与 A 薄膜的 SEM 进行对比，我们发现添加了 MACl 和 CsCl 后的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸变的更大，晶粒平均粒径超过 1 μm，大尺寸

的晶粒，有助于减少由于晶界存在造成的载流子复合，理论上有助于提高器件的性能。

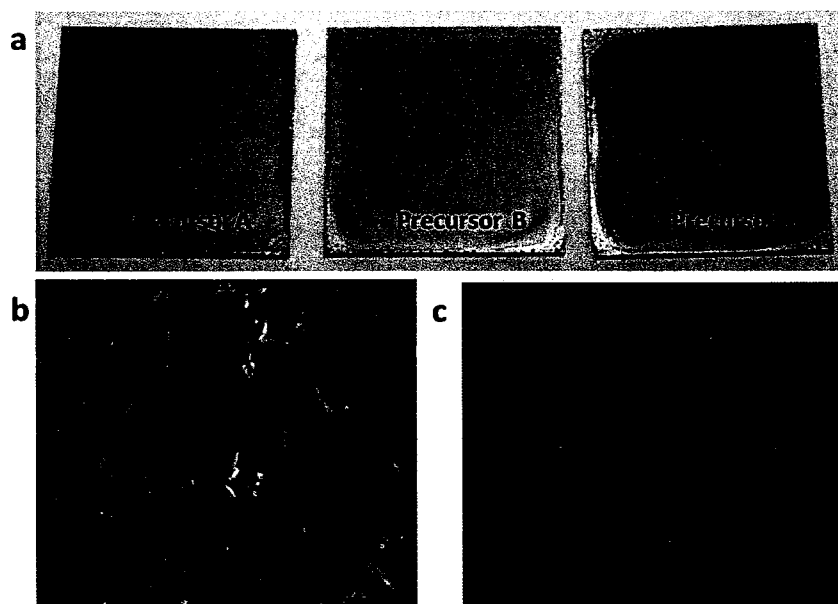


图 3.7 (a) 钙钛矿前驱体溶液 A、B 以及 C 制备的钙钛矿薄膜的表面图 (b) 钙钛矿前驱体溶液 A 制备的薄膜的 SEM 表面图 (c) 钙钛矿前驱体溶液 C 制备的薄膜的 SEM 表面图。

前驱体溶液中加入 MACl 和 CsCl 后，表现出很好的协同效应，制备的钙钛矿薄膜晶粒明显增加，器件最高光电转换效率达到了 21.55%，其中开路电压为 1.14 V，短路电流密度为 23.13 mA/cm²，填充因子为 81.8%，如图 3.8 中所示。通过对比 A、B 以及 C 三种器件的性能我们发现，器件的短路电流没有发生明显的变化，但是加入添加剂后的 B 和 C 的器件填充因子和开路电压变好了，填充因子的改善可能是因为钙钛矿薄膜结晶性变好导致界面改善的缘故。而开压的提高，则可能是两方面原因造成的：第一，由于添加氯盐后，制备的钙钛矿薄膜形貌得以改善，裂纹消失，另外薄膜的晶粒尺寸明显增加，减少了载流子的复合；第二，由于铯离子的加入，取代了部分 FA⁺进入钙钛矿的晶格里，使得材料的带隙变宽。

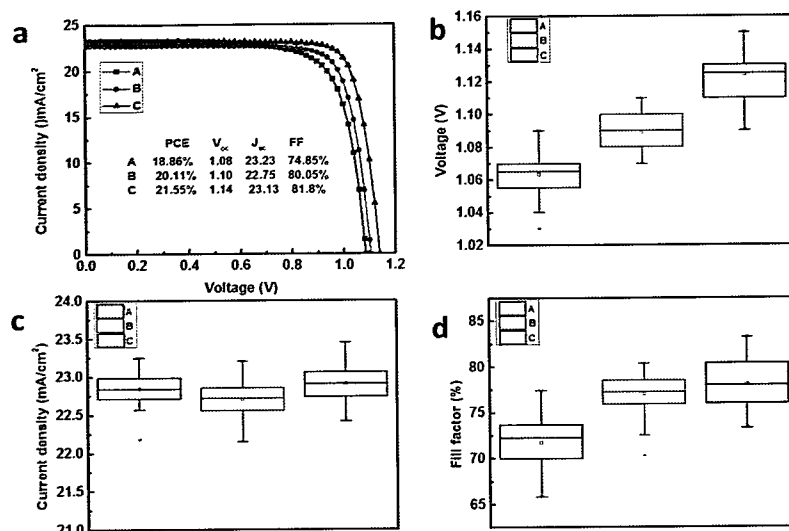


图 3.8 (a) A、B 和 C 三种器件的 J-V 曲线 (b) A、B 和 C 三种器件开路电压的分布 (c) A、B 和 C 三种器件短路电流密度的分布 (d) A、B 和 C 三种器件填充因子的分布。

3.2.3 添加剂对器件回滞现象的影响

回滞现象是钙钛矿太阳能电池普遍存在的一个问题。之前有研究表明离子移动可能是导致器件产生回滞现象的原因。然而，我们发现钙钛矿薄膜的结晶性或者组分可能会影响器件的回滞现象^[109]，因为我们在对这三种器件的 J-V 测试，发现，钙钛矿前驱体溶液中添加 MACl 和 CsCl 后，在提高光电转换效率的同时能够减小正扫（Jsc 到 Voc）和反扫（Voc 到 Jsc）的区别，如图 3.9 中所示。器件 B 和 C 在有氯盐添加剂时几乎不存在回滞现象，而器件 A 没有氯盐添加剂却表现出了明显的回滞现象（正扫 16.39%，反扫 18.67%），器件 A、B 和 C 从不同方向扫描的数据总结在表 3.3 中。从我们的实验中可以得到一些结论，对于器件 A，之所以正扫和反扫区别很大的原因可能是因为钙钛矿薄膜表面有很多裂纹和孔洞，造成离子移动的通道要比器件 B 和 C 要多得多，最终导致的结果是电子和空穴抽取不平衡，造成回滞现象的存在。

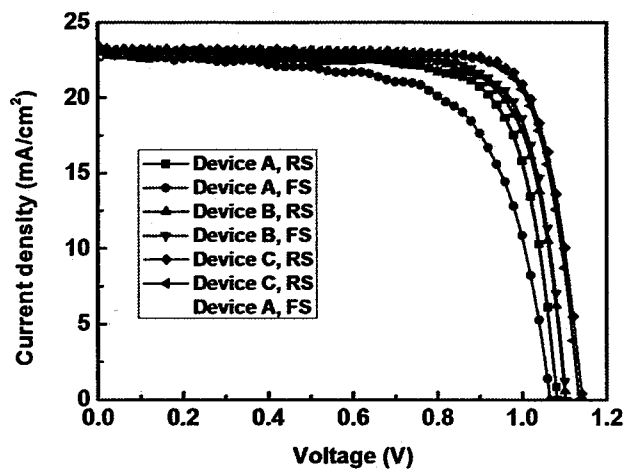


图 3.9 A、B 和 C 三种器件 的反扫 ($V_{oc} \rightarrow J_{sc}$)和正扫 ($J_{sc} \rightarrow V_{oc}$) J-V 曲线

表 3.3 A、B 和 C 三种器件 的反扫 ($V_{oc} \rightarrow J_{sc}$)和正扫 ($J_{sc} \rightarrow V_{oc}$) J-V 曲线对应的参数

	A		B		C	
	RS	FS	RS	FS	RS	FS
V_{oc} (V)	1.08	1.07	1.10	1.10	1.14	1.13
J_{sc} (mA/cm^2)	23.06	23.08	23.27	23.25	23.43	23.16
FF (%)	74.79	66.62	76.53	75.39	79.28	79.77
Eff (%)	18.67	16.39	19.66	19.31	21.20	20.95

3.3 添加剂对钙钛矿薄膜性质的影响

从上面的研究结果中，我们了解到添加剂可以提高器件的性能，这是建立在更高质量的钙钛矿光敏层基础之上的。为了验证添加剂对钙钛矿薄膜性质的影响，我们对添加 MACl 以及 CsCl 前后制备的钙钛矿薄膜进行了相关表征。

XRD 测试结果如图 3.10 所示，其中 A 为无添加剂的钙钛矿薄膜样品 XRD，B 为有 MACl 添加剂后制备的钙钛矿薄膜样品的 XRD，C 为同时添加 MACl 和 CsCl 的薄膜样品。值得注意的是，添加了 MACl 的样品的 XRD 衍射峰强度明显比无添加剂的 A 样品强，同时添加 MACl 和 CsCl 的薄膜样品的 XRD 衍射峰强

度最强，这说明添加了 MACl 和 CsCl 后钙钛矿薄膜结晶性变好。这点在前文钙钛矿薄膜表面 SEM 图像中也得到了相同的验证。A、B 和 C 的 XRD 图谱中除了 12.6° 处的衍射峰外所有的衍射峰都对应钙钛矿相，其中 12.6° 对应的是 PbI_2 的衍射峰。这是因为我们采用的是 150°C 的高温退火，生成的钙钛矿在高温下表面会有一些部分的钙钛矿发生分解，生成少量的 PbI_2 ，这部分 PbI_2 起到钝化晶界的作用，适量的 PbI_2 能够减少由晶界产生的载流子复合，提高器件性能，这在之前的文章中也有报道^[71, 77]。

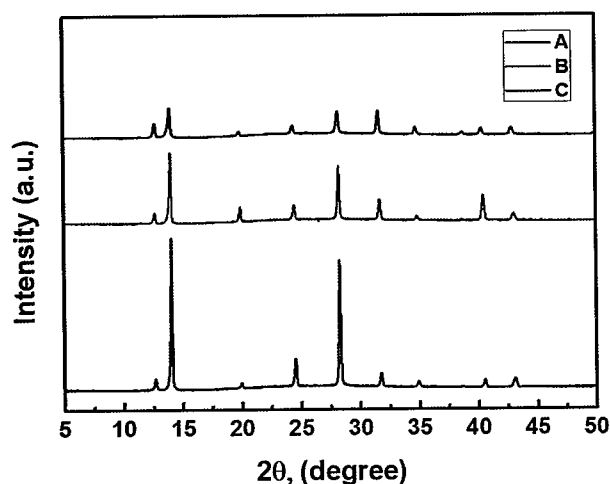


图 3.10 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱 (a) 钙钛矿前驱体溶液 A 制备的薄膜样品 (b) 钙钛矿前驱体溶液 B 制备的薄膜样品 (c) 钙钛矿前驱体溶液 C 制备的薄膜样品

前文中我们说过，添加了 CsCl 后器件的开压提高了，部分原因是 Cs^+ 进入晶格后带隙变宽了。为了研究添加剂对材料带隙的影响，我们对沉积的钙钛矿薄膜进行了紫外可见光吸收 (UV-Vis) 测试。从图 3.11 中我们发现，当只有 MACl 加入时，钙钛矿薄膜的带隙几乎没有发生改变，我们推断 MACl 并没有进入钙钛矿的晶格，在退火的过程中就挥发走了^[110]，只是起到改变钙钛矿晶体薄膜结晶动力学的作用。但是当 CsCl 也加入到钙钛矿前驱体溶液中时，钙钛矿薄膜的吸收边从 813 nm 明显蓝移到了 802 nm。一般来说，Cl 元素很难够取代 I 进入晶格中，因为它的离子半径太小，因此可以预料到的是 Cs^+ 取代了部分 FA^+ 进入到了钙钛矿晶体的 A 位，而 CsPbI_3 带隙是 1.73 eV，而 FAPbI_3 带隙只有 1.48 eV，这就能解释掺入 CsCl 的钙钛矿薄膜吸收边为什么发生蓝移（带隙变宽）了。这点在我们对 A、B 和 C 三种钙钛矿器件的外量子效率测试时得到了相同的结论，

如图 3.11 (b)。

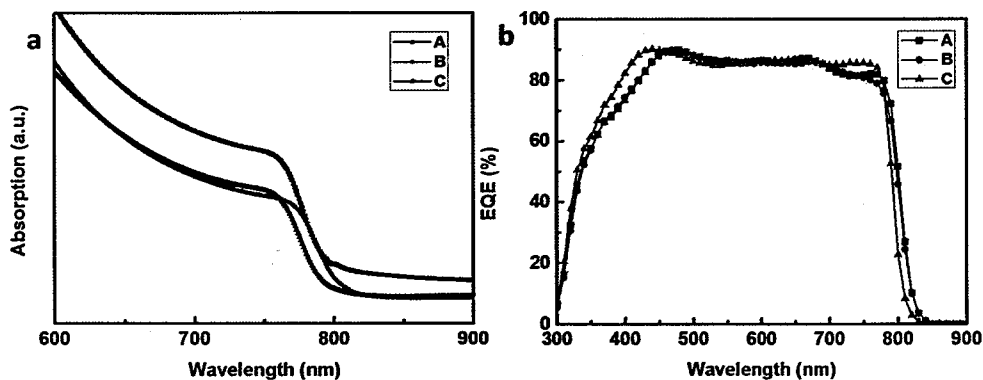


图 3.11 (a) 钙钛矿前驱体溶液 A、B 和 C 制备的钙钛矿薄膜的紫外可见光吸收光谱 (UV-Vis) (b) A、B 和 C 三种钙钛矿器件的外量子效率 (EQE) 曲线

3.4 添加剂对钙钛矿薄膜缺陷态密度的影响的研究

从稳态光致发光光谱 (PL) (图 3.12 (a)) 可以发现, 薄膜 A 和 B 的发射峰位于 809 nm 和 808 nm, 薄膜 C 的发射峰位于 793 nm, 与薄膜 A 相比蓝移了 16 nm, 这些结果进一步证实了 Cs^+ 已经进入了钙钛矿的晶格里, 而 Cl^- 没有进入晶格里。氯元素扮演的角色是减缓钙钛矿薄膜的结晶速度。这一点可以从薄膜样品 C 的 X 射线光电电子能谱 (XPS) 数据中得到印证 (图 3.13 所示), 数据显示, 薄膜 C 中存在一定量的铯, 但只有微量的氯元素, 这些结果与 UV-Vis 数据一致。

为了研究 A、B 和 C 三种钙钛矿薄膜的载流子寿命, 我们对其进行了时间分辨光致发光光谱测试, 如图 3.12 (b) 中所示。A、B 和 C 三种薄膜的载流子寿命分别为 1.7 μs , 4.2 μs 和 5.5 μs 。半导体材料的衰减寿命通常被视为钙钛矿薄膜质量的特征之一, 载流子寿命越长意味着薄膜的结晶性更好、缺陷密度更低。我们从 TRPL 数据中获得了三种钙钛矿薄膜载流子复合的定量信息, 载流子复合的动力学可以由微分速率方程求得:

$$-dn/dt = k_1n + k_2n^2 \quad (3.1)$$

k_1 和 k_2 分别代表载流子非辐射复合和双分子复合的一阶和二阶速率常数, 使用线性方程解法, 从公式 (1) 我们给出了伯努利方程的通解公式 (2), n^0 和 n 代表各时间时的载流子浓度。

$$n(t) = k_1/k_2 [\exp(k_1t)(k_1/n^0k_2 + 1) - 1]^{-1} \quad (3.2)$$

我们使用 Origin 软件通过拟合的方法得到了非辐射复合的速率常数, A、B 和 C 分别为 $2.75 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $1.06 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ and $8.03 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 从数据我们可以看出在有氯盐添加剂的情况下, 非辐射复合显著降低了, 其中 MACl 和 CsCl 同时存在的情况下, 薄膜 C 的非辐射复合比薄膜 A 降低了三倍之多。

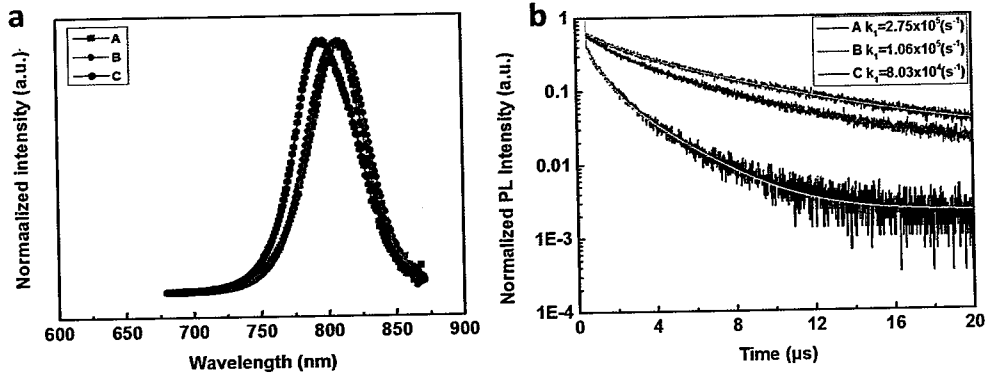


图 3.12 A、B 和 C 三种钙钛矿薄膜的 (a) 稳态光致发光光谱 (PL) (b) 时间分辨光致发光光谱 (TRPL)

