

## 激光与光电子学进展

## 三元混合阳离子钙钛矿薄膜光学性质的椭偏研究

吴嘉瑶, 韩锐鹏, 冯艳琴, 童荣景, 赵明琳\*, 戴俊\*\*

江苏科技大学理学院, 江苏 镇江 212003

**摘要** 近年来,有机-无机杂化钙钛矿在太阳能电池、发光二极管、激光器、自旋电子器件、光电探测器等领域得到了广泛应用,而三元混合阳离子钙钛矿薄膜相较于二元混合阳离子钙钛矿薄膜在太阳能电池中的转换效率更高。首先,用一步旋涂法在 Si 基底上制备了高质量的  $\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.16}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  ( $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$ ) 薄膜,分别用 X 射线衍射、扫描电子显微镜以及椭圆偏振光谱仪对样品的晶格结构、表面形貌和光学性质进行了表征。然后,用 Tauc-Lorentz 模型给出了薄膜的光学常数,并计算了其介电函数的二阶导谱,光电跃迁分别位于 1.66, 2.21, 3.36 eV 处。结果表明,光电跃迁的峰位主要由 X 位掺杂决定,而 A 位掺杂对光学跃迁的贡献几乎可以忽略。最后,用时域有限差分方法模拟了基于  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  材料的典型钙钛矿太阳能电池的光学特性,结果表明,该太阳能电池表现出的光学特性与三元混合阳离子钙钛矿的椭偏分析结果相一致,基于  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  钙钛矿薄膜的太阳能电池采光效率可达到 85% 以上。

**关键词** 薄膜; 光学性质; 三元混合阳离子钙钛矿; 椭圆偏振光谱仪; 采光效率

中图分类号 O484.4+1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1131001

## Ellipsometric Study of Optical Properties of Triple-Cation Perovskite Thin Films

Wu Jiayao, Han Ruipeng, Feng Yanqin, Tong Rongjing, Zhao Minglin\*, Dai Jun\*\*

*School of Science, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China*

**Abstract** Owing to the rapid development of organic-inorganic hybrid perovskite materials, they have been employed in many applications such as solar cells, light-emitting diodes, lasers, spintronic devices, and photodetectors. Triple-cation perovskite thin films exhibit higher conversion efficiency in solar cells than double-cation ones. Herein, a high-quality  $\text{FA}_{0.79}\text{MA}_{0.16}\text{Cs}_{0.05}\text{PbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  ( $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$ ) thin film is prepared on a Si substrate using the one-step spin method. The crystal structure, surface morphology, and optical properties of the prepared thin film are characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and spectroscopic ellipsometry, respectively. Moreover, the optical constants of the thin films are described using the Tauc-Lorentz model. The second derivative of the corresponding dielectric function is also provided, with optical transitions located at 1.66, 2.21, 3.36 eV. Results show that the peak position of the photoelectric transition is mainly determined by X-site doping and the contribution of the A-site doping to the optical transitions is negligible. Finally, the optical properties of a  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  material-based perovskite solar cell are simulated using the finite-difference time-domain method. The optical properties of the solar cell are similar to those of triple-cation perovskites obtained via ellipsometry analysis. Furthermore, the solar cell based on the  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  triple-cation perovskite thin films can achieve a lighting efficiency exceeding 85%.

**Key words** thin films; optical properties; triple-cation perovskites; spectroscopic ellipsometry; lighting efficiency

收稿日期: 2021-06-10; 修回日期: 2021-07-02; 录用日期: 2021-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(11804126, 11874185)

通信作者: \*zhaominglin90@163.com; \*\*daijun@just.edu.cn

## 1 引言

金属卤化物钙钛矿材料自被报道以来<sup>[1]</sup>,受到越来越多研究人员的青睐。该材料拥有较高的光电转化效率以及可操控的带隙,且具有较长的电荷-载流子寿命和高缺陷容忍度<sup>[2-4]</sup>,在光电领域中得到了广泛应用,如太阳能电池、光电探测、光催化<sup>[5-8]</sup>。但单阳离子的金属卤化物钙钛矿性质不稳定,在高温、光照等情况下会发生相变,导致性能退化。

阳离子掺杂为提高钙钛矿材料的光电性能和稳定性提供了一条新思路,如在 MAPbI<sub>3</sub> 中掺入 Cs<sup>+</sup> 可以使太阳能电池的光电转换效率(PCE)提高 40%<sup>[9]</sup>。三元混合阳离子钙钛矿是最近兴起的一种新型掺杂钙钛矿材料,其主要特点是在 A 位存在三种阳离子,包括 Cs、甲脒(FA)、甲胺(MA),且 X 位也有卤素掺杂,通常为 Br、I、Cl 等。这种新型掺杂钙钛矿具有优异的光学性能和稳定性,在光电器件中有着较好的实际应用前景。如: Szemjonov 等<sup>[10]</sup>研究了 O<sub>2</sub> 对三元混合阳离子钙钛矿的影响,结果表明,引入 O<sub>2</sub> 形成的 p 型掺杂钙钛矿可提高材料的发光效率; Raoult 等<sup>[11]</sup>报道了 Cs<sub>0.05</sub>(MA<sub>0.166</sub>FA<sub>0.833</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(Br<sub>0.166</sub>I<sub>0.833</sub>)<sub>3</sub> 的光学常数,基于此制成的太阳能电池串联效率可达到 21.7%; Ašmontas 等<sup>[12]</sup>探究了不同 Cs<sup>+</sup> 浓度对三元混合阳离子钙钛矿太阳能电池性能的影响,结果表明,在 Cs<sup>+</sup> 浓度为 10% 时太阳能电池的 PCE 最高,为 20%; Yusoff 等<sup>[13]</sup>基于三元混合阳离子钙钛矿制成了场效应晶体管,运输的双极电荷超过了 2 cm<sup>2</sup>/(V·s); Kim 等<sup>[14]</sup>研究了基于三元混合阳离子钙钛矿制作的发光二极管(LED)器件,其中,红外钙钛矿 LED 的最大光输出可达 93.34 W·sr<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>。

