文章编号　2095-1531(2019)05-1028-12

气相辅助刮刀涂布法制备钙钛矿薄膜

李今朝[1,2],曹焕奇[1,2*]张　超[3],杨利营[1,2],印寿根[1,2]
(1. 天津理工大学 材料科学工程学院 显示材料与光电器件省部共建教育部重点实验室,天津 300384;
2. 天津理工大学 材料科学工程学院 功能材料国家级实验教学示范中心
天津市光电显示材料与器件重点实验室,天津 300384;
3. 中国电子科技集团公司 第十八研究所,天津 300384)

摘要:由于具有高效率以及可溶液法制备等优点,钙钛矿太阳能电池受到了广泛关注。溶液法制备钙钛矿薄膜通常使用旋涂法。然而,溶液旋涂法具有厚度不均匀、原料浪费严重等缺点,因而不适合制备大面积钙钛矿薄膜。目前,制备大面积均匀的钙钛矿太阳能电池仍是一项挑战。为此,本文使用一种新方法(气相辅助刮刀涂布法)来克服这一问题。该方法能够制备出大面积、高结晶度的均匀钙钛矿薄膜。此外,通过改变前驱液的浓度,能够得到不同厚度的钙钛矿薄膜。进一步研究发现,当前驱溶液浓度为 1.0 M 时,可以制备出光伏性能最佳的钙钛矿太阳能电池。当电池活性面积分别为 0.112 5 cm^2 和 1.0 cm^2 时,在 AM1.5G(100 mW/cm^2)模拟太阳光下,其光电转化效率的最高值为 17.76%(平均效率 16.9%)和 16.3%。这为大面积钙钛矿太阳能电池的制备提供了新思路。

关　键　词:钙钛矿太阳能电池;气相辅助刮刀涂布;大面积
中图分类号:TP394.1;TH691.9　　**文献标识码**:A　　doi:10.3788/CO.20191205.1028

Vapor assisted doctor blading process to fabricate perovskite thin films

LI Jin-zhao[1,2], CAO Huan-qi[1,2*], ZHANG Chao[3], YANG Li-ying[1,2], YIN Shou-gen[1,2]
(1. *Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices (Ministry of Education and Tianjin Government), School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin* 300384, *China*;
2. *Tianjin Key Laboratory for Photoelectric Materials and Devices & National Demonstration Center for Experimental Function Materials Education, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin* 300384, *China*;
3. *No.* 18*th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin* 300384, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: caoh@tjut.edu.cn*

Abstract: Perovskite solar cells (PSCs) have attracted widespread attention due to their high efficiency and

收稿日期:2019-01-07;**修订日期**:2019-02-28
基金项目:国家自然科学基金项目(No. 61504097);天津市自然科学基金(No. 17JCYBJC21000, No. 18JCZDJC96900);天津市优秀企业科技特派员项目(No. 18JCTPJC49900);天津市教委基金(No. 2017ZD14, No. 2018ZD09)
Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 61504097); Natural Science Foundation of Tianjin (No. 17JCYBJC21000, No. 18JCZDJC96900); Technical Expert (No. 18JCTPJC49900); the Scientific Developing Foundation of the Tianjin Education Commission (No. 2017ZD14, No. 2018ZD09)

easy preparation with solution method. Normally, perovskite thin films are prepared via spin coating. Spin coating is not suitable for large-area preparation due to its drawbacks, including nonuniformity of film thickness and excessive waste of materials. Large-area preparation of uniform perovskite solar cells is still a big challenge today. Therefore, a vapor-assisted doctor blading(VADB) process is demonstrated here to prepare large-area and highly crystallized perovskite thin films. In addition, by changing the concentration of the precursor solution, perovskite films of different thicknesses are produced. Furthermore, we find that the performance of PSCs with a precursor concentration of 1.0 M is the best. The devices show the highest efficiencies of 17.76% (average 16.9%) and 16.3% under simulated AM1.5G(100 mW/cm^2) solar light on an active area of 0.112 5 cm^2 and 1.0 cm^2, respectively. This provides a new possible way for the large-area preparation of PSCs.

Key words: perovskite solar cell; vapor assisted doctor blading; large area

1　引　言

太阳能电池技术近年来发展迅速[1-3],钙钛矿太阳能电池(PSC)因其效率高、材料光学带隙可调、光吸收率高、缺陷密度低以及载流子扩散距离长等优点,受到了广泛的关注[4-6]。在过去的十年内,PSC 的光电转化效率(PCE)已经从最初的 3.8% 提升到 23% 以上[7-9]。PSC 光活性层的成分是钙钛矿结构的铅卤化合物,其通式为 ABX_3,其中 A 为甲铵 MA、甲脒 FA 或铯 Cs 等一价阳离子,B 为 Pb,X 为 I 或 Br 等。钙钛矿薄膜可以通过溶液旋涂法来制备[10-11]。其中,反溶剂法是最常用的一步溶液旋涂法。在反溶剂法制备钙钛矿薄膜过程中,二甲基亚砜(DMSO)和二甲基甲酰胺(DMF)的比例、反溶剂(甲苯、氯苯、乙酸乙酯、乙醚等)的滴加时间和滴加量等均为变量,这使得制备钙钛矿薄膜的窗口期很短,因而在一定程度上限制了大面积 PSC 的制备[12]。而且,旋涂法本身固有的边缘效应会导致薄膜的厚度不均匀[13]。总的来说,旋涂法不适合制备大面积薄膜。

2　钙钛矿的常见制备方法

为了克服上述问题,研究人员提出了几种制备大面积钙钛矿薄膜的方法,例如喷涂法[14]、喷墨打印法[15]、狭缝涂布法[16]、物理气相沉积法[17]、气相辅助溶液法[18-19]、刮刀涂布法等[13,20-23]。

喷涂法是通过喷嘴将细小的液滴分散到基底上的一种方法。按照喷涂方法进行分类,可将其分为 3 类,气动喷涂(通过快速的气流流动)、超声喷涂(通过超声波震动)以及电喷涂(通过电斥力)。喷涂法可以通过控制基底的加热温度和喷涂速率等参数来调控材料的沉积量。利用喷涂法沉积 PSCs 中的致密氧化物层时通常使用气动喷涂和超声喷涂。同样地,钙钛矿层也可使用超声喷涂法喷涂[24-25]。在超声喷涂法中,微米级别大小的液滴位置是随机的,通常需要在一个位置上叠加多层液滴来保证薄膜覆盖完全。此外,新液滴在沉积过程中可能会溶解已经沉积好的材料,这也增加了工艺复杂性。