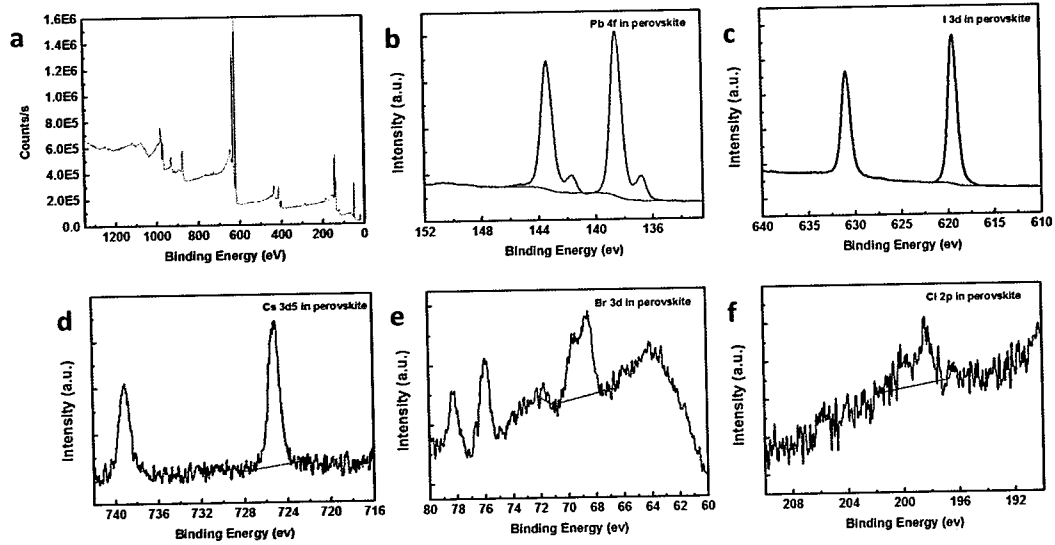


图 3.13 (a) 薄膜 C 的 X 射线光电子能谱 (XPS) (b) Pb 4f 的 X 射线光电子能谱 (c) I 3d 的 X 射线光电子能谱 (d) Cs 3d5 的 X 射线光电子能谱 (e) Br 3d 的 X 射线光电子能谱 (f) Cl 2p 的 X 射线光电子能谱

3.5 添加剂对太阳能电池重复性和稳定性的影响

为了展现出我们这种方法的重复性, 我们用钙钛矿前驱体溶液 A 以及含有

有添加剂 MACl 的前驱体溶液 B 和含有 MACl 和 CsCl 的前驱体溶液 C 各制备了 40 个太阳能电池，各组太阳能电池效率统计分布图如图 3.14 所示。通过统计我们发现，无添加剂的实验组 A 器件效率分布从 15.5%到 18.68%，而含有 MACl 添加剂的实验组 B 器件的效率大部分超过 19%，这是因为 MACl 的加入使钙钛矿薄膜表面的裂纹消除，同时加入添加剂 MACl 和 CsCl 的实验组 C 器件性能进一步增强，超过一半以上的器件效率超过了 20%，最高效率达到了 21.42%，比 A 和 B 高出了许多，说明添加剂对钙钛矿薄膜的结晶性有显著的提升，在减小载流子复合提高器件性能的同时器件具有更好的重复性。

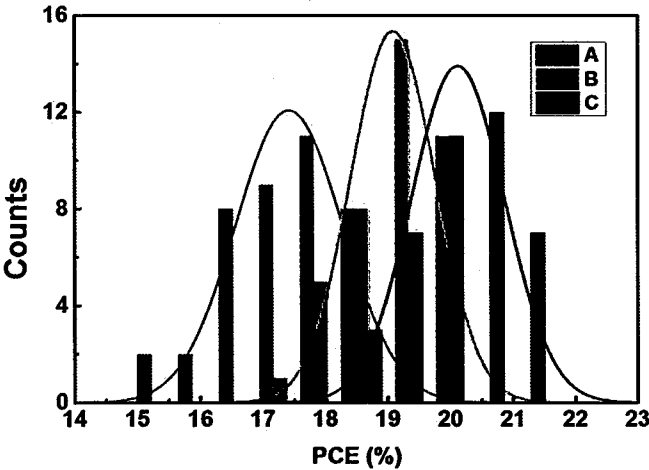


图 3.14 A、B 和 C 三种钙钛矿太阳能电池（各 40 个）光电转换效率统计分布图

我们知道对于钙钛矿太阳能电池而言，目前面临的最大的问题就是器件的稳定性，这是阻止其商业化最大的难题，因此我们对器件 C 的长期稳定性进行了追踪。我们选取了一个器件，初始效率为 20.12%，其中开路电压为 1.13 V，短路电流密度为 22.87 mA/cm²,填充因子为 77.65%。器件保存于黑暗的干燥柜里（RH<1%），每隔一段时间测取一组数据，在保存 40 天后器件仍然有 19.53% 的效率，如图 3.15 所示，其开路电压为 1.10 V，短路电流密度为 22.59 mA/cm²,填充因子为 78.68%，其中开压和短路电流微降，填充因子有所增加，这可能是在放置的过程中界面改善的缘故，整体保持较高的稳定性，器件随着时间变化的参数如表 3.4 所示。

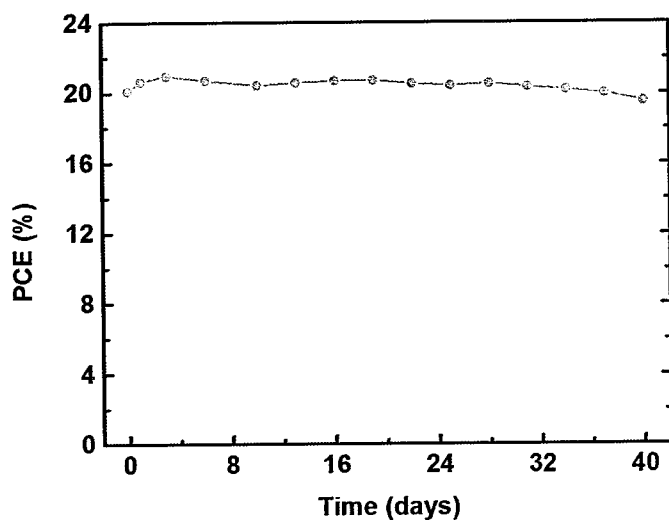


图 3.15 器件的稳定性，未封装、保存于干燥柜中

表 3.4 器件随着存放时间变化各参数统计

Times (day)	Voc	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
0	1.13	22.87	77.65	20.12
1	1.13	23.21	78.52	20.66
3	1.12	23.26	80.70	20.98
6	1.14	22.97	79.21	20.72
10	1.12	22.69	80.50	20.43
13	1.12	23.13	79.57	20.58
16	1.11	23.00	80.73	20.69
19	1.12	23.30	79.63	20.72
22	1.11	22.85	80.79	20.53
25	1.10	22.89	80.91	20.42
28	1.11	22.86	81.14	20.54
31	1.11	22.67	80.58	20.34
34	1.11	22.58	80.51	20.19
37	1.1	22.82	79.80	19.98
40	1.1	22.59	78.68	19.53

3.6 本章小结

本章主要研究了高质量有机无机杂化钙钛矿薄膜的制备方法。一、我们通过

在钙钛矿前驱体溶液中添加 MACl ，减缓了一步法反溶剂萃取时钙钛矿薄膜晶粒的生长速度，由于钙钛矿薄膜快速结晶产生的机械力容易导致薄膜裂纹的产生，所以添加剂 MACl 的加入有效避免了薄膜裂纹的产生，提高了钙钛矿薄膜的覆盖率，以此制备出了更高效率的器件。二、我们通过在钙钛矿前驱体溶液中加入 MACl 的同时加入少量的 CsCl ，制备出了更高质量的钙钛矿薄膜，薄膜的晶粒尺寸更大，缺陷态密度更低，这两种氯盐同时加入表现出很好的协同效应，最终我们通过这种方法获得了最高光电转换效率达到 21.55%，且无回滞现象的太阳能电池，这是目前有机无机杂化平面型钙钛矿太阳能电池的最高效率之一，为提高钙钛矿薄膜质量和制备高效率器件提供了参考。

第四章 高效稳定无机钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

无机卤化物钙钛矿 CsPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 因为它们优秀的热稳定性吸引了人们的广泛关注, CsPbI_3 的带隙为 1.73 eV, 与窄带隙的钙钛矿或硅电池组合用于制备高效率的叠层太阳能电池非常合适。然而, 由于 CsPbI_3 的相不稳定以及较低的光电转换效率阻碍了高效叠层电池的进一步发展。本章主要研究了 α - CsPbI_3 无机钙钛矿太阳能电池的制备, 通过一种溶剂控制钙钛矿薄膜生长的方法 (SCG) 制备出了高结晶质量的 α - CsPbI_3 相稳定的无机钙钛矿薄膜。基于此, 我们制备出了光电转换效率达 15.7% 的 CsPbI_3 无机钙钛矿电池, 这是目前为止已报道的 CsPbI_3 无机钙钛矿太阳能电池中最高光电转换效率。更重要的是, 制备的 CsPbI_3 无机钙钛矿电池在干燥的氮气手套箱里存放 720 小时 (30 天) 后仍能保持初始效率没有明显衰减, 而且在一个太阳光下持续照射 500 小时性能没有衰减。

4.1 引言

钙钛矿材料具有优异的光电性能, 比如载流子扩散长度长^[111]、消光系数高^[112, 113]、载流子迁移率高^[114]、带隙可调^[115]、激子结合能低^[116]等, 这为其在太阳能电池领域的发展奠定了坚实的基础。自从 2009 年日本的 Miyasaka 第一次将钙钛矿材料应用于太阳能电池, 并取得 3.81% 的光电转换效率以来^[41], 有机无机杂化钙钛矿在太阳能电池领域获得飞速的发展, 截止 2017 年底在不到十年的时间里, 基于有机无机杂化钙钛矿材料的小面积太阳能电池, 光电转换效率已经达到 22.7%^[44], 这个效率不仅超过了多晶硅太阳能电池的转换效率, 也超过了碲化镉、铜铟镓硒等薄膜太阳能电池的光电转换效率, 显示出广阔的应用前景, 大面积的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率也已经超过 20%, 并且钙钛矿太阳能电池可以溶液旋涂法制备, 制备过程简单且与其他太阳能电池相比起成本很低, 显示出良好的商业化前景。

但是在商业化生产之前, 我们需要解决有机无机杂化钙钛矿的一个致命性的问题, 那就是稳定性。因为传统的钙钛矿太阳能电池主要是基于有机无机杂化材料, 比如甲胺铅卤化物 (MAPbX_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、甲脒铅卤化物 (FAPbX_3 ,

$X=Cl, Br, I$) 以及它们的混合物。钙钛矿中的有机物成分在接触水或者热等容易发生不可逆的分解, 严重损害钙钛矿器件的性能^[117-119]。最近有研究表明, 将有机无机杂化钙钛矿中的有机部分替换为无机离子能够显著提高钙钛矿器件的稳定性, 目前已经取得部分成果, 比如将钙钛矿材料中的有机离子部分替换为 Cs^+ 或者 Rb^+ 能够显著的提升钙钛矿太阳能电池的稳定性^[120-123]。同时, 有许多研究表明纯无机钙钛矿, 比如 $CsPbI_3$ 、 $CsPbI_2Br$ 、 $CsPbBr_3$ 等, 在稳定性方面相对有机无机杂化钙钛矿材料而言有明显的优势^[124, 125], 尤其是 $CsPbI_3$ 和 $CsPbI_2Br$ 可以在 $400^\circ C$ 的高温下保持稳定^[52, 126], 而有机无机杂化钙钛矿在低于 $200^\circ C$ 时就开始分解^[127]。此外, 无机钙钛矿太阳能电池除了优异的热稳定性外, 无机组分里的 $CsPbI_3$ 的带隙在 1.73 eV ^[49], 是叠层电池理想的顶层吸光材料, 可以与窄带隙的钙钛矿或者硅电池组成叠层电池, 制备高效率的叠层电池。虽然在有机无机杂化钙钛矿里通过混合 I 和 Br 的方法可以获得相同带隙的钙钛矿材料, 但是这种混合卤化物的方法制备的钙钛矿太阳能电池在光照时很容易产生相分离, 这会严重影响钙钛矿器件的光稳定性, 比如在组分 $FAPbI_{0.6}Br_{0.4}$ 中, 经过光照后, 器件性能直接减少大约 30% ^[128], 因此制备高效率稳定的 $CsPbI_3$ 钙钛矿太阳能电池是非常有意义的。然而, α - $CsPbI_3$ (黑相) 非常不稳定, 在潮湿的环境里能够快速分解为非钙钛矿相的 δ - $CsPbI_3$ (黄相) ^[49, 114, 129-131]。

为了提高 α - $CsPbI_3$ (黑相) 的稳定性^[132-135], 科研工作者已经取得很多有意义的结果, 比如使用 Br^- 部分取代 I^- 调节钙钛矿结构的容忍因子, 形成 $CsPbI_2Br$ 或者 $CsPbIBr_2$ 的结构、减小晶粒的尺寸、形成中间相 (Cs_4PbI_6) 等, 但是所有的这些努力只是将无机钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提高到 10% 左右, 直到最近才有文章发表了一些效率上明显提升的文章, 比如通过 B 位掺杂少量的 Bi^+ , $CsPbI_3$ 太阳能电池的光电转换效率才提高到 13.21% ^[136]。陕西师范大学的刘生忠教授通过 Mn^{2+} 掺杂制备出了低缺陷态密度的薄膜, 以此制备的器件创造了无机钙钛矿的新纪录 13.47% ^[137]。NREL 的 Luther 教授通过有机盐钝化工艺合成 $CsPbI_3$ 量子点制备出了光电转换效率 13.43% ^[62] 的无机钙钛矿太阳能电池。尽管如此, 还有很大提升空间, 因为 $CsPbI_3$ 的带隙在 1.73 eV , 相同带隙的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率超过了 17% ^[128]。为了提高无机钙钛矿太阳能电池的光电转换效率, 必须解决两个重要的问题, 那就是制备出稳定、高质

量的钙钛矿薄膜，与最初有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的发展历程相似，钙钛矿薄膜孔洞的存在会导致严重的载流子复合现象，制备出的器件性能很差^[107, 138]。

在本章中我们将介绍一种简单的溶剂控制晶粒生长的方法，制备高质量的无机钙钛矿薄膜，钙钛矿材料对水分比较敏感，为了避免钙钛矿薄膜由于湿度的原因从钙钛矿相转变为非钙钛矿相，整个制备过程是在干燥的氮气环境里。通过这种方法我们获得了高质量的钙钛矿薄膜，制备出的 CsPbI_2Br 无机钙钛矿电池取得 14.21% 的光电转换效率，这是目前的最高效率。此外，我们也制备出了稳定的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ （黑相）无机钙钛矿太阳能电池，其光电转换效率达 15.7%，我们把制备出的器件送到美国的 Newport，认证出了 14.67% 的效率，这是目前无机钙钛矿里的最高水平，更重要的是我们制备出的器件表现出优秀的光稳定性，经过 500 个小时持续的光照，器件性能没有明显衰减。

此外，我们使用这种方法制备其它种类的无机钙钛矿太阳能电池（ CsPbBr_3 、 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ ）也取得了很好的效果，我们制备出这些种类的无机钙钛矿太阳能电池与目前已发表的最高效率相比，都刷新了纪录，其中 CsPbBr_3 光电转换效率为 9.81%， $\text{CsPb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 光电转换效率为 16.14%。

4.2 无机钙钛矿太阳能电池的制备

4.2.1 无机钙钛矿太阳能电池制备方法

本章中研究的是正型平面结构钙钛矿太阳能电池，其结构为 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{CsPbI}_3/\text{Spiro}/\text{Au}$ ，完整器件的截面图如图 2.7 中所示。首先我们需要配制 CsPbI_3 钙钛矿前驱体溶液，溶质为 PbI_2 和 CsI ，浓度均为 0.8 M。我们使用的溶剂是 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）与 N,N-二甲基亚砜（DMSO）的混合溶剂，之所以在溶剂中掺入部分 DMSO，是因为它一方面溶解碘化铯和溴化铅，另一方面因为 DMSO 具有较高的沸点（189℃），在旋涂的过程中不容易挥发走，残留在钙钛矿薄膜中的溶剂能够减少晶核中心、减缓晶粒生长速度，进而提高钙钛矿薄膜的质量。然后我们以 4000 r/min 转速旋涂 SnO_2 纳米颗粒溶液于 ITO 表面，150℃ 退火 30 分钟，厚度约为 20 nm，这个过程在空气氛围进行即可。然后在手套箱中将钙钛矿前驱体溶液以 1500 r/min 旋涂 60 s 旋涂在电子传输层上，随后放置 40 分钟左右再退火，退火温度 340℃，时间 10 分钟，钙钛矿吸光层厚度约为 350 nm，

钙钛矿薄膜制备流程如图 4.1 a 中所示。空穴传输层 Spiro 以 2500 r/min 的转速旋涂，厚度约为 180 nm，如图 4.1 a 所示，整个器件制备过程如上，其中旋涂完的钙钛矿薄膜放置的时间与室温有关，温度越高放置的时间越短。如果是冬天，室内气温比较低，则需要放置更长的时间才能制备出结晶质量高的薄膜。

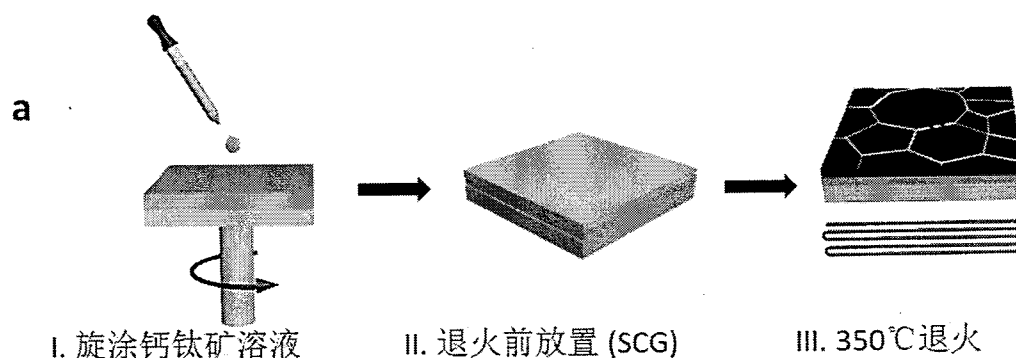


图 4.1 (a) 钙钛矿薄膜制备流程

4.2.2 溶剂对钙钛矿薄膜形貌及器件性能的影响

一、钙钛矿薄膜形貌对器件性能的影响

钙钛矿薄膜的质量是高性能太阳能电池的基础，比如薄膜有无孔洞、结晶质量、晶体大小等，无孔洞的薄膜能够有效增加对太阳光的吸收率、有利于载流子的扩散和传输，晶体越大能够减少由于晶界存在引起的载流子复合，对提高开路电压有很好的帮助，所以我们在制备高效率无机钙钛矿太阳能电池的第一步就是制备高质量的钙钛矿薄膜。