尽管对于三元阳离子-卤化物掺杂钙钛矿光电理论和器件应用的讨论层出不穷,但目前关于该材料的介电特性,特别是带间跃迁的来源分析较少,而钙钛矿的基本光学常数分析对钙钛矿的光电性能十分重要,如:复光学常数是器件模拟中的基本参数;采光效率是钙钛矿材料器件化中不可忽视的因素;介电常数决定着场效应管中的载流子传输性能<sup>[15]</sup>。因此,本文用椭圆偏振光谱仪研究了 Si 基底上三元混合阳离子钙钛矿 FA<sub>0.79</sub>MA<sub>0.16</sub>Cs<sub>0.05</sub>PbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> (FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub>) 薄膜的光学性质,并通过材料介电函数的二阶导谱讨论了其光电跃迁特性。此外,进一步通过时域有限差分(FDTD)方法模拟了基于 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 材料的一种典型太阳能

电池器件的光学特性(透射率、反射率和吸收率),模拟预测了该器件的采光效率。该研究为三元混合阳离子钙钛矿薄膜光电器件的设计和 optimization 提供了强有力的支持。

## 2 实验设置

### 2.1 前驱体溶液的制备

用精密天平分别称量 18.2 mg 碘化铯(CsI)、26.7 mg 的甲基溴化铵(MABr)、199.8 mg 的甲脒碘酸盐(FAI)、573.9 mg 的碘化铅(PbI<sub>2</sub>)和 87.4 mg 的溴化铅(PbBr<sub>2</sub>)粉末放入玻璃瓶中,然后分别加入 800 μL 的二甲基甲酰胺(DMF)和 200 μL 的二甲基亚砜(DMSO),将配置好的溶液放在磁力搅拌加热台上加热搅拌 20 min,直至溶液完全溶解,最后用 0.45 μm 的有机滤头过滤,以便在后续实验中使用。

采用一步旋涂法制备钙钛矿薄膜,且实验中的所有操作均在手套箱中完成。首先,用移液枪取 30 μL 的钙钛矿前驱体溶液滴加在清洗干净、真空干燥后的硅基衬底上;然后,将匀胶机先低速旋转(500 r/min)8 s,再高速旋转(3000 r/min)35 s,并在第 18 s 时将 90 μL 的反溶剂氯苯滴加在硅片上。旋涂完成后,将硅片放置在恒温加热台上 105 °C 退火 20 min。退火完成后,薄膜颜色变为棕黑色,并将其冷却至室温。

### 2.2 样品的基本表征

FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的物相结构用 X 射线衍射(XRD)技术进行表征,仪器型号为 D8 Advance 布鲁斯;用扫描电子显微镜(SEM)表征薄膜的表面形貌,仪器型号为 FEI Quanta 250FEG 配牛津能谱仪。

### 2.3 光学性质表征

椭圆偏振光谱仪是一种基于椭圆偏振光反射光谱的光学测量方法,能在无接触、无损<sup>[16]</sup>情况下检测分析入射光在薄膜表面发生反射前后椭圆偏振光振幅和相位的变化,从而表征薄膜的光学常数和厚度。用武汉颐光科技有限公司生产的 SE-VM 椭圆偏振光谱仪在室温下对样品进行测量,入射角为 64.93°,测量波长范围为 245~1000 nm,用 Eometrics 配套软件进行光学建模,分析解谱。椭圆光谱仪测得的椭圆偏参数  $\Psi$  和  $\Delta$  与 p 偏振光和 s 偏振光在空气和薄膜界面反射时的菲涅耳系数  $R_p$  和  $R_s$  的比值有关<sup>[17]</sup>,可表示为

$$\rho = R_p/R_s = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) \quad (1)$$

为了获取样品的光学常数, 椭偏光谱分析解谱时需建立合适的光学模型。实验采用 Si 基底/钙钛矿薄膜/粗糙层/空气四相模型, 其中, Si 基底及空气的光学常数分别源自空白基底测试分析和分析软件中的材料库, 粗糙层的光学常数采用等效介质近似理论 (EMA) 模型 (50% 钙钛矿, 50% 空气), 钙钛

