

真空闪蒸法制备钙钛矿薄膜的光学性质研究

张春梅, 王东栋, 张 翱, 李密丹, 吴魏霞, 孙 璐, 关昊天, 张智鹏, 郎文军, 孟 涛*

北京印刷学院, 北京 102600

摘 要 近年来, 以有机无机杂化铅卤钙钛矿为吸光层的薄膜太阳能电池受到了广泛的关注, 不到十年时间其光电转换效率已经从 3.8% 提高到了 23%, 这主要归因于有机铅卤钙钛矿材料光吸收系数高, 带隙合适并易于调控, 电子-空穴扩散长度长等优点。2016 年 Grätzel 等人利用低气压快速去除薄膜前驱体溶剂的方法, 获得了高质量的甲脒和溴离子掺杂钙钛矿薄膜。相比于其他传统的溶液制备方法, 这种方法能够很好的解决大面积均匀性的问题, 为高效率、大面积钙钛矿太阳能电池产业化提供了可能。钙钛矿薄膜的成份、结构及其光学性能对于太阳能电池的器件性能起决定性作用, 因此在该制备技术下, 研究不同掺杂种类钙钛矿薄膜对光学性质的影响具有积极的意义。利用真空闪蒸溶液技术制备了 3 种成分的钙钛矿薄膜, 利用扫描电镜、X 射线衍射, 吸收光谱和荧光光谱等表征手段对薄膜的形貌、结构和光学性质进行了研究。结果表明, 该技术可以用于制备均匀致密、无针孔的高质量甲脒、溴离子掺杂和氯离子掺杂的钙钛矿薄膜(成分分别为 $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$, MA_3PbI_3 和 $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$), 薄膜中晶粒的尺寸分别为 500, 100 和 200 nm 左右; 薄膜的形成过程为溶剂中的 DMSO 与钙钛矿配位, 并在真空闪蒸过程中快速形成相对稳定中间相, 经过加热后, 薄膜中的 DMSO 被去除并形成钙钛矿晶体, 结构为四方相; 甲脒、溴离子和氯离子掺杂的薄膜对可见光有强烈的吸收作用, 薄膜吸收边均在 750 nm 左右; 薄膜的掺杂对带隙宽度没有明显影响, 3 种成份的薄膜带隙宽度位于 1.6 eV 左右; 甲基胺碘化铅的荧光发射峰在 765 nm, 甲脒和溴离子掺杂后发光峰位红移至 774 nm, 氯离子掺杂后薄膜峰位处于 761 nm, 有微弱的蓝移, 且强度出现下降。这可能是晶粒尺寸和薄膜内部缺陷变化导致的。

关键词 真空闪蒸法; 钙钛矿薄膜; 光学特性

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0294-04

引 言

有机铅卤钙钛矿是一种宽禁带半导体材料, 由于其具有较高的光吸收系数、介电常数、载流子迁移率和电子-空穴扩散长度, 近年来受到了广泛的关注^[1]。以钙钛矿为吸光层的光伏器件能量效率已经达到 23%^[2]。在制备钙钛矿薄膜的主要方法中, 溶液法成本低且操作简单, 但是为了形成均匀致密、高质量的钙钛矿薄膜, 通常需要使用反溶剂沉淀法, 即在旋涂的过程中滴加旋涂氯苯、甲苯等反溶剂, 使钙钛矿在溶液中处于过饱和状态, 快速的成核和结晶。这种方法的缺点是反溶剂旋涂过程使过饱和区域形成梯度分布, 薄膜的均

匀性较差^[3]。2016 年, Grätzel 等报道了一种可获得大面积均匀、高质量钙钛矿薄膜的方法。该方法是将钙钛矿前驱体薄膜在低气压下快速去除部分溶剂, 使薄膜过饱和并形成钙钛矿中间相, 随后通过热处理使其转换成高质量的钙钛矿薄膜^[4]。本文主要研究甲脒和溴离子掺杂、氯离子掺杂钙钛矿薄膜的真空闪蒸技术, 并探索了薄膜成分对薄膜形貌、结构和光学性质的影响。

1 实验部分

$(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ 前驱液的制备方法为: 将 FAI , PbI_2 , MABr 和 PbBr_2 按照摩尔比共同溶于 DMF 和

收稿日期: 2019-03-14, 修订日期: 2019-06-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(11605012, 61705003), 教师队伍建设项目-北京市属高校职业发展支持项目(067175315000), 留学回国科研启动基金项目(10000200300), 北京市教委项目(08190116/012), 北印项目(09000114/129, 北京市大学生研究计划项目(22150116005/78), 北京市大学生研究计划项目(22150118022/121)资助

作者简介: 张春梅, 女, 1979 年生, 北京印刷学院副教授 e-mail: zhangchunmei@bigc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: tmeng@bigc.edu.cn

