

激光与光电子学进展

低维钙钛矿模板调控 MAPbI₃ 钙钛矿晶体生长
与光伏性能的研究

杨云云, 吴婧仪, 马胤译, 弓爵, 李发明*

电子科技大学材料与能源学院, 四川 成都 611731

摘要 钙钛矿太阳能电池材料因其低成本及优异的光电物理性能受到光伏领域的极大青睐。在双源蒸镀法制备钙钛矿光吸收层过程中, 钙钛矿薄膜长期面临生长机制不明、结晶质量较差的问题, 严重影响钙钛矿薄膜光吸收性质、载流子寿命等重要参量, 阻碍了气相沉积钙钛矿太阳能电池器件效率的提升。利用不同大半径有机阳离子设计准二维(2D)钙钛矿材料, 在钙钛矿/空穴传输层界面构筑准2D钙钛矿缓冲层模板, 调控气相蒸镀钙钛矿的晶体生长过程, 获得了垂直生长的柱状钙钛矿晶粒, 显著提升了钙钛矿层光吸收性能与载流子寿命, 实现了钙钛矿太阳能电池效率从16.21%到19.55%的提升。上述结果为气相蒸镀实现优异光电性能的钙钛矿薄膜及光伏器件提供了有价值的参考。

关键词 钙钛矿材料; 载流子寿命; 晶体生长; 太阳能电池; 模板诱导生长

中图分类号 TB34

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230911

Low-Dimensional Perovskite Templated Growth of MAPbI₃ Perovskite
Crystals and Photovoltaic Performance of Solar Cells

Yang Yunyun, Wu Jingyi, Ma Yinyi, Gong Jue, Li Faming*

School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China,
Chengdu 611731, Sichuan, China

Abstract Due to low costs and exceptional photoelectric properties, perovskite solar cell materials have attracted great attention. During the fabrication of perovskite light-absorbing layers, dual-source vapor-deposited perovskite thin films suffer from long-standing issues of unknown growth mechanism and inferior crystallization quality, which negatively impacts the optical absorbance and charge carrier lifetimes of perovskite thin films, impeding the performance development of vapor-deposited perovskite solar cell devices. By utilizing bulky organic cations with different radii, this work designs quasi two-dimensional perovskite materials, and apply them as buffering templates at the perovskite/hole transport layer interfaces, thus manipulating the crystal growth process of vapor-deposited perovskite grains. The modified crystallization patterns result in vertically grown perovskite grains with columnar shapes, which notably enhances light-absorbing properties and carrier lifetimes of perovskite layers, boosting the power conversion efficiency from 16.21% to 19.55% on perovskite solar cells. The abovementioned results have provided valuable references to the vapor-deposited perovskite films and photovoltaic devices with outstanding optoelectronic performance.

Key words perovskite materials; carrier lifetimes; crystal growth; solar cells; template-induced growth

1 引言

有机铅卤杂化钙钛矿材料具有光吸收系数高、载流子寿命长、载流子迁移率高及扩散距离长等优异的光电性质, 在太阳能电池、光电探测器、激光器、发光二

极管等热门领域受到了极大关注^[1-4]。特别是在钙钛矿太阳能电池中, 因其低成本、高效率、易制备等特征, 近年来受到光伏领域的特别青睐。目前单结钙钛矿太阳能电池效率已经提升到认证的25.7%, 超过了铜铟镓硒、碲化镉、多晶硅等第二代薄膜太阳能电池最高效

收稿日期: 2023-03-22; 修回日期: 2023-04-11; 录用日期: 2023-04-20; 网络首发日期: 2023-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(62004027, 52202216)、四川省中央引导地方科技发展专项(2021ZYD0048)、四川省自然科学基金-青年科学基金项目(2023NSFSC0962)

通信作者: *faming.li@uestc.edu.cn

率,并逐渐逼近晶体硅电池 26.81% 的效率水平^[5]。

钙钛矿材料对体相缺陷容忍度大,因而简单的溶液旋涂法即可制备出高效率的太阳能电池器件,但是溶液旋涂工艺在产业化上运用的局限性较大,因而探索具有大面积制备工艺的气相沉积技术显得尤为重要。与传统溶液法相比,气相蒸镀具有多方面的优势:1)避免使用有毒溶剂或反溶剂,减小了对环境的危害;2)容易制备厚度、组分梯度可控的钙钛矿薄膜,特别是可通过高通量气相沉积技术快速筛选光电性能最优的钙钛矿材料^[6];3)不受钙钛矿材料前驱体溶解度的影响,可以制备一系列新型的全无机钙钛矿材料,如 CsPbX_3 和 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 等^[7];4)气相沉积不易受衬底粗糙度影响,可以在大绒面硅电池上保形制备高质量钙钛矿薄膜,与叠层太阳能电池技术兼容^[8]。上述优势说明气相蒸镀法在钙钛矿光伏薄膜制备方面具有较好的应用前景。2013年,英国牛津大学率先利用双源共蒸法制备了均匀覆盖的钙钛矿薄膜并构筑了平板结构钙钛矿太阳能电池(PSC)器件^[9],实现了超过 15% 的转换效率,引发了光伏领域内对钙钛矿材料与 PSC 新型平面器件结构的极大关注。自此以后,气相沉积制备成为领域内一个重要的钙钛矿薄膜制备方法。近年来,通过对气相沉积工艺、组分比例、沉积方法等一系列的研究,基于蒸镀法制备 PSC 的光电转换效率(PCE)已经突破了 24%^[10]。然而,溶液法制备的 PCE 已经达到了 26.08% (认证 PCE 为 25.73%)^[11],气相蒸镀制备的 PSC 的性能与之比较尚存在一定差距。其中,主要原因是两种制备钙钛矿的方法在钙钛矿/衬底之间界面成核与生长过程的差异:对于溶液法,衬底表面的亲疏水性质与溶剂挥发速率是钙钛矿成核的重要影响因素^[12],而在气相沉积中由于无机成分 PbI_2 和有机成分甲基碘化胺(MAI)在衬底表面的化学黏附性质不同,有机成分 MAI 较难吸附在衬底上,因而薄膜组分在钙钛矿/电荷传输层界面难以均一化,阻碍电荷传输并导致了器件性能下降。Abzieher 等^[13]发现在不同电荷传输层上生长的钙钛矿薄膜成分和形态是不同的,其结晶生长受到基底极性的影响。目前在气相蒸镀过程中对有机和无机组分的分离和精确控制仍然是一个较大的问题^[14],如何调控钙钛矿/电荷传输层之间的性质,增加钙钛矿蒸镀工艺窗口是蒸镀技术亟待解决的难题。

本文设计了异丁基碘化胺(i-BAI)、丁基碘化胺(BAI)和苯乙基碘化胺(PEAI)等 3 种包含不同大半径有机阳离子的准 2D 钙钛矿模板,构筑了 3D 钙钛矿光吸收层/准 2D 钙钛矿模板/空穴传输层结构,显著改善了空穴传输层衬底上钙钛矿的成核与结晶过程,实现了具有取向生长的柱状甲胺铅碘(MAPbI_3)钙钛矿薄膜,增强了气相蒸镀钙钛矿薄膜的载流子寿命并优化了界面能级匹配,将钙钛矿太阳能电池效率从