矿薄膜的光学常数用 Tauc-Lorentz 色散模型描述。Tauc-Lorentz 振子模型是在 Lorentz 振子模型的基础上发展而来, 用非晶体材料的唯一带隙 (Tauc gap) 和 Lorentz 模型描述材料的介电常数。ε<sub>1</sub> 和 ε<sub>2</sub> 可表示为

$$\begin{aligned} \epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{AC}{\pi\xi^4} \frac{a_{\ln}}{2\alpha E_{n_0}} \ln\left(\frac{E_{n_0}^2 + E_g^2 + \alpha E_g}{E_{n_0}^2 + E_g^2 - \alpha E_g}\right) - \frac{A}{\pi\xi^4} \frac{a_{\tan}}{E_{n_0}} \left[ \pi - \arctan\left(\frac{2E_g + \alpha}{C}\right) + \arctan\left(\frac{-2E_g + \alpha}{C}\right) \right] + \\ 2 \frac{AE_{n_0}}{\pi\xi^4 \alpha} E_g (E_n^2 - \gamma^2) \left[ \pi + 2\arctan\left(2 \frac{\gamma^2 - E_g^2}{\alpha C}\right) \right] - \frac{AE_{n_0} C}{\pi\xi^4 \alpha} \frac{E_n^2 + E_n^2}{E_n} \ln\left(\frac{|E_n - E_g|}{E_n + E_g}\right) + \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{2AE_{n_0} C}{\pi\xi^4 \alpha} E_g \ln\left[ \frac{|E_n - E_g|(E_n + E_g)}{\sqrt{(E_{n_0}^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C^2}} \right]$$

$$\epsilon_2 = \begin{cases} \frac{AE_{n_0} C (E_n - E_g)^2}{(E_n^2 - E_{n_0}^2)^2 + CE_n^2} \cdot \frac{1}{E_n}, & E_n > E_g, \\ 0, & E_n \leq E_g \end{cases} \quad (3)$$

$$\alpha = \sqrt{4E_{n_0}^2 - C^2}, \quad (6)$$

$$\gamma = \sqrt{E_{n_0}^2 - C^2/2}. \quad (7)$$

式中, E<sub>n</sub> 为光子能量, A 为振幅, C 为展宽, E<sub>n<sub>0</sub></sub> 为峰值跃迁能量, E<sub>g</sub> 为带隙, ε<sub>∞</sub> 为高能影响, 其他参数可表示为

$$a_{\tan} = (E_n^2 - E_{n_0}^2)(E_{n_0}^2 + E_g^2) + E_g^2 C, \quad (4)$$

$$\xi^4 = (E_n^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 C^2/4, \quad (5)$$

Tauc-Lorentz 振子模型由 ε<sub>∞</sub>、A、C、E<sub>n<sub>0</sub></sub>、E<sub>g</sub> 五个参数确定<sup>[18]</sup>, 分别表示高能影响、振幅参数、展宽参数、峰值跃迁能量和带隙能量。通过改变 Tauc-Lorentz 色散模型的参数、薄膜厚度、粗糙层厚度等对椭偏光谱进行拟合分析。光学模型的拟合度由最小均方误差 (MSE)<sup>[19]</sup> 表示, 即量化模型和实验数据之间的差异<sup>[20]</sup>, 可表示为

$$X_{MSE} = \sqrt{\frac{1}{2p - q} \sum_{i=1}^p \left[ (\Psi_{\text{exp}}^i - \Psi_{\text{mod}}^i)^2 + (\Delta_{\text{exp}}^i - \Delta_{\text{mod}}^i)^2 \right]} \times 1000, \quad (8)$$

式中, p 为测量椭偏参量 (Ψ, Δ) 的组数, q 为参与拟合参数的数量, 下标 exp 和 mod 分别表示测得的实验数据和理论模型数据。

薄膜的光学常数可以用不同的色散模型进行参数化, Tauc-Lorentz 振子模型可描述吸收材料的色散特性<sup>[21]</sup>。多个振子模型之间会相互影响, 导致

每个振子的作用和物理意义并不精确<sup>[22]</sup>。介电函数与光学常数之间可以互相转换, 即 ε<sub>1</sub> = n<sup>2</sup> - k<sup>2</sup>, ε<sub>2</sub> = 2nk。其中, n 为折射率, k 为消光系数。通过计算介电函数的二阶导数谱可以确定临界点的位置, 从而得到较为准确的带间跃迁能量值<sup>[23]</sup>, 可表示为

$$d^2\epsilon(E)/dE^2 = \begin{cases} m(m-1)X_{\text{Amp}} \cdot \exp(i\phi)(E - E_0 + i\Gamma)^{m-2}, & m \neq 0 \\ X_{\text{Amp}} \cdot \exp(i\phi)(E - E_0 + i\Gamma)^{-2}, & m = 0 \end{cases}, \quad (9)$$

式中, d<sup>2</sup>ε(E)/dE<sup>2</sup> 为介电函数谱关于激发光能量的二阶导数谱, X<sub>Amp</sub> 为振幅, φ、E<sub>0</sub>、Γ 分别为临界点的相位、中心能量和阻尼, m 为临界点处光学跃迁波矢 K = (k<sub>x</sub>, k<sub>y</sub>, k<sub>z</sub>) 的维度。当 m = 1/2, 0, -1/2 时, 波矢维度分别为 1, 2, 3; 当 m = -1 时, 该临界点表现

