

# 蒸汽辅助溶液过程制备钙钛矿材料及 钙钛矿太阳能电池

刘娜<sup>1</sup>, 樊哲一<sup>1</sup>, 任杰灵<sup>1</sup>, 刘双<sup>1</sup>, 龚士博<sup>1</sup>, 周欢萍<sup>2</sup>, 陈棋<sup>1\*</sup>

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 北京大学工学院材料系, 北京 100871)

**摘要:** 有机无机杂化钙钛矿材料被广泛应用于光电器件领域, 特别是其作为太阳能电池的吸光材料, 受到学术界和工业界越来越多的关注。钙钛矿太阳能电池的产业化进程正在进行中, 而在进一步降低制备成本、提高电池转换效率的同时, 研究出一种操作简单且可重复性高的制备钙钛矿薄膜的技术具有十分重要的意义。与其他传统的溶液处理方法不同, 蒸汽辅助溶液过程(VASP)处理法避免了薄膜在生长过程中溶解以及溶剂化作用, 抑制了晶核的形成, 使薄膜快速重组, 获得致密的高质量钙钛矿薄膜。目前报道, 基于此薄膜制备的平面结构钙钛矿太阳能电池转换效率高达16.8%。本文综述了低温(<150℃) VASP法制备的钙钛矿薄膜及光伏器件的相关研究进展, 并对该技术的产业化前景做了展望。VASP制备过程简单、薄膜性能优异且可重复性高, 为进一步制备大面积、高质量薄膜提供了可能。

**关键词:** 杂化钙钛矿; 蒸汽辅助溶液过程; 太阳能电池; 光伏

**中图分类号:** TB332.1; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20171005.0568

## Preparation of perovskite materials and perovskite solar cells by vapor-assisted solution process

LIU Na<sup>1</sup>, FAN Zhe-yi<sup>1</sup>, REN Jie-ling<sup>1</sup>, LIU Shuang<sup>1</sup>, GONG Shi-bo<sup>1</sup>, ZHOU Huan-ping<sup>2</sup>, CHEN Qi<sup>1\*</sup>

(1. School of Material Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Department of Material Science, Peking University, Beijing 100871, China)

\* Corresponding author, E-mail: qic@bit.edu.cn

**Abstract:** Hybrid perovskites (e. g.,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , X represents a halide) are attracting more and more attention from both industry and academic due to their widely applications in the field of photoelectric device, especially as light absorption material in solar cells. The process of industrialization of perovskite solar cells is in progress, and in the pursuit of low-cost and efficient perovskite PV technology, it is crucial to develop a facile and high reproducible technique for preparing perovskite films. Unlike other conventional solution treatments, the vapor-assisted solution process(VASP) treatment avoids the dissolution and solvation of the film during growth, inhibits the formation of crystal nucleus and allows rapid recombination of the film to obtain dense high-quality perovskite film. At present, the conversion efficiency of planar structure perovskite solar

收稿日期:2017-04-15;修订日期:2017-05-13

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 51673025)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 51673025)

cells based on this film is reaching up to 16.8%. In this paper, the research progress of perovskite thin films and photovoltaic devices prepared by low temperature ( $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) VASP method is reviewed. This paper also prospects the industrialization of the technology. VASP has the advantages of simple preparation process, excellent performance and high reproducibility, which provides the possibility of further preparation of large-area and high-quality film.

**Key words:** hybrid perovskite; vapor-assisted solution process; solar cell; photovoltaics

## 1 引言

太阳能作为一种清洁、无任何污染的可再生的能源,是最具开发潜力的能源之一<sup>[1]</sup>。然而,如何以低成本并且环保的方式利用太阳能仍然是人类面临的挑战之一。由于太阳能电池能将光能直接转换成电能,所以光伏技术在太阳能的应用中有很好的发展前景。尽管太阳能电池的成本逐渐降低,但其市场竞争力未达到可与传统的化石燃料及其他可再生能源应用相抗衡的水平。因此,目前研究的主要方向是提高光伏性能的同时降低生产成本,从而实现能与传统能源技术相抗衡的度电成本(LCOE)。

硅太阳能电池是目前应用最广泛的太阳能技术之一,但由于其造价高、耗能高,因此制约了硅太阳能电池更广泛的发展。近年来,薄膜太阳能电池因其制作成本低、能耗低、制备简单等优点越来越受到人们的关注。目前,实验室制备的单晶硅太阳能电池的能量转换效率可达到25%,已经商业化的大面积的太阳能电池能量转换效率为16%~20%。实验室制备的薄膜太阳能电池(GIGS)最高能量转换效率可达到22%<sup>[2]</sup>,其商业化产品的平均能量转换效率为15%以上。

近年来,有机无机杂化钙钛矿材料作为太阳能电池领域的一颗新星受到越来越多研究者的关注。2009年,Miyasaka研究组首次报道钙钛矿太阳能电池能量转换效率仅有3.8%,近年来钙钛矿太阳能电池光电转换效率的最高纪录不断被刷新,如今被认证的钙钛矿太阳能电池的能量转换效率已经超过20%,发展速度令人惊叹<sup>[3-5]</sup>。通过优化等离子体增感太阳能电池<sup>[6]</sup>方法,可以提高太阳能电池的能量转换效率。制备钙钛矿太阳能电池的原料成本少且能耗低且环保<sup>[7]</sup>,在太阳