16.21% 提升至 19.55%。结果表明,3 种准 2D 钙钛矿材料可以较大程度改善共蒸过程薄膜的晶体质量并提升器件的光伏性能,为解决传统共蒸有机无机杂化钙钛矿过程中由于工艺参数的不稳定导致的不良薄膜晶体质量的问题提供了一种可行的策略。

2 实验

2.1 实验材料

碘化铅(PbI_2)、聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、[6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯(PCBM)、苯乙基碘化胺(PEAI)、异丁基碘化胺(i-BAI)和丁基碘化胺(BAI)购自西安宝莱特光电科技有限公司。N,N-二甲基酰胺(DMF)、氯苯、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲罗啉(BCP)购自 Sigma-Aldrich 公司。甲基碘化胺(MAI)、甲基氯化胺(MACl)购自 Dyesol 公司。

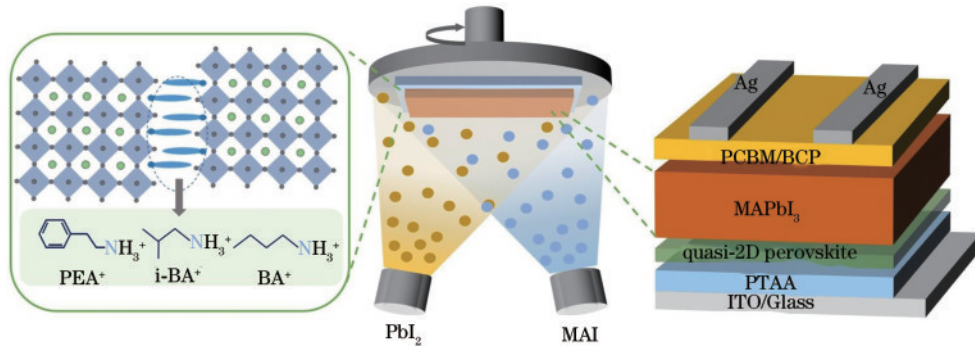
2.2 薄膜和器件的制备

氧化铟锡导电玻璃(ITO)衬底分别经纯水、丙酮、乙醇超声清洗 15 min,然后经紫外臭氧处理 15 min 去除有机残留。空穴传输材料 PTAA 以 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的质量浓度溶于氯苯, $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂于 ITO 上并加热处理形成空穴传输层。采用溶液法制备准 2D 钙钛矿层:以研究最为广泛和成熟 Ruddlesden-Popper(RP)型准 2D 钙钛矿为例,其化学式为 $(\text{R})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, R 为 i-BA⁺、BA⁺ 和 PEA⁺, 如图 1 所示。将前驱体材料 PbI_2 、MAI 和 RI 以及添加剂 MACl 以摩尔比为 $n(\text{PbI}_2):n(\text{RI}):n(\text{MAI}):n(\text{MACl})=4:2:3:1$ 溶于溶剂 DMF, 得到 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液。准 2D 钙钛矿薄膜的制备采取热铸法,先将前驱液与 PTAA 衬底在热台上以 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 10 min,每一片取 $70 \text{ } \mu\text{L}$ 溶液以 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂 30 s,后在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 min,制备 $n=4$ 的准 2D 钙钛矿,分别命名为 2D_i-BAI、2D_BAI 和 2D_PEA I。

采取双源共蒸的方式沉积 MAPbI_3 ,将 PbI_2 和 MAI 分别置于不同的坩埚中,在真空条件下(约 10^{-3} Pa)分别加热两种前驱体材料,如图 1 所示,通过石英晶振片(QCM)对蒸发速率进行监测,当 PbI_2 和 MAI 的蒸发速率分别达到 $0.5 \text{ } \text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.87 \text{ } \text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$ 时开始蒸镀,镀膜厚度达到 500 nm 时结束蒸镀。薄膜在空气中以 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min。对于沉积在不同准 2D 上的 MAPbI_3 薄膜分别命名为 @i-BAI、@BAI 和 @PEAI。电子传输层 PCBM 溶于氯苯 ($10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),以 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂于钙钛矿层上, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 min。空穴阻挡材料 BCP 溶于乙醇 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂于 PCBM/钙钛矿上, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 min。最后通过蒸镀沉积 100 nm 的银作为电极。

2.3 测试表征

薄膜晶体结构及光电性质表征:采用 X 射线衍射(XRD, 型号:Bruker-D8 Advance)表征钙钛矿薄膜的

图 1 $i\text{-BA}^+$ 、 BA^+ 和 PEA^+ 等 3 种有机阳离子和双源气相沉积实验示意图Fig. 1 Schematic diagrams of $i\text{-BA}^+$, BA^+ and PEA^+ organic cations and dual source vapor deposition

晶体结构;场发射扫描电镜(SEM,型号:日立 S-4300)获取钙钛矿薄膜的表面和截面微观形貌;紫外-可见分光光度法(UV-Vis,型号:Agilent Technologies Cary 5000)进行吸收光谱测试;荧光发射光谱(PL)和时间分辨的荧光光谱(TRPL,型号:FluoTime300)分别表征钙钛矿薄膜的发光性质与载流子寿命;X射线光电子能谱技术(XPS,型号:Thermo Scientific K-Alpha)分析钙钛矿中的元素;紫外光电子能谱(UPS,型号:赛默飞 250XI)分析钙钛矿薄膜能级结构。

太阳能电池光伏性能表征:在模拟 AM1.5G 太阳光谱 1000 W/cm^2 光照强度下,利用 Keithley 2400 源表收集电流-电压($I\text{-}V$)曲线;采用量子效率测试系统(型号:光焱科技 QE-R)对太阳能电池器件进行外量子效率(EQE)测试。

3 结果分析与讨论

3.1 准二维钙钛矿模板调控共蒸 MAPbI_3 钙钛矿结晶取向与光电性质

首先利用 PEA^+ 、 BA^+ 和 $i\text{-BA}^+$ 大半径有机间隔阳离子通过溶液法制备准 2D 钙钛矿生长模板,如图 2(a)所示,3 种 2D 钙钛矿模板层均表现出相似的光吸收特性,在 $600\sim 650 \text{ nm}$ 范围内出现两个激子吸

收峰,分别对应于 RP 型 2D 钙钛矿 $(\text{R})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 中的 $n=3$ 和 $n=4$ 两种 n 值的钙钛矿相,和文献报道的结果一致^[15]。3 种准 2D 钙钛矿的 XRD 图谱在 14° 和 28° 左右出现两个主要的衍射峰,分别对应于(111)和(202)晶面^[16],如图 2(b)所示,表明 3 种准 2D 钙钛矿中的有机阳离子均垂直于衬底排列,实现了钙钛矿中 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 无机八面体结构垂直于衬底取向生长^[16]。