喷墨打印法是利用喷嘴来控制前驱油墨从而打印到基底上的一种方法。该方法的难点之一在于如何控制打印过程中钙钛矿薄膜的结晶速率;另一个问题是打印较厚的钙钛矿层容易形成多层钙钛矿堆叠。如何合理优化喷墨打印过程中的各项参数仍是一个挑战[26-27]。

狭缝涂布法通过将前驱墨水的储存液从一个狭缝中流淌到基底上以形成薄膜。这种方法需要大量的墨水作为储存液并填满供应墨水的管道。目前,合理优化狭缝涂布法的各项参数来制备高效率、大面积 PSC 还有待探索[28-29]。

物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition, PVD)是一种不需要使用任何溶剂来制备 PSC 的

方法,因而可以大幅减少结晶对钙钛矿薄膜形貌的影响。而且,这种方法可以精确控制制备偏离热力学平衡的化学计量比、制备非常平滑的钙钛矿薄膜。但是,PVD 需要使用高真空装置以及长时间抽真空来制备器件,因此时间和能量成本高,限制了其在廉价钙钛矿光伏器件制造中的应用[30-31]。

气相辅助溶液法(VASP)是一种将前驱卤化铅薄膜在有机胺卤化物蒸汽中转化为钙钛矿的化学气相沉积(CVD)工艺[32]。它结合了溶液法和气相法的特色:因为不使用分子泵,因而相对于 PVD 有着低成本的优点;因为是在热力学平衡下制备薄膜,因而相对于溶液法具有薄膜致密的优点。在制备钙钛矿薄膜的众多方法中,VASP 法是一种对薄膜面积不敏感的工艺[33-34]。但是,以往报道的 VASP 的第一步制备卤化铅前驱膜通常依赖溶液旋涂工艺或 PVD,使其难以实现大面积连续制备。为克服这一问题,喷涂法已经被用在 CVD 工艺中制备前驱膜,单块大面积电池(2 cm^2)光电转化效率可达 16.2%[33]。

刮刀涂布法(Doctor-Blade coating,DB),是一种利用刮板将溶液刮涂到基底上的方法。其制备的薄膜厚度 d 由以下几个因素决定:前驱液物质的量浓度 c、刮刀和基底的间隙 h_0:

$$d = \frac{1}{2}\frac{\gamma M c}{\rho_{\mathrm{dry}}} h_0 \left(1 + \frac{\Delta P h_0^2}{6\eta U L}\right), \qquad (1)$$

其中,M 是薄膜组分的相对分子质量。ρ_{dry} 是干膜的密度,γ 是描述湿膜变为干膜过程中薄膜质量损失的参数,介于 0.5 至 1 之间[35-36]。括号之内的第二项代表刮板与基底之间前驱液的静压力与粘滞力之比,ΔP 是刮刀前方液面在基底上产生的静水压,η 是前驱液的粘度,U 是刮刀相对于基底的移动速度,L 是刮刀底部的厚度。本文中,第二项远小于 1,因此最终薄膜的厚度 d 和刮刀距离基底距离 h_0 以及前驱液浓度 c 的乘积($h_0 c$)成正比。由上可知,可以通过调控这些参数来精确控制薄膜厚度。

DB 法可以低成本制得大面积、任意厚度的钙钛矿薄膜。然而,在直接利用 DB 法制备钙钛矿薄膜的过程中,钙钛矿晶粒的形成速率极易受到溶剂挥发速率的影响。这限制了大面积均匀钙钛矿薄膜的制备[13,37]。把扩散反应和结晶长大分成两步分别进行,即用两步法便可以克服钙钛矿结晶太快的问题。

本文提出一种 CVD 和 DB 法相结合的新方法—气相辅助刮刀涂布法(Vapor-Assisted Doctor Blade,VADB)来制备钙钛矿薄膜,如图 1 所示。这种方法既能避免由于边缘效应带来的薄膜不均匀问题,又可以通过调控气相法来控制钙钛矿薄膜的形貌,同时摆脱了对高真空装置的依赖。在一个标准太阳光照下 AM1.5G(100 mW/cm^2),通过这种方法制备的 PSCs,其 PCE 为 17.76%(0.112 5 cm^2)和 16.32%(1 cm^2),并且重复性很好(小面积平均效率为 16.9%)、正反扫的电流密度-电压(J-V)曲线滞回现象不明显。这表明 VADB 是一种很有应用前景的工艺,为大面积钙钛矿薄膜制备技术的实际应用提供了新思路。

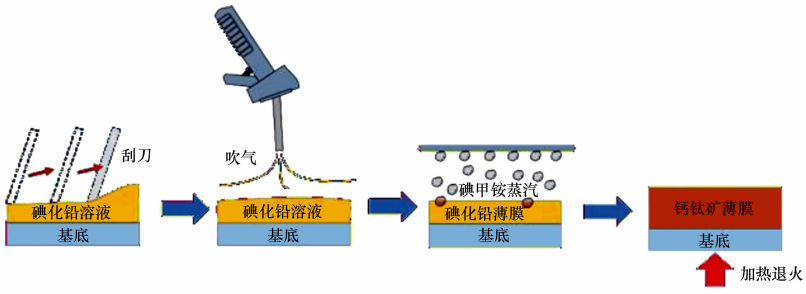

图 1 气相辅助刮刀涂布法的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vapor assisted doctor blading process

3　实验部分

3.1　气相辅助刮刀涂布法制备的钙钛矿薄膜

碘甲铵(MAI)通过文献报道的方法合成[18],本文所用的材料有:聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA,西安宝莱特),碘化铅(PbI_2,99.985%,西安宝莱特),C60(上海瀚丰化工),2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP,>99%,P-OLED),二甲基甲酰胺(DMF,百灵威),1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI,百灵威)。