出激子特性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面形貌分析

图 1(a) 为 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的 XRD 图,



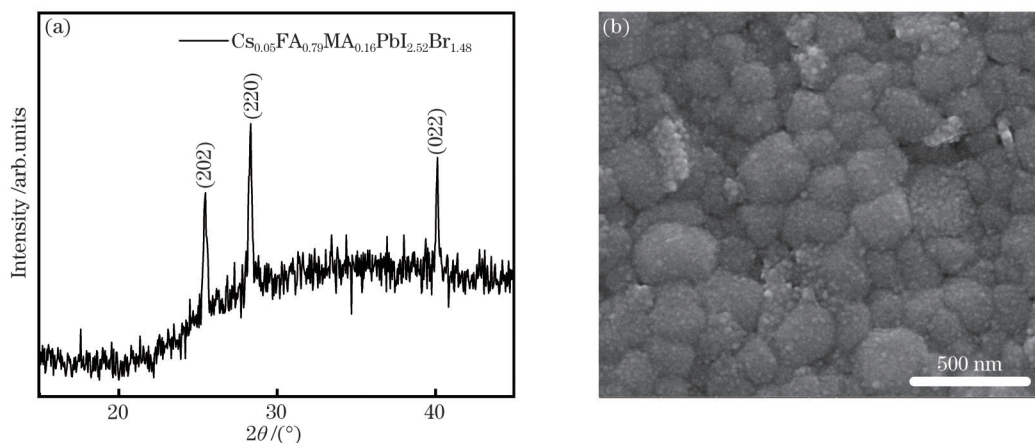


图 1 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的基础表征。(a) XRD 图像;(b) SEM 图像

Fig. 1 Basic characterization of FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> thin film. (a) XRD image; (b) SEM image

当  $2\theta$  在  $20^\circ \sim 40^\circ$  的范围内时,可观测到 (202)、(220) 和 (022) 三个方向上明显的衍射峰,且衍射峰较为锐利,表明薄膜具有较高的结晶度。图 1(b) 为 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的 SEM 图像,可以发现,薄膜致密无孔,没有明显缺陷,表明制备的连续薄膜质量较高。但薄膜表面比较粗糙,因此,在进行椭圆光谱分析时,需要添加粗糙层以降低粗糙表面对椭圆数据分析结果的影响,从而得到准确的薄膜光学常数和厚度。

### 3.2 椭圆偏振光谱分析

利用光谱椭圆仪测量了三元混合阳离子钙钛矿薄膜的椭圆光谱曲线,结果如图 2 所示。其中,点线为实验测量曲线,虚线为拟合曲线。在建模分析阶段,采用了四相模型,即空气/粗糙层/钙钛矿薄膜/Si 基底。先测量空白 Si 基底的光学常数,按体材料分析得到 Si 基底的光学常数,再进行薄膜样品的椭圆测量。为了更好地表述 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub>

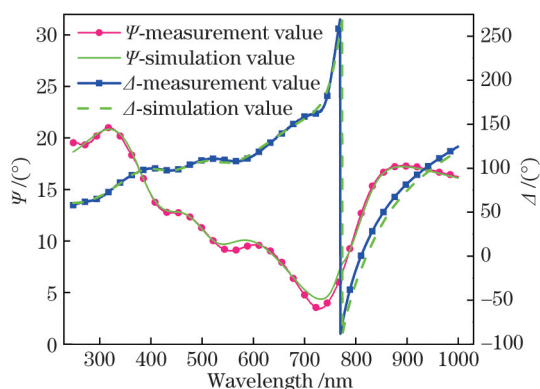


图 2 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的椭圆实验光谱和模拟光谱  
Fig. 2 Ellipsometric experimental spectra and simulated spectra of the FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> thin film

薄膜的光学常数,采用 5 个 Tauc-Lorentz 联合振子模型对薄膜样品的光学常数进行模型化,通过调节拟合参数(色散模型参数、薄膜厚度、粗糙层厚度)拟合测量曲线,拟合结果的 MSE 值为 10.0177,薄膜厚度为 291.9 nm,粗糙层厚度为 10.342 nm。最佳拟合参数如表 1 所示。

表 1 Tauc-Lorentz 模型的最佳拟合参数

Table 1 Best fitting parameters of the Tauc-Lorentz model

Peak	$E_{b_0}$	$A$	$C$	$E_g$	$\epsilon_\infty$
1	1.6176	58.9701	0.1132	1.5982	1
2	1.4567	26.1612	4.7000	2.0043	—
3	2.6151	2.5217	0.6549	0.9242	—
4	3.3241	25.4630	0.8992	2.2404	—
5	7.8662	13.0086	3.7736	0.0005	—

图 3(a) 为不同掺杂类型及不同掺杂比率钙钛矿材料的折射率。其中,  $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.166}\text{FA}_{0.833})_{0.95}\text{Pb}(\text{Br}_{0.166}\text{I}_{0.833})_3$  薄膜的光谱范围为 300~1000 nm, 相关数据源自参考文献 [11];  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{Pb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$  薄膜的光谱范围为 245~1000 nm, 相关数据源自参考文献 [12]。实验测量分析的是 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的数据,光谱范围为 245~1000 nm。对比发现,尽管不同薄膜的组分不同,但 A 位掺杂的元素成分及比例变化并没有使材料的折射率  $n$  发生明显变化。折射率  $n$  的数值范围受不同制备方法、薄膜粗糙度、薄膜厚度的影响,与 A 位掺杂元素的类型无太大关联。实验中的样品组分与参考文献 [11] 中的三元钙钛矿  $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.166}\text{FA}_{0.833})_{0.95}\text{Pb}(\text{Br}_{0.166}\text{I}_{0.833})_3$  基本一致,二者的折射率趋势也具有高度一致性。对比 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 与二元钙钛矿  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{Pb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$  的折射率发现,位于 700~800 nm 处的特征峰峰位不同应源于