DMSO 的混合溶液中,其中 FAI 的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,无水 DMF 和 DMSO 的体积为 4 : 1; MAPbI_3 前驱液的制备方法是将 PbI_2 和 MAI 按照相同的摩尔比溶于 DMF 和 DMSO 的混合溶液中,其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,DMF 和 DMSO 的体积比为 5 : 1; $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ 前驱液的制备方法是在 MAPbI_3 的配比基础上掺杂比例为 10% 的 MACl 。将前驱液以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度旋涂在衬底上,旋涂时间为 7 s,随后将薄膜转移至真空腔,将腔内压强抽至 20 Pa,保持 10 s 后将样品取出, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 热退火 15 min。

薄膜的结构由 X 射线衍射仪测量 (XRD, Bruker D8 Advance); 薄膜形貌由场发射扫描电镜测量 (SEM, Hitachi, S4800), 表面通过喷金增强导电性; 利用紫外-可见吸收光谱仪 (Agilent Cary 4000) 和荧光光谱仪 (日本岛津) 测量薄膜的光吸收和荧光特性。

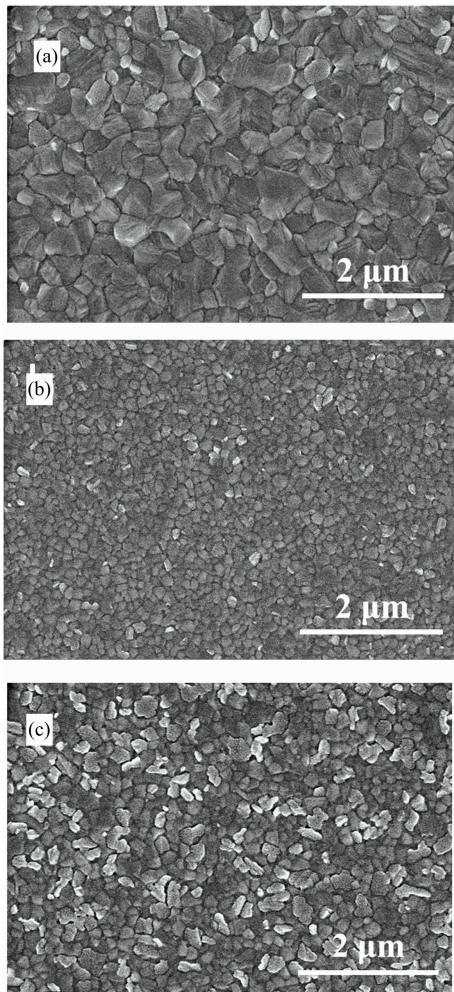


图 1 钙钛矿薄膜的形貌图

(a): $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$;
(b): MAPbI_3 ; (c): $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

Fig. 1 SEM images

(a): $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$;
(b): MAPbI_3 ; (c): $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

2 结果与讨论

在真空闪蒸过程中,甲脒和溴离子掺杂的薄膜由浅黄色快速的转变为明亮的橙色,甲基胺铅碘和氯掺杂的薄膜由浅黄色转变为淡青色,这与文献报道的薄膜中间相形成过程一致^[4];加热后,中间相变为像镜面一样平整光滑的暗红色薄膜。图 1 为薄膜经过热处理后的形貌,3 种成分的钙钛矿薄膜晶粒尺寸分别为 500, 100 和 200 nm 左右,均匀致密且无针孔。这说明真空闪蒸法可获得不同成份的高质量钙钛矿薄膜。

图 2 和图 3 分别为钙钛矿薄膜热处理前后的 XRD 图。热退火前, MAPbI_3 和 $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ 在 14.3° 出现了较弱的衍射峰,这说明中间相中含有少量的钙钛矿结晶。热处理后, MAPbI_3 薄膜在 (110) 晶面衍射峰的强度迅速增强,说明退火去除了中间相中的 DMSO,形成了良好的四方相结构^[5]。 $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ 薄膜在加热后也在 14.2° 和 28.7° 出现了强衍射峰,分别对应 (110) 和 (220) 晶面,说明薄膜也形成了四方相结构,少量的氯掺杂对晶格结构没有影响。 $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ 薄膜的中间相在 13.3° , 13.56° 和 12° 出现了较弱的衍射峰,这说明甲脒和溴掺杂的中间相和 MAPbI_3 薄膜的中间相结构不同。加热后,薄膜形成了四方相的结构,薄膜的形成机制为:在真空下溶剂快速挥发,增加了前驱体的过饱和度,由于 DMSO 与铅离子的配位作用强于 DMF, DMSO 与钙钛矿配位并快速形成相对稳定的中间相,经过加热后,薄膜中的 DMSO 被去除并形成钙钛矿晶体。但是与 MAPbI_3 薄膜相比,甲脒和溴掺杂薄膜 (110) 晶面的衍射峰低角度方向发生了移动。这主要是 $\text{FA}(\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+)$ 的阳离子半径大于 $\text{MA}(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ 阳离子所引起的^[6]。