将上述准 2D 钙钛矿作为晶体生长模板,随后通过共蒸 PbI_2 和 MAI 沉积制备 MAPbI_3 薄膜。首先通过 XRD 对比研究 3 种模板对共蒸 MAPbI_3 结晶的影响,发现 PEA^+ 、 BA^+ 和 $i\text{-BA}^+$ 等 3 种准 2D 钙钛矿对 MAPbI_3 衍射峰强度均有不同程度的提升作用,如图 3 所示,且(110)晶面衍射峰的半高宽(FWHM)有降低的趋势,表明准 2D 钙钛矿具有模板的功能,对气相沉积的钙钛矿结晶性有提升作用,其中,以 $i\text{-BA}^+$ 大半径有机间隔阳离子形成的准 2D 钙钛矿模板对结晶性提升最为显著。此外,准 2D 模板诱导生长的 MAPbI_3 薄膜表现出良好的(110)、(220)、(330)择优取向,且没有明显的 PbI_2 衍射峰,说明准 2D 钙钛矿模板对有机成分 MAI 具有良好的吸附作用。

为了验证准 2D 钙钛矿层的模板作用,进一步采用

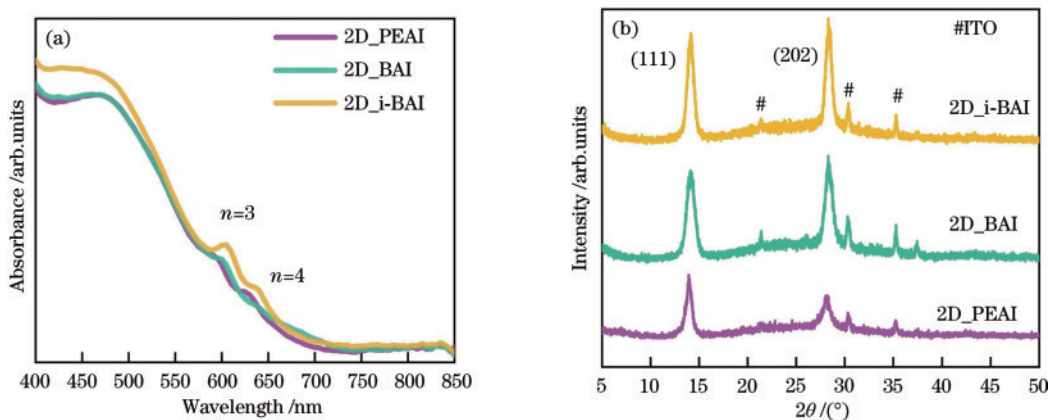


图 2 不同有机间隔离子基的准 2D 钙钛矿模板。(a) UV-Vis 吸收光谱;(b) XRD 图谱

Fig. 2 Quasi-2D perovskite templates with different organic spacers (a) UV-Vis spectra; (b) XRD patterns

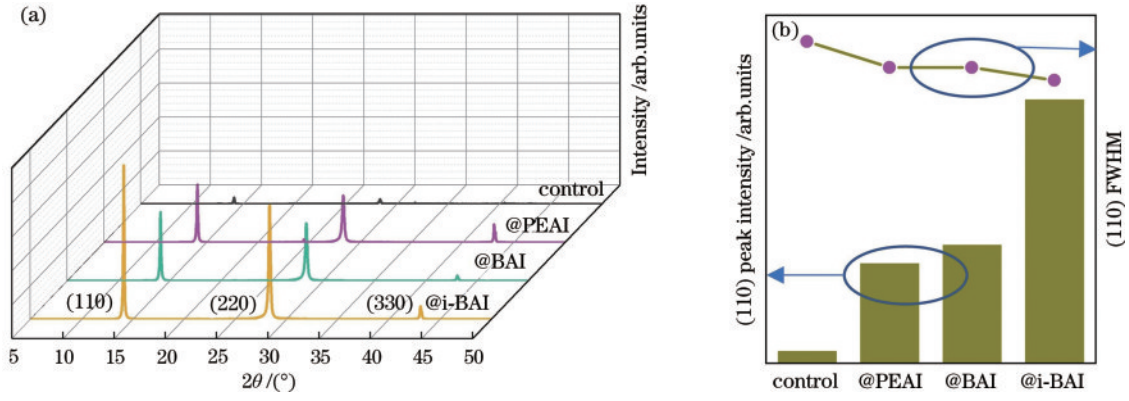


图 3 薄膜的晶体结构。(a)XRD 图谱;(b)(110)晶面的峰强度和 FWHM
Fig. 3 Crystal structures of the films. (a) XRD pattern; (b) (110) peak intensity and FWHM

SEM 对蒸镀的 MAPbI₃ 薄膜的顶部及截面形貌进行微区表征,如图 4 所示,基于准 2D 模板生长的 MAPbI₃ 薄膜,从顶部形貌可以看出晶粒尺寸更均一且晶界更明显,而从截面形貌可以看到薄膜晶粒排列更加有序,特别是@i-BAI 钙钛矿薄膜中晶粒呈现明显柱状结构且垂直衬底取向生长,与 XRD 测试结果相印证。这些柱状取向生长的晶粒有利于载流子在垂直方向的传输,可

能降低载流子在晶界的非辐射复合^[13]。此外,从粒径统计分布来看,直接在空穴传输层上生长 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的平均粒径为 160 nm,而基于 i-BAI、BAI 以及 PEAi 准 2D 钙钛矿模板生长的 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的平均晶粒尺寸分别为 237 nm、227 nm 和 174 nm。以上结果说明准 2D 钙钛矿层在双源蒸镀 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的晶体生长过程中发挥了重要作用。