在本章中，我们采用的是的一步旋涂法制备钙钛矿薄膜，旋涂后的钙钛矿薄膜中残留有未挥发的溶剂，刚开始制备器件时我们像传统方法一样，旋涂后的钙钛矿薄膜立即放置于 340°C 的热板上退火，但是制备出来的器件性能并不好，拍摄 SEM 发现钙钛矿表面覆盖率很低，有大量的孔洞存在，如图 4.2 a 中所示，这严重影响了器件的性能。我们开始尝试不同的方法提高薄膜的覆盖率首先是溶剂，我们使用的是 DMF 与 DMSO 的混合溶液 (v/v, 4:1) 做溶剂，分别采用反溶剂法萃取和不萃取两种方法制备钙钛矿薄膜，然后退火，这两种方法制备的器件性能都很差，但不使用氯苯萃取时制备的器件要比氯苯萃取时制备的器件性能要好一点，分别为 8.51% 和 7.84%，如图 4.2 b 图中所示，具体参数如表 4.1 所示，我们可以看出使用氯苯萃取时的电流为 14.8 mA/cm^2 明显低于无氯苯萃取的器件

(15.56 mA/cm^2), 这可能是因为 DMSO 沸点比较高, 在旋涂的时候不容易挥发, 当滴加氯苯萃取时会冲走部分钙钛矿前驱体溶液, 导致钙钛矿薄膜变薄, 不能充分吸收太阳光。

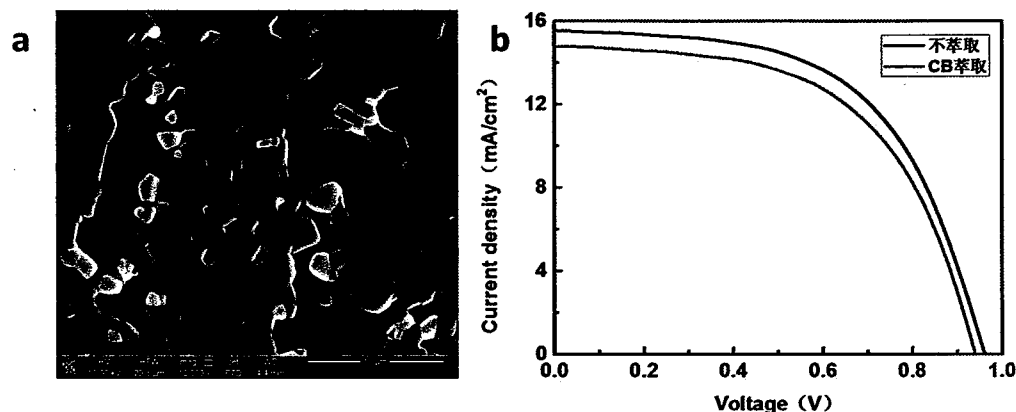


图 4.2 (a) 旋涂后的钙钛矿薄膜直接退火后的 SEM 图 (b) DMSO 做溶剂, 使用氯苯 (CB) 萃取和不萃取时器件的光电转换效率

表 4.1 氯苯萃取和不萃取时对应钙钛矿器件参数

	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
CB 萃取	14.8	0.940	56.35	7.84
不萃取	15.56	0.961	56.94	8.51

二、溶剂对钙钛矿前驱体溶液薄膜组分及形貌的影响

后来, 我们在制备器件的过程中发现了一个很有意思的现象, 当同一批次制备多个器件时, 制备出来的器件通常靠前的效率都比靠后的要高, 难道旋涂完钙钛矿薄膜后放置的时间对钙钛矿薄膜质量有影响? 因为我们退火时的习惯是旋涂完全部的钙钛矿前驱体溶液薄膜后再统一放到热板上退火, 在制备钙钛矿薄膜时, 每个需要旋涂 60 秒的时间, 加上中间的过程每片需要耗费一分半钟时间, 如果一次制备十个器件, 那么当最后一块旋涂完钙钛矿薄膜时, 第一片已经放置了十五分钟左右才退火, 所以我们决定研究退火前放置的这段时间对钙钛矿薄膜成膜的影响。首先我们旋涂了一些钙钛矿前驱体溶液薄膜, 退火前我们分别放置 0、10、20、30、40 和 50 分钟 (此过程我们称之为溶剂控制钙钛矿薄膜生长, 简称 SCG), 室温在 25°C 左右, 随着放置时间的增加, 钙钛矿薄膜发生了很明显

的变化，刚刚旋涂完的钙钛矿薄膜是黄色的，随着放置时间的增加，钙钛矿薄膜逐渐由黄色变为浅黑色，具体来看二十分钟左右开始变黑，四十分钟后颜色基本不再变化，如图 4.3 所示，二十分钟后钙钛矿前驱体溶液薄膜开始变黑表明随着薄膜残留溶剂的挥发，有新的物质生成。

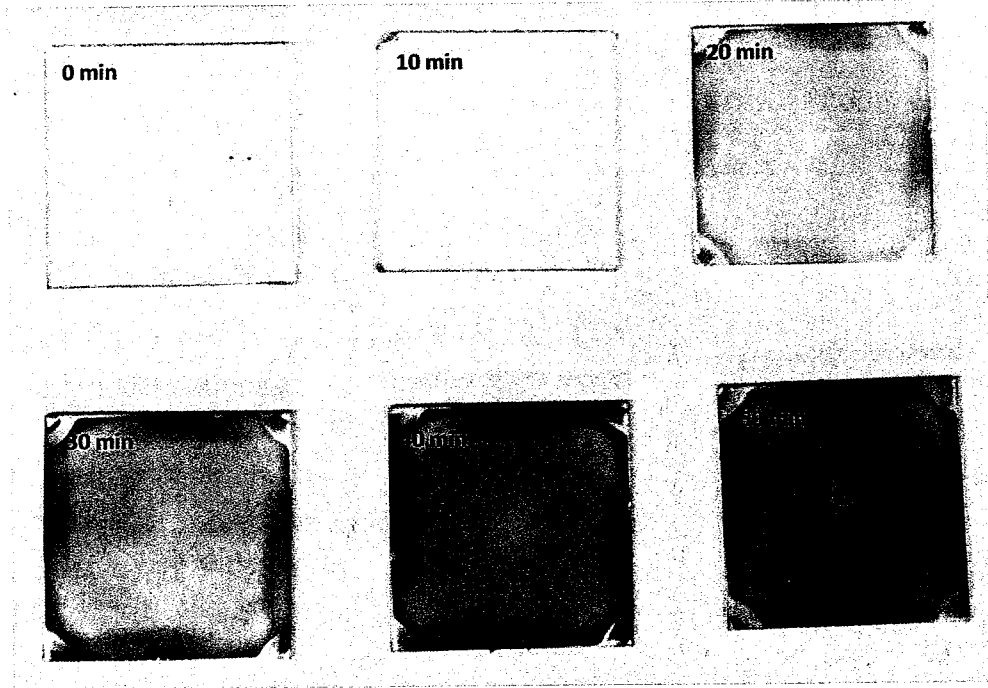


图 4.3 钙钛矿前驱体溶液薄膜退火前放置随时间变化的图像，放置时间分别为 0、10、20、30、40 和 50 分钟

我们查阅文献发现，钙钛矿在不同情况下存在不同的物相，主要分为两种，立方相和正交相，其中立方相带隙 1.73 eV 包括 α -CsPbI₃ 和 β -CsPbI₃，其中 α -CsPbI₃ 在超过 316 摄氏度的高温下才能形成，并且在潮湿的环境中极易转变为钙钛矿相的正交相 (δ -CsPbI₃)，而 β -CsPbI₃ 能在低温下形成^[139]。所以我们猜测，退火前的钙钛矿薄膜随着放置时间的增加，在晶粒自生长的过程中形成了 β -CsPbI₃。为了验证我们的猜测，我们制备了不同放置时间的钙钛矿薄膜，并通过 XRD 测试其晶体结构，结果如图 4.4 所示，其中红色对应的是未经放置的钙钛矿前驱体溶液薄膜，从其 XRD 的图像中我们可以看出其为 δ -CsPbI₃，而蓝色对应的是放置 40 分钟后的钙钛矿前驱体溶液薄膜，我们发现除了 δ -CsPbI₃ 外有部分新的衍射峰产生，分别位于 14.2°、20.2° 以及 29.0°（图 4.4 蓝线标星号），这些新的衍射峰对应的是立方相的 β -CsPbI₃，与相 α -CsPbI₃ 比这是一种轻微扭曲的晶体结构^[139]。 β -CsPbI₃ 的存在与我们的猜测一致，随着 SCG 时间的增加，

钙钛矿前驱体溶液薄膜里残留的溶剂逐渐挥发,在这个过程中有部分立方相的 β - CsPbI_3 生成,这就是为什么随着放置时间的增加,钙钛矿前驱体溶液薄膜从一开始的黄色逐渐变黑。

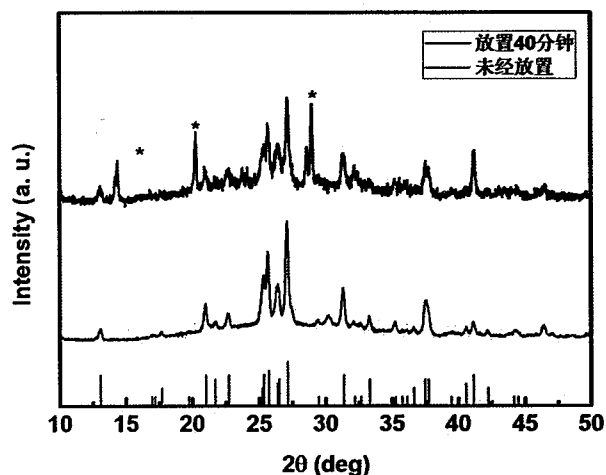


图 4.4 放置 40 分钟（蓝色）和未经放置（红色）的 CsPbI_3 钙钛矿薄膜的 XRD

为了验证这种溶剂控制薄膜生长的方法（SCG）是否对提高钙钛矿薄膜质量真的有帮助,我使用 SEM 测试不同放置时间的钙钛矿前驱体薄膜,如图 4.5a 和 b 中所示, a 图中钙钛矿前驱体溶液薄膜未经放置,旋涂后立即用于测试,而 b 图中钙钛矿前驱体溶液薄膜旋涂后放置了四十分钟。我们发现,刚旋涂的钙钛矿前驱体溶液薄膜存在大面积的未覆盖区域,而经过放置 50 分钟后,钙钛矿前驱体溶液薄膜变的连续且被纳米棒状的晶体完全覆盖,基本没有孔洞的存在,这将有助于我们退火后获得高质量的 α - CsPbI_3 钙钛矿薄膜。这种薄膜能够显著增强载流子的扩散和运输,从这两种薄膜的原子力显微镜（AFM）表面形貌图（图 4.5 c 和 d）我们也可以得到类似的验证,放置后的钙钛矿前驱体溶液薄膜表面变的更平整,且晶粒大小明显减小。类似的溶剂控制薄膜生长的方法在有机太阳能电池中也有采用,但不同的是在有机太阳能电池中使用的是高沸点的二氯苯,也能够促进聚合物结晶,但与本文中溶剂控制薄膜生长方法的成膜晶体生长动力学不同^[140]。

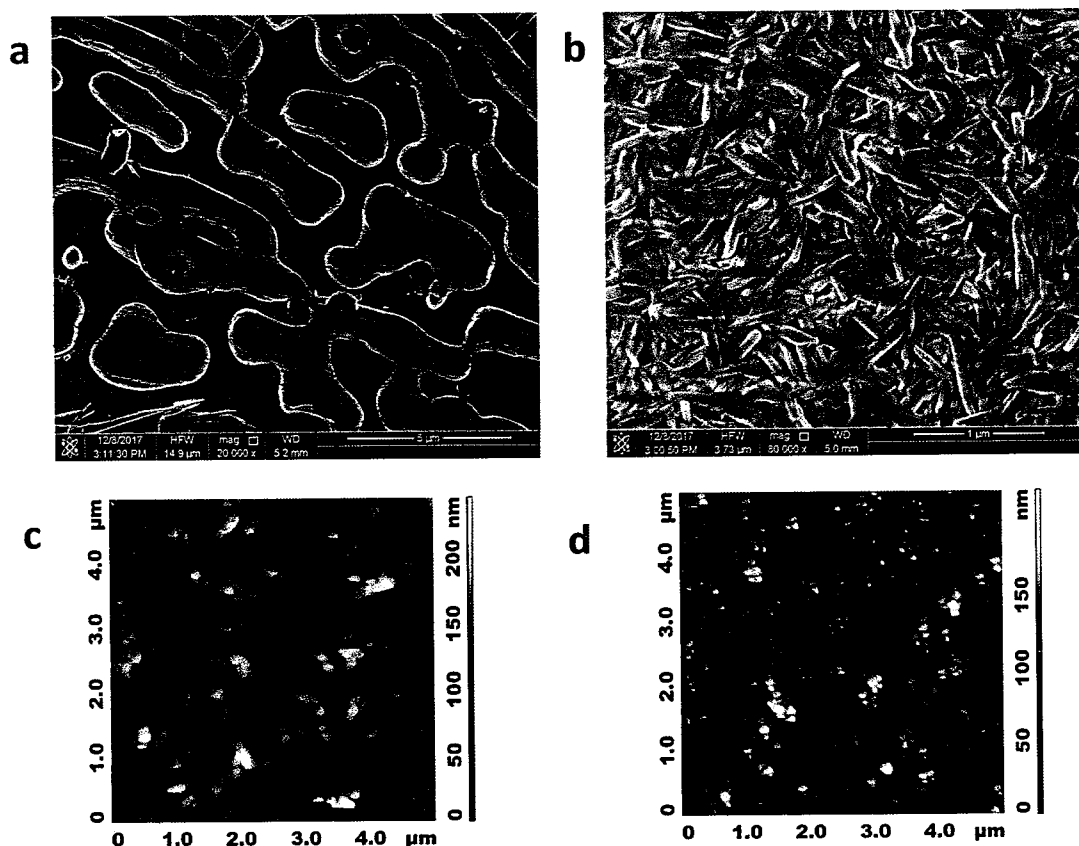


图 4.5 钙钛矿前驱体溶液薄膜放置不同时间后的 SEM 和 AFM 图像 (a) 钙钛矿前驱体溶液薄膜的 SEM 形貌图 (b) 放置 50 分钟后的钙钛矿前驱体溶液薄膜的 SEM 形貌图 (c) 钙钛矿前驱体溶液薄膜的 AFM 形貌图 (d) 放置 50 分钟后的钙钛矿前驱体溶液薄膜的 AFM 形貌图

三、SCG 时间对钙钛矿薄膜形貌的影响

为了验证溶剂控制钙钛矿前驱体溶液薄膜生长对退火后钙钛矿薄膜形貌的影响，我们制备了一些钙钛矿前驱体溶液薄膜，分别放置不同时间（SCG）0、10、20、30、40 和 50 分钟，然后放置于 350℃ 的热板上退火十分钟，退火后的钙钛矿薄膜肉眼可以看出很明显的区别，放置时间越长钙钛矿薄膜越光滑。这可能是由于刚刚旋涂完的钙钛矿前驱体溶液薄膜仍然残留很多没有挥发的溶剂，比如高沸点的 DMSO，退火前放置一段时间能够让残留的溶剂慢慢的挥发，晶粒缓慢充分生长，进而提高薄膜质量。图 4.6 中所示为 SCG 处理不同时间退火后 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜的 SEM 形貌图，a 图是钙钛矿前驱体溶液薄膜未经放置，立即退火，可以看出钙钛矿表面有很多地方没有覆盖完全，放置 10 分钟后覆盖率为大为改善，但还是存在许多狭缝式的未覆盖区。当放置时间延长到二十分钟，奇

怪的是钙钛矿薄膜的覆盖率相对于十分钟的 SEM 图而言，反而有所降低，但仍然比未经放置的薄膜好。时间延长到三十分钟时，薄膜覆盖率就有了明显的提升，狭缝式裸露区全部连在一起，仅存在许多小的孔洞。时间来到四十分钟，大部分的孔洞也消失了，只有少许很小的孔洞，五十分钟后，这些孔洞完全消失。综上所述，溶剂控制钙钛矿薄膜生长对钙钛矿薄膜表面形貌有明显改善的作用，其中以放置 50 分钟为最佳，钙钛矿薄膜完全覆盖，同时我们观察到最大 $5\ \mu\text{m}$ 的大晶粒（图 4.7），这为制备高性能器件的制备打下了基础。

