

Sn 类钙钛矿太阳能电池薄膜的掺杂改性研究

檀满林^{*1} 杨 帅^{1,2} 马 清¹ 符冬菊¹ 李冬霜¹

王晓伟¹ 张维丽¹ 陈建军¹ 张化宇²

(¹深圳清华大学研究院,深圳 518057)

(²哈尔滨工业大学深圳研究生院,深圳 518055)

摘要: 采用一步法分别制备了 Sn 类 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 和 Pb 类 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池薄膜材料,并对其表面形貌、微观结构、吸收光谱和电池器件性能进行了表征和测试。研究表明:Sn 类钙钛矿材料的吸收光谱相对于 Pb 类钙钛矿材料发生了明显的红移,吸收截止波长从 800 nm 上升到 950 nm 左右,光学带隙由 1.45 eV 降低至 1.21 eV 左右;Sn 类钙钛矿材料的光谱吸收范围明显扩大,但吸收强度有所降低,相应太阳能电池器件的光电转换效率也明显低于 Pb 类钙钛矿太阳能电池,分别为 2.05% 和 6.71%。而 Br 的掺杂可使 Sn 类钙钛矿材料带隙变宽,吸收光子能量增大,电池器件的开路电压也相应提高。当 Br 含量由 0 增加至完全替代 I 时,Sn 类钙钛矿材料逐渐由黑褐色转变为黄色,光学带隙增大至 1.95 eV,但吸收截止波长由 950 nm 降低至 650 nm。值得提及的是当 Br 含量为 0.5 时,电池器件的光电转换效率可由最初的 2.05% 提升至 2.94%。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 甲铵锡碘; 掺杂改性

中图分类号: O614.43

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)09-1565-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.209

Doping Modification of Stannic Perovskite Based Thin Films for Solar Cell Applications

TAN Man-Lin^{*1} YANG Shuai^{1,2} MA Qing¹ FU Dong-Ju¹ LI Dong-Shuang¹

WANG Xiao-Wei¹ ZHANG Wei-Li¹ CHEN Jian-Jun¹ ZHANG Hua-Yu²

(¹Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen, Guangdong 518057, China)

(²Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen, Guangdong 518055, China)

Abstract: The plumbic and stannic perovskite solar cell materials such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ were obtained by one step preparation with the surface morphology, microstructure, spectral absorption and device performance were investigated respectively. The spectral absorption of stannic perovskite material were found to expand wider and have an obvious red-shift compared to plumbic perovskite, with the absorption edge increased from 800 to 950 nm and the optical band gap reduced from 1.45 to 1.21 eV. But the conversion efficiency of stannic perovskite solar cell demonstrated significantly lower than that of plumbic perovskite, 2.05% and 6.71% respectively, due to a downshift of absorption intensity. However, bromine (Br) doping could broaden the band gap and thus give rise to the open circuit voltage of solar cell device accordingly. As the doping content increased from 0 to be totally replacement of iodine, the color of stannic perovskite turned gradually from dark brown to yellow, and the optical band gap increased up to 1.95 eV. At the same time, a blue shift of spectra absorption was observed, reducing from 950 to 650 nm. Noteworthy is that the solar cell conversion efficiency increased from initial 2.05% to 2.94% at the doping content of 0.5.

Keywords: perovskite solar cell; stannic perovskite; doping modification

收稿日期: 2016-04-19。收修改稿日期: 2016-07-28。

深圳市科技计划项目(No.CXZZ20150323160924557, JCYJ20160301100700645)和广东省科技计划(No.2014A010106004, 2016B020244001)资助。

*通信联系人。E-mail: tanml@tsinghua-sz.org

0 引言

钙钛矿薄膜太阳能电池的研究近几年有了较大进展,但是其相对较差的稳定性、环境不友好和大面积光电转换效率仍然较低等原因导致其规模化量产还存在较远的距离。目前对于钙钛矿太阳能电池的研究主要集中在以下几个方面:(1)转化效率,主要包括通过控制钙钛矿层晶体生长、纳米点掺杂优化、阻挡层优化、复合吸光层制备等来提高钙钛矿太阳能电池的输出性能^[1-4];(2)稳定性,主要通过材料结构优化等方式对钙钛矿层稳定性进行改善^[5-7];(3)环境友好型,主要是通过替换材料中的铅元素来减少对环境的污染^[8]。