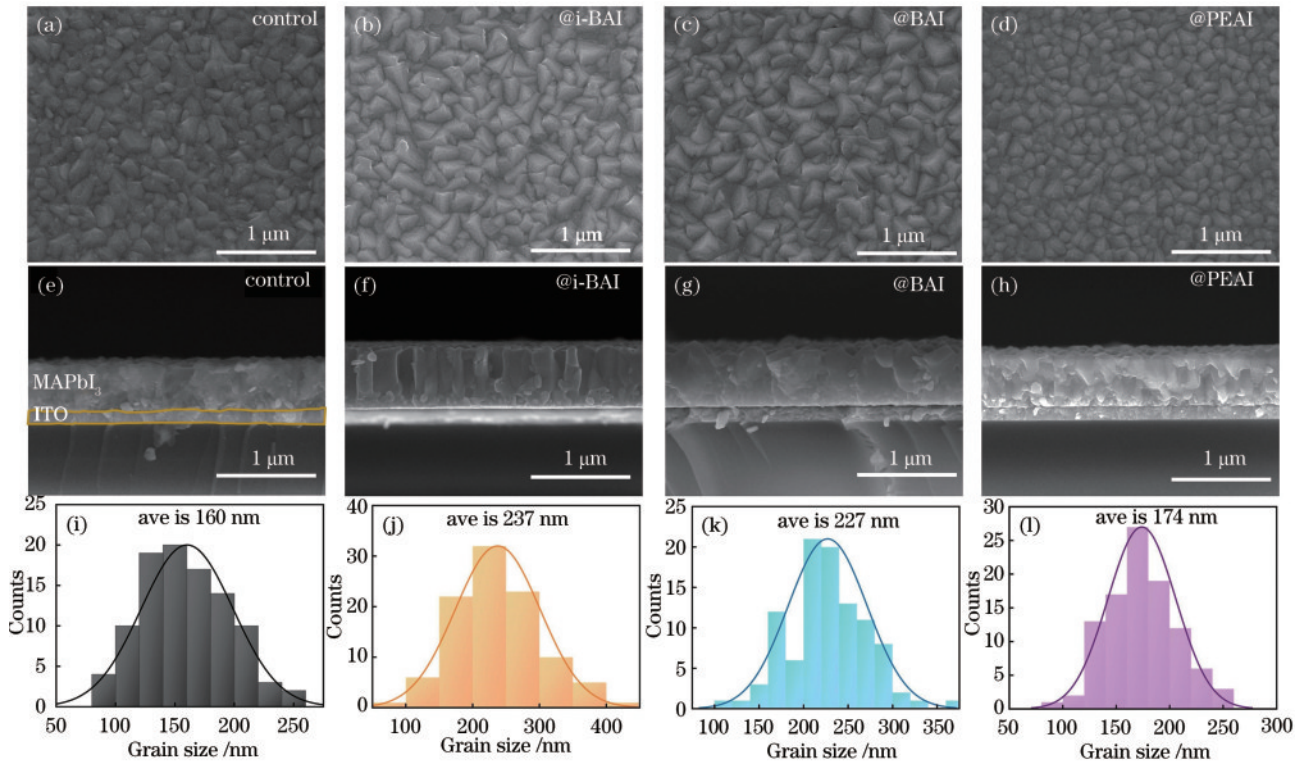


图 4 control、@i-BAI、@BAI 和 @PEAI 薄膜的形貌。(a)~(d) 表面 SEM; (e)~(h) 截面 SEM; (i)~(l) 对应薄膜的粒径统计
Fig. 4 control, @i-BAI, @BAI and @PEAI film morphologies. (a)–(d) Surface SEM; (e)–(h) cross-sectional SEM; (i)–(l) the particle size statistics of the corresponding films, respectively

进一步研究了 3 种准 2D 钙钛矿模板对 MAPbI₃ 薄膜光吸收、光致发光以及载流子寿命等光电性质的影响。图 5(a) 是薄膜的 UV-Vis 吸收光谱,在 400~525 nm 短波长范围内,薄膜的吸收度显著提升,表明 2D/3D 异质结钙钛矿比单一的 3D 钙钛矿薄膜具有更

强的光子捕获能力,可以增强在高能量光谱区的光吸收率^[17-19]。此外,3 种模板诱导生长的 MAPbI₃ 薄膜吸收度整体高于 control 薄膜,也说明钙钛矿的形成更充分,针孔更少,更高的薄膜质量^[20]。PL 光谱 [图 5(b)] 测试表明,准 2D 钙钛矿模板诱导生长的

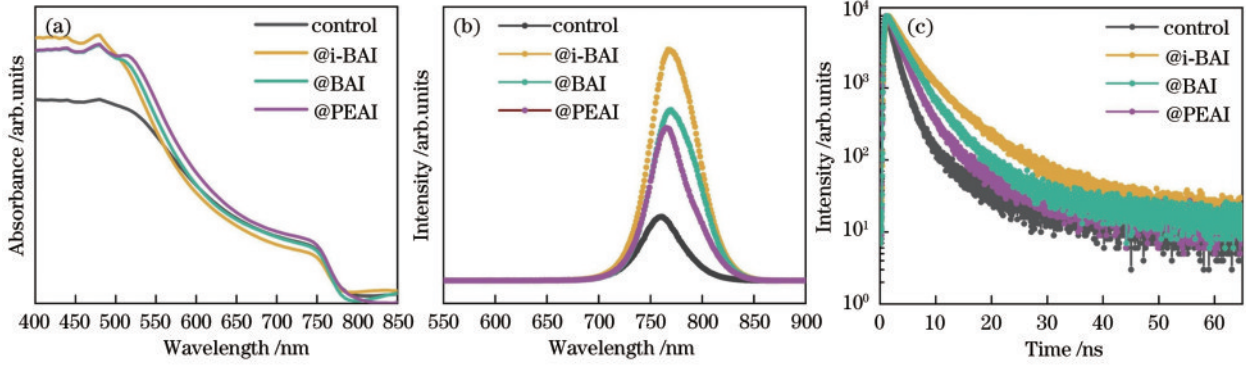


图 5 MAPbI₃薄膜光电性质。(a)UV-Vis吸收光谱;(b)PL光谱;(c)TRPL光谱

Fig. 5 Photoelectric properties of MAPbI₃ thin film. (a) UV-Vis spectra; (b) PL spectra; (c) TRPL spectra

MAPbI₃钙钛矿薄膜的荧光强度显著提升,其中,@i-BAI基薄膜的荧光强度最高,说明@i-BAI钙钛矿薄膜缺陷引起的非辐射复合显著降低。TRPL光谱测试进一步表明,准2D模板诱导生长的钙钛矿的寿命显著提高,这一方面得益于晶粒尺寸的增大可能降低了缺陷密度,另一方面是晶粒垂直取向生长明显,减少了晶界等造成的非辐射复合损失。其中,@i-BAI样品具有最长的载流子寿命,该结果与PL和SEM的结果一致。

3.2 准二维钙钛矿模板调控 MAPbI₃薄膜结晶生长的物理机制

i-BAI基的准2D钙钛矿在上述研究中表现出相对更好的模板诱导生长作用,接下来以此为基础探究其对蒸镀 MAPbI₃的辅助生长机理。薄膜沉积过程中的

相关参数如图6所示,I、II和III分别表示膜厚仪记录的钙钛矿厚度达到60 nm、120 nm和250 nm时的3个镀膜阶段,对应的镀膜时间分别约为10 min、20 min和38 min。其中,PbI₂和MAI坩埚的加热温度情况如图6(a)所示,PbI₂的加热温度固定为(330.7±0.1)°C,其对应的蒸发速率为0.5 Å·s⁻¹,MAI的加热温度为(169.4±1.0)°C,由于MAI的速率调节在固定PbI₂速率之后,所以速率传感器对应的蒸发速率为PbI₂和MAI共同贡献的速率值,此时的蒸发速率和腔体气压如图6(b)所示。由于MAI的速率在较大范围内波动,在镀膜过程中以腔室气压为参考调控对应MAI的蒸发温度,由于气压在整个过程中自发的下降,所以在整个过程中微调MAI的坩埚温度以尽量保持仪器参数的稳定。