能电池领域具有广阔的发展前景。

钙钛矿太阳能电池最初的设计源于传统的染料敏化太阳能电池,将有机无机化合物渗透到介孔 $\text{TiO}_2$ 结构中<sup>[8-9]</sup>。钙钛矿材料具有大的消光系数,能有效的吸收光能;高的电荷载流子迁移率(大于 $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>;长的扩散长度(大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>[11-12]</sup>;低的缺陷态密度(小于 $10^{16}\text{ cm}^{-3}$ )<sup>[13]</sup>;钙钛矿作为光吸收层夹在电子传输层与空穴传输层中间,在能量转换过程中起重要的作用<sup>[14-16]</sup>,通过钙钛矿层可以同时完成载流子的激发、分离、传输等多个过程<sup>[17]</sup>。有机无机杂化钙钛矿材料的组成多样化,同时具有良好的光学性能,较长的载流子扩散长度( $> 1\text{ }\mu\text{m}$ ),有高度的结构缺陷容忍度<sup>[18-19]</sup>,而且成膜技术发展十分迅速。不同的成膜技术和钙钛矿的不同元素组成都会对成膜性质有影响<sup>[20]</sup>。如果每一层沉积都能得到均匀且致密的薄膜就能获得较高的能量转换效率。

钙钛矿薄膜的质量是影响其器件能量转换效率的重要因素。钙钛矿薄膜的制备方法以及前驱体溶剂对于钙钛矿材料的性能和器件能量转换效率都具有重要的影响<sup>[21-29]</sup>。本文主要讨论了蒸汽辅助溶液(VASP)处理法,详细描述了薄膜的变化及其反应机理。对比其他制备薄膜的方法,VASP处理法制备的薄膜过程简单且薄膜均匀、致密。对薄膜和钙钛矿太阳能电池的大规模大面积生产具有重要的意义。

## 2 VASP 起源

钙钛矿材料的结构通式为 $\text{ABX}_3$ ,其中A为有机阳离子( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$ )或 $\text{Cs}^+$ ,B是二价金属元素(Pb, Sn),X是卤素元素(Cl, Br, 或者I)。自平面异质结钙钛矿太阳能电池被报道

以来,研究者们都热衷于成膜技术的研究<sup>[30-31]</sup>。真空和溶液过程是最先被应用于制备钙钛矿薄膜的主要两种技术。双源气相共沉积过程中,以  $\text{PbX}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  为例,用  $\text{PbX}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  作为气源,能够获得致密的高质量薄膜<sup>[15]</sup>。但是这种方法的实验条件苛刻,需要高能耗的真空条件,且实验操作过程中不可控性较大。

溶液过程方法是制备钙钛矿薄膜的另外一种主要方法。首先通过金属卤化物(例如  $\text{PbI}_2$ ) 和有机卤化物的盐(例如  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) 的液相反应快速形成钙钛矿前驱体溶液,再将前驱体溶液旋涂,即获得钙钛矿薄膜。这种方法操作简便,但是通过溶液过程方法制备的薄膜表面存在小的孔洞,薄膜质量不能达到令人满意的标准。在溶液过程中遇到的挑战主要有两个:一是难以找到合适的溶剂能够同时溶解两种前驱体。二是即使能够找到合适的溶剂,但是两种前驱体反应速度过快,难以形成均匀的前驱体溶液。

两步浸泡法通过将先沉积的无机前驱体薄膜浸泡在有机溶液中<sup>[16,21]</sup>,这种方法虽然能够解决成膜过程中的问题制备出有效的光伏器件,尤其是在制备基于介孔结构的器件中获得了较大的成功,但是几乎没有研究报道这种方法可以应用于平面异质结构中,因此这种方法有很大的局限性。由于平面薄膜的面积有限,因此制备一层几百纳米厚的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  薄膜需要很长的反应时间。并且两步浸泡法使薄膜的表面粗糙度增加,导致薄膜容易从基底上脱离。为了解决上述问题,制备出优越性能的平面异质结器件,研究者们研究出一种新的且操作简单的 VASP,得到更高品质的钙钛矿材料。

VASP 利用了钙钛矿材料杂化性质的特点,尤其是有机卤化物的低温升华以及有机物和无机物之间的快速反应速率。在这种方法中,我们利用了杂化钙钛矿薄膜中有机成分的挥发性诱导与在气相中的无机物反应。该方法主要有两步,一是通过溶液过程沉积无机薄膜,二是无机物与有机蒸汽之间的原位反应(如图 1)。VASP 的关键是选择一个合适的温度源能产生足够的蒸气压,同时又不会破坏或者分解气相甲胺盐。另外,基底的温度也会影响钙钛矿结晶生长的动力学。考