目前铅类钙钛矿太阳能电池实验室转化效率已经接近 20% 左右^[9],但是铅对环境的污染已成为科研工作者需要解决的核心问题之一。锡由于跟铅有类似的化学性质而作为代替材料逐渐走上了钙钛矿太阳能电池的应用舞台。Umari^[10]等曾通过 GW 计算方法对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的光学和载流子运输性能进行了研究,结果表明将 Sn 替换 Pb 能增强钙钛矿太阳能电池的光吸收,而且还能改善空穴的传输性能。Feng 等^[11]研究发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 带隙宽度为 1.3 eV 左右,在用 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料的情况下,吸收截止波长达到 950 nm,相比于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 显著发生了红移。

目前无铅类环保型钙钛矿太阳能电池已成为该领域的研究热点,但是 Sn 类钙钛矿太阳能电池转换效率与 Pb 类相比仍然较低,稳定性也有待进一步提高^[8]。卤素掺杂可以通过改变钙钛矿材料的晶格常数来调整材料的光学带隙,进而可以将吸收峰控制在太阳光谱的有效波长范围之内并获得更高的电池转化效率。基于此,本文以合成无铅钙钛矿材料为出发点,主要研究 Br 掺杂对 Sn 类钙钛矿材料的吸收光谱、表面形貌及电池器件性能等参数的影响规律,以期获得高性能无铅类钙钛矿太阳能电池的制备工艺和技术方法。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用的碘化铅(PbI_2)、碘化锡(SnI_2)和 Spiro-OMeTAD 购自 Sigma-Aldrich 公司,而氢碘酸(HI)、甲胺(CH_3NH_2)和二乙醇胺($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$)阿拉丁试剂厂;其他试剂如硝酸(HNO_3)、丙酮(CH_3COCH_3)、无水乙醇

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、二甲基甲酰胺(DMF)、松油醇($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)、月桂酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$)、纳米二氧化钛(TiO_2)、乙基纤维素($[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_n$)以及甲醇(CH_3OH)等均购自国药集团化学试剂厂。

1.2 材料制备

1.2.1 甲胺碘与甲胺溴

甲胺碘和甲胺溴是合成钙钛矿的重要原料,其纯度直接影响到钙钛矿材料的品质性能,因此需要对其进行提纯。首先取 27.8 mL 的甲胺与 30 mL 的氢碘酸在冰浴中反应(遮光,通风橱)2 h,然后将此溶液在 70 °C 蒸发生成甲胺碘沉淀。再将此沉淀在乙醚中清洗、真空干燥,如此提纯 3 次得到高纯度的甲胺碘。甲胺溴的制备方法与此类似,即先取 27.8 mL 的甲胺和 35.6 mL 的氢溴酸在冰浴中反应(遮光,通风橱)2 h。再将此溶液在 50 °C 时蒸发生成甲胺溴沉淀。最后将此沉淀在甲醇和乙醚中进行清洗提纯,得到高纯度的甲胺溴。

1.2.2 钙钛矿薄膜

钙钛矿薄膜可采用一步法或两步法 2 种工艺进行制备。本实验主要采用一步法工艺,即直接将配好的混合液一次旋涂制成钙钛矿层材料。实验中所使用的溶剂分别为 DMF 和异丙醇。首先将 4 mol 的卤化铅或卤化锡(卤化锡在手套箱里进行)溶于 4 mL 的 DMF 溶剂中,在 50 °C 搅拌溶解制成溶液。然后将 2 mol 甲胺碘加入制备好的溶液之中搅拌使其完全溶解,制成钙钛矿旋涂液。旋涂液在介孔层表面的旋涂参数分别为 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (10 s)、5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (60 s),旋涂结束后在 100 °C 下干燥 10 min 制成钙钛矿薄膜。