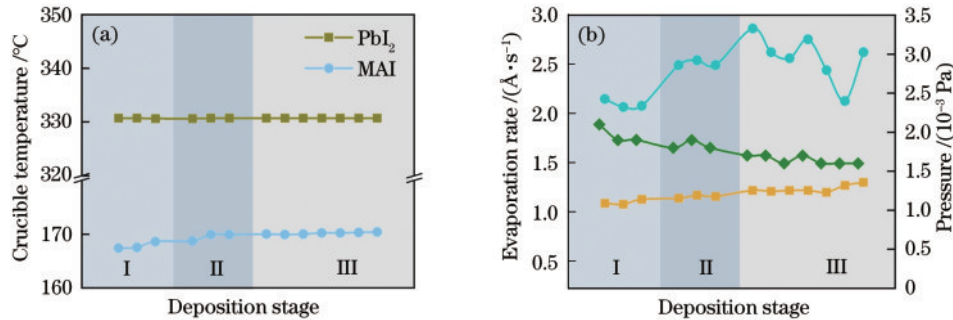


图 6 蒸镀工艺参数。(a)蒸发温度;(b)蒸发速率和腔室气压

Fig. 6 Evaporation process parameters. (a) Evaporation temperature; (b) evaporation rate and chamber pressure

在以上调控好的参数条件下,制备的不同厚度的control和准2D模板诱导生长的@i-BAI样品的光学照片如图7(a)所示,随着镀膜进行到不同阶段,其颜色也逐渐加深,直观反映了薄膜厚度的变化情况。通过SEM对不同生长阶段的钙钛矿薄膜表面进行微观分析:control薄膜在早期阶段I已经可以观察到较清晰的晶粒轮廓,如图7(d)所示,这是由于PbI₂晶核的存在,MAI在预先形成的PbI₂晶核上可以快速扩散并发生化学反应形成了钙钛矿晶粒;到达阶段II,晶粒轮廓更为清晰,说明在此阶段钙钛矿晶粒已经充分形成;到

达阶段III,可以观察到表面尺寸相差较大的晶粒堆叠在一起,稍大的钙钛矿晶粒被覆盖上一层比较小的晶粒,并且部分区域观察不到明显的晶粒轮廓。有研究表明随着沉积的进行,MAI逐渐由沉积在PbI₂表面过渡到沉积在MAPbI₃的表面,会导致MAI扩散进PbI₂晶格的速率减慢^[21],并且在钙钛矿形成之前通常需要一段时间前驱体的堆积^[22],所以许多观察不到晶粒轮廓的灰色区域是一些无定形区域。此外,从图6(b)可以看到,当沉积进入阶段III,仪器的参数变得不稳定,MAI的速率整体较高且出现明显波动。可以确定的

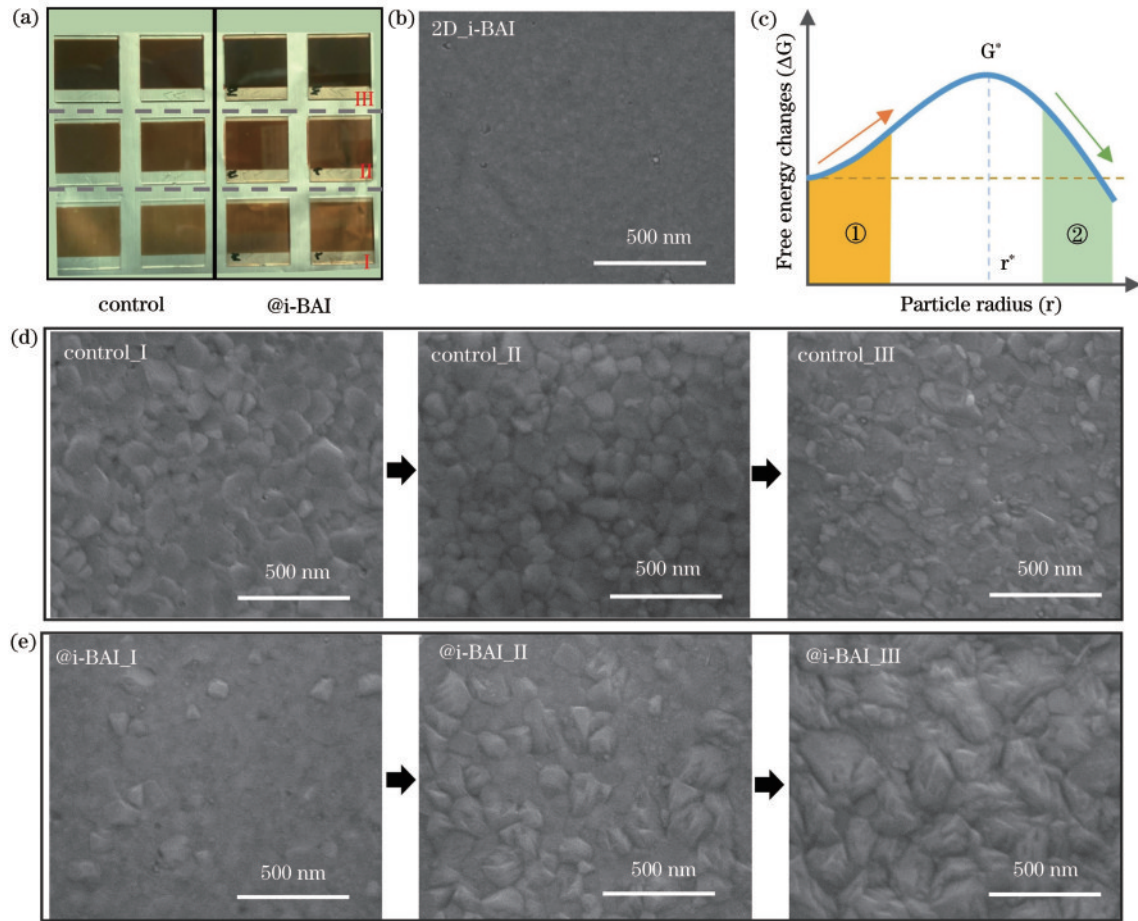


图 7 模板诱导生长过程。(a)不同厚度薄膜的光学照片;(b)准 2D 钙钛矿表面形貌;(c)吉布斯自由能与粒子半径的关系;(d) control 薄膜的形貌演变;(e) @i-BAI 的形貌演变

Fig. 7 Template induced growth process. (a) Optical photographs of the films with different thicknesses; (b) quasi-2D perovskite surface morphology; (c) Gibbs free energy versus particle radius; (d) morphological evolution of control films; (e) morphological evolution of @i-BAI films

是在此阶段的 MAI 分子通量是较大的,在基底表面达到气相过饱和导致许多新的晶核形成,钙钛矿的生长速率小于前驱体分子的沉积速率,促使许多小的钙钛矿晶粒来不及充分长大而堆积在薄膜表面。

@i-BAI 样品则表现出完全不同的形貌变化。

图 7(b) 是 i-BAI 基的准 2D 模板 (2D_i-BAI) 的 SEM 图,因为准 2D 钙钛矿制备的前驱体浓度较低,导致形成的晶粒较小,同时在薄膜表面可能存在一些裸露的有机大阳离子造成薄膜的导电性有所降低,观察不到清晰的轮廓。将准 2D 钙钛矿作为模板应用到气相沉积上,不同沉积阶段的薄膜形貌如图 7(e) 所示:在沉积的早期阶段 I,薄膜的表面形貌类似于准 2D 钙钛矿模板表面形貌;到了阶段 II,一个个“小岛”进一步长大,晶粒轮廓越来越清晰;到了阶段 III,晶粒进一步长大,岛状的晶粒已经连并在一起形成连续的薄膜。