首先,将 100 μL 含有 PTAA 的甲苯溶液(1.5 mg/mL)旋涂在干净的 ITO 玻璃上,转速为 5 000 r/min,时间 30 s。然后将旋涂好的薄膜放在热台上进行退火(120 ℃,20 min)。随后将 PbI_2(461 mg)溶解到 1 mL DMF 里,并加入 80 μL DMI。将刮刀调节到略高于衬底的高度。将 10 μL溶解好的碘化铅溶液均匀滴到 PTAA 薄膜表面的一端,再用刮刀匀速刮涂至整个薄膜表面,紧接着用均匀的干燥空气吹干剩余的溶剂,得到碘化铅前驱薄膜。

将 8 mg MAI 溶解到 8 mL 无水乙醇中,热喷涂到上基板上。然后,将刮涂好的碘化铅薄膜放到下基板上,并抽真空至 700 Pa 之后进行反应。第一步将上基板加热到 120 ℃,并保持 11 min。第二步,将下基板升温至 120 ℃并保持 60 min。第三步,关闭上基板加热,保持下基板加热 2 min。最后,关闭下基板加热,停止抽真空,充入干燥的氩气,取出钙钛矿薄膜。

将反应好的钙钛矿薄膜放入真空镀膜机中,并抽真空至 1×10^{-5} Pa。依次蒸镀 C_{60}(20 nm)、BCP(8 nm)和 Ag(100 nm)电极。

3.2　表征方法

首先用认证的标准硅太阳能电池(SRC-1000-TC-QZ,VLSI Standards,Inc.)校准模拟太阳光源。在 100 mW/cm^2 的模拟太阳光源(Newport,AM1.5G)的照射下,用 Keithley2400 源电流表来测量 J-V 曲线。扫描条件是 1.2 V→−0.2 V(反扫)或者 −0.2 V→1.2 V(正扫),扫描速率为 20 mV/step,500 ms 延迟时间。薄膜厚度通过表面轮廓仪测试(Alpha Step D-100)。用 X 射线衍射(XRD,Rigaku Smartlab 9 kW)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis,HP 8453)、扫描电子显微镜(SEM,SU8010,Hitachi)对薄膜进行表征。外部量子效率(IPCE)是用卤素灯(CT-TH-150)经过分光后用 Keithley2400 表测试得到数据的。此外,稳态荧光光谱(PL)使用激发波长 467 nm 的光激发样品,收集被激发出的光的波长和强度,时间分辨荧光光谱(TRPL)的测试激发波长为 376 nm(Jobin Yvon FL3),并收集 768 nm 的瞬态荧光信号。TR-PL 数据基于双指数拟合公式(2)来获得载流子寿命:

$$I = A_1\exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2\exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right), \qquad (2)$$

其中,I 是 PL 的信号强度,τ_1是快速复合部分,τ_2是慢速复合部分,A_1是 τ_1的权重,A_2是 τ_2的权重。考虑到每个部分的权重,有效寿命 τ_{Avg}可以通过公式(3)来计算:

$$\tau_{Ave} = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)}. \qquad (3)$$

4　实验与讨论

4.1　薄膜表征

本文制备的器件是平面反式结构:ITO(170 nm)/PTAA(8 nm)/$MAPbI_3$/C_{60}(20 nm)/BCP(8 nm)/Ag(100 nm)。合成化学计量比$MAPbI_3$所需要的 MAI 与 PbI_2物质的量为 1∶1,因而增大 MAI 的量会对最优前驱膜浓度($c_{最优}$)产生影响。固定 MAI 的量为 8 mg,利用 VADB 法制备了不同前驱液浓度(0.4 M、0.7 M、1.0 M、1.3 M)的钙钛矿薄膜,并对其进行了形貌、结构以及吸收表征。

图 2(a)~2(d)和 2(e)~2(h)分别是钙钛矿器件的 SEM 平面和截面图。从截面图中可以看出通过 VADB 法制备的钙钛矿薄膜的晶粒已经完全纵向贯穿,且晶界很少,从而有利于减少晶界中的电荷复合,有助于提高器件效率。钙钛矿薄膜的表面形貌图表明该方法制备的钙钛矿薄膜表面没有空洞,非常致密。这有利于下一步电子传输层 C_{60}/BCP 以及顶电极 Ag 的完整覆盖,防止顶电极和钙钛矿薄膜直接接触而产生漏电流。

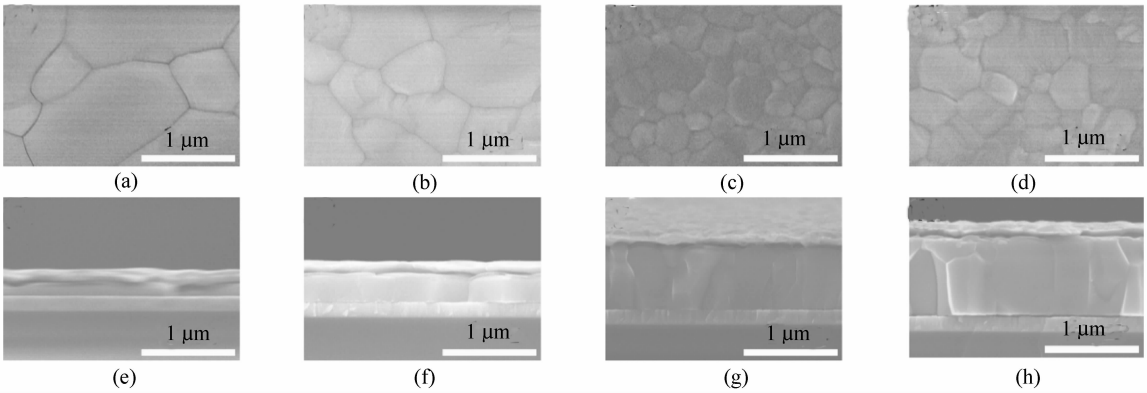

图 2 气相辅助刮刀涂布法制备钙钛矿的扫描电镜图:(a ~ d)表面形貌图和(e ~ h)器件截面图

Fig. 2 SEM images of VADB processed perovskite:(a – d) surface topography and (e – h) cross section