虑到上述两个因素,用两室的蒸汽炉制备薄膜,可以微调基底和蒸汽源的温度。另外,通过改变蒸汽炉的氛围,可以去除副反应得到高纯度的钙钛矿薄膜。

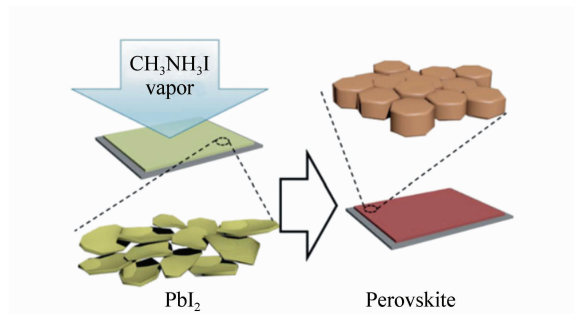


图 1 VASP 方法制备钙钛矿薄膜原理图<sup>[32]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the proposed two-step vapor treatment for the fabrication of perovskite thin film<sup>[32]</sup>

VASP 与传统的溶液过程或双源气相共沉积过程有本质的不同,即能避免溶液过程中钙钛矿的反应速率过快亦可以避免将无机薄膜浸泡在有机溶液中对薄膜造成的破坏。用这种方法制备的钙钛矿薄膜具有高的表面覆盖率、晶粒结构均匀、晶粒大小可达到微米级别且前驱体转化完全的优良特点。VASP 能够抑制薄膜生长过程晶体成核过程,使薄膜发生重组,包括气固反应过程和化学气相沉积过程<sup>[29,33-35]</sup>。

### 3 VASP 技术的优势

基于 VASP 制备的高质量薄膜,其薄膜生长特点和机理与其他传统的溶液过程法不同。就成核与薄膜生长过程来说,VASP 法能够抑制晶体成核、促进薄膜生长重组。在蒸汽辅助溶液过程中,有机物与无机物的各自沉积过程能抑制晶体成核。先沉积的  $\text{PbI}_2$  薄膜不仅仅作为形成钙钛矿的结构,而且作为反应物之一提供了有利的成核中心,进一步促进钙钛矿的形成。

在  $\text{PbI}_2$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  蒸汽反应原位转变为钙钛矿的过程中,原来  $\text{PbI}_2$  晶体结构的重组同时伴随着  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  生成和重结晶,由此得到钙钛矿的晶体尺寸增大,晶界长度显著减少,晶界处的无定型态能量低。此外,由此制备的钙钛矿薄膜光

滑、无孔洞,具有均匀的晶粒结构。相反,传统的溶液过程法通过有机无机组分以恰当的化学计量比共沉积,反应开始成核速度快,随后由于钙钛矿薄膜极快的反应速率晶粒开始长大。传统的溶液过程中关于晶粒成核和生长的控制主要是通过其他的动力学参数,例如,通过溶剂工程能得到平滑的钙钛矿薄膜。

VASP 不局限于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料的制备,还可以广泛用于处理各种各样的杂化材料并且能得到良好的性能。传统的两步浸泡法是将先形成的无机  $\text{PbI}_2$  浸泡在有机溶液中,虽然这种方法能够将薄膜的成核与晶粒生长过程有效的分开,但是这种方法用于制备的三维结构杂化钙钛矿材料是有限的。相比于传统的两步浸泡法,VASP 方法更适用于制备三维结构钙钛矿薄膜,尤其适于太阳能电池器件制备。因为在三维钙钛矿发生转变的界面处并没有在动力学上有利的范德华力以协助物质扩散,因此将无机物前驱体转变为最终产物需要长时间的反应,但是由于溶剂媒介的存在,导致薄膜在进一步浸泡过程中会被破坏。然而,在 VASP 过程中没有溶解媒介的存在,恰当的反应温能使  $\text{PbX}_2$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 反应完全,得到粗糙度较小且高质量的薄膜。

无铅钙钛矿一直是研究人员们研究的热点之一,VASP 方法可以用于含锡钙钛矿(如  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ) 薄膜的制备。由于  $\text{SnI}_2$  的基底温度对钙钛矿薄膜的表面覆盖率及薄膜均匀性有很大的影响,所以低温 VASP 可以制备高质量的钙钛矿薄膜,提高器件的短路电流,相比传统的一步溶液法电池器件有更好的光电性能<sup>[36]</sup>。

除了上述优点之外,由于 VASP 方法制备的薄膜在反应过程中没有生成中间配合物,所以有较高的稳定性。已有结果证明,在溶液法制备过程中,溶剂(例如:二甲基亚砷 DMSO, *N,N*-二甲基甲酰胺 DMF, 或者少量的  $\text{H}_2\text{O}$ )。能与前驱体或者钙钛矿反应生成稳定的配合物,例如  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{DMSO}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{DMF}$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。中间相的共同特征就是他们总是以针尖状的形貌存在,通过小角 X-射线衍射结果不能确定晶体结构。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  结合小分子生成中间配合物的晶体结构普遍会发生改变。

有机无机杂化钙钛矿材料以八面体  $[\text{PbI}_6]^{2-}$  作为基本单元,  $\text{RNH}_3^+$  有机基团位于立方体的中心,通过和烷基胺阳离子的离子键作用形成钙钛矿结构。引入的 DMF、DMSO、 $\text{H}_2\text{O}$  分子通过氢键作用使晶体结构更加稳定。这些中间相物质对比  $\text{PbI}_2$  有更高的反应活性,能促进钙钛矿薄膜后续的结晶过程。

VASP 不仅可以制备高质量的钙钛矿薄膜。更重要的是,在反应过程中可以避免溶剂化、杂质引入以及相转变,因此增强了薄膜的稳定性,使钙钛矿太阳能电池器件的稳定性进一步提升。