1.2.3 溴掺杂

本实验的 Br 掺杂是在上述加入甲胺碘的过程中,同时加入不同物质的量的甲胺溴,其余过程和上述制备钙钛矿薄膜工艺基本相同,所得样品记为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ (x 为加入的甲胺溴与甲胺碘的物质的量之比)。

1.2.4 太阳能电池器件

本文研制的太阳能电池采用常规的 FTO/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 /钙钛矿层/HTM/Ag 器件结构。实验选用厚度为 2.2 mm (30 mm×30 mm)、方阻为 14 Ω 的高透过率 FTO 玻璃为衬底; TiO_2 层包括致密 TiO_2 与介孔 TiO_2 ,其中致密 TiO_2 由四丁基钛酸盐和二乙醇胺的混合物在搅拌下加入水和乙醇后制成的溶胶旋涂烧结而得;空穴传输层 (HTM) 选用 Spiro-

OMeTAD,为了尽量减少材料的阻抗,采用能级较为匹配的Ag作为电极材料。

1.3 测试表征

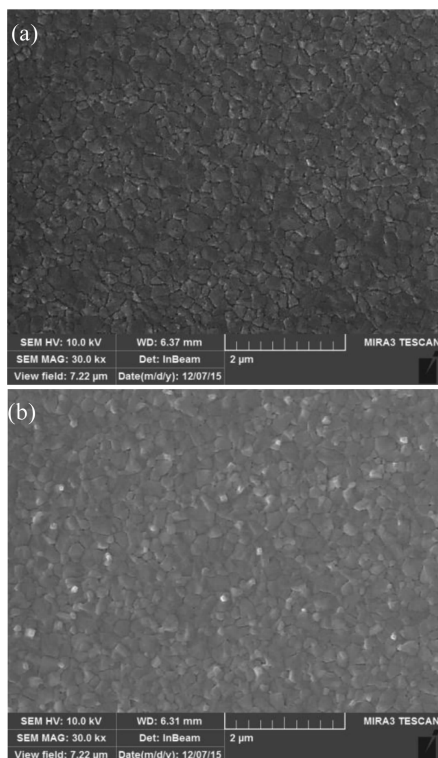
样品采用日本理学Ultima IV型X射线衍射仪进行结构表征,设备工作时使用Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)和40 KV高压稳定电源(工作电流40 mA),扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ(2\theta)$,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的微观形貌采用捷克泰思肯MIRA3型场发射型扫描电子显微镜进行观察(加速电压5~10 kV),并辅助电子能谱仪对元素含量进行测定。吸收光谱采用分光光度计进行测量,制样使用专门的样品槽,样品平整放置;测量波长范围为800~1 200 nm。太阳能电池J-V曲线采用Kethley 4200-SCS半导体参数分析系统进行检测。模拟光源选用北京卓立汉光有限公司LSP-X75型号氙灯,校正后为标准的AM1.5光谱,辐射照度为 $100\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

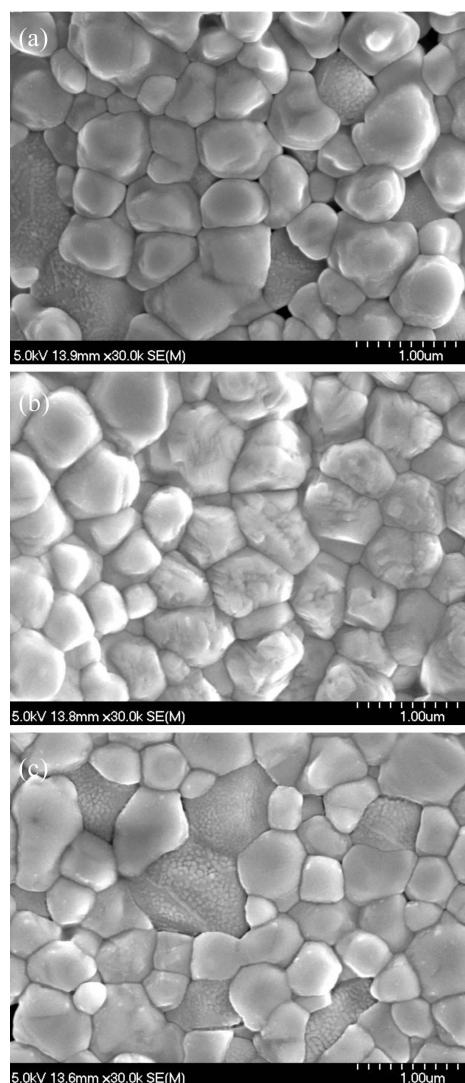
钙钛矿的形貌结构对其自身的吸光性能和电池器件的转化效率有较大影响,不同工艺方法所制