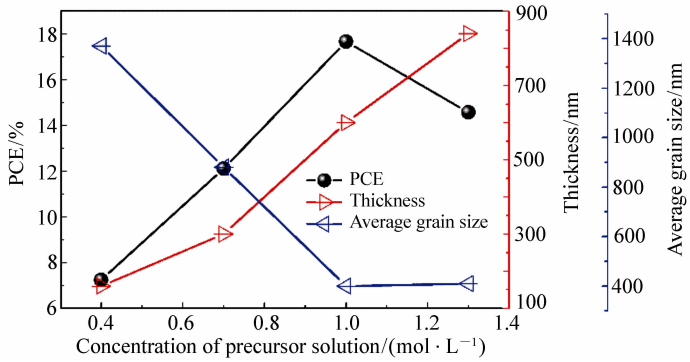

图 3 不同前驱溶液浓度对应钙钛矿薄膜的厚度以及表面颗粒尺寸和器件光电转化效率

Fig. 3 The influence of the precursor concentration on the thickness and average grain size of perovskite films and power conversion efficiency

通过对比不同前驱液浓度下(0.4 M、0.7 M、1.0 M、1.3 M)对应钙钛矿薄膜的厚度(图 3 所示)发现,随着前驱溶液浓度的增加,所对应的钙钛矿薄膜的厚度也随之线性增加(160 nm、300 nm、600 nm、840 nm)。同时,钙钛矿薄膜表面颗粒的平均尺寸则随厚度增加而降低(1 370 nm、880 nm、400 nm、410 nm)。导致这一现象的原因是随着 PbI_2厚度的增加,需要更多的 MAI 蒸汽来进行反应。然而,本实验中,需保持 MAI 的总量不变(恒源量扩散),这对于厚度较薄的薄膜而言,MAI 是过量的。过量的 MAI 会产生促进晶粒长大的化学势驱动力,使得薄膜表面的颗粒尺寸不断增加。

图 4(a)是不同前驱液浓度对应钙钛矿薄膜的 XRD 图。由图可知,随着前驱溶液的浓度增加,其对应的钙钛矿薄膜在(110)以及(220)晶面的衍射峰强度逐渐增加。这说明钙钛矿的结晶程度随着前驱溶液浓度的增加而增加。XRD 图中出现的 12.7°峰表明存在一定量的 PbI_2残留,这有助于钝化薄膜缺陷,抑制表面复合[38]。图 4(b)所示的 UV-Vis 谱图表明 1.0 M 和 1.3 M 的钙钛矿薄膜在整个可见光区域有很强的吸收,而 0.4 M 和 0.7 M 的钙钛矿薄膜吸收较弱。这说明较厚的薄膜在可见光区域有较好的光吸收。

4.2 器件性能

图 4(c)是不同前驱溶液浓度(0.4 M、0.7 M、1.0 M、1.3 M)PSCs 的 J-V 曲线,对应的 PCE 如表 1 所示。0.4 M 和 0.7 M 器件的效率较低,可能是由于较薄的钙钛矿吸收层未能完全吸收可见光,导致其短路电流密度(J_{SC})较低(图 4(d))。1.0 M 和 1.3 M 器件的厚度相对较厚,均有较高的 J_{SC}。而 1.3 M 的器件具有较低的开路电压

(V_{OC})和填充因子(FF),这可能是由于缺陷数目随着薄膜厚度的增加而增加,导致更多的载流子发生复合[39]。

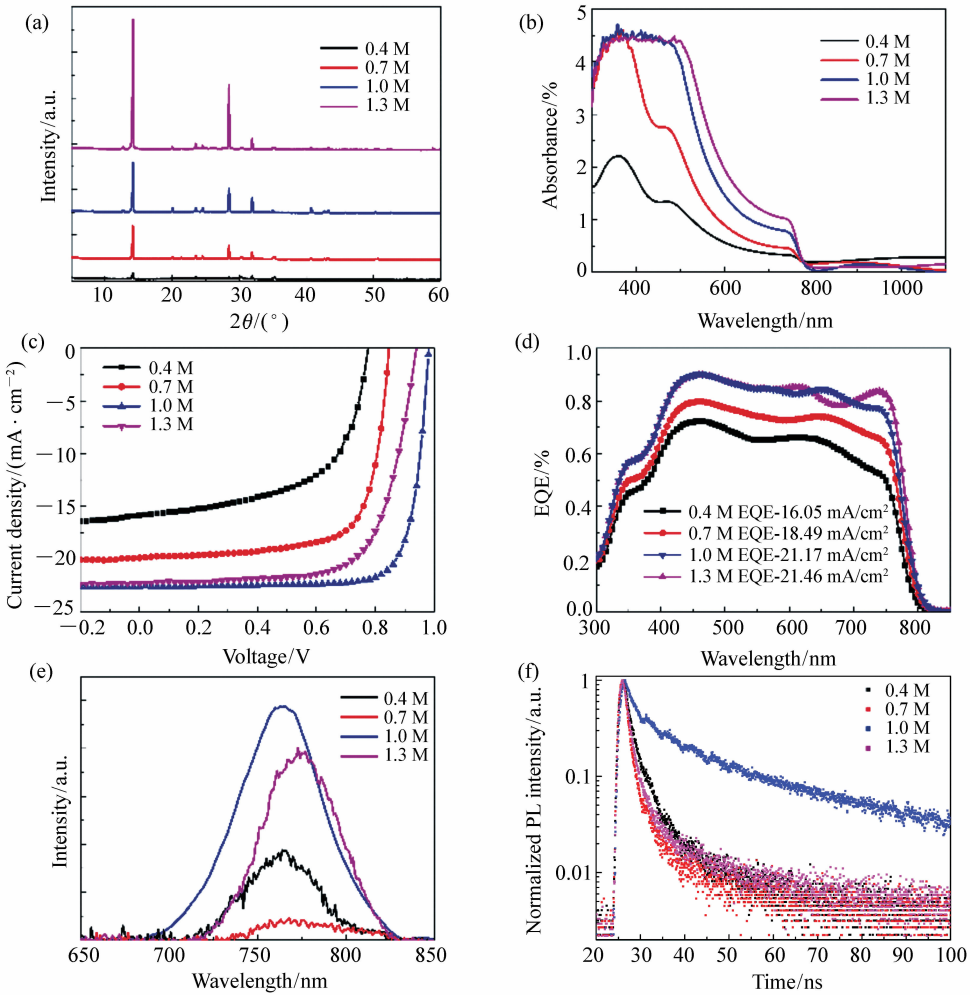

图 4　不同前驱溶液浓度(0.4 M、0.7 M、1.0 M 以及 1.3 M)钙钛矿对应的 (a) X 射线衍射图;(b)紫外可见吸收光谱图;(c)电流密度-电压曲线;(d)外部量子效率图;(e)稳态光致发光光谱图以及(f)时间分辨荧光光谱图