## 4 薄膜性能

### 4.1 薄膜质量

对 VASP 制备的钙钛矿薄膜进行结构、形貌、组成和光学测量<sup>[33]</sup>。钙钛矿晶体的 XRD 测试结果(如图 2(a))表明在  $14.08^\circ$ 、 $28.41^\circ$ 、 $31.85^\circ$  和  $43.19^\circ$  的衍射峰分别对应(110)、(220)、(310)和(330)晶面,意味着钙钛矿晶体具有较高的结晶度。由于在钙钛矿薄膜的 XRD 图谱中  $12.65^\circ$  并没有衍射峰,意味着通过 VASP  $\text{PbI}_2$  完全转化为钙钛矿。

扫描电镜图(如图 2(b))表明钙钛矿薄膜在基底上具有完整的表面覆盖且晶粒达到微米级别,大晶粒能够促进电荷抽取效率。通过改变实验条件,可以调控钙钛矿晶体的大小从 220 ~ 300 nm 到 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  之间,同时能够保证薄膜的连续性。通过原子力显微镜测试表明,面积  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜表面粗糙度约为 20 nm (算数平方值)(如图 2(c))。

截面扫描电镜图表明,钙钛矿薄膜的厚度为 350 nm(如图 2(d))。能量色散光谱结果表明,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸收层中 Pb/I 的比例非常接近 1:3<sup>[33]</sup>。薄膜在整个可见光区具有较强的光吸收范围,吸收系数平均值约为  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ (如图 2(e)),产生致密的高质量薄膜。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  薄膜的禁带宽度约为 1.6 eV。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜的光致发光光谱表明在带边处有斯托克位移(吸收和发射光谱极大值位置在波长上的差异),在 770 nm 处有

强的发射峰(如图 2(f)),这意味着在带边处发生光生载流子的积累并且通过直接复合发光<sup>[33]</sup>。从图 2(b)中能够看出得到的薄膜具有 100% 的表面覆盖率,微米级别的晶粒,均匀的晶粒结构和极好的载流子行为,在光伏器件中良好的应用前景。

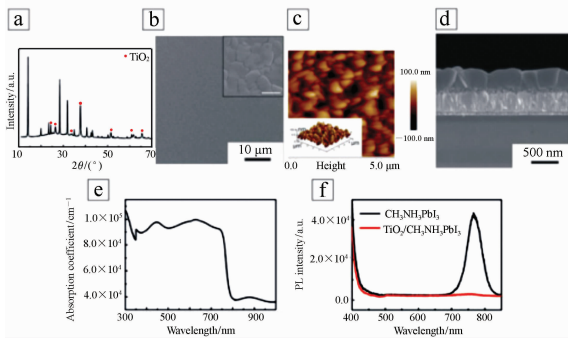


图 2 VASP 法制备的钙钛矿薄膜<sup>[32]</sup>。(a) X 射线衍射图谱<sup>[32]</sup>; (b) 扫描电镜图谱<sup>[32]</sup>; (c) 原子力显微镜图谱<sup>[32]</sup>; (d) 截面扫描电镜图谱<sup>[32]</sup>; (e) 吸收图谱<sup>[32]</sup>; (f) 光致发光图谱<sup>[32]</sup>

Fig. 2 Experiment perovskite film obtained via vapor-assisted solution process<sup>[32]</sup>: (a) X-ray diffraction pattern<sup>[32]</sup>; (b) top-view scanning electron microscopy image<sup>[32]</sup>; (c) tapping-mode atomic force microscopy height images<sup>[32]</sup>; (d) cross-sectional SEM image<sup>[32]</sup>; (e) absorption coefficient<sup>[32]</sup>; (f) photoluminescence<sup>[32]</sup>

## 4.2 薄膜特点

研究表明在  $\text{PbX}_2$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  蒸汽反应过程中,减少了晶界处的能量使  $\text{PbX}_2$  薄膜发生重排。很多研究报告反应生成的主要物质是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。忽略反应温度、氛围以及压力,薄膜最初阶段是  $\text{PbI}_2$  薄膜,中间阶段是  $\text{PbI}_2$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的混合物,最后阶段则完全转变为  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜(如图 3)<sup>[33,37]</sup>。一般来说,最初的  $\text{PbI}_2$  薄膜由几百纳米的均匀多晶组成。随着  $\text{PbI}_2$  薄膜不断暴露在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  蒸汽中,在原  $\text{PbI}_2$  薄膜的表面逐渐形成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,进一步生长,得到的薄膜晶粒更大且形貌不同。

新形成的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶粒作为薄膜生长的中心,其大小不从几十纳米到微米不等。通过  $\text{PbI}_2$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  之间的进一步作用使  $\text{PbI}_2$  完全转变为钙钛矿薄膜。在反应过程中薄膜厚度同时发