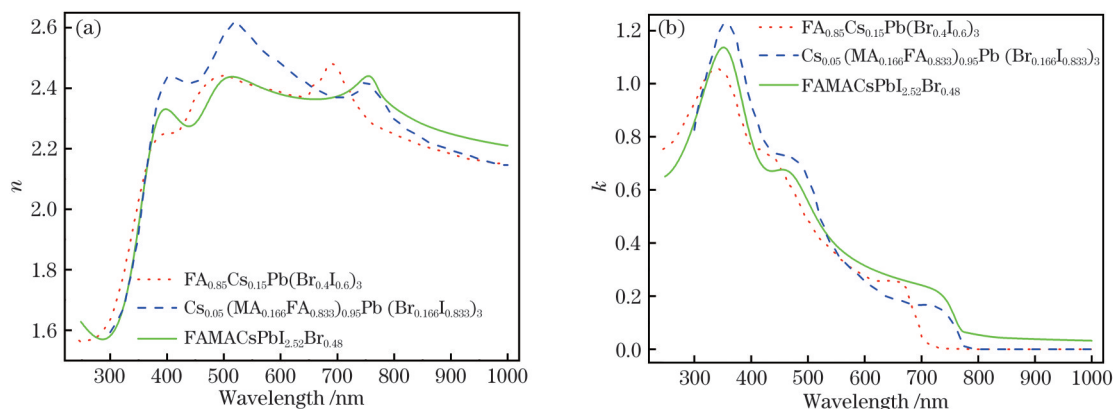


图 3 不同掺杂类型钙钛矿薄膜的光学常数。(a)折射率;(b)消光系数

Fig. 3 Optical constants of different types of doped perovskite. (a) Refractive index; (b) extinction coefficient

X 位掺杂,与 A 位掺杂无系统性关联,Br 的掺杂会使折射率的特征峰向长波长方向移动,而 A 位掺杂主要影响的是钙钛矿材料的光致发光强度<sup>[24]</sup>。图 3(b)为三种不同类型钙钛矿材料对应的消光系数曲线。可以发现,三种掺杂钙钛矿材料的  $k$  值变化趋势基本保持一致,  $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.166}\text{FA}_{0.833})_{0.95}\text{Pb}(\text{Br}_{0.166}\text{I}_{0.833})_3$  薄膜与  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  薄膜具有相似的消光点,均位于 770 nm 左右,  $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{Pb}(\text{Br}_{0.4}\text{I}_{0.6})_3$  薄膜的消光点则位于 730 nm 附近。消光点的不同源自 X 位的元素构成差异,已有研究表明, X 位掺入 Br 元素会导致带隙相对于  $\text{ABi}_3$  钙钛矿材料发生蓝移。此外,随着 Br 元素掺杂含量的增加,消光点向长波方向移动,进一步表明钙钛矿材料的带隙主要由 X 位掺杂决定,而 A 位掺杂对带隙的影响几乎可以忽略不计。

为了进一步确定带间跃迁的能量值,计算了  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  薄膜介电函数的二阶导数谱  $d^2\epsilon(E)/dE^2$ ,结果如图 4 所示。可以发现,介电函数的二阶导数谱中有三个明显的光电跃迁,即  $E_{\text{cp}1}=$

1.66 eV、 $E_{\text{cp}2}=2.61$  eV 和  $E_{\text{cp}3}=3.36$  eV。图 5(a)和图 5(b)为几种不同类型钙钛矿材料的二阶导数谱,其中,实线为实验测量的  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  薄膜介电函数的二阶导数谱,虚线、点线、点划线分别为 Li 等<sup>[24]</sup>测量的  $\text{FAPbBr}_2\text{I}$ 、 $\text{MAPbBr}_2\text{I}$ 、 $\text{FACsPbBr}_{1.2}\text{I}_{1.8}$  薄膜介电函数的二阶导数谱。可以发现:在光学带隙所在的低能量区域,带间跃迁均为较锐利的跃迁峰,

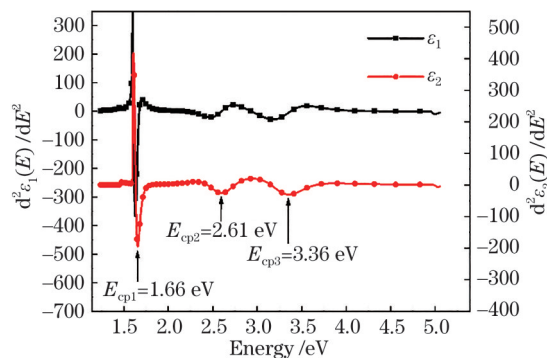


图 4  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  薄膜介电函数的二阶导数谱

Fig. 4 Second derivative of the dielectric function of the  $\text{FAMACsPbI}_{2.52}\text{Br}_{0.48}$  film