备的钙钛矿材料表面形貌也不尽相同。图1为旋涂过程中添加氯苯前后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜SEM表面形貌图,可以看出添加氯苯后钙钛矿晶粒尺寸基本都在400 nm左右,表面粗糙度Ra约为3.5 nm,薄膜表面平整、晶粒尺寸分布更为均匀,这主要是因为氯苯的加入提高了钙钛矿材料的结晶速度^[12]。图2为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜在掺入不同Br含量时SEM显微形貌图,可以看出随着Br掺入量的增加,薄膜的晶粒尺寸略有减小,但变化不太明显,基本在400~600 nm范围区间。钙钛矿结构材料属于立方晶系,一般以 ABX_3 作为通式来表示。其中X为阴离子,如 O^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ,这些阴离子在B的



(a) Direct spin-coating, (b) Spin-coating with chlorobenzene addition

图1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿层表面形貌
Fig.1 SEM images of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ thin films



(a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1.0$

图2 不同Br含量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿层表面形貌

Fig.2 SEM images of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ thin films at different Br content

周围配位形成八面体结构。由于 Br 的原子半径小于 I 原子,电负性高于 I-,八面体体积也相对较小。但在有机-无机杂化钙钛矿结构中,每一组无机层为角共享的金属卤化物八面体,而有机集团排列在无机层之间的空间,利用范德华力把相邻的钙钛矿层粘合在一起^[13],因此在整个体系中卤族元素对晶粒尺寸大小的影响相对较弱。

2.2 X 射线衍射分析

有机杂化钙钛矿是近年来研究的新材料,在 XRD 数据库中还没有 JCPDS 卡片数据。根据参考文献^[4],用计算方法得出有机杂化钙钛矿有两种晶体结构,包括立方晶体和四方晶体,有机杂化钙钛矿从四方晶体向立方晶体转变是由于 C-N 键的偏转所致,所以衍射峰出现成对的特征,如 {002} 与 {110}、{112} 与 {200}、{211} 与 {202}、{004} 与 {220}、{114} 与 {310},这也是图 3 中出现较多杂峰的主要原因之一。图 3(a)为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料的 XRD 图,图中在 15° 与 30° 左右分别出现 2 个明显的衍射峰,与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿类型结构的标准衍射特征峰基本吻合。对比 PbI_2 的标准 PDF 图,发现 12.6° (001)、 25.9° (002)、 39.5° (110) 与 PDF 卡片 (PDF#07-0235) 衍射峰也几乎一致,说明通过上述工艺方法可以制得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料,不过实验过程中可能会有残留未反应的 PbI_2 。图 3(b)为实验测得的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜 XRD 图,相比于

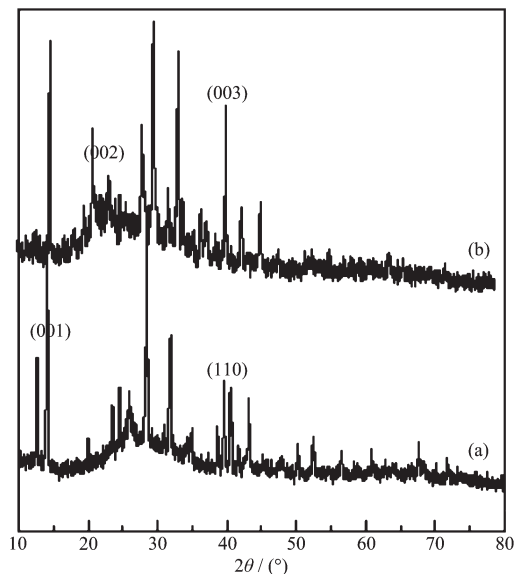


图 3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a)和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (b)钙钛矿薄膜的 XRD 曲线