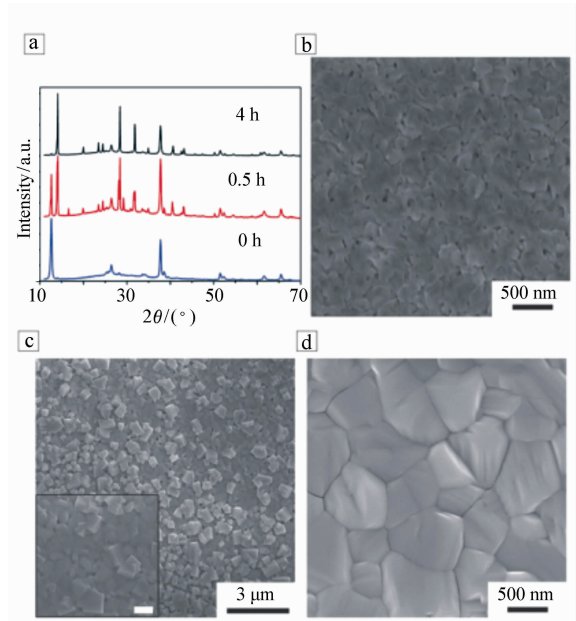


图 3 VASP 法制备的钙钛矿薄膜<sup>[32]</sup>。(a) 薄膜分别退火 0 h, 0.5 h, 4 h 对应 X 射线衍射图谱<sup>[32]</sup>; (b) 退火 0 h 薄膜的扫描电镜图谱<sup>[32]</sup>; (c) 退火 0.5 h 薄膜的扫描电镜图谱<sup>[32]</sup>; (d) 退火 4 h 薄膜的扫描电镜图谱<sup>[32]</sup>

Fig. 3 Experiment perovskite film obtained via vapor-assisted solution process<sup>[32]</sup> (a) X-ray diffraction patterns of the film annealed at 0, 0.5 and 4 h; (b) the film at initial stage at 0 h; (c) the film at the intermediate stage at 0.5 h; (d) the film at the post-stage at 4 h

生改变,最开始厚度为 200 nm 的  $\text{PbI}_2$  薄膜到完全转变为 350 nm 的钙钛矿薄膜厚度。这可能是由于在与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  蒸汽发生反应的过程中体积膨胀导致的,伴随着碘化铅的结构由最初的边共享八面体到最终在钙钛矿薄膜中心共享的八面体。钙钛矿的平面粒度是薄膜厚度的 3 倍,意味着钙钛矿多晶薄膜的生长遵循正常的晶粒生长模式。在钙钛矿薄膜结晶的过程中,通过晶界的移动能观察到晶粒粗化过程,导致小晶粒数量减少,所以增大了剩余晶粒的平均尺寸。这种晶粒粗化过程主要是由于总晶界面积的减少和总晶界能量的降低导致。

此外,在钙钛矿晶体形成后,原来存在于  $\text{PbI}_2$  晶粒间的空隙消失。有趣的是,研究者们发现在反应完全之后延长了反应时间并没有影响晶体

结构,意味着没有熟化或者粗化过程<sup>[32]</sup>。这进一步表明,随着有机蒸汽的不断供应,反应完全后热力学稳定的薄膜可以维持在一个适当的温度下。同时说明在某种特定的情况下,钙钛矿薄膜的热稳定性是可以实现的,气-固反应有利于器件热稳定性。

## 5 VASP 制备电池器件性能

近年来,基于 VASP 制备的钙钛矿太阳能电池器件性能不断飙升。首次用 VASP 方法制备的甲胺碘化铅钙钛矿太阳能电池的能量转换效率为 12.1%<sup>[32]</sup>,同一时期对比其他方法,VASP 制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  平面异质结钙钛矿太阳能电池的转换效率最高,电流密度-电压关系曲线见图 4(a)。之后,研究人员们在 VASP 方法的基础上改变了钙钛矿前驱体的溶液组成,一种是改变了无机物的组成为  $\text{PbCl}_2$  与  $\text{PbI}_2$  或者  $\text{PbI}_2$  与  $\text{PbBr}_2$  的混合物,制备的钙钛矿太阳能电池分别为 16.8% 和 16.7% (图 4(b)) 的能量转换效率<sup>[38]</sup>,另一种是改变有机物的组成变为 FAI 与 MAI 的混合物,用 VASP 制备的混合阳离子  $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$  的平面异质结钙钛矿太阳能电池,得到 16.48% 的转换效率<sup>[39]</sup>。

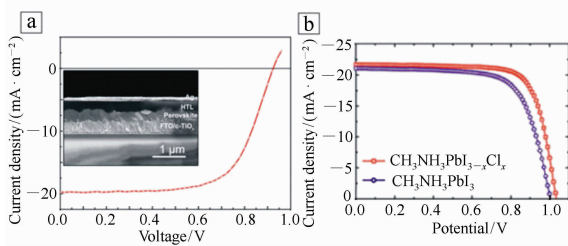


图 4 钙钛矿太阳能电池性能表征。(a) VASP 过程制备的太阳能电池的电流密度-电压关系曲线<sup>[32]</sup>; (b) 低压蒸汽辅助溶液过程制备的太阳能电池电流密度-电压关系曲线<sup>[40]</sup>

Fig. 4 Characteristics of perovskite solar-cell performance. (a) Current density-voltage (J-V) characteristics of the solar cell based on VASP<sup>[32]</sup>; (b) J-V curves of solar cells based on low-pressure VASP<sup>[40]</sup>