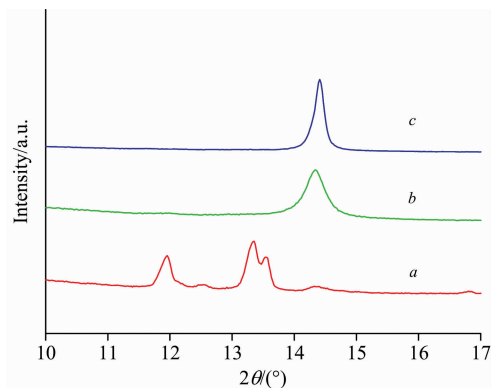


图 2 退火前钙钛矿薄膜的 XRD 图

a: $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$; b: MAPbI_3 ; c: $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

Fig. 2 XRD pattern of perovskite films before annealing

a: $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$; b: MAPbI_3 ; c: $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

图 4 为钙钛矿薄膜的吸收光谱。3 种薄膜在可见光区都具有强烈的吸收,收边均在 750 nm 左右。与 MAPbI_3 相比,掺杂甲脒和溴离子后,薄膜的吸光度略有增加;掺杂氯离子并未明显改变材料的吸光度;3 种材料的带隙分别为 1.6,

1.61 和 1.6 eV。这说明掺杂对材料的禁带宽度也没有明显的影响。图 5 为钙钛矿薄膜的荧光光谱, 3 种成分的薄膜荧光峰位分别位于 774, 765 和 761 nm 处。甲脒和溴掺杂的薄膜荧光光谱峰位与文献报道相一致^[7]; 氯掺杂后薄膜的荧光强度下降, 峰位出现了微小的蓝移; 氯的掺杂过程中, 通常只有很少量的氯能够进入薄膜的晶格结构中^[8], 因此 XRD 的衍射峰没有出现移动和宽化, 但是在结晶过程中氯离子的存在仍然起到了重要的作用, 使晶粒尺寸从 100 nm 增至 200 nm; 而且通常氯离子的加入能够提高载流子迁移率和寿命。因此薄膜荧光峰位的蓝移和强度的减小, 可能是由于晶粒尺寸增加且晶粒内缺陷减少, 辐射复合被抑制导致的。

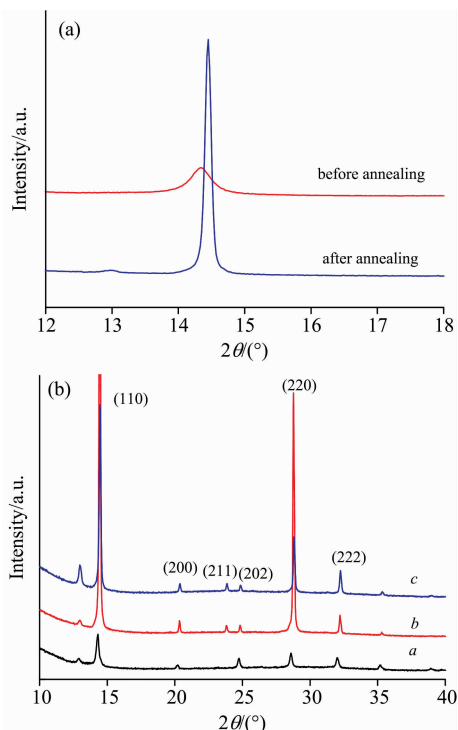


图 3 (a) 薄膜 b 在退火前后的衍射强度对比; (b) 热处理后钙钛矿薄膜的 XRD 图

$a: (\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}; b: \text{MAPbI}_3; c: \text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

Fig. 3 The XRD pattern of sample b before and after annealing

(a); XRD pattern of perovskite films after annealing (b)

$a: (\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}; b: \text{MAPbI}_3; c: \text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

3 结 论

利用真空闪蒸法制备了 $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$, MAPbI_3 和 $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ 薄膜, 研究了掺杂对薄膜形貌、结构和光学性质的影响。结果表明, 3 种成分的薄膜均致密无针孔, 其中 MAPbI_3 和氯掺杂薄膜的晶粒尺寸为 100 和

References

[1] CHAI Lei, ZHONG Min(柴磊, 钟敏). Acta Physica Sinica(物理学报), 2016, 65(23): 237902.
 [2] Yang S, Fu W, Zhang Z. et al. J. Mater. Chem. A, 2017, 5: 11462.
 [3] Jeon N, Noh J, Kim Y. et al. Nature Materials, 2014, 13: 897.