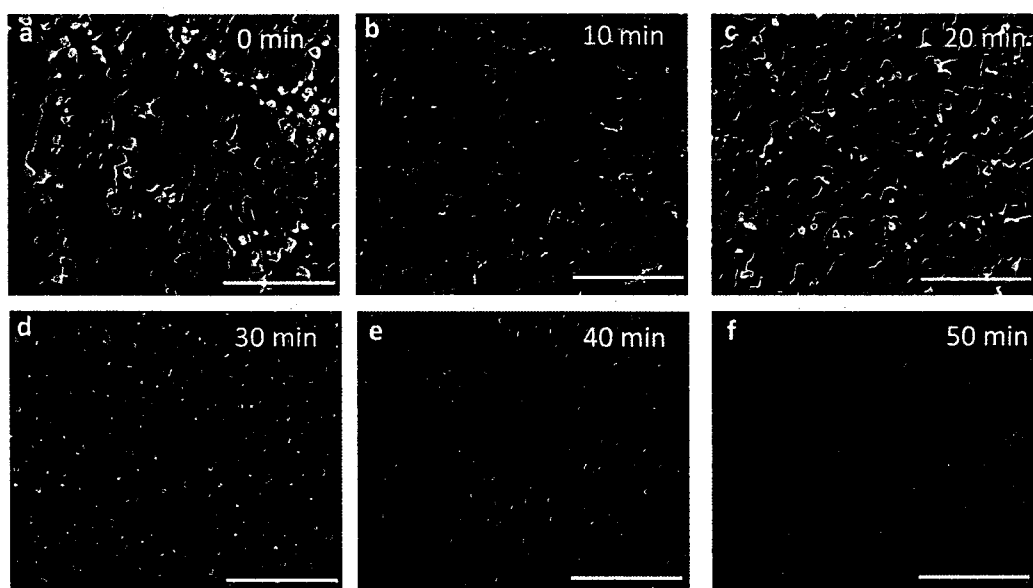


图 4.6 钙钛矿前驱体溶液薄膜放置不同时间退火后的 SEM 形貌图，a-f, 0-50 分钟（标尺为 $20\mu\text{m}$ ）

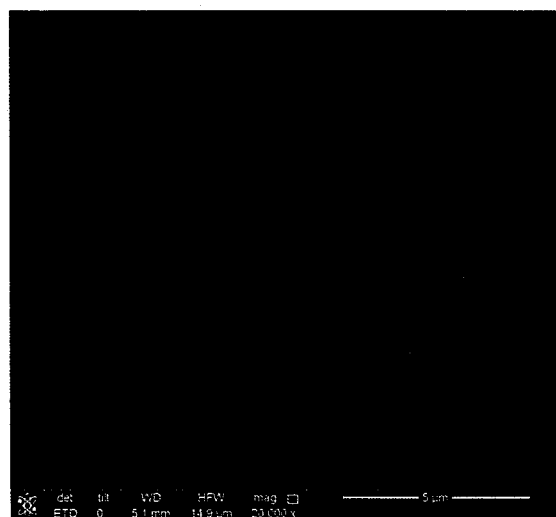


图 4.7 退火后 CsPbI_3 钙钛矿薄膜 SEM 图像（标尺为 $5\mu\text{m}$ ）

由于 CsPbI_3 钙钛矿本身性质的原因，当其暴露在潮湿的空气中很快就会发生变化，当我们将退火后的钙钛矿薄膜拿到手套箱外，钙钛矿薄膜很快就从黑色变为黄色，这是因为立方相（黑相）的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 和 $\beta\text{-CsPbI}_3$ 钙钛矿薄膜在潮湿的环境里很不稳定，很容易发生相变转变为非钙钛矿相（正交相，黄相） $\delta\text{-CsPbI}_3$ ，所以当 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 或 $\beta\text{-CsPbI}_3$ 钙钛矿薄膜需要暴露于潮湿的空气中时，我们会在钙钛矿薄膜表面旋涂一层聚合物薄膜达到隔绝空气中水分的目的。比如上面在测试钙钛矿前驱体溶液薄膜的 XRD 时，我们就会在其表面旋涂一层 PMMA，起到隔绝空气中水汽的作用，以免测试时收到空气中水蒸气的影响。PMMA 的浓度为 80 mg/mL，溶剂是苯甲醚，配制时需搅拌一夜直至完全溶解。如果没有 PMMA 涂层的保护，黑相的 CsPbI_3 将很快变成黄相的 CsPbI_3 ，如图 4.8 (a, b) 中所示， $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 带隙为 1.73 eV，而黄相的 $\delta\text{-CsPbI}_3$ 带隙为 2.82 eV^[60]，没有光电转换能力。但是这种方法制备的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 无机钙钛矿薄膜放置于氮气手套箱里却表现出优秀的稳定性，退火后的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 无机钙钛矿薄膜在氮气手套箱里放置了两个月后仍然没有分解的迹象，我们将这个过程拍了下来，在下文中我们将详细描述。

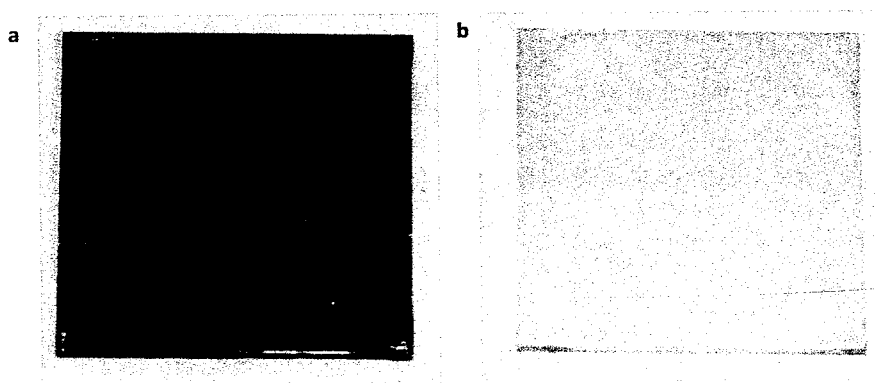


图 4.8 (a) 高温退火后的 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ （黑相）薄膜 (b) $\delta\text{-CsPbI}_3$ （黄相）薄膜，由黑相钙钛矿薄膜暴露于潮湿的空气中过夜形成的。

4.3 SCG 时间对 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池性能的影响

在上面，我们通过溶剂控制钙钛矿薄膜生长的方法制备出了百分百覆盖率的钙钛矿薄膜，这为改善器件性能打下了基础。为了进一步证实这种方法能显著提高无机钙钛矿太阳能电池的光电转换效率，我们分别制备了一些器件，钙钛矿太阳能电池的结构为 $\text{ITO}/\text{SnO}_2/\text{CsPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ ，电子传输层材料为 N 型

的二氧化锡,二氧化锡在我们之前的文章中已经被证明是一种优于传统二氧化钛的电子传输层材料^[77]。然后于二氧化锡上沉积钙钛矿薄膜,其中退火前钙钛矿前驱体溶液薄膜分别放置了 0、10、20、30、40 和 50 分钟,然后于 350℃的热板上退火 10 分钟,冷却至室温后旋涂空穴传输层 Spiro,在蒸发金电极前我们通常会将器件放入氧气手套箱中氧化处理两个小时,最后在蒸发 60 nm 的金电极。完整钙钛矿器件的横截面 SEM 图如图 4.9 (c) 中所示,该器件的钙钛矿吸光层退火前经过放置 50 分钟的处理,从横截面图中我们发现在 3 μm 尺度上没有明显的晶界,说明钙钛矿薄膜晶粒尺寸在 3 μm 以上,且钙钛矿薄光吸收层致密没有孔洞的存在。从器件横截面图我们还可以知道各层结构的厚度,其中 SnO_2 , 钙钛矿光敏层, Spiro-OMeTAD, Au 的厚度分别约为 25 nm, 350 nm, 170 nm 和 60 nm。在对这些器件进行测试后我们发现,钙钛矿前驱体溶液薄膜退火前的放置时间对器件光电转换效率有显著的影响。具体来看,钙钛矿前驱体溶液薄膜旋涂后直接退火的器件性能最差,对应最高光电转换效率只有 8.58%,开路电压为 0.91 V,短路电流密度为 14.77 mA/cm^2 ,填充因子为 63.9%,器件光电转换效率之所以很差可能是因为钙钛矿薄膜表面的不完全覆盖,太多孔洞存在的缘故,导致严重的漏电流以及载流子的复合。另外大量孔洞的存在,使在旋涂空穴传输层 Spiro 时不可避免的造成与电子传输层二氧化锡直接接触,容易导致电子传输层的电子与空穴传输层的空穴、钙钛矿层的电子与空穴传输层的空穴复合,严重损害电池的性能。如果想要提高器件的性能必须最大限度的减少这些载流子的损失。使用我们的方法,可以有效的减少这些载流子的损失,如下图所示,当钙钛矿前驱体溶液薄膜经过退火前放置处理 (SCG) 后,器件性能明显提升,比如放置 10 分钟组的器件最高光电转换效率为 11.74%,开路电压为 1.02 V,短路电流密度为 16.93 mA/cm^2 ,填充因子为 68.08%,各项参数均有显著的提升,这说明钙钛矿光敏层覆盖率提高能增加光吸收、减少载流子的复合。随着 SCG 时间的增加,钙钛矿薄膜的质量逐渐增加,因此器件的效率也随之改善,SCG 时间为 50 分钟时,我们获得了最佳光电转换效率为 14.72%的器件,开路电压为 1.06 V,短路电流密度为 18.35 mA/cm^2 ,填充因子为 75.40%,这与之前文献报道的 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池相比有很大的提升(目前已发表的文献中,最高光电转换效率为 13.43%)。

各组器件光电转换效率以及详细参数与 SCG 时间的关系如表 4.2 中所示。

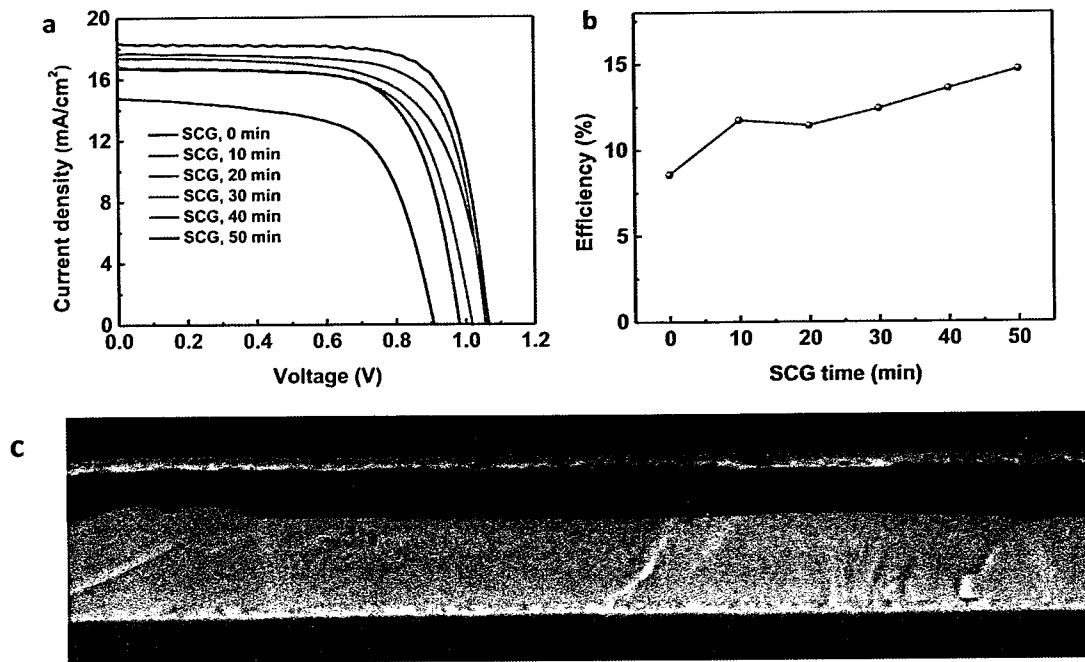


图 4.9 (a) 基于钙钛矿前驱体溶液薄膜退火前分别放置 0、10、20、30、40 和 50 分钟制备的器件的 J-V 曲线 (b) 放置时间与器件光电转换效率的关系

表 4.2 基于钙钛矿前驱体溶液薄膜退火前分别 SCG 处理 0、10、20、30、40 和 50 分钟制备的器件对应的光伏参数

SCG time (min)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
0 min	0.91	14.77	63.97	8.58
10 min	1.02	16.93	68.08	11.74
20 min	0.98	16.69	69.86	11.44
30 min	1.07	17.39	67.00	12.42
40 min	1.06	17.64	73.05	13.60
50 min	1.06	18.35	75.40	14.72
50min (best)	1.08	18.41	79.32	15.71

在确定 SCG 处理对器件性能有帮助后, 我们进一步优化了器件的制备工艺, 制备了 80 个经过 SCG 处理 50 分钟的 α -CsPbI₃ 器件, 并对器件的效率进行的统计, 效率统计图如图 4.10 (c) 中所示, 器件效率分布从 12.3% 到 15.71%, 超过一半以上的器件光电转换效率超过 14%, 显示出很好的重复性。其中最高效率为 15.71%, 开路电压为 1.08V, 短路电流密度为 18.41mA/cm², 填充因子为 79.32%,

从其 EQE 图中可以看出, 在可见光范围内吸收最高可达 85%, 积分电流为 17.7 mA/cm^2 , 与 J-V 曲线中的短路电流密度匹配良好。我们进一步测试了该器件功率输出能力, 测试结果显示其正反扫效率分别为 14.93% 和 15.71%, 平均效率为 15.32%, 如图 4.10 (a) 所示, 显示出良好的功率输出性能。

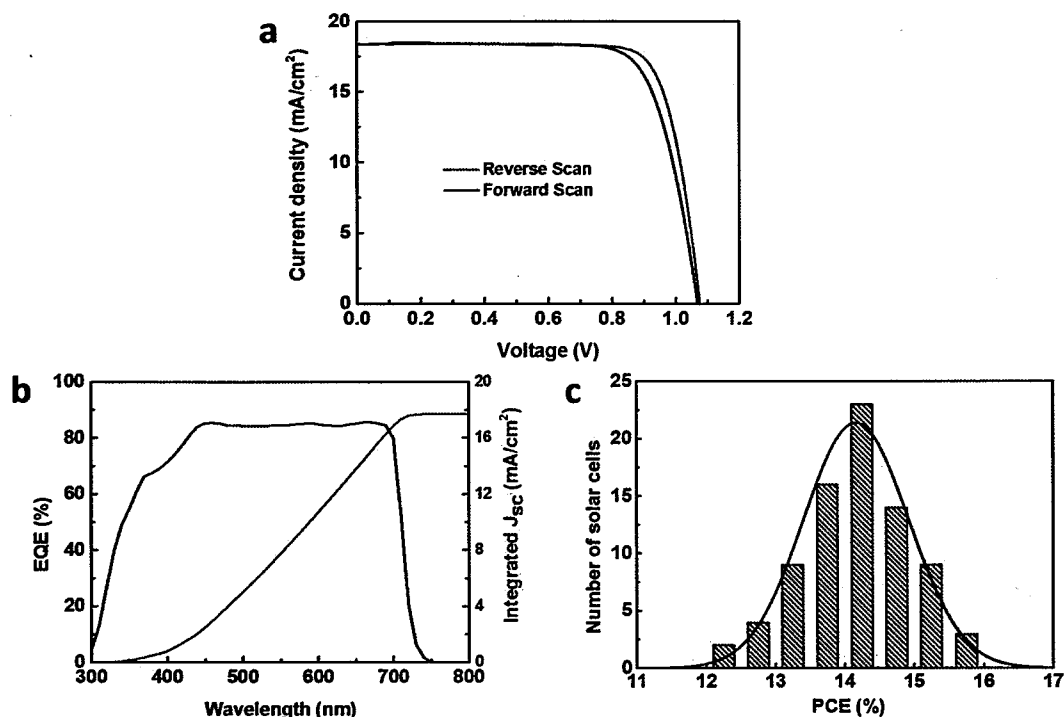


图 4.10 CsPbI_3 钙钛矿器件性能 (a) 最高效率器件的正扫 (0 V 到 1.2 V) 和反扫 (1.2 V 到 0 V) (b) 最高效率器件的 EQE (黑色曲线) 以及积分短路电流密度 (红色曲线) (c) 80 个器件的效率统计图, 其中蓝色曲线代表效率的高斯分布。

4.4 SCG 时间对钙钛矿薄膜光学性质的影响

当制备的钙钛矿前驱体溶液薄膜经过 SCG 处理后, 会发现退火后的钙钛矿薄膜覆盖率大大提高了, 相关器件的光电转换效率也显著增加, 如图 4.9 中所示。因此我们对钙钛矿前驱体溶液薄膜以及退火后的钙钛矿薄膜的光学性质进行了相关研究。最初钙钛矿前驱体溶液薄膜是黄色的, 随着 SCG 时间的增加, 薄膜的颜色从黄色逐渐加深变为浅黑色, 这是因为在 SCG 的过程中生成了少量的 β - CsPbI_3 , 经过高温 350 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后 β - CsPbI_3 和 δ - CsPbI_3 都转变为 α - CsPbI_3 相, 我们对退火前后钙钛矿薄膜进行了光吸收测试, 结果如图 4.11 中所示, 其中红色曲线为未经 SCG 处理钙钛矿前驱体溶液薄膜的紫外可见光吸收曲线, 可