钙钛矿薄膜质量直接影响钙钛矿薄膜及钙钛

矿太阳能电池的稳定性。钙钛矿太阳能电池自从报道以来,电池转换效率不断提升,但同时也面临一个挑战,即电池的不稳定性,特别是在相对湿度较高环境中。Tao Chen<sup>[41]</sup>等人用修饰的化学气相传输反应方法(mCVT)制备的钙钛矿太阳能电池在相对湿度 40% 环境中表现出较好的稳定性。钙钛矿薄膜的 XRD 图谱见图 5。主要过程是将旋涂的  $\text{PbI}_2$  薄膜置于含有  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  粉末的管式炉中,在温度 140 °C 真空条件下反应 2 h,获得致密的钙钛矿薄膜。以甲脒碘为反应物用化学气相沉积法制备的钙钛矿太阳能电池具有良好的稳定性,对比最初的 12.5% 的转换效率,在 155 天后转换效率仍高,保持在 11.5%<sup>[42]</sup>。

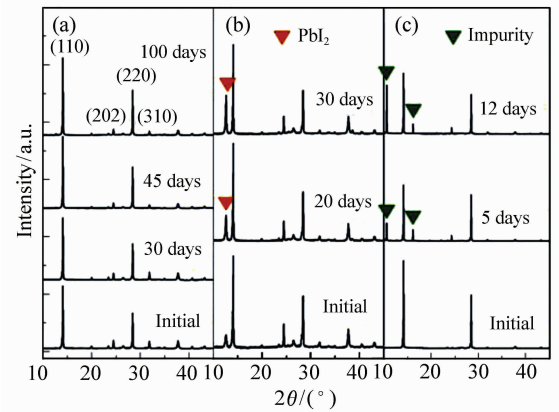


图 5 (a) mCVT 方法制备钙钛矿薄膜的 XRD 图谱<sup>[41]</sup>; (b)  $\text{PbI}_2$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  通过两步溶液旋涂法制备钙钛矿薄膜 XRD 图谱<sup>[41]</sup>; (c)  $\text{PbCl}_2$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  通过一步溶液旋涂法制备钙钛矿薄膜 XRD 图谱<sup>[41]</sup>

Fig. 5 (a) XRD characterization of the perovskite films prepared by mCVT<sup>[41]</sup>. (b) Two step solution processing using  $\text{PbI}_2$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ <sup>[41]</sup>. (c) One step processing using  $\text{PbCl}_2$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  as reactants<sup>[41]</sup>. The samples are stored in air with 40% RH under darkness

自蒸汽辅助溶液过程制备方法被报道后,Luo Paifeng 和 Qi 等人分别研究了低压蒸汽化学气相沉积和杂化化学气相沉积方法<sup>[33,42]</sup>,2015 年,Luo Paifeng 课题组结合了 VASP 方法的优势进一步研究出了原位管状化学气相沉积技术(ITCVD)<sup>[43]</sup>,制备了大面积的钙钛矿太阳能电池(4 cm ×

4 cm), 获得 12.2% 的转换效率, 且薄膜具有良好的光学性能。Arie Zaban 等人研究了一种用  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  蒸汽处理钙钛矿薄膜, 制备大面积的钙钛矿太阳能电池 ( $71 \times 71 \text{ mm}^2$ )<sup>[44]</sup>。用  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  蒸汽处理的优势有: (1) 能够使未反应的  $\text{PbI}_2$  转变完全; (2) 蒸汽处理方法能够适用于多种杂化钙钛矿薄膜, 且操作简单; (3) 适用制备大面积薄膜。

VASP 制备的钙钛矿太阳能电池有明显的优势: (1) 薄膜制备可重复性高; (2) 钙钛矿薄膜质量好; (3) 器件能量转换效率高; (4) 薄膜及器件稳定性高。基于 VASP 方法制备的钙钛矿太阳能电池有显著的器件性能。通过 VASP 方法制备的不含空穴传输层的钙钛矿太阳能电池能量转换效率 10.6%。石墨烯材料近期广泛应用于太阳能电池中<sup>[45]</sup>, 钙钛矿太阳能电池中以富勒烯和氧化钛作双电子传输层, 通过 VASP 方法制备钙钛矿太阳能电池, 得到了 16.85% 的转换效率, 同时具有较小的迟滞<sup>[46]</sup>。钙钛矿薄膜晶粒尺寸的增大使晶界处的陷阱减少, 所以减少了载流子的复合, 增强了光吸收性能。由于 VASP 方法制备的钙钛矿薄膜晶粒尺寸的改变, 因此为进一步研究晶界与器件性能之间的关系提供了机会。

## 6 结束语

自有机无机杂化钙钛矿材料被运用到太阳能电池中以来, 研究者们研究了多种制备钙钛矿薄膜的方法, VASP 是最成功的方法之一。相比其他的制备方法, VASP 制备的钙钛矿薄膜能够实现 100% 的表面覆盖, 阻止了 n 型和 p 型半导体接触产生低并联电阻。用 VASP 制备的钙钛矿太阳能电池具有优越的光伏性能。由此, VASP 的最大优点在于避免薄膜制备工艺期溶剂的引

入, 由此制备的薄膜和相关器件具有较高的稳定性, 这对于高寿命电池的制备具有重要意义。此外, VASP 非常适合大面积电池的制备, 这可能会是钙钛矿光伏技术能够工业化的一个重要路径。