Fig. 4　(a)XRD; (b)UV-Vis absorption spectra; (c)current density-voltage(J-V) curves; (d)EQE spectra; (e)steady-state PL and (f)time-resolved photoluminescence(TRPL) spectra corresponding to different precursor concentrations(0.4 M,0.7 M,1.0 M, and 1.3 M)

表 1　不同前驱液浓度制备的钙钛矿太阳能电池效率对比

Tab. 1　Comparison of efficiencies of perovskite solar cells prepared with different precursor concentrations

Concentration/(mol · L^{-1})	J_{SC}/(mA · cm^{-2})	V_{OC}/V	FF/%	PCE/%
1.3	22.34	0.939 4	69.5	14.58
1.0	22.62	0.980 8	79.7	17.68
0.7	19.89	0.846 5	72.0	12.12
0.4	15.85	0.775 5	58.9	7.24

图 4(e)和 4(f)分别为稳态光致发光图以及时间分辨荧光光谱图。荧光光谱测试可以用来阐述钙钛矿薄膜的载流子复合情况。对于结构为 ITO/钙钛矿的薄膜,PL 峰较高说明电子空穴对在

钙钛矿薄膜内有着较强的辐射复合，而非辐射复合较少。不同浓度器件的 PL 如图 4(e)所示。可见，1.0 M 的钙钛矿薄膜的 PL 峰的强度最强，可以推测 1.0 M 器件中有较小的非辐射复合损失[40]。

TRPL 测试结果通常由一个快速衰减和一个慢速衰减组成(表 2)。快速复合部分与钙钛矿薄膜的表面复合行为有关，慢速复合部分与钙钛矿薄膜体相以及颗粒界面的复合相关[41-42]。通过对比不同浓度的钙钛矿薄膜的 TRPL 曲线发现，1.0 M 的钙钛矿薄膜的平均寿命是最长的(22.29 ns)，而其它 3 个浓度的钙钛矿薄膜的平均寿命都远低于此，说明在钙钛矿薄膜的表面和体相中都存在着较强的非辐射复合损失，深缺陷态密度大。这可能会是对应器件效率相对不高的一个重要原因。上述荧光分析表明 1.0 M 的前驱溶液制备的薄膜缺陷较少。

表 2 不同前驱液浓度制备的钙钛矿薄膜的 TRPL 拟合结果

Tab. 2 Fitting results of TRPL spectra of perovskite films prepared with different precursor concentrations

Concentration/(mol · L^{-1})	τ_1/ns	τ_2/ns	τ_{Avg}/ns	A_1/%	A_2/%
1.3	29.24	3.12	8.00	19	81
1.0	46.21	9.94	22.29	34	66
0.7	25.48	3.25	7.24	18	82
0.4	20.35	3.13	5.42	13	87

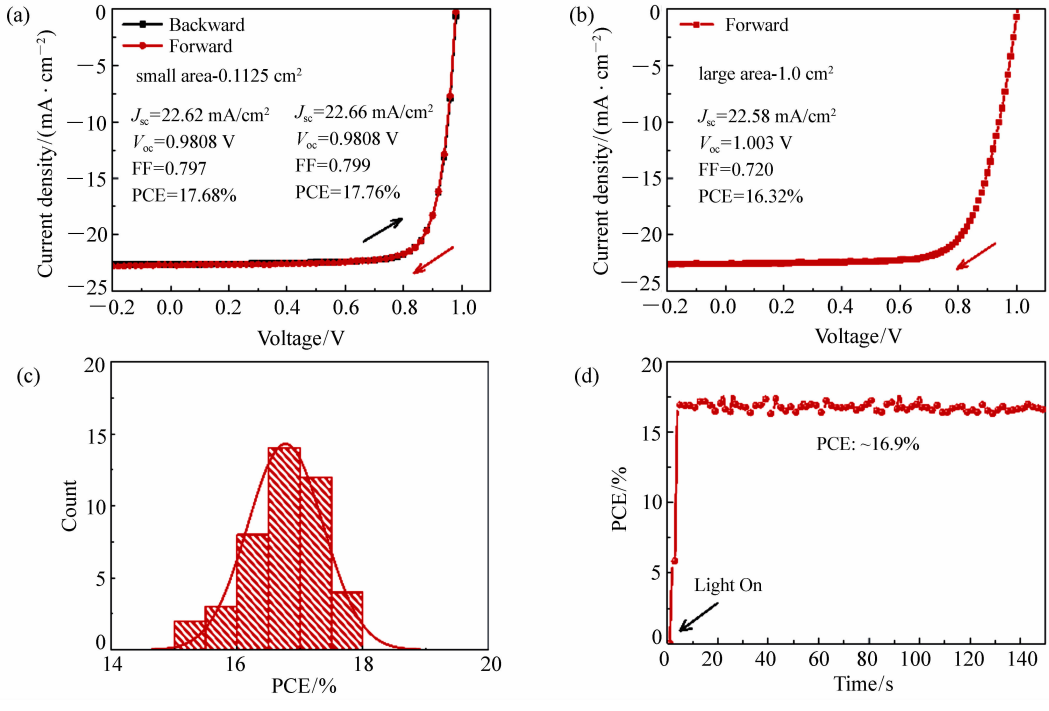

图 5 气相辅助刮刀涂布法制备钙钛矿器件的(a)小面积 J-V 曲线(活性面积为 0.112 5 cm^2)和(b)大面积 J-V 曲线(活性面积为 1 cm^2)；(c)器件光电转换效率统计图和(d)白光 LED 照射下(50 mW/cm^2)器件的最大功率点输出图