以确定该薄膜样品的吸收边在 450 nm 左右，对应的是 δ -CsPbI₃，在可见光区没有吸收，基本没有光伏特性。而经过 SCG 处理 50 分钟的薄膜样品，颜色从黄色变为浅黑色，薄膜样品紫外可见光吸收曲线如图中蓝线所示，我们发现样品对应吸收边主要在 450 nm 左右，另外还存在一种物质吸收边在 716 nm 左右，对应物质的带隙为 $1240/716=1.73$ eV，是立方相的 CsPbI₃，而 α -CsPbI₃ 只能在高温下才能生成，我们推测其为 β -CsPbI₃，这点从前文浅黑色薄膜样品 XRD 中可以佐证。虽然有立方相 CsPbI₃ 的存在，但从紫外可见光吸收曲线中我们发现，立方相组分的 β -CsPbI₃ 光吸收很弱，证明含量很少，其中 CsPbI₃ 主要还是以黄相的形式存在。而经过 350℃ 高温退火后就形成了 α -CsPbI₃，其紫外可见光吸收曲线如图 4.10 (b) 中所示，吸收边在 716 nm 左右，为了验证 α -CsPbI₃ 的组分，我们进行了 XRD 测试，XRD 的衍射峰表明其为 α -CsPbI₃，

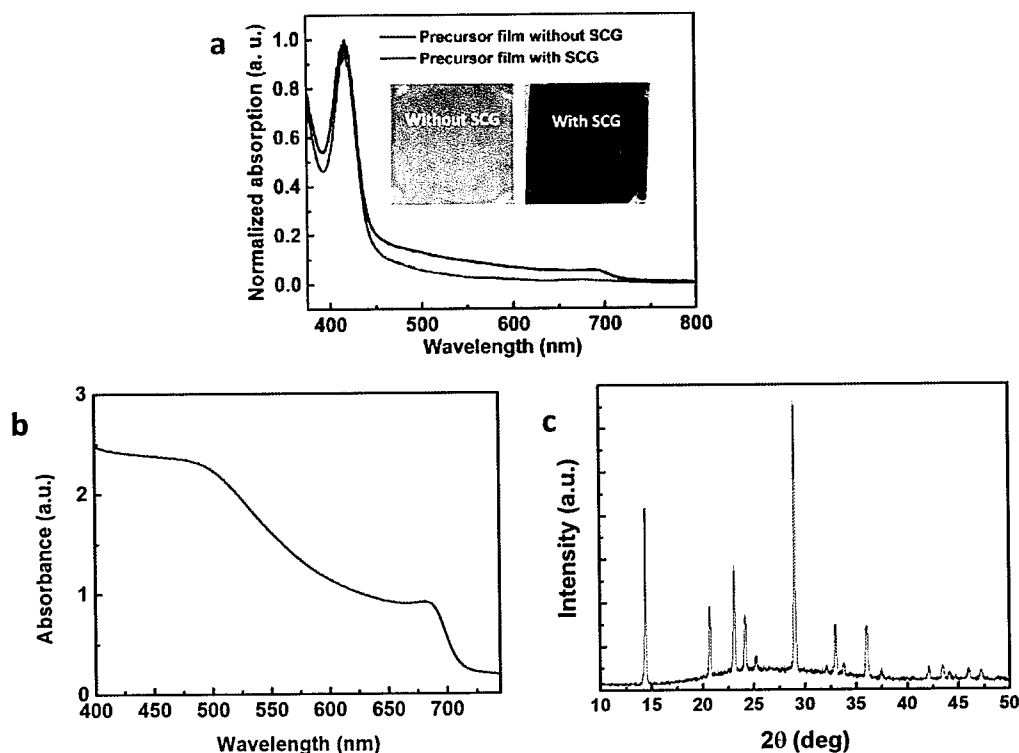


图 4.11 (a) 钙钛矿前驱体溶液薄膜 SCG 前后的紫外可见光吸收曲线 (b) 退火后钙钛矿薄膜的紫外可见光吸收曲线 (c) 350℃ 高温退火后钙钛矿薄膜的 XRD

前文中我们已经说过，经过 SCG 处理后钙钛矿前驱体溶液薄膜呈现浅黑色，但是在 350℃ 高温退火时有一个有趣的现象，浅黑色的薄膜先从浅黑色变为黄色，随后再慢慢变为黑色。为了研究这一现象，我们进行了不同温度退火处理的研究，

并进行 XRD 测试, 结果如图 4.12 所示, 从各样品的衍射峰我们可以得出这样的结论, 在室温下 SCG 处理后钙钛矿薄膜样品中, β -CsPbI₃ 和 δ -CsPbI₃ 同时存在, 其中薄膜从黄色逐渐变黑的原因就是, 在这个过程中有 β -CsPbI₃ 生成, 但是 β -CsPbI₃ 不稳定, 在低于 300℃ 退火处理时都会向 δ -CsPbI₃ 转变, 如图 4.12 蓝线中所示, 在对 SCG 处理的薄膜进行 150℃ 退火处理后薄膜从黑色变为黄色, 转变为 δ -CsPbI₃。而在 350℃ 高温退火时, 薄膜从浅黑色先变为黄色的原因也是如此, 即 β -CsPbI₃ 高温下不稳定, 生成 δ -CsPbI₃, 最后在高于 316℃ 的相变温度下完全转变为 α -CsPbI₃。

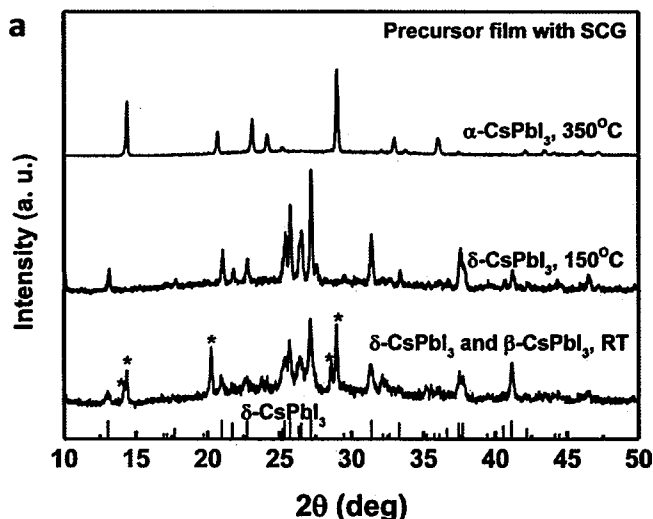


图 4.12 SCG 处理后的钙钛矿前驱体溶液薄膜在不同温度退火后的 XRD 衍射峰图像

为了进一步了解 SCG 过程对退火后钙钛矿薄膜成膜质量的影响, 我们进行了一系列的表征。如图 4.13 (a) 所示, SCG 处理不同时间的钙钛矿前驱体溶液薄膜, 退火后 PL 峰位发生明显的移动, 随着 SCG 处理时间从 0 增加到 50 分钟, PL 发射峰由 710 nm 逐渐蓝移到 704 nm, 其中 0-20 分钟发射峰不变, 30-50 分钟发射峰位置分别在 706、705 和 704 nm, 这可能是因为随着钙钛矿薄膜质量的提高, 缺陷态密度也随之降低^[141]。随后我们测试了相关钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光光谱 (TRPL), 未经 SCG 处理的 α -CsPbI₃ 薄膜载流子寿命只有 0.6 ns, 随着 SCG 处理时间的增加载流子寿命逐渐增加到 5.2 ns, 提高了近 9 倍, 这进一步的证实了 α -CsPbI₃ 薄膜的缺陷态密度经过 SCG 处理后大幅降低了。但是与有机无机杂化钙钛矿薄膜微秒级的载流子寿命相比, 无机钙钛矿薄膜的载流子寿命还是很小^[7, 142], 将来可能会进一步提高。

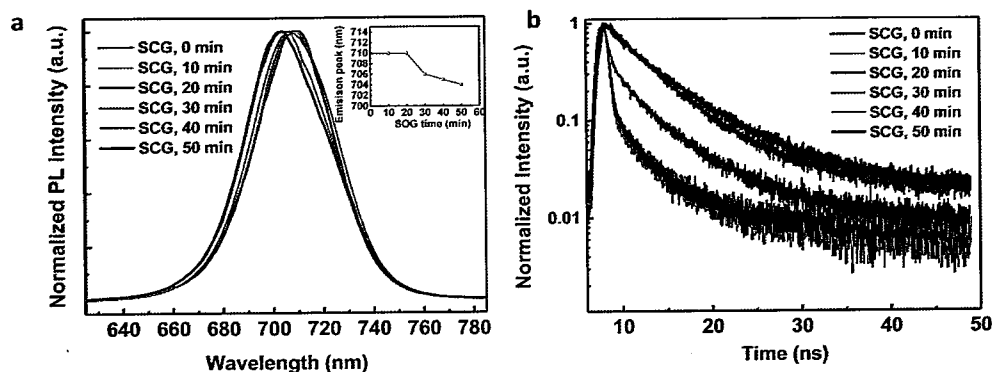


图 4.13 钙钛矿前驱体溶液薄膜放置不同时间对钙钛矿薄膜发射性质的影响。(a) SCG 处理不同时间 (0-50 分钟) 后退火的钙钛矿薄膜光致发光光谱, 图中小插图 of PL 峰位变化情况。(b) SCG 处理不同时间 (0-50 分钟) 后退火的钙钛矿薄膜时间分辨光致发光光谱。

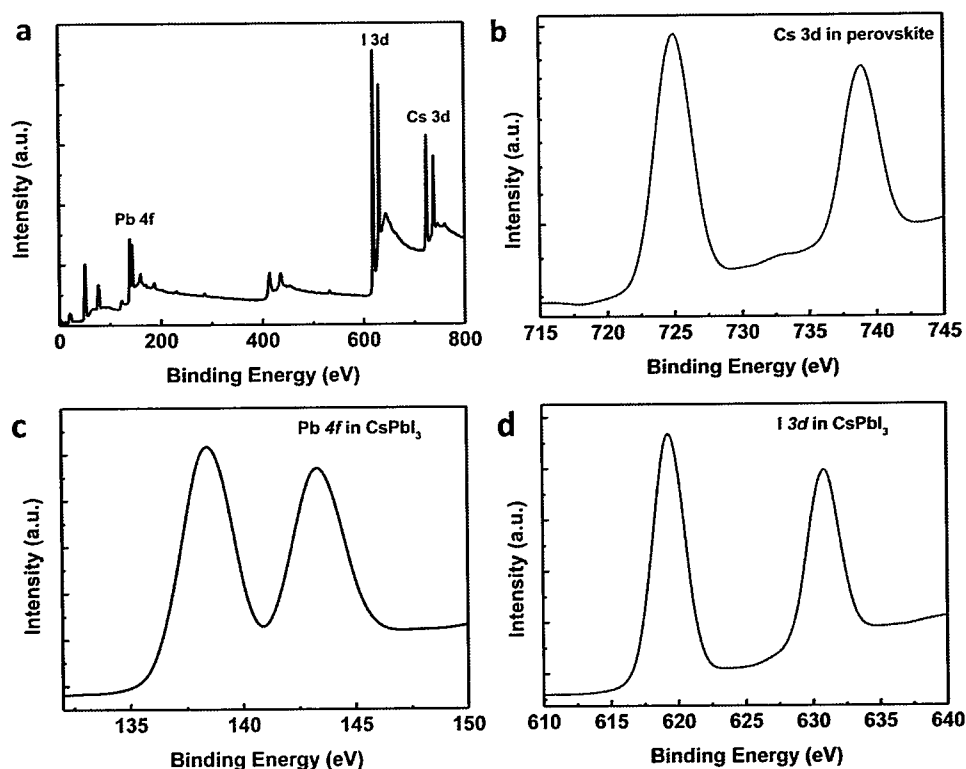


图 4.13 (a) CsPbI_3 钙钛矿薄膜的 X 射线电子能谱 (XPS) (b) CsPbI_3 薄膜中 Cs 3d 的 X 射线电子能谱 (XPS) (c) CsPbI_3 薄膜中 Pb 4f 的 X 射线电子能谱 (XPS) (d) CsPbI_3 薄膜中 I 3d 的 X 射线电子能谱 (XPS)

进一步对无机钙钛矿 CsPbI_3 薄膜进行 X 射线电子能谱 (XPS) 测试, 我们证实了 Cs、Pb 以及 I 元素的存在和比例 (原子比例约为 1:1:3)。结果如图 4.13 中所示。

为了研究 CsPbI_3 能带结构情况, 我们对 CsPbI_3 薄膜进行紫外电子能谱 (UPS)

测试, 结果如图 4.14 中所示, 测试中我们使用的紫外光源是 He I (21.22 eV), 在 2×10^{-8} mbar、-10 V 偏压下测得, 材料的逸出功根据下面公式可以求得:

$$h\nu - \phi = E_{\text{Fermi}} - E_{\text{cutoff}} \quad (4.1)$$

其中, $h\nu = 21.22$ eV, $E_{\text{Fermi}} = 20.9$ eV (使用的 Ni 做标准样品校准), CsPbI_3 的 $E_{\text{cutoff}} = 3.89$ eV 可以从 4.14 (a) 中获得, 所以我们可以计算出 CsPbI_3 的功函数 $\phi = 4.21$ eV。根据前缘到费米能级(E_{F})之间的距离, 我们可以知道 CsPbI_3 的价带顶 $\text{VBM} = 1.47$ eV (图 4.14 (b)), 而 CsPbI_3 的价带 E_{V} ($E_{\text{V}} = W_{\text{F}} + \text{VBM}$) 可以计算出为 5.68 eV, CsPbI_3 的导带 $E_{\text{c}} = E_{\text{V}} - E_{\text{g}} = 3.95$ eV。

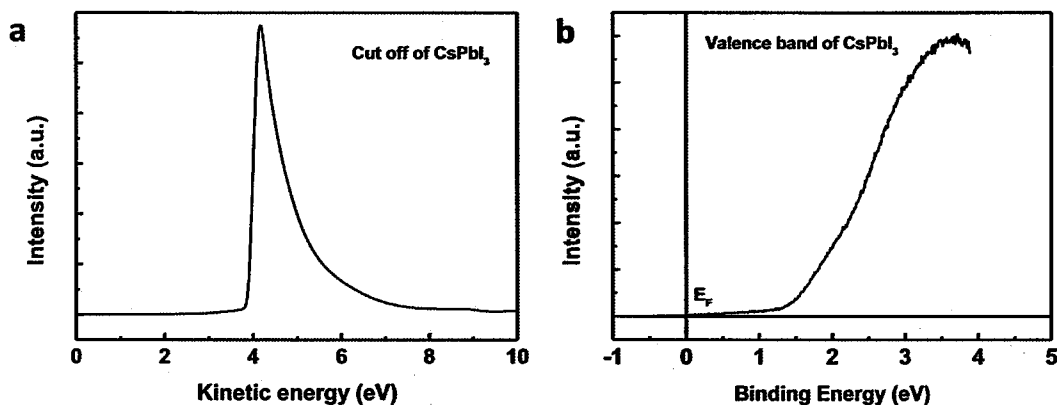


图 4.14 CsPbI_3 钙钛矿薄膜的紫外光电子能谱 (UPS) (a) CsPbI_3 钙钛矿薄膜的二次电子截止边动能 (b) 价带顶 (VBM) 谱

4.5 CsPbI_3 钙钛矿器件稳定性的研究

4.5.1 CsPbI_3 钙钛矿薄膜的稳定性研究

在前文中, 我们在制备 CsPbI_3 钙钛矿薄膜时发现, 退火后形成的 α - CsPbI_3 高温相在潮湿的环境中很容易转变为非钙钛矿相的 δ - CsPbI_3 , 为了验证其在无水氮气环境中的稳定性, 我们制备了 α - CsPbI_3 钙钛矿薄膜并放置于氮气手套箱中观察, 七天后我们对其进行了检测, 首先是其晶体结构, 我们测试了其中一个样品的 XRD, 发现其晶体结构与新制备的 α - CsPbI_3 钙钛矿薄膜相比没有发生任何变化, 如图 4.15 (a) 中所示, 在氮气手套箱中放置 7 天的 CsPbI_3 钙钛矿薄膜与新制备的 CsPbI_3 钙钛矿薄膜的所有衍射峰都对应。为了进一步确认 CsPbI_3 钙钛矿薄膜对光的吸收情况是否发生变化, 我们对放置 7 天后的钙钛矿薄膜也进

行了紫外可见光吸收 (UV-Vis) 测试, 发现其在放置前后对光的吸收没有发生改变, 吸收边仍然在 716 nm 左右 (图 4.15 (b)), 证实其在氮气中存放 7 天内理化性质没有改变。随后我延长了放置时间, 在 60 天内都表现出很好的稳定性, 如图 4.15 (c) 中所示。结合前文中我们发现立方相 (黑相) 的 α -CsPbI₃ 钙钛矿薄膜暴露于潮湿空气中很快转变为正交相 (黄相) 的 δ -CsPbI₃, 这证明了造成 α -CsPbI₃ 钙钛矿薄膜不稳定的主要原因是水, 在室温下并不需要添加剂去稳定立方相 α -CsPbI₃^[49, 134, 135], 在干燥环境下可以制备出稳定的 CsPbI₃ 钙钛矿器件。