制备钙钛矿薄膜的方法具有很多种, 包括: 双源共蒸方法、一步溶液旋涂法、两步溶液旋涂法。VASP 不同于这些方法, VASP 通过抑制晶体成核促结快速结晶并且重组薄膜。得到高质量的钙钛矿薄膜和高性能的光伏器件, 能量转换效率高达 17%。VASP 制备方法具有简单性、可控性和多功能性等特点。

目前, 相对溶液旋涂法(被认证超过 22%) 来说 VASP 方法制备的钙钛矿太阳能电池的能量转换效率略低, 但机理尚不明确。我们推论反应温度在  $120 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$  之间, 气态  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  分解成 HX 和  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  或其他产物, 导致薄膜中产生一定的载流子缺陷。通过理论计算表明, 钙钛矿晶体结构中碘的存在会引起相对深能级, 电容-电压测试结果表明在钙钛矿薄膜中产生的能级为  $0.156 \text{ eV}$  (被认为是深缺陷能级), 在深能级处引起光生载流子的复合。然而, 需要指出的是并不只有在 VASP 方法制备的钙钛矿薄膜中存在载流子缺陷。因此, 对多晶钙钛矿薄膜进行恰当的钝化处理, 能够获得更优异的光伏性能。而开发有效的缺陷钝化技术是目前的研究热点之一。

随着钙钛矿薄膜制备技术的不断进步, 钙钛矿太阳能电池性能也在不断提高, 与此同时基于有机无机杂化钙钛矿材料的光电应用也在不断的开发探索。未来关于 VASP 的研究将集中在研究引起缺陷态的原因及表面和晶界钝化的探索。我们期待薄膜制备技术的进一步突破, 未来几年内, 基于这一技术的钙钛矿太阳能电池的能量转换效率能够突破 25%, 并实现大面积工艺的突破, 从而成为在光伏领域高度竞争力的应用技术。

## 参考文献:

- [1] 章激扬, 李达, 杨苹, 等. 光伏发电发展趋势分析[J]. 可再生能源, 2014, 32(2): 127-132.  
ZHANG J Y, LI D, YANG P, *et al.*. Development trend analysis of photovoltaic power generation renewable energy resources, 2014, 32(2): 127-132. (in Chinese)
- [2] LABORATORY N R E. Best Research-Cell Efficiencies; [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg).
- [3] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.

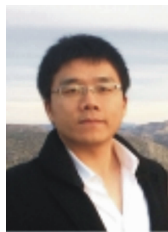
- [4] SNAITH H J. Perovskites; the emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells[J]. *The J. Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(21): 3623-3630.
- [5] PARK N-G. Perovskite solar cells; an emerging photovoltaic technology[J]. *Materials Today*, 2015, 18(2): 65-72.
- [6] 苏彦勋,柯沅锋,蔡士良,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强太阳能电池[J]. *中国光学*, 2014, 7(2): 267-273.
- SU Y H, 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)
- [7] 蒋文程. 环保型钙钛矿太阳能电池研制成功[J]. *中国光学*, 2014, 7(4): 682-683.
- [8] IM J H, LEE C R, LEE J W, *et al.*. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [9] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.*. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
- [10] WEHRENFENNIG C, EPERON G E, JOHNSTON M B, *et al.*. High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1584-1589.
- [11] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.*. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344.
- [12] STRANKS S, EPERON G, GRANCINI G, *et al.*. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. , 2013, 342(6156): 341-344.
- [13] DUAN H S, ZHOU H, CHEN Q, *et al.*. The identification and characterization of defect states in hybrid organic-inorganic perovskite photovoltaics[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 17(1): 112-116.
- [14] JENG J-Y, CHIANG Y-F, LEE M-H, *et al.*.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3727-3732.
- [15] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [16] LIU D, KELLY T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques [J]. *Nature Photonics*, 2013, 8(2): 133-138.
- [17] MALINKIEWICZ O, YELLA A, LEE Y H, *et al.*. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers [J]. *Nature Photonics*, 2013, 8(2): 128-132.
- [18] YIN W J, SHI T, YAN Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(27): 4653-4658.
- [19] YIN W-J, SHI T, YAN Y. Superior photovoltaic properties of lead halide perovskites; insights from first-principles theory [J]. *The J. Physical Chemistry C*, 2015, 119(10): 5253-5264.
- [20] 朱劲松,李伟,宋春花,等. 元素替代对层状钙钛矿  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电薄膜的铁电性影响 [C]. 中国光学学会 2004 年学术大会, 杭州, 2004: 72-76.
- [21] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.*. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [22] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.*. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 897-903.
- [23] LEE J W, SEOL D J, CHO A N, *et al.*. High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(29): 4991-4998.
- [24] WANG Q, SHAO Y, DONG Q, *et al.*. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(7): 2359-2365.
- [25] XIAO Z, BI C, SHAO Y, *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.
- [26] XIAO M, HUANG F, HUANG W, *et al.*. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovs-