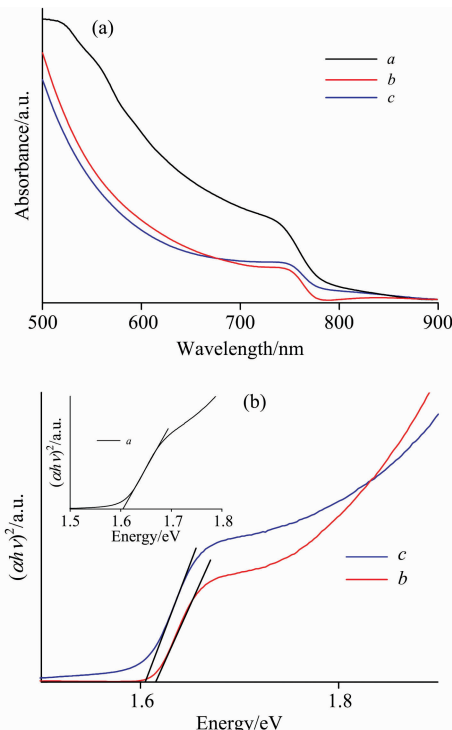


图 4 钙钛矿薄膜的吸收光谱 (a) 和 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线 (b)

$a: (\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}; b: \text{MAPbI}_3; c: \text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

$a: (\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}; b: \text{MAPbI}_3; c: \text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

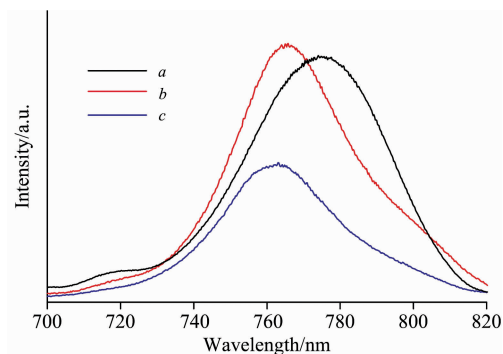


图 5 钙钛矿薄膜的荧光光谱

$a: (\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}; b: \text{MAPbI}_3; c: \text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

Fig. 5 The PL spectra of the perovskite films

$a: (\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}; b: \text{MAPbI}_3; c: \text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$

200 nm 左右, 甲脒和溴离子掺杂后可达到 500 nm 左右, 3 种薄膜均为四方相; 掺杂对薄膜的禁带宽度没有明显影响, 但是氯离子的掺杂引起了荧光强度的下降和峰位的蓝移。

- [4] Li X, Bi D, Yi C. et al. *Science*, 2016, 353(6294): 58.
- [5] Lee J, Kim H, Park N. *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49(2): 311.
- [6] Chen Y, Peng J, Su D. et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4471.
- [7] Liu D, Zhou W, Tang H, et al. *Sci. China Chem.*, 2018, 61(10): 1278.
- [8] Dualah A, Gao P, Gratzel M, et al. *Chem. Mater.*, 2014, 26(21): 6160.

Optical Properties of Perovskite Films Fabricated by Vacuum Flash Method

ZHANG Chun-mei, WANG Dong-dong, ZHANG Ao, LI Mi-dan, WU Wei-xia, SUN Lu, GUAN Hao-tian,
ZHANG Zhi-peng, LANG Wen-jun, MENG Tao*
Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

Abstract In recent years, thin film solar cells with perovskite materials as light absorbers have attracted increased attention. The power conversion efficiencies (PCE) of organic lead-halide perovskite solar cells have reached 23% in ten years, resulting from perovskite absorber material with high absorption coefficient, suitable and adjustable bandgap, long carrier diffusion length. In 2016, Grätzel introduced a simple vacuum-flash solution processing method (VFSP) to obtain FA and MA mixed perovskite film with high quality. Compared with other traditional solution processing methods, VFSP paved the way to realize high-PCE and large-area perovskite solar cells. In this work, the perovskite films were fabricated by VFSP, and scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), absorption and photoluminescence spectra were used to investigate the morphology, structure and optical properties. The results showed that this method can be used to prepared uniform and pinhole-free perovskite films with FA-, Br and Cl-doping, including $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$, MAPbI_3 and $\text{MAPb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$. The crystal grain sizes were 500, 100 and 200 nm, respectively. The growing process of the film was that the intermediate-phase was formed during the vacuum-flash process, and then turned into perovskite phase after annealing. The films had strong absorption in the visible region, and the absorption edges were about 750 nm. The optical absorption edge (E_g) values of the films with different compositions were about 1.6 eV. The PL intensity of the film with Cl-doping decreased and the peak showed a blue-shift compared to MAPbI_3 film, which might be caused by the increase of the grain size and the reduction of the defect density.

Keywords Vacuum-flash method; Perovskite film; Optical property

(Received Mar. 14, 2019; accepted Jun. 21, 2019)

* Corresponding author