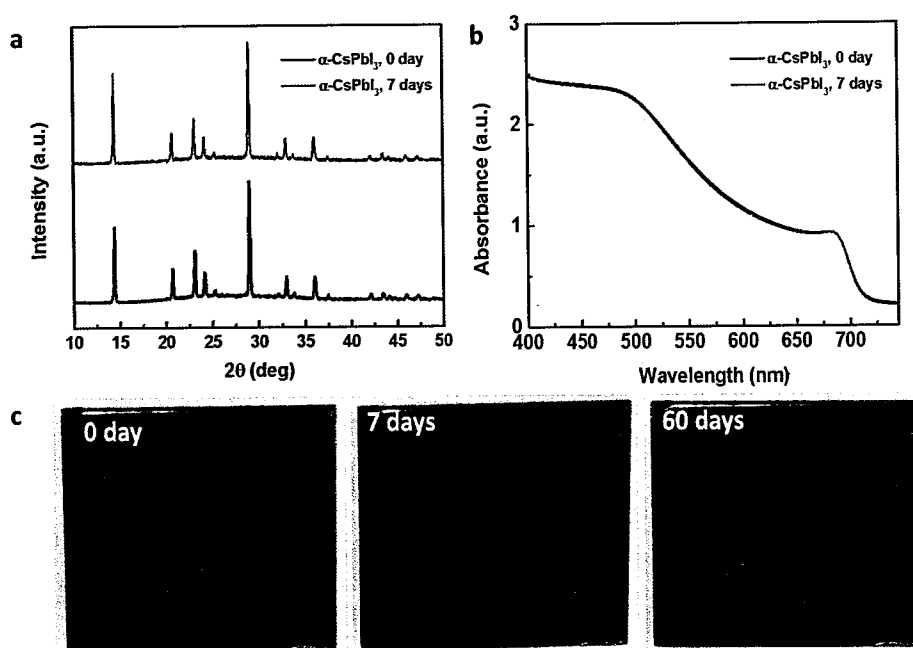


图 4.15 (a) 退火后的 α -CsPbI₃ 钙钛矿薄膜放置于氮气手套箱中 7 天后的 XRD 图谱 (b) 退火后的 α -CsPbI₃ 钙钛矿薄膜放置于氮气手套箱中 7 天后的 UV-Vis (c) 退火后的 α -CsPbI₃ 钙钛矿薄膜放置于氮气手套箱中 0 天, 7 天和 60 天时的图像

4.5.2 CsPbI₃ 钙钛矿器件的稳定性测试

钙钛矿器件的稳定性是目前阻挡钙钛矿器件商业化生产的最关键的因素之一, 如前所述, 我们制备的 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜在氮气氛围中有很好的稳定性, 放置 60 天内都没有发生相变。为了检验其完整器件的稳定性, 我们制备了一批器件, 其中一部分放置于无水的氮气手套箱中, 监测其长期放置的稳定性, 并且每隔一段时间采集一个效率的数据, 结果如图 4.16 (a) 中所示, 我们发现制备的 CsPbI₃ 器件放置于无水的氮气环境中在 720 小时 (30 天) 内几乎保持了其初始效率。刚制备的器件初始光电转换效率为 14.36%, 开路电压为 1.06V, 短路电

流密度为 18.08 mA/cm^2 ，填充因子为 75.00%，随着放置时间的增加，器件效率在 264 小时时缓慢增加到 15.07%，开路电压为 1.07 V，短路电流密度为 18.18 mA/cm^2 ，填充因子为 77.72%，对比初始效率我们发现主要是器件的填充因子变好了，从表 4.2 中我们可以看出器件在放置过程中填充因子从 75% 开始逐渐增加，264 小时后增加到最大值 77.72%，这可能是因为器件在存放的过程中各层材料之间的界面改善了。器件在氮气手套箱中放置 720 小时（30 天）后仍保持了 14.04% 的光电转换效率，开路电压为 1.05V，短路电流密度为 18.23 mA/cm^2 ，填充因子为 73.60%，与初始器件相比开路电压和短路电流密度都没有发生明显的变化，填充因子小幅降低到 73.6%。

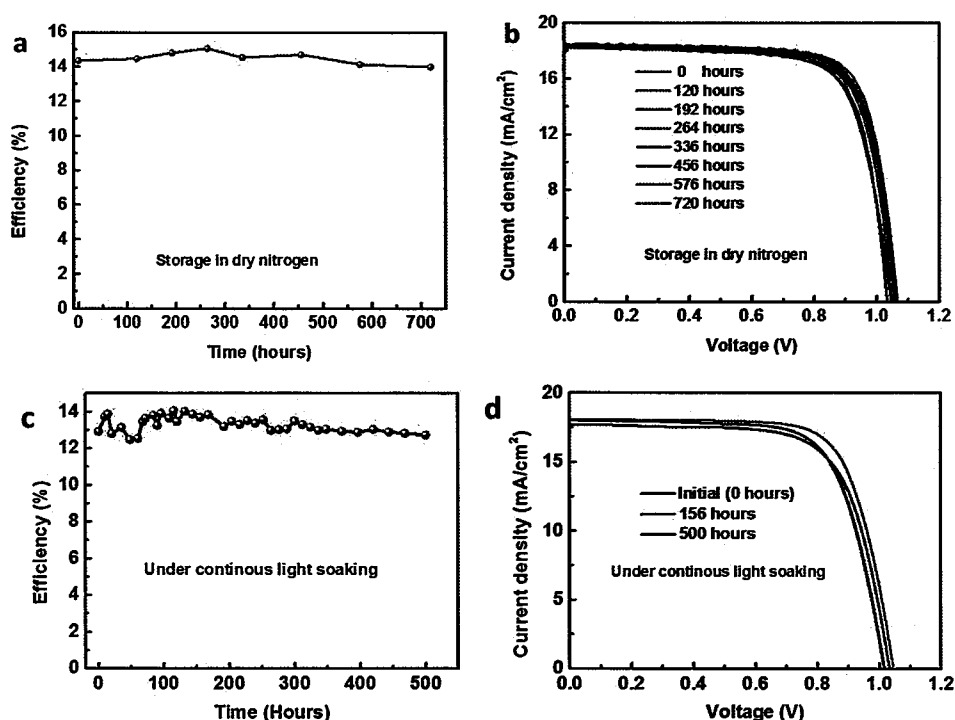


图 4.16 (a) CsPbI_3 钙钛矿器件放置于氮气手套箱中的效率稳定性测试 (b) CsPbI_3 钙钛矿器件放置于氮气手套箱中效率变化情况 J-V 曲线 (c) 未封装的 CsPbI_3 钙钛矿器件放置于氮气手套箱中持续光照 (25°C , 100 mW/cm^2) 稳定性统计图 (d) 不同光照时间的 CsPbI_3 钙钛矿器件 J-V 曲线

表 4.2 未封装 CsPbI₃ 钙钛矿器件放置于氮气手套箱中不同时间的效率的详细参数

存放时间 (hours)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
0	1.06	18.08	75.00	14.36
120	1.05	18.22	75.58	14.47
192	1.06	18.46	76.08	14.82
264	1.07	18.18	77.72	15.07
336	1.05	18.32	75.28	14.54
456	1.07	18.51	74.58	14.71
576	1.03	18.42	74.31	14.14
720	1.05	18.23	73.60	14.04

另外一批器件我们进行了持续光照实验，测试其光照稳定性。器件结构为 ITO/SnO₂/CsPbI₃/Spiro/Au，测试时也是在无水的氮气手套箱里进行的（温度 25℃，AM1.5G，100 mW/cm²），在光照时加一个 420 nm 的 UV 滤光片，器件的初始效率为 12.97%，其中，开路电压为 1.02V，短路电流密度为 18.00 mA/cm²，填充因子为 70.61%，我们每隔 12-24 小时采集一个数据，与上面放置稳定性数据相似，CsPbI₃ 器件的光电转换效率也是经历先增加后降低的趋势，在光照 156 小时后器件效率逐渐增加到 13.70%，其中开路电压为 1.05V，短路电流密度为 18.00 mA/cm²，填充因子为 72.49%，同样这也可能是在光照过程中器件界面改善的原因。在随后持续光照进行到 500 小时，器件效率降到 12.74%，如图 4.16 (c) (d) 所示，略低于初始效率，其中，开路电压为 1.03V，短路电流密度为 17.70 mA/cm²，填充因子为 69.74%。这与前面放置稳定性数据有很明显的不同，放置稳定性中到最后是器件填充因子降低，而在光照稳定性测试中，短路电流密度在测试后期有显著降低的趋势，这可能是因为器件在持续光照的过程中，吸收大量的热，造成器件持续处于一个相对高温的环境，器件的钙钛矿光敏层发生变化或者器件的各层界面出现问题，导致器件性能的衰退（CsPbI₃ 钙钛矿器件持续光照不同时间的效率统计情况见表 4.3 中所示）。不过目前我们取得的持续光照 500 小时性能基本保持初始效率的结果也是目前 CsPbI₃ 器件的最高纪录，我们希望在后续工作中能继续改善工艺，制备出更高稳定性的器件。

表 4.3 未封装 CsPbI₃ 钙钛矿器件在一个太阳光 (AM1.5G, 100 mW/cm², 420 nm UV 滤光片) 持续光照不同时间器件的效率统计, 收集了 500 小时的数据

光照时间 (hours)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
0	1.02	18.00	70.61	12.92
14	1.03	18.68	72.13	13.87
20	1.00	18.28	69.82	12.81
35	1.01	18.00	72.18	13.14
48	0.993	18.55	67.67	12.47
60	1.00	18.36	68.08	12.54
68	1.03	18.60	70.59	13.46
72	1.02	18.79	71.00	13.65
84	1.03	18.87	71.22	13.81
90	1.02	18.31	71.12	13.25
96	1.03	18.91	71.78	13.91
108	1.02	18.47	72.39	13.65
115	1.04	18.52	73.17	14.05
120	1.03	18.23	71.91	13.46
132	1.05	18.24	72.82	14.02
144	1.04	18.48	72.46	13.87
156	1.05	18.00	72.49	13.70
168	1.04	18.54	72.11	13.84
192	1.01	18.14	69.30	12.73
204	1.04	18.31	70.56	13.48
210	1.04	18.13	70.68	13.31
218	1.05	18.34	70.38	13.52
240	1.05	18.09	70.72	13.38
252	1.04	18.43	70.77	13.56
264	1.04	17.91	70.06	12.99
276	1.04	18.46	68.17	13.03
288	1.03	17.84	70.81	13.07
300	1.04	18.67	69.58	13.50

312	1.04	18.19	70.54	13.30
324	1.04	17.95	70.56	13.16
336	1.03	17.90	70.34	13.00
348	1.04	17.92	70.25	13.05
372	1.03	18.06	69.43	12.94
396	1.03	17.84	69.99	12.89
420	1.03	18.00	69.91	13.02
444	1.03	17.94	69.66	12.90
468	1.03	17.82	69.75	12.83
500	1.03	17.70	69.74	12.74

4.5.3 CsPbI₃ 钙钛矿器件封装稳定性的研究

在上节研究中我们发现 CsPbI₃ 钙钛矿器件存放于干燥的氮气环境里有很好的稳定, 持续存放 720 个小时 (30 天) 的情况下性能没有明显的衰退, 但是如果实际应用, 必不可免的与空气中的水分等产生接触, 而立方相的 α -CsPbI₃ 在有水分存在的条件下很容易转变为非钙钛矿相的 δ -CsPbI₃, 失去光伏特性, 所以我们尝试对 CsPbI₃ 钙钛矿器件进行封装处理, 我们购买了钙钛矿太阳能电池常用的紫外线封装胶。在最初我们使用的是 3067 封装胶, 但是很不理想, 因为在完整器件接触 3067 封装胶后数小时内就会被腐蚀掉, 钙钛矿光敏层也会降解掉, 这可能是因为胶里面的化学成分与器件里的某种组分发生了化学反应。

随后我们采取了各种方法避免钙钛矿器件与封装胶产生直接接触, 第一, 在 CsPbI₃ 钙钛矿器件上蒸发一层氧化钼 (MoO₃), 起到阻挡封装胶的作用, 但是结果类似, 依然很快被腐蚀掉。第二, 我们制备了 MoO₃/Au/MoO₃ 的三明治夹心层, 想通过无机材料金阻断封装胶的腐蚀, 依旧没有取得理想的效果, 封装后器件性能有明显的衰减。第三, 我们先在器件表面蒸发 180 nm 的 LiF 然后在用 3067 封装, 器件性能封装前后, 基本不变, 如图 4.17 中所示, 封装前器件光电转换效率为 13.79%, 其中开路电压为 1.03V, 短路电流密度为 17.83 mA/cm², 填充因子为 74.92%, 封装后器件的光电转换效率为 13.61%, 其中开路电压为 1.04V, 短路电流密度为 17.92 mA/cm², 填充因子为 73.1%, 与封装前相比器件效率略有降低, 主要是由填充因子造成的。但是封装后 4 天器件性能就有了明显的衰减, 降到 12.96%, 其中开路电压为 1.08V, 短路电流密度为 17.44 mA/cm², 填充因

子为 69.1%，短路电流和填充因子有明显的降低，但是开路电压却升高到 1.08 V，封装前后及放置 4 天后器件的 J-V 曲线如图 4.17 所示。

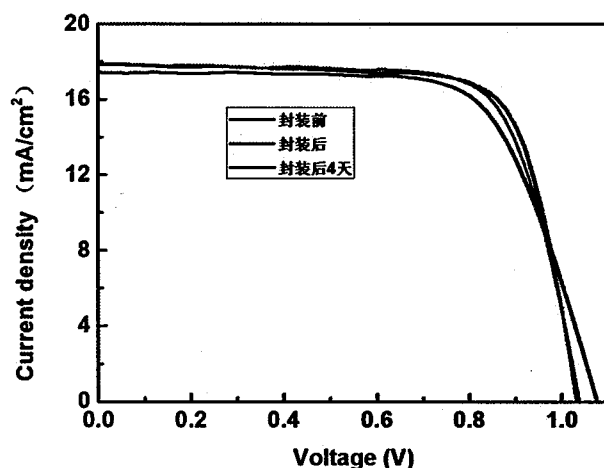


图 4.17 CsPbI₃ 钙钛矿器件封装前后及放置四天后的 J-V 曲线

最后，我们尝试在封装胶与钙钛矿器件之间加入一层惰性无机盐，避免两者之间直接接触，这个问题得到了显著改善，封装后的器件放置于潮湿环境中 7 天光电转换效率基本不变。封装前器件光电转换效率为 14.48%，其中开路电压为 1.03V，短路电流密度为 18.49 mA/cm²，填充因子为 75.91%，封装后的器件暴露于空气中 7 天后的效率为 14.24%，其中开路电压为 1.04V，短路电流密度为 18.427mA/cm²，填充因子为 74.93%，显示出良好的空气稳定性。

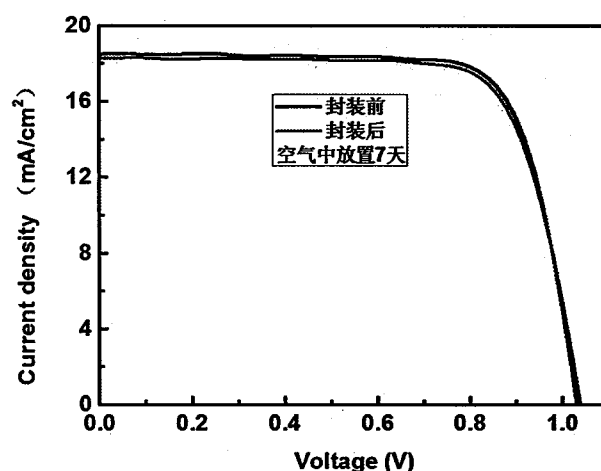


图 4.18 封装前及封装后暴露于空气中 7 天后器件的 J-V 曲线

4.5.4 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的认证

在解决了器件的稳定性以及封装技术后，我们就打算将制备的 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池送到专业的认证机构测试认证，随后我们制备了一批器件，挑性能好的几个用 3035B 封装胶封装后送到了美国蒙大拿州的 Newport 认证，Newport 是被美国可再生能源实验室发布的权威太阳能电池效率表（Solar cells efficiency tables）认可的全球六家认证机构之一，具有很高的权威性。封装后的器件邮寄过程花费超过 7 天的时间，但是我们仍然取得了很好的成绩，认证出 $14.67 \pm 0.47\%$ 的稳态输出效率（稳定超过 70 分钟），这是目前已发表的该类太阳能电池的最高认证效率。其中我们器件的面积为 0.108 cm^2 ，认证时带了金属掩膜板，有效面积为 0.0737 cm^2 ，结果如图 4.19 所示，其中开路电压为 1.097V，短路电流密度为 18.00 mA/cm^2 ，填充因子为 74.1%，Newport 同时也给出了我们器件的 EQE，如图 4.20 所示。

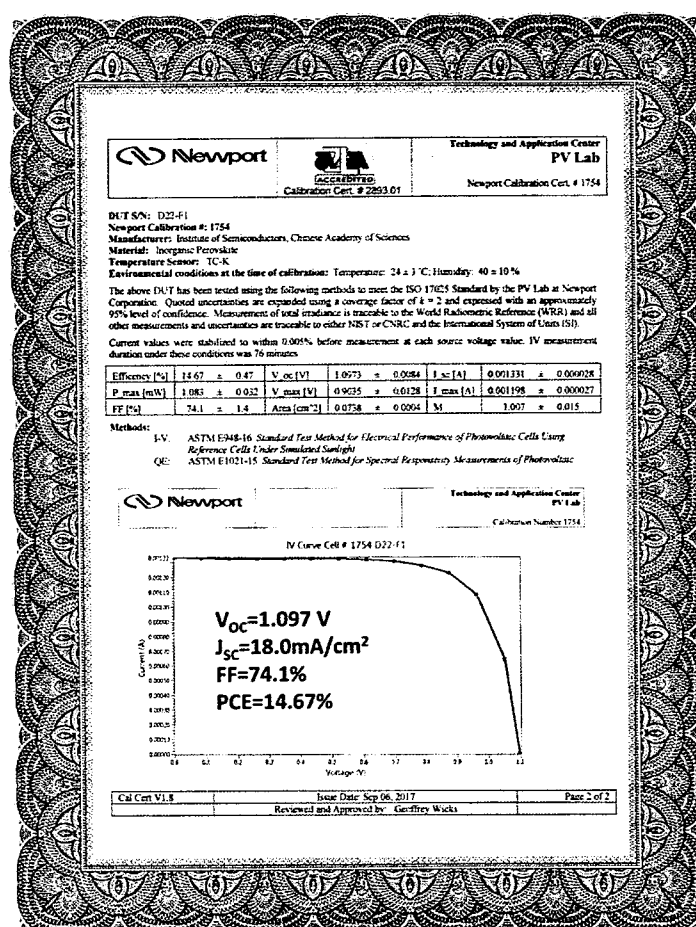


图 4.19 由光伏认证实验室（美国，Newport）认证的 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池证书