Fig.3 XRD patterns of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ (b) perovskite thin films

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料的 XRD 图,同样体现钙钛矿结构特点的 15° 和 30° 左右的衍射峰较为突出,而 PbI_2 的特征峰已经消失。对比 SnI_2 的标准 PDF 卡片, 25° (002)、 38.8° (003) 谱峰与 PDF 卡片 (PDF#40-0877) 衍射峰也完全一致。不过相比于 Pb 类钙钛矿材料,衍射峰强度明显减弱,表明 Sn 类材料更有利于反应的进行。而衍射图中其他位置出现的不同特征峰说明反应过程中还存在少量其他的杂质相。

图 4 为掺入 Br 元素后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿薄膜的 XRD 图,可以看出不同卤素配比的钙钛矿材料中都存在 15° 与 30° 左右的特征峰且强度较高,表明体系的钙钛矿结构没有发生改变。随着 Br 含量的增加,与 I 相关的特征峰会逐渐消失,曲线后半段趋于平滑;当 $x=1$ 时,对比 SnBr_2 的标准 PDF 卡片 (PDF#29-1483),XRD 特征峰与标准卡片的 26.267° (220)、 39.984° (330)、 46.993° (250) 衍射峰基本吻合,表现出与 Br 相关的系列特征。而且当材料中同时含 Br 与 I 时,会显示出 SnBrI 中间相的特征峰。此外, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 衍射图中还出现了 SnBr_4 (PDF#43-0942) 的特征峰,这可能是测试过程中样品材料被氧化所致。

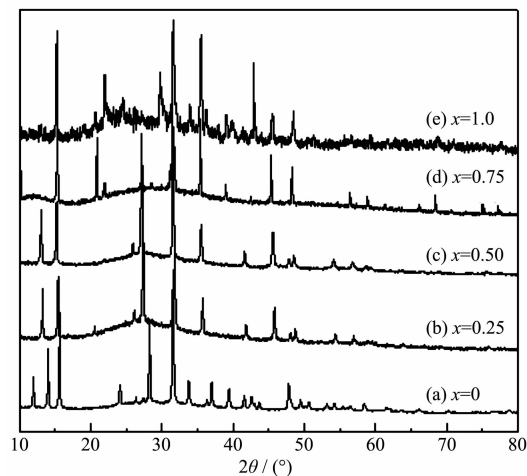


图 4 不同 Br 含量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿薄膜 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ perovskite thin films with different Br content

2.3 吸收光谱

图 5 分别为实验制得的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 紫外可见光吸收光谱曲线。从图中可以看出, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 对光谱的吸收起始于 800 nm 波长区域,在 750 nm 左右基本达到最大值并保持缓慢增强的趋势。结合透射反射光谱计算得出这种材

料的光学带隙在 1.45 eV 左右,基本覆盖所有可见光吸收范围。而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 吸收截止波长起始于 950 nm,在 800 nm 左右基本达到最大值并保持稳定。同样测算方法得出这种材料的能隙在 1.21 eV 左右。对比 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收光谱,可以发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 吸收光谱明显的发生了红移,吸收截止

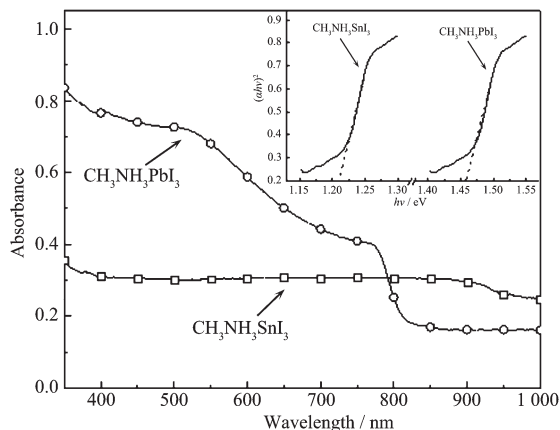


图5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜紫外-可见光吸收光谱

Fig.5 Ultraviolet-visible absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite thin films