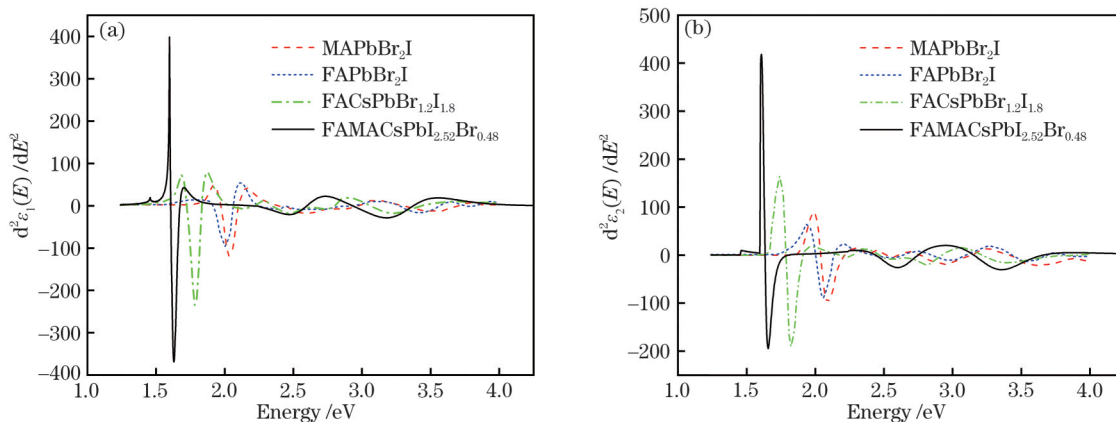


图 5 不同类型钙钛矿介电函数的二阶导数谱。(a)实部;(b)虚部

Fig. 5 Second derivative of the the dielectric function of different types of perovskites. (a) Real part; (b) imaginary part

光电跃迁  $E_{cp1}$  呈现出激子特性; FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的光电跃迁振幅最大, 而 FAPbBr<sub>2</sub>I 和 MAPbBr<sub>2</sub>I 薄膜的光电跃迁振幅较小; FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub>、FACsPbBr<sub>1.2</sub>I<sub>1.8</sub>、FAPbBr<sub>2</sub>I 和 MAPbBr<sub>2</sub>I 薄膜的激子跃迁分别位于 1.66 eV、1.8 eV、2.05 eV 和 2.09 eV, 激子跃迁峰呈现规律性频移, 即随着 Br 元素的增加, 峰位逐渐向高能区移动。对比 FAPbBr<sub>2</sub>I 和 MAPbBr<sub>2</sub>I 薄膜的激子跃迁发现, A 位阳离子差异也会导致跃迁峰产生约 0.04 eV 的位移, 原因是 A 位阳离子的半径差异使钙钛矿正八面体晶格发生的畸变程度不同, 从而影响了 Pb s-Br/I p 的轨道杂化程度<sup>[25]</sup>, 但这种影响比较微弱, 相较于 X 位的影响几乎可以忽略。在高能量区域, 光电跃迁的能量值都比较小,  $E_{cp2}$  和  $E_{cp3}$  呈现出非对称的三维跃迁特性。相关研究表明, 有机-无机钙钛矿薄膜的导带底主要由 Pb-6p 和 Cs-4d 轨道决定, 其价带顶主要由卤素原子 Br-4p 和 I-5p 轨道决定<sup>[26-28]</sup>。 $E_{cp1}=1.66$  eV 处的光电跃迁主要源于价带中卤素原子的 p 态跃迁与导带中 Pb-6p 态之间的电子跃迁<sup>[29]</sup>,  $E_{cp2}=2.61$  eV 处的光电跃迁是由卤素原子 (I, Br) 的 p 态与 Cs-4d 态和 Pb-6d 态之间的电子跃迁决定<sup>[26]</sup>,  $E_{cp3}=3.36$  eV 处的跃迁峰则源于 Pb<sup>2+</sup> 亚晶格中 Pb-6s 态到 Pb-6p 态之间的跃迁<sup>[26]</sup>。

### 3.3 模拟结果分析

FDTD 方法是一种强大的计算技术, 广泛应用于纳米结构的光学性质, 且该方法不受介质结构和形状的影响, 通过在时域中传播短脉冲在单次模拟中提供完整的频谱<sup>[30]</sup>。基于 FDTD Solutions 进行了模拟仿真实验, 定义了一个三维计算单位 ( $x$  和  $y$

方向的尺寸为  $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ , 即膜层尺寸;  $z$  方向的尺寸为  $5\ \mu\text{m}$ , 即层叠尺寸), 在  $x$  和  $y$  方向上具有周期性条件。建立了玻璃/FTO/钙钛矿/Spiro/ITO 的五相结构太阳能电池物理模型, 将玻璃作为基底, 其他四层从  $z=0\ \mu\text{m}$  处依次堆叠。选择平面波作为入射光, 在  $z=-1\ \mu\text{m}$  处垂直入射, 以避免空气/玻璃和膜层/空气界面发生干涉, 对仿真结果产生影响。分别在  $z=-3\ \mu\text{m}$  和  $z=2.5\ \mu\text{m}$  两个平面设置监视器, 记录 300~800 nm 波长范围内 100 个不同点的电场振幅和发射功率, 并对材料的反射率、透射率、吸收率和采光效率的模拟仿真。