对于上述变化过程,可以用吉布斯自由能理论解释:对于薄膜的结晶一般分为形核和生长两个阶段,只有当晶核大于临界半径 r^* 时,它才能自发生长,否则就会自发解体。在普通的薄膜生长过程中只有临界吉布

斯自由能势垒 (G^*) 被完全克服,钙钛矿的结晶才会发生,如图 7(c) 的区域 ① 所示^[23-24]。在 @i-BAI 样品中,准 2D 钙钛矿的小晶粒可以直接作为气相沉积 MAPbI_3 的生长位点,让 MAPbI_3 直接跨越区域 ① 过渡到区域 ② 进入到生长阶段。而在 II、III 阶段,晶粒进一步长大,并逐渐形成连续的钙钛矿薄膜。借鉴描述基于溶液的晶体生长的 LaMer 理论^[23, 25],在本论文中实验组以准 2D 钙钛矿作为蒸镀钙钛矿的生长模板,由于跨越了形核阶段,晶粒的生长会导致前驱体的快速消耗,使其达不到新核形成的气相过饱和度,抑制了新晶核的形成,所以几乎观察不到小的晶粒的存在,气相的 MAI 和 PbI_2 可以被持续的消耗促使晶粒持续长大。以上结果充分说明,在双源气相沉积过程中,准 2D 钙钛矿的确具有晶体生长模板的功能,对钙钛矿的垂直柱状生长具有诱导作用。

进一步地,通过 XPS 测试对比在有、无准 2D 钙钛矿模板存在条件下沉积的钙钛矿薄膜的组分差异。图 8(a)~(c) 分别为 control 和 @i-BAI 两种样品的 Pb4f、I3d 和 N1s 的高分辨结合能谱。可以发现,control 样品

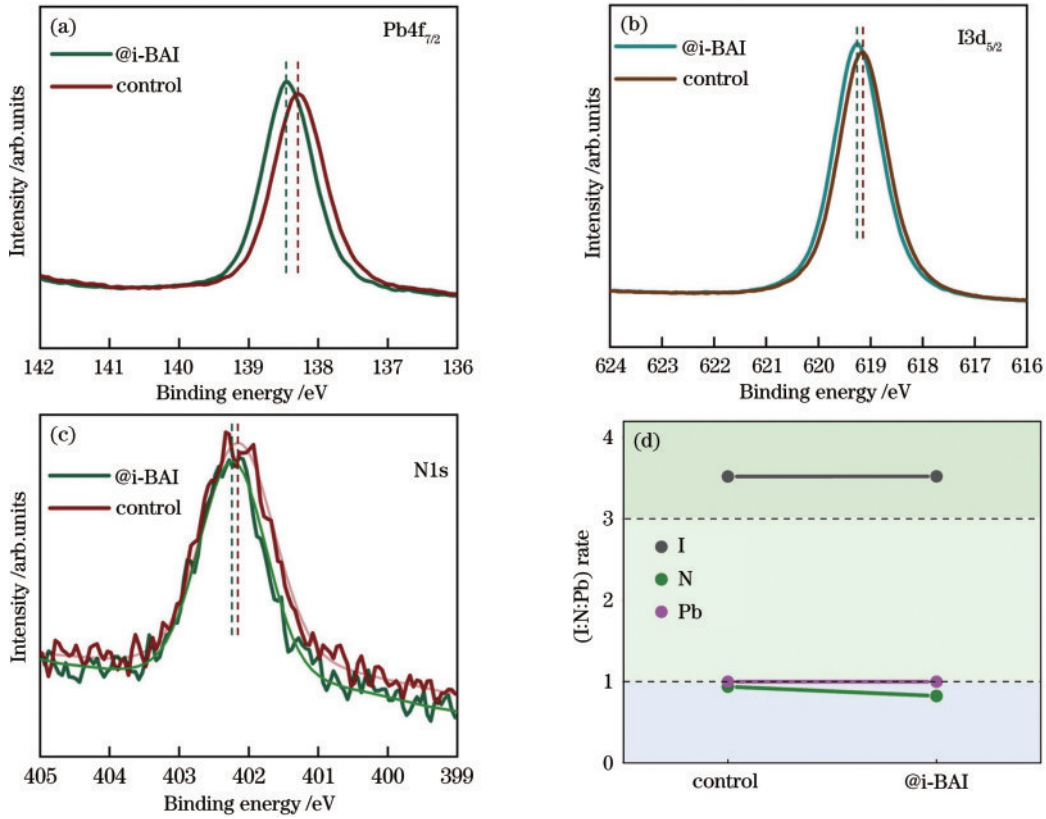


图 8 MAPbI₃薄膜 XPS 光谱。(a) Pb4f; (b) I3d; (c) N1s; (d) I:N:Pb 元素比
Fig. 8 MAPbI₃ thin film XPS spectra. (a) Pb4f; (b) I3d; (c) N1s; (d) I:N:Pb element ratio

相对@i-BAI 样品 Pb4f、I3d、N1s 的特征峰位向较低结合能方向分别移动了 0.16 eV、0.1 eV 和 0.08 eV。在共蒸气相沉积制备的 MAPbI₃ 中,元素的结合能特征峰位向较低方向移动的现象一般归因于由过量的 MAI 导致的 p 型掺杂^[13, 26-27]。图 6(b) 显示蒸镀后阶段 MAI 速率偏高,在 control 样品中,MAI 来不及完全反应从而导致在表面堆积;而@i-BAI 样品对前驱体的消耗较快形成较大的晶粒,不存在过量的 MAI。进一步通过 XPS 分析钙钛矿薄膜中的元素比例,如图 8(d) 所示,control 样品的元素比 I:N:Pb=3.52:0.94:1,而@i-BAI 样品

的元素比 I:N:Pb=3.52:0.82:1,虽然与理想的 MAPbI₃ 的元素比存在误差,但是 control 样品中的 N 元素含量相对较高,也说明是 control 样品的生长速率较慢导致表面可能存在 MAI 堆积。

在钙钛矿材料中,薄膜组分比例会影响点缺陷性质,从而导致费米能级位置改变甚至半导体 pn 特性的变化^[26, 28]。为了进一步验证气相沉积钙钛矿薄中 MAI 含量的不同导致的费米能级位置的变化,对 control 和@i-BAI 两种钙钛矿样品表面进行 UPS 测试。tauc 图[图 9(a)]表明,两种情况下薄膜的光学带