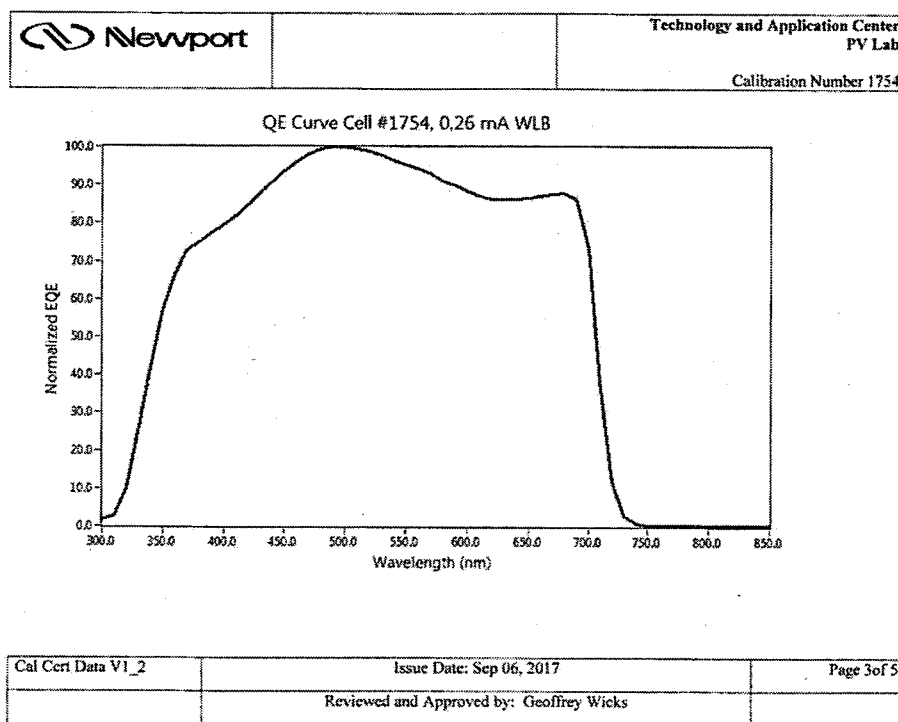


图 4.20 Newport 实验室给出的我们 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池的 EQE

4.6 本章小结

本章主要研究了高质量 CsPbI_3 钙钛矿薄膜及高效、稳定器件的制备方法，首先我们研究了溶剂控制钙钛矿薄膜的生长（SCG），SCG 处理钙钛矿前驱体溶液薄膜不同时间（0-50 分钟，50 分钟为最佳），可以显著改善钙钛矿薄膜的结晶质量，钙钛矿薄膜覆盖率增加，晶粒尺寸变大，以此制备出了高效的 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池，我们获得了光电转换效率达 15.71% 的纯无机钙钛矿太阳能电池，而且其在干燥氮气手套箱里可以存放 720 小时（30 天）而效率不发生明显变化，此外我们对其光照稳定性进行测试发现，在一个太阳光下持续光照 500 小时后，其仍能保持初始的效率，在无水的环境中显示出良好的稳定性。但是由于 $\alpha - \text{CsPbI}_3$ 对水分比较敏感，暴露于潮湿的环境中很容易从立方相（钙钛矿相）转变为正交相（非钙钛矿相）的 $\delta - \text{CsPbI}_3$ ，因此我们又研究了器件的封装方法，最后我们发现，使用 3035B 封装胶有效封装后 $\alpha - \text{CsPbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池可以在潮湿空气中长期保存，在获得高效率的同时解决稳定性问题，采用此种封装方法封装的器件，寄送到美国 Newport 公司认证，我们取得了 $14.67 \pm 0.47\%$ 的光电转换效率，这是目前已发表的无机钙钛矿太阳能电池里的最高纪录。

第五章 CsPbI₂Br 及其他无机钙钛矿太阳能电池的制备

5.1 引言

有机无机杂化钙钛矿是下一代光伏器件中最有希望、最热门的候选材料之一^[143, 144], 因为它具备光伏材料很多优点, 比如: 超低的激子结合能、低缺陷态、长载流子传输能力等^[116, 145], 目前最高光电转换效率已经达到 22.7%, 吸引了很多研究结构的关注。就目前而言, 限制有机无机杂化钙钛矿太阳能电池商业应用的最大障碍已经不是光电转换效率的问题, 如何有效解决器件的稳定性才是重中之重。尽管在稳定性方面已经取得很多进展, 比如离子交换技术^[146, 147]、封装技术^[148, 149]等已经能制备出更稳定的钙钛矿器件, 但是在面对更严峻的环境考验时, 比如: 水分的侵蚀^[150]、热老化^[151]、光氧化^[152]等, 有机组分的存在仍然不能取得理想的效果。

无机铯铅卤化物钙钛矿 (CsPbX₃, X=Cl, Br, I) 被认为是一种很有潜力的替代物, 因为它相对于有机无机杂化钙钛矿有更好的稳定性^[153-155]。尽管在无机钙钛矿里 CsPbI₃ 的带隙 (1.73 eV) 是最适合用于光伏器件的材料, 而且我们在上一章中也通过溶剂控制钙钛矿薄膜生长的方法制备了在干燥环境里稳定存在的 CsPbI₃ 无机钙钛矿太阳能电池, 但是在面对潮湿环境等却依然存在严重的不稳定性, 极易转变为非钙钛矿相的正交相 CsPbI₃。

为了提高 CsPbI₃ 钙钛矿的稳定性, 一种有效的方法就是使用 Br 取代一部分的 I, 有研究表明 Br 的部分取代或全部取代能够显著提高它的稳定性^[137, 156, 157], 当 CsPbI₃ 中的 I 被 Br 全部取代时即 CsPbBr₃, 其具有很好的稳定性, 但是由于它的带隙高达 2.3 eV, 仅能吸收波长小于 540 nm 的太阳光, 对于单结太阳能电池来说, 可能效果并不理想, 但是从其它角度考虑却也有很大的应用空间, 比如制备成柔性半透明器件用于高楼大厦的玻璃墙, 即能发电也能遮挡阳光。当 CsPbI₃ 中的 I 被 Br 部分取代时, CsPbI_{1-x}Br_x 的带隙介于 1.73 eV-2.3 eV 之间, 这其中最常见的铯铅双卤化物钙钛矿的是 CsPbI₂Br, 它的带隙为 1.92 eV, 综合考虑稳定性和带隙这个组分可能是最佳选择。

本章中我们将从 Br 取代 CsPbI₃ 中部分或全部 I 能够提高器件稳定性的角度

出发,探索更稳定的无机钙钛矿器件的制备。首先,我们结合上一章中制备高效CsPbI₃无机钙钛矿器件的经验使用一步法制备了CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池,我们同样也取得了很高的光电转换效率(14.21%),这也是目前该无机钙钛矿器件的最高效率。其次,我们制备了纯Br的CsPbBr₃无机钙钛矿,研究其稳定性,我们发现其具有很好的湿度稳定性,并获得了9.81%光电转换效率。最后,为了兼顾效率和稳定性,我们向CsPbI₃中掺入13%的CsPbBr₃研究其效率与稳定性的关系。

5.2 无机钙钛矿的制备与性能研究

5.2.1 CsPbI₂Br 无机钙钛矿的制备

本章中我们研究的是正型平面结构的CsPbI₂Br无机钙钛矿太阳能电池,器件结构为ITO/SnO₂/CsPbI₂Br/HTL/Au。其中,SnO₂为电子传输层,以4000 r/min的转速旋涂,厚度约为25 nm。CsPbI₂Br为钙钛矿光敏层,其前驱体溶液组成为:CsI: PbI₂:PbBr₂=0.8 M:0.4 M:0.4 M,旋涂条件为1500 r/min 60 s,旋涂后的钙钛矿前驱体溶液薄膜采用与CsPbI₃类似的SCG处理方法,不过与CsPbI₃不同的是,CsPbI₂Br退火前的放置时间只需要CsPbI₃的一半左右,退火同样采用350℃的高温处理10分钟,所得钙钛矿薄膜厚度约为300 nm。HTL是空穴传输层,我们使用了不同种类的空穴传输材料,包括:2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro),聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT),聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](Poly-TPD),聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA),这几种空穴传输层材料的溶剂使用的都是氯苯(CB),其中Spiro的制备方法前文中有详细介绍,其余几种下面我们将进行详细介绍。Poly-TPD我们使用的浓度为10 mg/mL,旋涂速度为1200 r/min。P3HT使用的浓度为15 mg/mL,旋涂速度为1500 r/min,PTAA浓度为10 mg/mL,旋涂速度为1500 r/min。金电极与前文一致,采用真空热蒸发的方法,厚度约为70 nm,完整器件横截面SEM如图5.1所示。



图 5.1 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池横截面 SEM 图，器件结构为 ITO/SnO₂/CsPbI₂Br/Spiro/Au，标尺为 1 μ m。

5.2.2 SCG 对 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜形貌的影响

在第四章中我们详细讲述了 SCG 时间对 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜形貌的影响，通过退火前放置 50 分钟可以得到完全覆盖、结晶质量好的钙钛矿薄膜，这种方法同样适用于 CsPbI₂Br 钙钛矿，但是处理时间只需要一半，只需要 25 分钟左右就能得到高质量的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜，如图 5.2 (a) 和 (b) 所示，未经 SCG 退火后的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜存在大片未覆盖的裸露区，这将对器件的性能造成严重的损害，一方面无法充分吸收辐照的太阳光，另一方面产生的光生载流子不能及时有效的传输出去，有很多载流子将直接在钙钛矿薄膜中复合掉。经过 SCG 处理后退火的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜完全覆盖，且晶粒尺寸变大，我们对相关薄膜进行 XRD 测试发现，经过 SCG 处理后退火的钙钛矿薄膜结晶性更好，如图 5.2 (c) 所示。我们将制备的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜暴露于潮湿的空气中发现，其相对于 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜来说在对湿度的耐受性并没有实质性的提高，在经过数小时的暴露后也逐渐降解了。

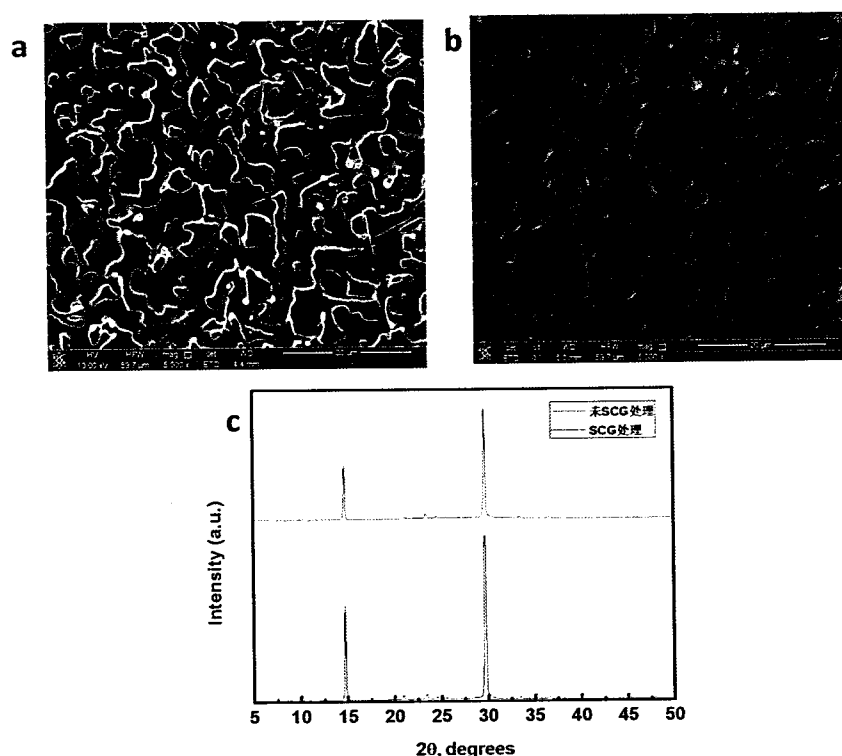


图 5.2 (a) 未经 SCG 处理退火后 CsPbI_2Br 钙钛矿薄膜表面 SEM 图 (b) SCG 处理 25 分钟退火后 CsPbI_2Br 钙钛矿薄膜表面 SEM 图 (c) SCG 处理和未处理退火后钙钛矿薄膜的 XRD

5.3 CsPbI_2Br 钙钛矿太阳能电池性能的影响因素

5.3.1 溶剂对 CsPbI_2Br 钙钛矿太阳能电池性能的影响

CsPbI_2Br 钙钛矿前驱体溶液的溶剂使用的是 DMSO 和 DMF 的混合溶剂, 高沸点 DMSO 溶剂的加入是为了减缓溶剂的在旋涂过程中的挥发速度, 钙钛矿前驱体溶液薄膜中残留的溶剂能够减少晶体成核中心、并使晶粒缓慢生长, 有利于制备全覆盖以及更高结晶质量的钙钛矿薄膜, 因此我们尝试了几种不同比例的 DMSO 和 DMF 的混合溶剂, 分别是 1:9、1:4 和 2:3, 以此制备出的钙钛矿器件光电转换效率如图 5.3 中所示, 我们发现当前驱体溶液中 DMSO 的含量比较少时 (1:9), 制备的器件效率只有 7.51%, 其中开路电压 1.07 V, 短路电流密度仅为 $11.17\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子为 63.16%。当前驱体溶液中 DMSO 比例提高到 1:4 时, 器件效率快速增加到 11.98%, 其中开路电压 1.17 V, 短路电流密度为 $14.95\text{mA}/\text{cm}^2$, 填充因子为 68.46%, 器件三个参数均有显著的增加, 这可能是因为当 DMSO 比例较少时对钙钛矿薄膜质量提升不明显, 退火后的钙钛矿薄膜仍

然有大量空洞的存在，这点从器件的短路电流密度上可以看出来。当 DMSO 的比例继续增加到 2:3 时，器件效率开始下降，其中开路电压基本不变，短路电流密度和填充因子下降，具体如表 5.1 中所示。

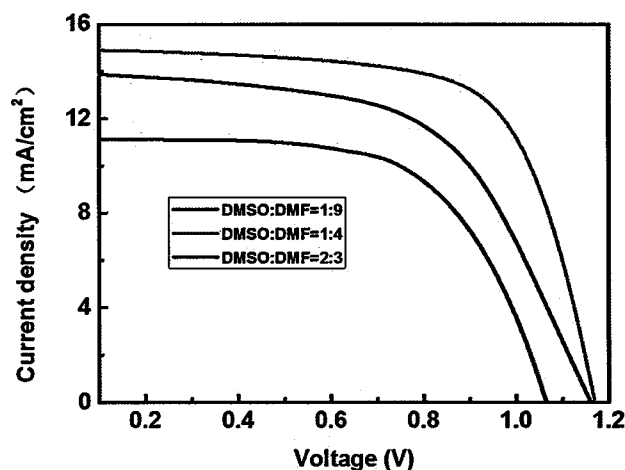


图 5.3 不同比例 DMSO 和 DMF 的混合溶剂对钙钛矿太阳能电池性能影响的 J-V 曲线

表 5.1 不同比例 DMSO 和 DMF 的混合溶剂对钙钛矿太阳能电池

DMSO: DMF	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
1:9	1.07	11.17	63.16	7.51
1:4	1.17	14.95	68.46	11.98
2:3	1.16	14.00	57.69	9.37

5.3.2 空穴传输层对 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池性能的影响

2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴 (Spiro)，聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)，聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺] (Poly-TPD)，聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺] (PTAA) 是几种常用的空穴传输材料，它们的最高占据分子轨道 (HOMO) 分别为：5.22 eV、5.1 eV、5.1 eV 和 5.2 eV，一般来说，更深能级的空穴材料有助于提高器件的开路电压^[158, 159]，进而提高器件的效率，从另一方面来说，不同材料形成的界面也不一样，我们希望能从中筛选出有利于提高器件性能的材料。

图 5.3 中所示为不同空穴传输材料对应器件的光电转换效率，其中性能最好

的是 HOMO 能级最高的 Spiro，光电转换效率达到 13.07%，其中开路电压为 1.22 V，短路电流密度为 14.91 mA/cm²，填充因子为 71.92%。Poly-TPD 和 P3HT 材料的 HOMO 虽然相等都是 5.1 eV，但是表现在器件效率上却有很大差别，Poly-TPD 制备出的器件性能是最差的，只有 8.13%，但是 P3HT 做出来的器件光电转换效率有 11.02%，其中开路电压达到 1.17 V，而且其器件的填充因子在这四种空穴传输材料里是最高的，显示出很好的性能，具体参数如表 5.1 中所示，这说明器件的性能不仅仅与空穴传输材料本身的 HOMO 能级有关，与材料本身的理化性质也有很大关系。