按照图 6(a) 所示的太阳能电池物理结构模型, 用 FDTD 方法对基于三元混合阳离子钙钛矿 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜的典型太阳能电池的光学特性进行建模, 钙钛矿层的消光系数和折射率来自椭偏数据的分析结果, 其他层的消光系数和折射率数据来自参考文献<sup>[11]</sup> 和 Eometrics 软件光学常数数据库。由于消光系数和折射率的范围问题, 仿真实验光谱范围为 300~800 nm。图 6(b) 为仿真模拟的太阳能电池透射率、反射率以及吸收率曲线。太阳能电池的整体光学特性主要由钙钛矿层决定, 由于三元混合阳离子钙钛矿层的强烈吸收, 透射率在 765 nm (1.62 eV) 处开始急剧增加, 在 800 nm 处透射率达到了 60%。而椭偏分析结果表明, FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 钙钛矿薄膜的消光点在 770 nm 左右, 其激子跃迁位于 1.66 eV (747 nm), 设计的典型太阳能电池的光学特性与钙钛矿薄膜的椭偏实验结果具有高度的一致性。

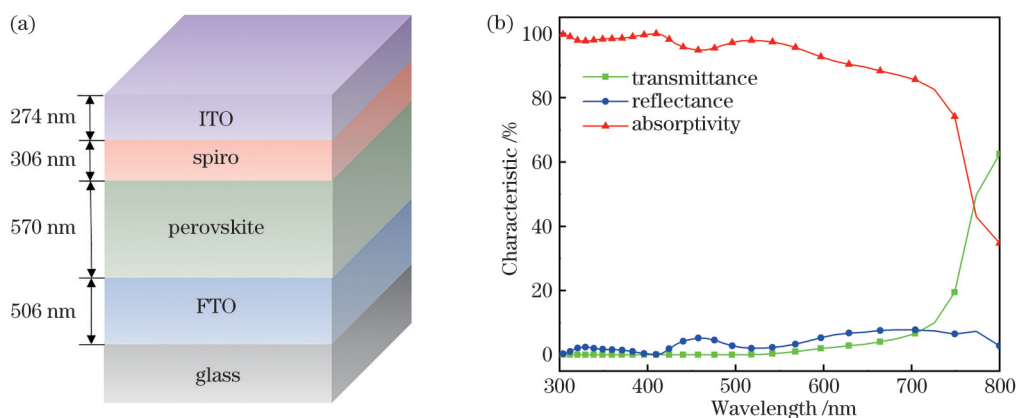


图 6 仿真实验的建模模型和结果。(a) 钙钛矿太阳能电池的结构模型; (b) 太阳能电池的反射率、透射率和吸收率

Fig. 6 Modeling model and results of simulation experiment. (a) Structural model of perovskite solar cell; (b) reflectance, transmittance and absorptivity of solar cell



根据仿真的吸收率计算基于三元混合阳离子 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 钙钛矿的典型太阳能电池的采光效率 (LHE)<sup>[31]</sup>, 结果如图 7 所示。可以发现, 在 300~800 nm 范围内, 基于 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 设计的太阳能电池的采光效率理论上可达 85% 以上, 而 Ma 等<sup>[32]</sup> 基于 MAPbI<sub>3</sub> 设计的太阳能电池采光效率在 400~800 nm 范围内仅有 80% 左右, 进一步验证了三元混合阳离子钙钛矿 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 在太阳能电池领域的应用前景。

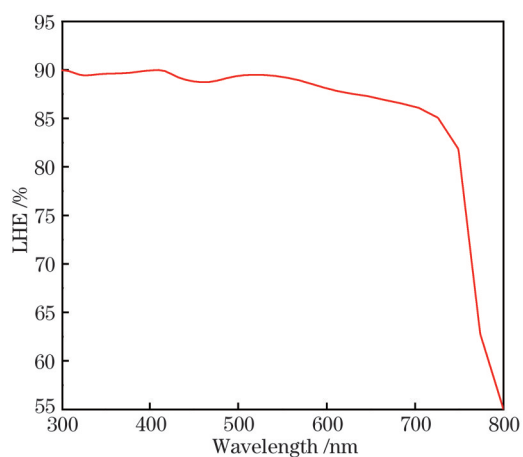


图 7 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 钙钛矿太阳能电池的 LHE

Fig. 7 LHE of the FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> perovskite solar cell

## 4 结 论

用一步旋涂法在 Si 基底上成功制备了高质量的 FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜, 通过椭圆偏振光谱研究了三元混合阳离子钙钛矿材料的光学性质。用 5 个 Tauc-Lorentz 色散模型描述并给出了钙钛矿薄膜的光学常数, 计算了材料介电函数的二阶导数谱, 观测并分析讨论了在 1.66, 2.21, 3.36 eV 处的光电跃迁。结果表明, A 位掺杂对光电跃迁的影响很小, 几乎可以忽略不计, 而 X 位掺杂对激子跃迁的峰位位置起决定性作用。通过 FDTD 方法模拟分析了基于该钙钛矿材料的太阳能电池的光学特性, 仿真结果表明, FAMACsPbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub> 薄膜在太阳能电池领域有巨大的应用前景, 基于其制备的太阳能电池 LHE 在 300~800 nm 范围内可达 85% 以上。

## 参 考 文 献

[1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical*

*Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.