波长从 800 nm 上升到 950 nm。导致这种现象的原因是因为光学带隙的大小主要取决于材料的晶格常数。

同属于正八面体结构的钙钛矿材料,由于 Sn 和 Pb 的原子半径大小不同,晶格参数会有较大差异,光学带隙也会相应发生改变,从而引起吸收光谱出现红移现象。

除了晶格参数,工艺参数也会对钙钛矿材料的吸收性能产生较大影响。正如上文所述,采用反应可控的一步法制备的钙钛矿薄膜表面平整,晶粒尺寸分布均匀,这其中选择合理的热处理温度和时间对于控制钙钛矿材料的结晶特点和光吸收特性将显得尤为重要。图 6 为在相同时间内采用不同热处理温度所制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜吸收光谱曲线。从图中可以看出,当热处理温度从 70 °C 上升至 100 °C 时,在相同时间内由于材料的结晶度增大,晶粒生长均匀,材料的吸收性能明显增强;但当热处理温度升高至 150 °C,材料的吸收性能会明显下降,甚至低于 70 °C 热处理工艺。产生这种情况的原因是热处理温度过高会导致钙钛矿材料的分解^[14],最终损害了材料的吸光性能。

图 7 为掺入 Br 元素后 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿薄

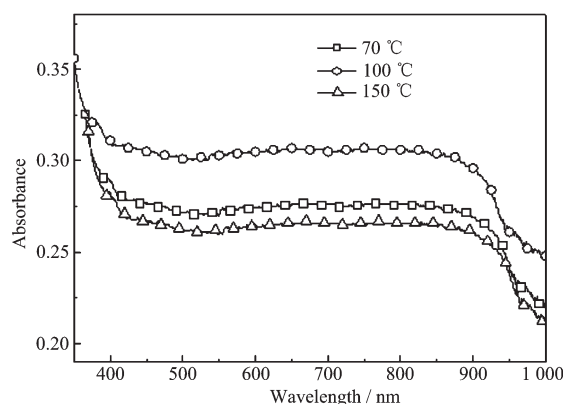


图6 不同热处理温度制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜紫外-可见光吸收光谱

Fig.6 Ultraviolet-visible absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ perovskite thin films prepared at different heat treatment temperature

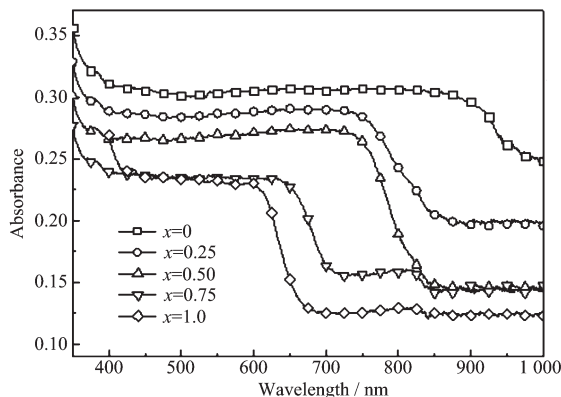


图7 不同 Br 含量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿薄膜紫外-可见光吸收光谱

Fig.7 Ultraviolet-visible absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ perovskite thin films with different Br content

膜紫外可见光吸收光谱曲线。当 x 分别增加至 0.25、0.50、0.75 和 1.0 时,对应 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜吸收截止波长从最初 950 nm 分别降至 850、800、700 和 650 nm 左右,而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 的光学带隙从 1.21 eV 增大至 1.95 eV,吸收光谱发生了显著的蓝移,材料也逐渐由棕黑色转变为黄色。此外,Br 含量的增加也使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿材料的吸收强度有所降低,这可能是因为 Br 原子半径小于 I 原子,Br 掺杂使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 晶格产生畸变,同时 Br 元素相比于 I 元素光谱响应较低,因此 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 吸收性能在一定程度上出现了衰减。