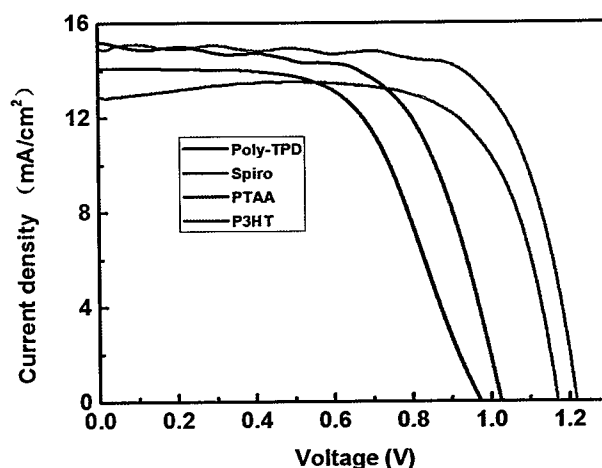


图 5.4 不同空穴传输材料的 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池 J-V 曲线

表 5.2 不同空穴传输材料对应 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的参数

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
Spiro	1.22	14.91	71.92	13.07
Poly-TPD	0.973	14.08	59.32	8.13
PTAA	1.02	15.2	62.6	9.74
P3HT	1.17	12.9	73.05	11.02

我们通过优化制备工艺，最终制备出了光电转换效率达 14.21% 的 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池，如图 5.5 (a) 所示，其中开路电压为 1.22 V，短路电流密度为 15.22 mA/cm²，填充因子为 76.58%，我们测量了该器件的外量子效率(EQE)，发现其最大吸收超过了 88%，具有优异的吸光性能如图 5.5 (b) 中所示。

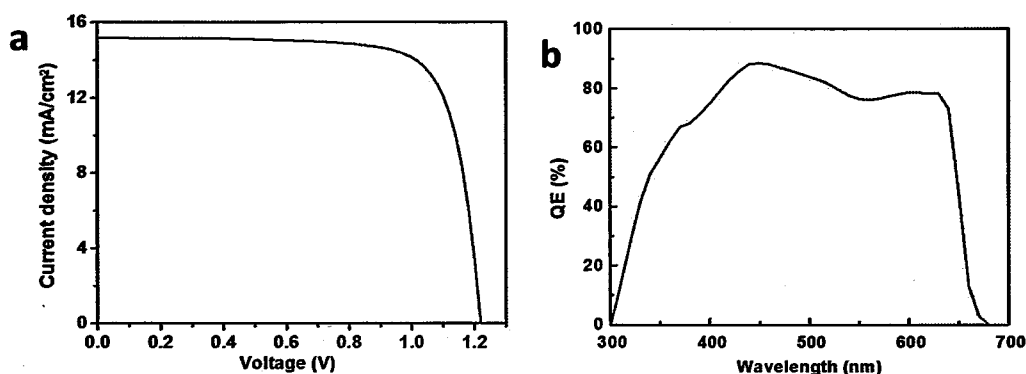
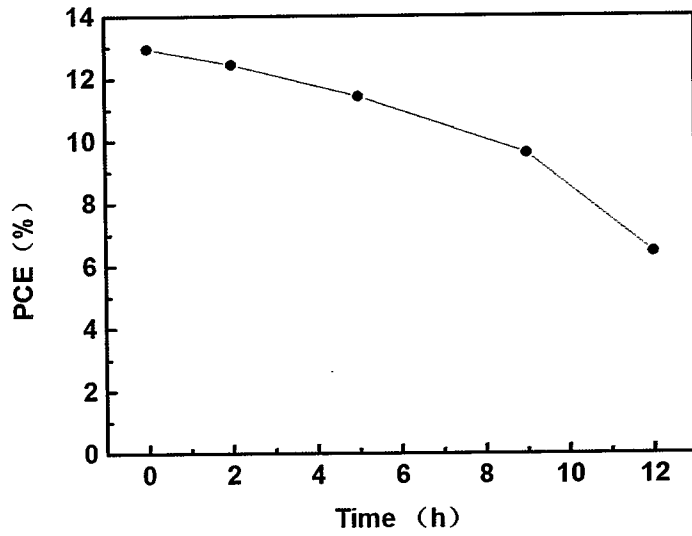
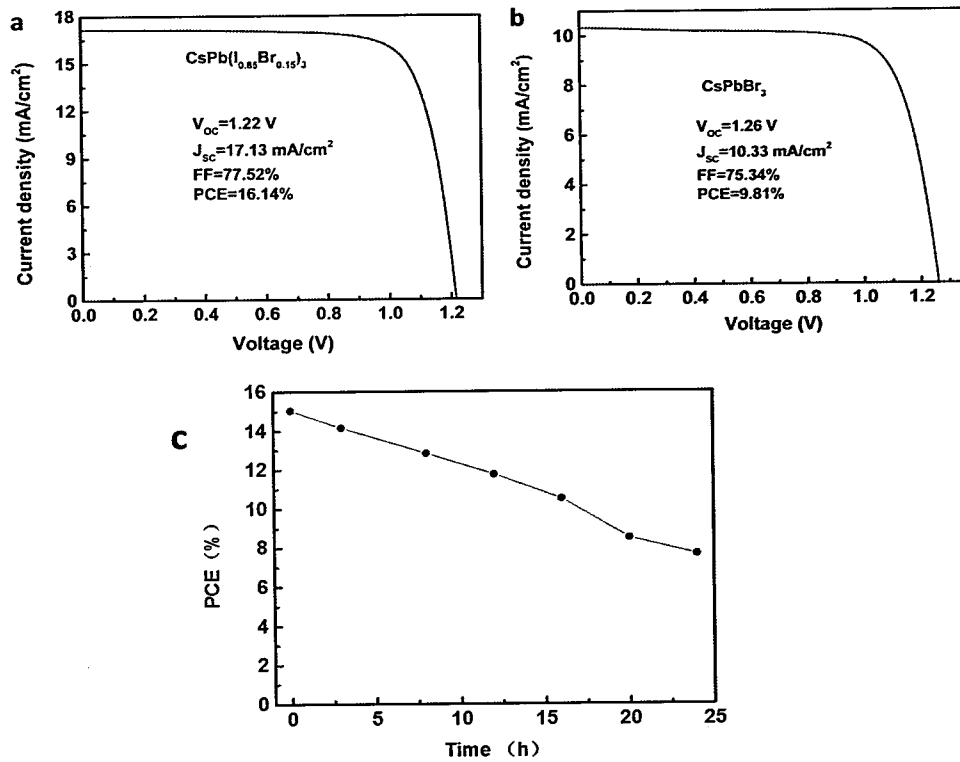


图 5.5 (a) CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池 J-V 曲线 (b) CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的 EQE

5.4 CsPbI₂Br 无机钙钛矿太阳能电池稳定性的探索

我们制备 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的初衷就是使用 Br 取代 CsPbI₃ 钙钛矿中的部分 I，以此制备稳定性更高的无机钙钛矿器件，但是我们并没有达到这一目的，尽管在对湿度的耐受性上有所提高，但也仅能维持比 CsPbI₃ 钙钛矿稍微长的点的时间，并没有质的区别，但是光照稳定性上却有很大牺牲，在上一章中我们制备的 CsPbI₃ 无机钙钛矿太阳能电池在一个太阳光持续光照下能维持 500 小时以上的寿命而没有明显衰减，但是目前制备的 CsPbI₂Br 器件持续光照下在不到 12 小时就有明显的衰减，如图 5.6 中所示，光照下性能出现迅速衰减的原因可能是出现了相分离^[160]。

CsPbI₂Br 中 Br 的含量为 33.3%，如果是相分离导致了钙钛矿光照的不稳定性，那么减少 Br 的掺入量或者全部使用 Br 是否对器件的稳定性有帮助？随后我们减少了 Br 的掺入量到 15%，制备出了 CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 无机钙钛矿器件，以及纯溴的 CsPbBr₃ 钙钛矿，这两种器件我们在效率上都实现了突破，其中 CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 取得了比 CsPbI₃ 更高的光电转换效率，达到了 16.14%，CsPbBr₃ 的光电转换效率达到 9.81%，如图 5.7 所示，但光照稳定性虽有改善但依然很差，在 24 小时内就衰减接近一半，有很多研究明确表明 Br 的掺入能够提高器件的稳定性，可能是我们的制备方法某些地方存在问题，后续我们将持续改进。我们将已发表的文献中相关无机钙钛矿进行了一个归纳对比如表 5.3 中所示，在效率方面我们已经处于领先地位。


 图 5.6 一个太阳光持续光照下 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池性能变化曲线

 图 5.7 (a) CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 和 (b) CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线 (c)

 CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 太阳能电池的光照稳定性

 表 5.3 已报道的最佳 CsPbX₃ (X=Br, I 或者它们的混合物)钙钛矿太阳能电池的效率

钙钛矿材料	薄膜沉积方法	实验环境	PCE(%)	Ref.
CsPbI ₃	溶液法, SCG	氮气	15.71	本论文
CsPbI ₃	热蒸发沉积	无空气	10.5	[132]

CsPbI ₃	溶液法, 添加 sulfobetaine zwitterions	氮气	11.4	[48]
CsPbI ₃	添加剂以及 HPA 处理	空气	4.13	[135]
EDA-CsPbI ₃	EDA-稳定 CsPbI ₃	氮气	11.8	[61]
FA-CsPbI ₃	FA-钝化 CsPbI ₃	氮气	13.43	[62]
Bi-CsPbI ₃	Bi 掺杂 CsPbI ₃	氮气	13.21	[136]
CsPbI ₃ QDs	溶液法合成	空气	10.77	[50]
CsPbI ₂ Br	溶液法, SCG	氮气	14.21	本论文
CsPb(I _{0.85} Br _{0.15}) ₃	溶液法, SCG	氮气	16.14	本论文
CsPbI ₂ Br	热蒸发沉积	无空气	11.8	[65]
CsPbI ₂ Br	溶液法	氮气	9.8	[130]
CsPbBr ₃	溶液法, SCG	氮气	9.81	本论文
CsPbBr ₃	溶液法	空气	5.95	[52]

5.5 本章小结

在本章中,我们研究了无机钙钛矿的稳定性问题,我们像通过 Br 取代 CsPbI₃ 中部分 I 的方法来获得更高稳定性的器件,一、我们首先制备了 CsPbI₂Br, 通过优化 DMSO 在前驱体溶液中的比例以及空穴传输材料来获得高效率的器件(效率超过 14%), 虽然 CsPbI₂Br 相对于 CsPbI₃ 钙钛矿在湿度稳定性方面有所增强, 但依然没有实质性的改观, 而且失去了光照稳定性, 我们将其归因于 Br 的加入使钙钛矿器件在光照时产生了相分离。二、我们减少了 Br 的掺入比例到 15%, 以及制备全 Br 的 CsPbBr₃ 钙钛矿器件, 其中 CsPb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 比 CsPbI₃ 钙钛矿器件有更高的光电转换效率, 超过了 16%, 这是目前无机钙钛矿太阳能电池中的最高效率, 然而仍然存在稳定性方面的问题, 在测试中虽然器件光照稳定性相对于 CsPbI₂Br 有所改善, 但是仍然在 24 小时内衰减接近一半, 后续我们将持续优化改进增加器件的稳定性。

第六章 总结与展望

6.1 论文总结

本论文主要分为两大部分，第一部分以有机无机杂化钙钛矿材料为研究对象，主要目的是制备高效率平面结构的钙钛矿太阳能电池。第二、三部分的主要研究对象是无机钙钛矿材料，主要目的是制备高效的、比含有有机组分更稳定的无机钙钛矿太阳能电池，具体取得的研究成果如下：

一、我们在采用一步法反溶剂萃取中制备的钙钛矿薄膜有很多裂纹，对钙钛矿器件的性能产生不良影响，制备的器件最高光电转换效率只有 18.86%，而且有严重的回滞现象，正扫和反扫效率分别为 16.39%和 18.67%，平均效率只有 17.53%。我们制备了四十个器件，由于裂纹的存在导致器件重复性不好，有一半以上都低于 17.5%。为了消除钙钛矿薄膜表面的裂纹，改善器件性能，我们通过向钙钛矿前驱体溶液中加入适量的 MACl 的方法有效的解决了这个问题，制备出了致密、平整的钙钛矿薄膜，器件的效率因此有了大幅度的提升，最高光电转换效率达到 20.11%，同时，器件回滞现象几乎完全消失，正扫和反扫效率分别为 19.31%和 19.66%。这是因为钙钛矿前驱体溶液加入 MACl 后，在氯苯萃取时能有效减缓薄膜晶体的生长速度，有效避免了因过快生长产生的裂纹。随后我们在钙钛矿前驱体溶液中同时加入 MACl 和适量的 CsCl ，两者表现出很好的协同效应，消除裂纹的同时，得到了结晶性更好、更大晶粒的钙钛矿薄膜，我们得到了最高光电转换效率达 21.55%的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池，正扫和反扫效率分别为 21.20%和 20.95%，几乎没有回滞现象。同时我们发现，采用这种方法制备的钙钛矿太阳能电池具有很好的稳定性，在干燥柜中放置 40 天后，器件效率从 20.12%下降到 19.53%，仍能保持初始效率的 97%以上。

二、我们使用一步法（不需要萃取）制备 CsPbI_3 钙钛矿薄膜，然后通过溶剂控制无机钙钛矿薄膜生长（SCG），解决了溶液法制备无机钙钛矿薄膜不能完全覆盖的缺点。这种方法对溶剂有很高的要求，经筛选 $\text{DMSO}:\text{DMF}$ 体积比为 1:4 的混合溶剂效果最佳，首先旋涂 CsPbI_3 无机钙钛矿前驱体溶液薄膜，退火前将旋涂好的钙钛矿前驱体溶液薄膜在氮气手套箱里放置一段时间，让前驱体溶液薄

膜中残留的溶剂缓慢的挥发,这样有利于减少薄膜中的成核中心、减缓晶体的生长速度,有利于薄膜晶体的充分生长,在这个过程中 CsPbI_3 前驱体溶液薄膜会慢慢变黑,这是因为有 $\beta - \text{CsPbI}_3$ 生成。变黑后再将前驱体溶液薄膜放置于 350°C 的热板上退火,得到致密、无孔洞、大晶粒的 $\alpha - \text{CsPbI}_3$ 钙钛矿薄膜,通过测试发现 SCG 法制备的 CsPbI_3 钙钛矿薄膜的缺陷密度仅为不采用这种方法制备的薄膜的三分之一,没有采用 SCG 方法制备的 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池光电转换效率仅有 8.58%,而基于此方法制备的 CsPbI_3 无机钙钛矿太阳能电池光电转换效率最高达到 15.71%的。并且器件在干燥环境下具有优异的稳定性,初始效率为 14.36% 的器件在氮气手套箱中存放 30 天后效率几乎没有衰减 (14.04%),同时我们也对器件的光照稳定性进行了测试,在一个太阳光下持续照射 500 小时 CsPbI_3 无机钙钛矿太阳能电池几乎仍能保持其初始效率,显示出极强的光照稳定性,在使用 3035B 封装胶封装后,我们将 CsPbI_3 无机钙钛矿太阳能电池寄到了美国 Newport 公司认证,取得了 $14.67 \pm 0.47\%$ 的效率,这一结果显示了 CsPbI_3 无机钙钛矿太阳能电池的巨大潜力,也为制备更高效、稳定的 CsPbI_3 无机钙钛矿太阳能电池奠定了良好的基础。

三、使用 Br 取代 CsPbI_3 中的部分或者全部 I,想通过 Br 的掺杂制备双卤素或纯 Br 无机钙钛矿太阳能电池,提高 CsPbI_3 钙钛矿对湿度的耐受性。我们首先制备了 CsPbI_2Br ,同样采用了 SCG 的方法,获得了高质量的钙钛矿薄膜,并取得了 14.21% 的光电转换效率, CsPbI_2Br 相对于 CsPbI_3 钙钛矿确实提高了对湿度的耐受性,但并没有质的提升,并且失去了光照稳定性,在一个太阳光持续照射下不到 12 小时就开始明显衰减。为了减小光照时相分离对器件稳定性的影响,我们将 Br 的掺杂比例降到 15%,制备出了比 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池效率更高的 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 无机钙钛矿,其光电转换效率超过 16%,但光照稳定性仍然很差,相比于 CsPbI_2Br 稍有提高,但在一个太阳光下持续照射 24 小时差不多仍衰减过半,这证明了通过 Br 掺杂确实能提高 CsPbI_3 钙钛矿对湿度的耐受性,但是同时也造成了光照下容易相分离不稳定的弊端,这对制备更稳定的无机钙钛矿太阳能电池具有指导意义。

6.2 展望

钙钛矿材料具有优秀的光电性能，是光伏器件理想的光敏层之一，近六年来吸引了研究者们广泛的关注，特别是在光伏领域获得了飞速的发展，在过去的六年里走过了晶硅太阳能电池几十年的路程，是第三代太阳能电池里最耀眼的明星，在本论中我们通过在有机无机杂化钙钛矿前驱体溶液里添加 MACl 和 CsCl 的方法，减缓晶体生长速度，提高了钙钛矿薄膜的质量。另外使用溶剂控制无机钙钛矿薄膜生长的方法也制备出了高效稳定的 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池。但是有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的光照稳定性以及无机钙钛矿太阳能电池对湿度的耐受性都有很大问题，在今后的工作中我们将重点解决这些遗留的问题。

(1) 在有机无机杂化钙钛矿太阳能电池方面，下一步将主要优化改善界面的问题，通过钝化等技术手段提高器件对光、热等的稳定性，同时进一步加强其光电转换效率。

(2) 对于无机钙钛矿而言，可以进一步优化 Br 的掺杂量，在保证效率的同时尽可能提高器件对水的耐受性，另外一方面，开发一种有效无损伤的封装方法也是很重要，在不损害器件光电转换效率的同时，隔绝外界环境中水氧对器件的影响，提高器件的稳定性。