- [2] Unger E L, Kegelmann L, Suchan K, et al. Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(23): 11401-11409.
- [3] D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J P, et al. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3586.
- [4] Steirer K X, Schulz P, Teeter G, et al. Defect tolerance in methylammonium lead triiodide perovskite[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(2): 360-366.
- [5] Gao Y B, Wu Y J, Lu H B, et al. CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanoparticles as additive for environmentally stable perovskite solar cells with 20.46% efficiency[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 517-526.
- [6] Dong N, Fu X W, Lian G, et al. Solvent-assisted thermal-pressure strategy for constructing high-quality CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> films as high-performance perovskite photodetectors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(10): 8393-8398.
- [7] Bresolin B M, Ben Hammouda S, Sillanpää M. An emerging visible-light organic-inorganic hybrid perovskite for photocatalytic applications[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 115.
- [8] Kim M, Motti S G, Sorrentino R, et al. Enhanced solar cell stability by hygroscopic polymer passivation of metal halide perovskite thin film[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(9): 2609-2619.
- [9] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [10] Szemjonov A, Galkowski K, Anaya M, et al. Impact of oxygen on the electronic structure of triple-cation halide perovskites[J]. *ACS Materials Letters*, 2019, 1(5): 506-510.
- [11] Raoult E, Bodeux R, Jutteau S, et al. Optical analysis and optimizations of semi-transparent triple cation perovskite solar cells for tandem applications[J]. *Proceedings of SPIE*, 2020, 11275: 112750C.
- [12] Ašmontas S, Čerškus A, Gradauskas J, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells[J]. *Coatings*, 2021, 11(3): 279.
- [13] Yusoff A R B M, Kim H P, Li X L, et al. Ambipolar triple cation perovskite field effect transistors and inverters[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(8): 1602940.

- [14] Kim H P, Kim J, Kim B S, et al. High-efficiency, blue, green, and near-infrared light-emitting diodes based on triple cation perovskite[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(7): 1600920.
- [15] Zhang K, Feng M, Ren Y Y, et al. Q-switched and mode-locked Er-doped fiber laser using PtSe<sub>2</sub> as a saturable absorber[J]. *Photonics Research*, 2018, 6(9): 893-899.
- [16] 汪娟, 冀丽娜, 白芸, 等. 单波长椭圆偏法测量各向异性晶体光学参数的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(15): 152401.  
Wang J, Ji L N, Bai Y, et al. Study on measurement of optical parameters of anisotropic crystal by single wavelength ellipsometry[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(15): 152401.
- [17] Ashkenov N, Mbenkum B N, Bundesmann C, et al. Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 93(1): 126-133.
- [18] von Blanckenhagen B, Tonova D, Ullmann J. Application of the Tauc-Lorentz formulation to the interband absorption of optical coating materials[J]. *Applied Optics*, 2002, 41(16): 3137-3141.
- [19] 魏铭洋, 连洁, 姜清芬, 等. 二维二硒化铂薄膜光学性质的椭圆偏研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(12): 1203002.  
Wei M Y, Lian J, Jiang Q F, et al. Ellipsometry study on optical properties of two-dimensional platinum selenide film[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(12): 1203002.
- [20] Zhao M L, Tong R J, Chen X H, et al. Ellipsometric determination of anisotropic optical constants of single phase Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films in its orthorhombic and monoclinic phases[J]. *Optical Materials*, 2020, 102: 109807.
- [21] Song X J, Xu L C, Bai H F, et al. Effects of high- $k$  dielectric environment on the full ballistic transport properties of monolayer MoS<sub>2</sub> FETs[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(14): 144505.
- [22] Leguy A M A, Azarhoosh P, Alonso M I, et al. Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(12): 6317-6327.
- [23] Lautenschlager P, Garriga M, Logothetidis S, et al. Interband critical points of GaAs and their temperature dependence[J]. *Physical Review B*, 1987, 35(17): 9174-9189.
- [24] 李亮. 杂化钙钛矿的晶体生长动力学及高效率太阳能电池[D]. 北京: 北京科技大学, 2018: 37-61.  
Li L. Growth kinetics of hybrid perovskite crystal and high performance perovskite solar cells[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018: 37-61.
- [25] Ndione P F, Li Z, Zhu K. Effects of alloying on the optical properties of organic-inorganic lead halide perovskite thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(33): 7775-7782.
- [26] Zhao M L, Shi Y J, Dai J, et al. Ellipsometric study of the complex optical constants of a CsPbBr<sub>3</sub> perovskite thin film[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(39): 10450-10455.
- [27] Murtaza G, Ahmad I. First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM<sub>3</sub> (M=Cl, Br, I)[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(17): 3222-3229.
- [28] Pan Y Y, Su Y H, Hsu C H, et al. First-principles study on electronic structures of FAPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) hybrid perovskites[J]. *Journal of Advances in Nanomaterials*, 2016, 1(1): 33-38.
- [29] Ahmad M, Rehman G, Ali L, et al. Structural, electronic and optical properties of CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705: 828-839.
- [30] Hao F, Nordlander P. Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles[J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 446(1/2/3): 115-118.
- [31] Kang S M, Jang S, Lee J K, et al. Moth-eye TiO<sub>2</sub> layer for improving light harvesting efficiency in perovskite solar cells[J]. *Small*, 2016, 12(18): 2443-2449.
- [32] Ma C X, Zheng D M, Demaille D, et al. Light management in highly-textured perovskite solar cells: from full-device ellipsometry characterization to optical modelling for quantum efficiency optimization[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230: 111144.