2.4 太阳能电池性能

钙钛矿太阳能电池结构主要可以分为介观和平

面异质结两种,其中每一类又都可以分为正置和倒置结构。通常把顺序为基底/阴极/电子传输层/钙钛矿吸收层/空穴传输层/阳极电池结构的称为正置结构器件,反之为倒置器件。典型的介观结构太阳能电池是以致密的 TiO_2 为电子传输材料,介孔 TiO_2 为框架,在其表面生长钙钛矿材料后,涂覆 p 型半导体作为空穴传输层^[15]。平面异质结太阳能电池中,钙钛矿层借助内建电场的诱导使得激子在材料内部发生分离,并通过不同种类的半导体收集电子和空穴,传输到电极,从而完成整个光伏响应过程^[16]。平面异质结结构相对比较简单,能够更加灵活的运用到柔性和叠层太阳能上。本实验所制备的钙钛矿太阳能电池器件均采用典型的正置介观结构。

图 8 分别给出了以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 为吸收层的钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线,电池的性能参数如开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)以及转化效率(η)分别为 0.83 V、14.84 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、

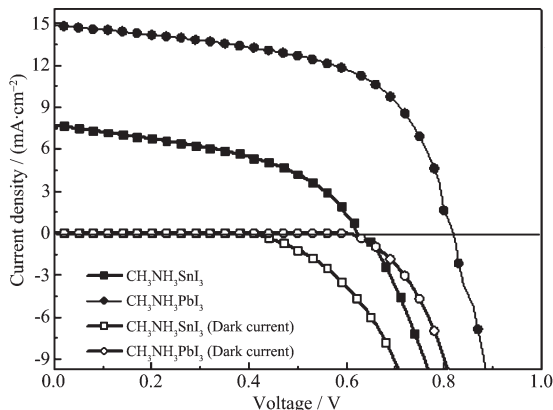


图 8 钙钛矿薄膜太阳能电池 J - V 曲线

Fig.8 J - V curves of perovskite thin film solar cells

表 1 不同 Br 含量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿电池性能参数

Table 1 Parameters of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ perovskite solar cells with different Br content

Br content x	V_{oc} / V	J_{sc} / ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF / %	η / %
0.00	0.62	7.73	44	2.05
0.25	0.66	7.47	52	2.66
0.50	0.75	7.30	53	2.94
0.75	0.85	5.80	43	2.19
1.00	0.95	3.94	46	1.73

总体来说,相比 Pb 类钙钛矿材料,Sn 类钙钛矿材料带隙较窄,电池开路电压相对较低。但当 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 中 x 达到 0.5 时,电池器件的光电转换效率可由最初的 2.05% 提升至 2.94% 左右,表明 Br 掺杂可以作为改善此类太阳能电池开路电压进

54%、6.71% 和 0.62 V、7.73 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、44%、2.05%。

为了进一步研究 Br 掺杂对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿薄膜性能的影响,本文分别对不同 Br 含量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿材料研制的太阳能电池性能进行了测试,如图 9 所示。将不同 Br 含量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿太阳能电池性能参数进行归纳比较(如表 1),可以看出,当 x 从 0 增加至 1 时,电池的开路电压 V_{oc} 从 0.62 V 上升到 0.95 V,而短路电流密度 J_{sc} 从 7.73 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降低至 3.94 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。 V_{oc} 的增大主要原因可能是 Br 的掺杂提高了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 导带边 E_{CB} 的位置^[11,17]。同样 J_{sc} 的降低主要是因为 Br 原子的增加会使钙钛矿的晶格常数减小,材料的吸光特性发生蓝移。由于光学带隙发生变化,因此在 AM1.5G 光照条件下,钙钛矿材料的吸光度降低,导致 J_{sc} 减小。