Fig. 5 (a) Small-area J-V curve (active area of 0.112 5 cm^2) and (b) large-area J-V curve (active area of 1 cm^2) of VADB processed PSCs; (c) histogram of the power conversion efficiency of devices; (d) the maximum-power-point output results under the illumination of a white LED (50 mW/cm^2) for the perovskite devices prepared by VADB process

进一步对不同面积器件的性能进行了对比,分别制备了活性面积为 0.112 5 cm^2 和 1 cm^2 的电池。从图 5(a)和 5(b)中可以看出,大面积器件的最高 PCE 为 16.32%,小面积的最高 PCE 为 17.76%(正扫 17.76%,反扫 17.68%),这说明器件的滞回现象不明显。大面积(1 cm^2)器件的效率仅仅比小面积器件低了 1.4%,表明 VADB 法制备的钙钛矿薄膜覆盖度和膜厚均匀性很好。将本文工作与最近报道的其他大面积制备方法获得的结果列于表 3 中进行对比,供读者参考。考虑到 DB 法本身非常适合制备大面积薄膜,因此将其与 CVD 法联用,非常适合大面积 PSC 的制备。

表 3　文献报道不同面积 PSCs(不包括组件)效率对比

Tab. 3　Efficiency comparison of large- and small-area PSCs(module not included) reported in literatures

方法	组分(下标省略)	效率/%	面积/cm^2	发表年份
旋涂(溶剂浴)	MAPbI	17.1 15.3	0.12 1.2	2015[43]
真空快抽旋涂	FAMAPbIBr	20.6 19.6	0.16 1	2016[44]
刮刀涂布	MAPbI	18.5 17.3	0.12 1.2	2017[45]
旋涂	FAMAPbIBr	22.6 20.9	0.09 1	2018[8]
喷墨打印	MAPbICl	18.6 17.7	0.04 2.02	2018[46]
旋涂(吹气)	FAMACsPbIBr	20.6 19.6	0.1 1.02	2018[47]
气相辅助喷涂	FAPbIBr	16.2 16.1	0.1 2	2019[33]
气相辅助刮刀涂布	MAPbI	17.7 16.3	0.11 1	本文

图 5(c)和 5(d)分别是通过这种方法制备的小面积器件的效率统计图(平均效率为 16.9%)和钙钛矿器件的稳态效率输出图。结果表明 VADB 法制备钙钛矿器件的重复性很高,并且在光照下有着稳定的效率输出和良好的光响应速度。

进一步,将前驱液浓度固定为 1.0 M,改变 MAI 的量(图 6(a))。MAI 的喷涂量分别为 5 mg、8 mg、11 mg 和 14 mg。对应器件的 J-V 曲线表明 8 mg MAI 对应的器件性能最佳。过多或过少 MAI 都影响器件的整体性能(表 4)。这可能由于 MAI 的量过多会产生填隙缺陷而 MAI 的量过少则会产生空位缺陷。

表 4　不同 MAI 量制备的钙钛矿太阳能电池效率对比

Tab. 4　Comparison of efficiencies of perovskite solar cells prepared with different amounts of MAI

MAI/mg	J_{SC}/(mA · cm^{-2})	V_{OC}/V	*FF*/%	PCE/%
14	20.3	0.959	77.9	15.2
11	21.8	0.953	78.9	16.4
8	22.6	0.981	79.7	17.7
5	22.3	0.880	48.3	9.47

为了验证更大面积薄膜的均匀性，本文用 VADB 法制备了 4 cm×4 cm 的钙钛矿薄膜。如图 6(b)所示，薄膜表面较平整。将大面积薄膜分成 9 个小部分，并且对这几个部分进行了厚度统计，发现这 9 个部分的厚度相差不大。这充分说明 VADB 法制备的钙钛矿薄膜的膜厚均匀性很高，有利于进行大面积连续生产。

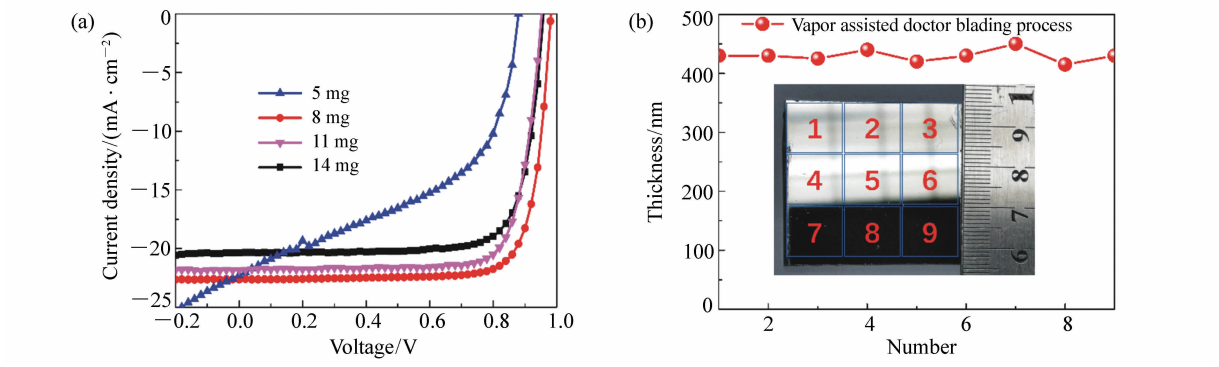

图 6 气相辅助刮刀涂布法制备的(a)基于 1.0 M 前驱液、不同 MAI 量所对应的 J-V 曲线，(b)大面积钙钛矿薄膜(4 cm×4 cm)的厚度统计图，插图是薄膜照片

Fig. 6 (a) J-V curves of PSCs prepared with different amounts of MAI and 1.0 M precursor solution and (b) the thickness distribution of a large-area perovskite film (4 cm×4 cm) prepared via the VADB process. The inset is a photograph of the film