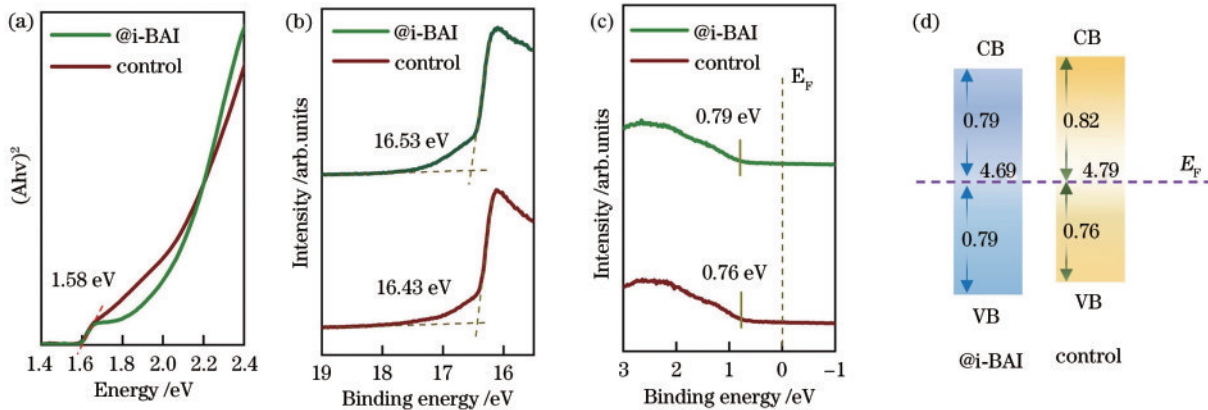


图 9 薄膜的带隙和 UPS 测试。(a)tauc 图;(b)截止区;(c)价带边区;(d)能带结构示意图

Fig. 9 Band gap and UPS tests of thin films. (a) tauc plot; (b) cut-off Region; (c) VB edge region; (d) schematic diagram of the energy band structure

隙都在 1.58 eV 左右。UPS 测试的二次电子截止区 (cut-off region) 和价带边区 (VB edge region) 如图 9(b)、(c) 所示,通过费米能级、价带谱以及光学带隙推断出如图 9(d) 所示的两种钙钛矿能级结构。可见对于@i-BAI 薄膜来说,其费米能级位于带隙中心处,而 control 薄膜的费米能级低于其带隙中心 0.03 eV,说明其显示弱 p 性。UPS 结果进一步说明了准 2D 钙钛矿模板有利于沉积符合化学计量比的高质量钙钛矿薄膜。

3.3 钙钛矿太阳能电池光伏性能研究

在标准太阳光谱 AM1.5G 下通过 J - V 测试表征

钙钛矿太阳能电池的转化效率,首先构筑了反式钙钛矿太阳能电池器件结构:Ag/BCP/PCBM/钙钛矿/准 2D 钙钛矿/PTAA/ITO 导电玻璃。图 10(a) 是器件的 J - V 曲线图,从图中可以发现,准 2D/3D 结构器件的短路电流密度 (J_{sc}) 明显提升,具体的性能参数如表 1 所示。control 器件开路电压 (V_{oc}) 为 1.10 V, J_{sc} 为 21.12 mA·cm⁻², 填充因子 (FF) 为 69.45%, PCE 为 16.21%。准 2D/3D 器件的 J_{sc} 为 23.91 mA·cm⁻², FF 为 76.15%, PCE 为 19.55%。除了开路电压略微减小外,准 2D/3D 结构器件的各项性能均得到显著提升。

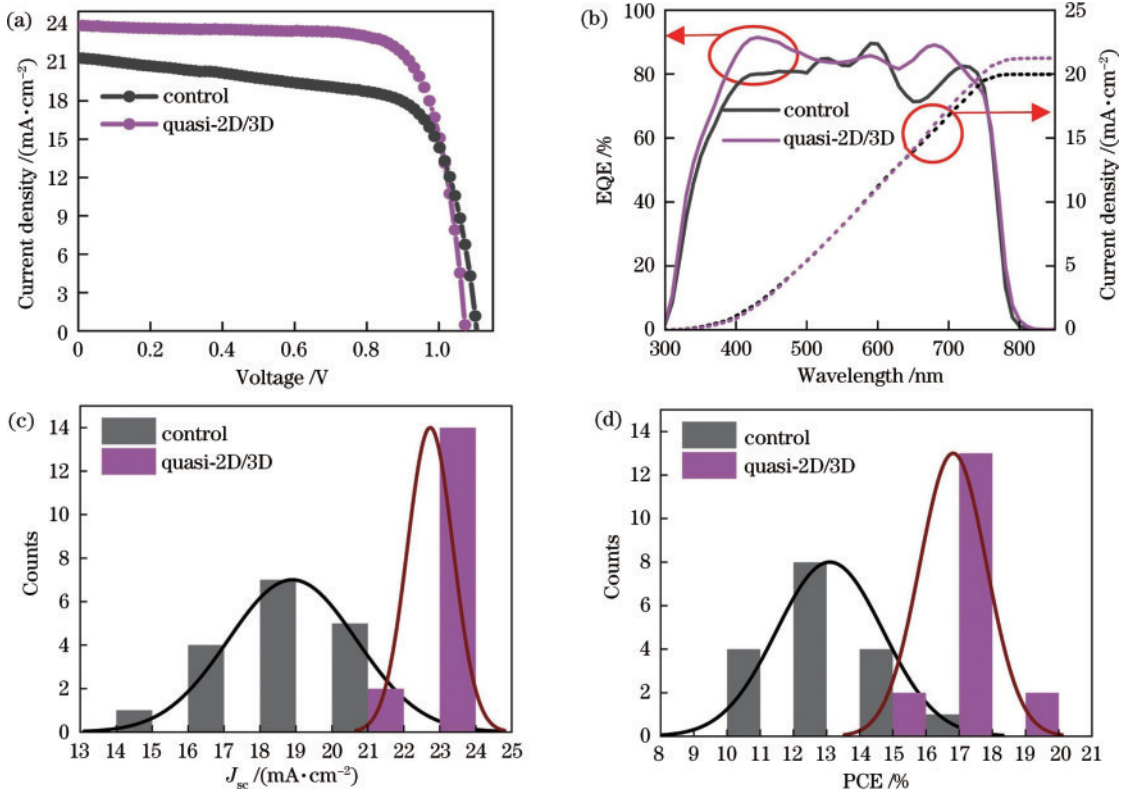


图 10 准 2D/3D 钙钛矿太阳能电池性能。(a) J - V 曲线;(b) EQE;(c) 短路电流分布;(d) PCE 分布
Fig. 10 quasi-2D/3D perovskite solar cell performance. (a) J - V curve; (b) EQE; (c) short-circuit current distribution; (d) PCE distribution

表 1 图 10(a) 所示的 J - V 曲线的光伏参数。

Table 1 Photovoltaic parameters of J - V curves shown in Fig. 10(a).