- kite thin-film solar cells[J]. *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, 2014, 53(37):9898-9903.
- [27] YAN K, LONG M, ZHANG T, *et al.*. Hybrid halide perovskite solar cell precursors: colloidal chemistry and coordination engineering behind device processing for high efficiency[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(13):4460-4468.
- [28] ZHANG W, SALIBA M, MOORE D T, *et al.*. Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells[J]. *Nature Communications*, 2015, 6:6142.
- [29] LEYDEN M R, ONO L K, RAGA S R, *et al.*. High performance perovskite solar cells by hybrid chemical vapor deposition[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(44):18742-18745.
- [30] STRANKS S D, NAYAK P K, ZHANG W, *et al.* Formation of thin films of organic-inorganic perovskites for high-efficiency solar cells[J]. *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, 2015, 54(11):3240-3248.
- [31] SONG T B, CHEN Q, ZHOU H, *et al.*. Perovskite solar cells: film formation and properties[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(17):9032-9050.
- [32] CHEN Q, ZHOU H, HONG Z, *et al.*. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process[J]. *J. American Chemical Society*, 2014, 136(2):622-625.
- [33] LUO P, LIU Z, XIA W, *et al.*. Uniform, stable, and efficient planar-heterojunction perovskite solar cells by facile low-pressure chemical vapor deposition under fully open-air conditions[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(4):2708-2714.
- [34] DU T, WANG N, CHEN H, *et al.* Comparative study of vapor- and solution-crystallized perovskite for planar heterojunction solar cells[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(5):3382-3388.
- [35] ZHU W, YU T, LI F, *et al.*. A facile, solvent vapor-fumigation-induced, self-repair recrystallization of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films for high-performance perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(12):5427-5434.
- [36] YOKOYAMA T, CAO D H, STOU MPOS C C, *et al.*. Overcoming short-circuit in lead-free  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$  perovskite solar cells via kinetically controlled gas-solid reaction film fabrication process[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(5):776-782.
- [37] HAO F, STOU MPOS C C, LIU Z, *et al.*. Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10% [J]. *J. American Chemical Society*, 2014, 136(46):16411-16419.
- [38] XU J, YIN J, XIAO L, *et al.*. Bromide regulated film formation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  in low-pressure vapor-assisted deposition for efficient planar-heterojunction perovskite solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157:1026-1037.
- [39] CHEN J, XU J, XIAO L, *et al.*. Mixed-organic-cation  $(\text{FA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$  planar perovskite solar cells with 16.48% efficiency via a low-pressure vapor-assisted solution process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3):2449-2458.
- [40] LI Y, COOPER J K, BUONSANTI R, *et al.* Fabrication of planar heterojunction perovskite solar cells by controlled low-pressure vapor annealing[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(3):493-499.
- [41] WANG B, CHEN T. Exceptionally stable  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Films in moderate humid environmental condition[J]. *Adv. Sci.* (Weinh), 2016, 3(2):1500262.
- [42] LEYDEN M R, LEE M V, RAGA S R, *et al.*. Large formamidinium lead trihalide perovskite solar cells using chemical vapor deposition with high reproducibility and tunable chlorine concentrations[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(31):16097-16103.
- [43] LUO P, LIU Z, XIA W, *et al.*. A simple in situ tubular chemical vapor deposition processing of large-scale efficient perovskite solar cells and the research on their novel roll-over phenomenon in J-V curves[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(23):12443-12451.
- [44] GOUDA L, GOTTESMAN R, TIROSH S, *et al.*. Vapor and healing treatment for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$  films toward large-area perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(12):6386-6392.
- [45] 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.

- [46] ZHOU Z, XU J, XIAO L, *et al.* Efficient planar perovskite solar cells prepared via a low-pressure vapor-assisted solution process with fullerene/TiO<sub>2</sub> as an electron collection bilayer[J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(82):78585-78594.

#### 作者简介:



陈 棋(1982—),男,江苏无锡人,博士,教授,2012年于美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)获得博士学位,2013~2016年在美国加州大学加州纳米研究中心(CNSI)进行博士后研究工作,主要从事有机无机杂化及复合材料的开发与应用方面的研究。E-mail: qic@bit.edu.cn



刘 娜(1990—),女,黑龙江七台河人,博士研究生,2015年于北京理工大学获得硕士学位,主要从事有机无机钙钛矿太阳能电池制备方面的研究。E-mail: liunn0726@sina.com

## 《光学 精密工程》(月刊)

- 中国光学开拓者之一王大珩院士亲自创办的新中国历史最悠久的光学期刊
- 现任主编为国家级有突出贡献的青年科学家曹健林博士
- Benjamin J Eggleton, John Love 等国际著名光学专家为本刊国际编委

《光学 精密工程》主要栏目有现代应用光学(空间光学、纤维光学、信息光学、薄膜光学、光电技术及器件、光学工艺及设备、光电跟踪与测量、激光技术及设备);微纳技术与精密机械(纳米光学、精密机械);信息科学(图像处理、计算机应用与软件工程)等。

- \* 美国工程索引 EI 核心期刊
- \* 中国出版政府奖期刊提名奖
- \* 中国精品科技期刊
- \* 中文核心期刊
- \* 百种中国杰出学术期刊
- \* 中国最具国际影响力学术期刊

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

中国仪器仪表学会

地址:长春市东南湖大路 3888 号

电话:0431-86176855

电邮:gxjmgc@sina.com

定价:100.00 元/册

邮编:130033

传真:0431-84613409

网址: <http://www.eope.net>