5 结 论

本文报道了一种气相辅助刮刀涂布法用于制备钙钛矿太阳能薄膜。这种方法可以克服溶液旋涂法不利于制备大面积均匀薄膜的缺点，制备的薄膜有着较高的质量。接着，进一步研究了不同前驱溶液浓度对钙钛矿薄膜的影响。经过对 0.4 M、0.7 M、1.0 M 和 1.3 M 4 种浓度前驱液的研究发现，无论采用哪一种浓度的前驱液，都可以通过气相法来得到高质量的钙钛矿薄膜。通过扫描电子显微镜对得到的钙钛矿薄膜截面进行测试发现，所有浓度的钙钛矿薄膜的晶粒均贯穿整个薄膜截面，有利于载流子的纵向传输，从而获得了高光电转换效率。其中，前驱溶液浓度为 1.0 M 的器件显示出最佳的光伏性能。活性面积分别为 0.112 5 cm^2 和 1.0 cm^2 时，PCE 达到 17.76%(平均效率为 16.9%)和 16.3%。这一结果表明，气相辅助刮刀涂布法有望被应用于大面积钙钛矿光电器件的制备。

参考文献：

[1] 丁武昌. 光管理在晶体硅电池中的应用[J]. 中国光学，2013，6(5)：717-728.
DING W CH. Light management in crystalline silicon solar cells[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(5): 717-728. (in Chinese)

[2] 苏彦勋，柯沅锋，蔡士良，等. 层层自组装金纳米粒子表面等离子体引发光电流应用于等离子体增感太阳能电池[J]. 中国光学，2014，7(2)：267-273.
SU Y X, KE Y F, CAI SH L, *et al.*. Layer self-assembly of gold nanoparticles surface plasmon triggered photoelectric current applied plasmon sensitized solar cell[J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(2): 267-273. (in Chinese)

[3] 谢世伟，肖啸，谭建军，等. 基于石墨烯基电极染料敏化太阳能电池的研究进展[J]. 中国光学，2014，7(1)：47-56.
XIE SH W, XIAO X, TAN J J, *et al.*. Recent progress in dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes[J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(1): 47-56. (in Chinese)

[4] WANG Q, DONG Q F, LI T, *et al.*. Thin insulating tunneling contacts for efficient and water-resistant perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6734-6739.

[5] DONG Q F, FANG Y J, SHAO Y CH, *et al.*. Electron-hole diffusion lengths >175 μm in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$

single crystals[J]. *Science*,2015,347(6225):967-970.

[6] ZHAO Y CH,ZHOU W K, ZHOU X,*et al.*. Quantification of light-enhanced ionic transport in lead iodide perovskite thin films and its solar cell applications[J]. *Light:Science & Applications*,2017,6(5):e16243.

[7] 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.

[8] JEON N J,NA H,JUNG E H,*et al.*. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*,2018,3(8):682-689.

[9] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiencies[EB/OL]. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/38/CellPVeff%28rev190416%29.pdf.

[10] XIAO ZH G,BI CH,SHAO Y CH,*et al.*. Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers[J]. *Energy & Environmental Science*,2014,7(8):2619-2623.

[11] XIAO ZH G,DONG Q F,BI CH,*et al.*. Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement[J]. *Advanced Materials*,2014,26(37):6503-6509.

[12] ZHAO P J,KIM B J,REN X D,*et al.*. Antisolvent with an ultrawide processing window for the one-step fabrication of efficient and large-area perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*,2018,30(49):1802763.

[13] DING J,HAN Q W,GE QQ,*et al.*. Fully air-bladed high-efficiency perovskite photovoltaics[J]. *Joule*,2019,3(2):402-416.

[14] BARROWS A T,PEARSON A J,KWAK C K,*et al.*. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition[J]. *Energy & Environmental Science*,2014,7(9):2944-2950.

[15] HUANG H B,SHI J J,ZHU L F,*et al.*. Two-step ultrasonic spray deposition of $CH_3NH_3PbI_3$ for efficient and large-area perovskite solar cell[J]. *Nano Energy*,2016,27:352-358.

[16] BU T L,LI J,ZHENG F,*et al.*. Universal passivation strategy to slot-die printed SnO_2 for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module[J]. *Nature Communications*,2018,9(1):4609.

[17] GIL-ESCRIG L,MOMBLONA C,LA-PLACA M G,*et al.*. Vacuum deposited triple-cation mixed-halide perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*,2018,8(14):1703506.

[18] CHEN X M,CAO H Q,YU H,*et al.*. Large-area, high-quality organic-inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor-solid reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2016,4(23):9124-9132.

[19] ZHAO Z B,CAO H Q,LI J ZH,*et al.*. Strategies to obtain stoichiometric perovskite by sequential vapor deposition learned by modeling the diffusion-dominated formation of perovskite films[J]. *Applied Physics Express*,2018,11(10):105501.

[20] LI J B,MUNIR R,FAN Y Y,*et al.*. Phase transition control for high-performance blade-coated perovskite solar cells[J]. *Joule*,2018,2(7):1313-1330.

[21] CHEN H,YE F,TANG W T,*et al.*. A solvent-and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules[J]. *Nature*,2017,550(7674):92-95.

[22] DENG Y H,DONG Q F,BI CH,*et al.*. Air-stable, efficient mixed-cation perovskite solar cells with Cu electrode by scalable fabrication of active layer[J]. *Advanced Energy Materials*,2016,6(11):1600372.

[23] DENG Y H,PENG E,SHAO Y CH,*et al.*. Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers[J]. *Energy & Environmental Science*,2015,8(5):1544-1550.

[24] MOHAMAD D K,GRIFFIN J,BRACHER C,*et al.*. Spray-cast multilayer organometal perovskite solar cells fabricated in air[J]. *Advanced Energy Materials*,2016,6(22):1600994.

[25] VRIJ A,PATERSON B,NUNKOOSING K,*et al.*. Perceived advantages and disadvantages of secrets disclosure[J]. *Personality and Individual Differences*,2003,35(3):593-602.

[26] LIANG CH,LI P W,GU H,*et al.*. One-Step inkjet printed perovskite in air for efficient light harvesting(Solar RRL 2/2018)[J]. *Solar RRL*,2018,2(2):1770150.

[27] MATHIES F,EGGERS H,RICHARDS B S,*et al.*. Inkjet-printed triple cation perovskite solar cells[J]. *ACS Applied*

Energy Materials,2018,1(5):1834-1839.