Solar Cells	V_{oc} /V	J_{sc} / (mA·cm ⁻²)	FF /%	PCE /%
control	1.10	21.12	69.45	16.21
quasi-2D/3D	1.07	23.91	76.15	19.55

EQE 是太阳能电池产生的电荷载流子数目与入射到太阳电池中光子数目之比,用来描述不同能量的光子对 J_{sc} 的贡献,并通过积分可获得 J_{sc} 。图 10(b) 是器件的 EQE 图,准 2D/3D 结构器件对 300~500 nm 波长范围的光子的量子效率较 control 器件显著提高,在 400 nm 左右的波长的光子利用率达到 90% 以上,该结

果表明准 2D 钙钛矿模板层的存在增强了薄膜对蓝紫光的吸收。此外,该器件在 600~700 nm 波长范围的 EQE 也明显上升并保持在 80% 以上,这一方面可能是使用准 2D 薄膜增加了整个吸光层厚度,从而提升了光吸收,另一方面是利用准 2D 薄膜做模板提升了钙钛矿结晶质量与光电性质,因而增强了红黄光区域器件的量子效率。最终,control 与准 2D/3D 钙钛矿太阳能电池器件通过外量子效率测试得到的积分电流密度分别为 19.98 mA·cm⁻² 和 21.25 mA·cm⁻²,与 J - V 曲线得到的 J_{sc} 相对大小趋势是一致的。图 10(c)、(d) 分别为 control 和准 2D/3D 各 17 个太阳能电池器件的 J_{sc} 和 PCE 的统计分布,准 2D/3D 器件的 J_{sc} 集中分布在 23 mA·cm⁻² 左右,PCE 集中分布在 17%~18% 之间,

说明基于准 2D 钙钛矿模板诱导生长策略制备的准 2D/3D 太阳能电池是一种重复性较高的器件制备手段。

4 结 论

围绕模板诱导晶体生长的思路,设计了不同有机阳离子的准 2D 钙钛矿模板,调控了气相蒸镀钙钛矿薄膜的晶体生长过程,解决了蒸镀制备钙钛矿薄膜结晶质量差、择优取向弱的一系列问题,并实现了高效钙钛矿太阳能电池器件,主要结论如下:1)设计了准 2D 钙钛矿模板,揭示了准 2D 结构上气相蒸镀制备垂直取向生长柱状钙钛矿晶粒的形成机理,即准 2D 钙钛矿模板可以促使气相共蒸的钙钛矿前驱体材料跳过成核而直接进入生长阶段;2)准 2D 模板结构促进了双源蒸镀过程中衬底对前驱体材料的吸附和消耗,实现了化学组分相对均一的钙钛矿薄膜,获得了良好的光电性能;3) i-BAI 基的准 2D 钙钛矿辅助生长的 MAPbI₃ 薄膜呈现出明显的柱状晶形状,显著降低了载流子晶界复合几率,提升了的载流子寿命,实现了蒸镀制备钙钛矿太阳能电池效率大于 19% 的良好光伏性能。该工作降低了传统蒸镀法制备钙钛矿对工艺参数的依赖,同时也为制备新型结构的钙钛矿太阳能电池器件提供了一种实用思路。

参 考 文 献

- [1] Jena A K, Kulkarni A, Miyasaka T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3036-3103.
- [2] 何剑涛, 吕且妮, 张明娣, 等. 基于 SPR 和干涉模式复合增强窄带钙钛矿光电探测器[J]. *中国激光*, 2022, 49(23): 2304004.
He J T, Lü Q N, Zhang M D, et al. Narrow-band perovskite photodetector based on SPR and interference mode composite enhancement[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(23): 2304004.
- [3] 周博林, 李国辉, 吴建红, 等. 低阈值钙钛矿光子晶体激光器[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(5): 0500005.
Zhou B L, Li G H, Wu J H, et al. Perovskite photonic crystal laser with low threshold[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(5): 0500005.
- [4] 曹雨, 王娜娜, 伊昌, 等. 钙钛矿发光二极管: 下一代发光与显示技术[J]. *光学学报*, 2022, 42(17): 1733001.
Cao Y, Wang N N, Yi C, et al. Perovskite light-emitting diodes: next-generation lighting and display technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(17): 1733001.
- [5] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart[EB/OL]. (2023-01-23)[2023-03-19]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [6] Huang Q R, Li F M, Wang M, et al. Vapor-deposited CsPbI₃ solar cells demonstrate an efficiency of 16% [J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(8): 757-760.
- [7] Wang M, Zeng P, Bai S, et al. High-quality sequential-vapor-deposited Cs₂AgBiBr₆ thin films for lead-free perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(12): 1800217.
- [8] Mao L, Yang T, Zhang H, et al. Fully textured, production-line compatible monolithic perovskite/silicon tandem solar cells approaching 29% efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(40): 2206193.
- [9] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [10] Li H, Zhou J J, Tan L G, et al. Sequential vacuum-evaporated perovskite solar cells with more than 24% efficiency[J]. *Science Advances*, 2022, 8(28): eabo7422.
- [11] Park J, Kim J, Yun H S, et al. Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides [J]. *Nature*, 2023, 616(7958): 724-730.
- [12] Kim J Y, Lee J W, Jung H S, et al. High-efficiency perovskite solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7867-7918.
- [13] Abzieher T, Feeney T, Schackmar F, et al. From groundwork to efficient solar cells: on the importance of the substrate material in co-evaporated perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(42): 2104482.
- [14] Lin D X, Zhan Z Y, Huang X L, et al. Advances in components engineering in vapor deposited perovskite thin film for photovoltaic application[J]. *Materials Today Advances*, 2022, 16: 100277.
- [15] Chen Y N, Sun Y, Peng J J, et al. Tailoring organic cation of 2D air-stable organometal halide perovskites for highly efficient planar solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 1700162.
- [16] Fu W, Chen H, Jen A K Y. Two-dimensional perovskites for photovoltaics[J]. *Materials Today Nano*, 2021, 14: 100117.
- [17] Ye T, Bruno A, Han G F, et al. Efficient and ambient-air-stable solar cell with highly oriented 2D@3D perovskites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(30): 1801654.
- [18] Liu B, Long M Q, Cai M Q, et al. Interfacial charge behavior modulation in 2D/3D perovskite heterostructure for potential high-performance solar cells[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 715-720.
- [19] Jiang X Q, Zhang J F, Ahmad S, et al. Dion-Jacobson 2D-3D perovskite solar cells with improved efficiency and stability[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104892.
- [20] Chen C W, Kang H W, Hsiao S Y, et al. Efficient and uniform planar-type perovskite solar cells by simple sequential vacuum deposition[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(38): 6647-6652.
- [21] Kim B S, Han Y, Kim J J. Growth mechanism of CH₃NH₃I in a vacuum processed perovskite[J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(9): 3906-3911.
- [22] Olthof S, Meerholz K. Substrate-dependent electronic structure and film formation of MAPbI₃ perovskites[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 40267.
- [23] Luo C, Zheng G, Gao F, et al. Facet orientation tailoring via 2D-seed- induced growth enables highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2022,

- 6(1): 240-257.
- [24] Zhao W J, Wu M Z, Liu Z K, et al. Orientation engineering via 2D seeding for stable 24.83% efficiency perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(14): 2204260.
- [25] Zeng L X, Chen S, Forberich K, et al. Controlling the crystallization dynamics of photovoltaic perovskite layers on larger-area coatings[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(12): 4666-4690.
- [26] Wang Q, Shao Y C, Xie H P, et al. Qualifying composition dependent p and n self-doping in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(16): 163508.
- [27] Shao Z Y, You S W, Guo X, et al. Temperature-dependent photoluminescence of co-evaporated MAPbI_3 ultrathin films[J]. *Results in Physics*, 2022, 34: 105326.
- [28] Dänekamp B, Müller C, Sendner M, et al. Perovskite-perovskite homojunctions via compositional doping[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(11): 2770-2775.