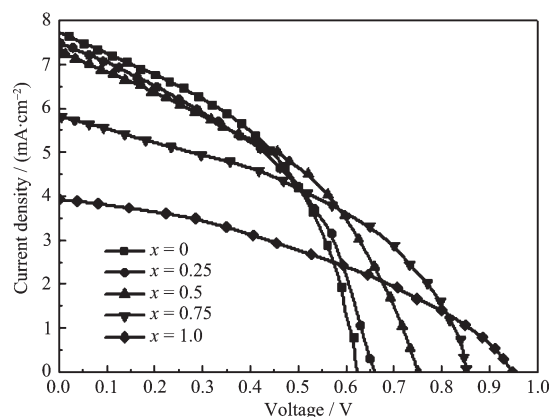


图 9 不同 Br 含量时 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ 钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线

Fig.9 J - V curves of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}$ perovskite thin film solar cells at different Br content

而提高光电转换效率的一条有效途径。

3 结 论

本文采用一步法制备 Sn 类 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿太阳能电池薄膜,并对 Br 掺杂后材料的微观结构、吸

收光谱以及电池器件性能进行了系统研究,主要结论如下:

(1) 与两步法相比,采用一步法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿材料晶粒尺寸差异相对较小,反应可控;通过在旋涂工艺中添加氯苯,促进钙钛矿的结晶,可使得制备的钙钛矿薄膜更为平整、晶粒尺寸分布更为均匀。

(2) Sn类钙钛矿材料与Pb类微观结构基本相近,但衍射峰强度相对较弱,存在少量杂质相;Br掺杂不会改变 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的钙钛矿结构。

(3) Sn类钙钛矿材料的吸收光谱相对于Pb类钙钛矿材料发生了明显的红移,吸收截止波长从800 nm上升到950 nm左右,光学带隙由1.45 eV降低至1.21 eV左右;Sn类钙钛矿材料的光谱吸收范围明显扩大,但吸收强度相对较低。Br掺杂可使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的光学带隙从1.21 eV增大至1.95 eV,吸收光谱产生蓝移,但吸收强度有所降低,材料也逐渐由棕黑色转变为黄色。

(4) Sn类钙钛矿太阳能电池的开路电压和短路电流密度要低于Pb类钙钛矿太阳能电池,电池效率也明显偏低。Br掺杂可以改变 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的光学带隙,增大电池的开路电压,但是Br原子的增加会使钙钛矿的晶格常数减小,吸光光谱产生蓝移,从而降低了电池的短路电流密度。当 x 达到0.5时,电池器件的光电转换效率可由最初的2.05%提升至2.94%左右。

参考文献:

- [1] Chen Q, Zhou H P, Hong Z R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(2):622-625
- [2] Zhang W, Saliba M, Strancks S D, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**(9):4505-4510
- [3] Zhu Z L, Ma J N, Wang Z L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(10):3760-3763
- [4] Liu J, Yasuhiro S, Yang X, et al. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(33):4918-4923
- [5] You J B, Meng L, Song T B, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2016**,**11**:75-81
- [6] Li X, Dar M, Yi C, et al. *Nat. Chem.*, **2015**,**7**(9):703-711
- [7] Schoonman J. *Chem. Phys. Lett.*, **2015**,**619**(5):193-195
- [8] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(41):7122-7127
- [9] Martin A G, Keith E, Yoshihiro H, et al. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **2016**,**24**(1):3-11
- [10] Umari P, Edoardo M, Angelis D, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**(3):4467
- [11] Feng H, Stoumpos C C, Cao D H, et al. *Nat. Photonics*, **2014**,**8**(6):489-494
- [12] Aldibaja F K, Badia L, Marza E M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:9194-9200
- [13] LU Xin-Rong(陆新荣), ZHAO Ying(赵颖), LIU Jian(刘建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(9):1678-1686
- [14] Giorgi G, Fujisawa J I, Segawa H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**(23):12176-12183
- [15] Kim Y J, Tung D T, Choi H J, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:52571-52577
- [16] Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. *Science*, **2014**,**345**(6194):295-298
- [17] Liu D, Kelly T L. *Nat. Photonics*, **2014**,**8**(2):133-138
- [18] WANG Chuan-Kun(王传坤), MAO Yu-Ting(毛玉婷), MENG Shi-Jia(蒙仕嘉). *J. Jiangxi Normal Univ.*(江西师范大学学报), **2014**,**38**(6):610-614