[28] WHITAKER J,KIM D H,LARSON B W,*et al*.. Scalable slot-die coating of high performance perovskite solar cells[J]. *Sustainable Energy & Fuels*,2018,2(11):2442-2449.

[29] LEE D,JUNG Y S,HEO Y J,*et al*.. Slot-die coated perovskite films using mixed lead precursors for highly reproducible and large-area solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2018,10(18):16133-16139.

[30] VILA J,MOMBLONA C,BOIX P P,*et al*.. Vapor-deposited perovskites:the route to high-performance solar cell production? [J]. *Joule*,2017,1(3):431-442.

[31] LONGO G,MOMBLONA C,LA-PLACA M G,*et al*.. Fully vacuum-processed wide band gap mixed-halide perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*,2018,3(1):214-219.

[32] 刘娜,樊哲一,任杰灵,等.蒸汽辅助溶液过程制备钙钛矿材料及钙钛矿太阳能电池[J].中国光学,2017,10(5):568-577.

LIU N,FAN ZH Y,REN J L,*et al*.. Preperation of perovskite materials and perovskite solar cells by vapor-assisted solution process[J]. *Chinese Optics*,2017,10(5):568-577.(in Chinese)

[33] JIANG Y,REMEIKA M,HU ZH H,*et al*.. Negligible-Pb-waste and upscalable perovskite deposition technology for high-operational-stability perovskite solar modules[J]. *Advanced Energy Materials*,2019,9(13):1803047.

[34] CHEN X M,CAO H Q,YU H,*et al*.. Large-area, high-quality organic-inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor-solid reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2016,4(23):9124-9132.

[35] CHOU Y T,KO Y T,YAN M F. Fluid flow model for ceramic tape casting[J]. *Journal of the American Ceramic Society*,1987,70(10):C-280-C-282.

[36] KIM H J,KRANE M J M,TRUMBLE K P,*et al*.. Analytical fluid flow models for tape casting[J]. *Journal of the American Ceramic Society*,2006,89(9):2769-2775.

[37] ZHAO Y X,ZHU K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*,2016,45(3):655-689.

[38] ZHAO Y CH,LI Q,ZHOU W K,*et al*.. Double-side-passivated perovskite solar cells with ultra-low potential loss[J]. *Solar RRL*,2019,3(2):1800296.

[39] LIU Z H,HU J N,JIAO H Y,*et al*.. Chemical reduction of intrinsic defects in thicker heterojunction planar perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*,2017,29(23):1606774.

[40] PHAM N D,TIONG V T,CHEN P,*et al*.. Enhanced perovskite electronic properties via a modified lead(II) chloride lewis acid-base adduct and their effect in high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2017,5(10):5195-5203.

[41] YANG I S,SOHN M R,SUNG S D,*et al*.. Formation of pristine CuSCN layer by spray deposition method for efficient perovskite solar cell with extended stability[J]. *Nano Energy*,2017,32:414-421.

[42] STOLTERFOHT M,WOLFF C M,M RQUEZ J A,*et al*.. Visualization and suppression of interfacial recombination for high-efficiency large-area pin perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*,2018,3(10):847-854.

[43] YANG M J,ZHOU Y Y,ZENG Y N,*et al*.. Square-centimeter solution-processed planar $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%[J]. *Advanced Materials*,2015,27(41):6363-6370.

[44] LI X,BI D Q,YI CH Y,*et al*.. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells[J]. *Science*,2016,353(6294):58-62.

[45] YANG M J,LI ZH,REESE M O,*et al*.. Perovskite ink with wide processing window for scalable high-efficiency solar cells[J]. *Nature Energy*,2017,2(5):17038.

[46] LI P W,LIANG CH,BAO B,*et al*.. Inkjet manipulated homogeneous large size perovskite grains for efficient and large-area perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*,2018,46:203-211.

[47] ZHANG M,WILKINSON B,LIAO Y X,*et al*.. Electrode design to overcome substrate transparency limitations for highly efficient 1 cm^2 mesoscopic perovskite solar cells[J]. *Joule*,2018,2(12):2694-2705.

作者简介:

李今朝(1994—),男,天津市人,硕士研究生,2016 年于天津理工大学获得工学学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池的制备与稳定性方面的研究。E-mail:15620972304@163.com

曹焕奇(1985—),男,山东潍坊人,博士,副教授,硕士生导师,2007 年、2010 年于吉林大学化学学院获得学士、硕士学位,2013 年于东京工业大学获得工学博士学位,主要从事有机半导体材料、纳米薄膜材料、光伏器件方面的研究。E-mail:caoh@me.com

《中国光学》征稿启事

《中国光学》为双月刊,A4 开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN 22-1400/O4;国内外公开发行,邮发代号:国内 12-140,国外 BM6782。

- ★ 荷兰 Scopus 数据库
- ★ 美国《乌利希国际期刊指南》
- ★ 美国《化学文献》
- ★ 波兰《哥白尼索引》
- ★ 俄罗斯《文摘杂志》
- ★ 美国工程索引(Ei)数据库
- ★ 美国 ESCI 数据库
- ★ 中国精品科技期刊
- ★ 中国科技核心期刊
- ★ 中国光学学会会刊
- ★ 中国科技论文与引文数据库
- ★ 中国期刊全文数据库
- ★ 万方数字化期刊全文数据库
- ★ 中国科技期刊数据库
- ★ 中国光学期刊网数据库

主要栏目:微纳光学、信息光学、集成光电子、光谱学和光谱仪器、激光技术与应用、光学功能材料、光学设计与工艺、大气与空间光学、光学仪器与测试、综述、前沿动态、产业资讯、科普教学、实验室介绍、自然科学基金项目进展、前沿热点访谈、热点论文等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿。

主管单位:中国科学院
主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
协办单位:激光与物质相互作用国家重点实验室
编辑出版:《中国光学》编辑部
投稿网址:http://chineseoptics.net.cn
邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn; zggxcn@126.com
联系电话:0431-86176852; 0431-84627061　　传　真:0431-84627061
编辑部地址:长春市东南湖大路 3888 号(130033)