

前驱体混合比例对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜微观结构及光伏器件性能的影响

季庚午^{1,2} 张晓楠^{1,2} 杨迎国^{1,3} 赵 滨^{1,3} 文 闻^{1,3} 高兴宇^{1,3}

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

3 (中国科学院微观界面物理与探测重点实验室 上海 201800)

摘要 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池具有优异的光电性质、简单的制备工艺等优点,短短几年内其最高光电转换效率已超过 21%,成为高效太阳能电池非常有前景的研发热点。一步溶液旋涂法是目前 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 等钙钛矿材料使用最广泛、最简便的制备方法。在制备中前驱体混合比例尤为关键,在一定程度上决定着薄膜结晶质量、表面形貌以及表面化学成分,并对最终器件效率产生重要影响。利用同步辐射掠入射 X 射线衍射(Grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)、扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)系统地研究了不同前驱体混合比例对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的结晶机理、表面形貌及化学组分的影响。研究表明,增加 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的混合比例虽然会增强钙钛矿晶体的织构现象、提升钙钛矿薄膜表面覆盖率,但器件效率大幅下降。XPS 结果表明,钙钛矿薄膜中前驱体碘甲烷和碘化铅反应不充分,残余驱体聚集在薄膜表面,这将导致器件载流子传输层/钙钛矿薄膜界面处载流子收集能力的降低,进而导致器件性能的降低。研究结果将为深入理解前驱体比例对高质量钙钛矿薄膜制备以及钙钛矿太阳能电池的光电转换性能和稳定性的影响机制提供必要的实验依据和指导。

关键词 甲胺铅碘钙钛矿薄膜, 前驱体比例, 同步辐射掠入射 X 射线衍射

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.120101

Influences of precursor ratio on microstructure of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film and photoelectric conversion properties of perovskite solar cell

JI Gengwu^{1,2} ZHANG Xiaonan^{1,2} YANG Yingguo^{1,3} ZHAO Bin^{1,3} WEN Wen^{1,3} GAO Xingyu^{1,3}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Background: Organometal perovskite solar cells (PSCs) have attracted widespread consideration due to their conversion efficiency exceeding 20%. Because their outstanding photoelectric properties and their preparation process are often simple, among which one-step process has been most widely used. **Purpose:** This study aims to determine whether the mixing ratio of the precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2 is particularly critical for the preparation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film, and thus influences the performance of PSCs. **Methods:** Synchrotron-based grazing incidence

国家自然科学基金(No.11175239、No.11605278、No.11675252)资助

第一作者: 季庚午, 男, 1990 年出生, 2012 年毕业于河海大学, 现为博士研究生, 主要从事钙钛矿薄膜的制备、表征以及性能测试研究

通信作者: 高兴宇, E-mail: gaoxingyu@sinap.ac.cn; 杨迎国, E-mail: yangyingguo@sinap.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.11175239, No.11605278, No.11675252)

First author: JI Gengwu, male, born in 1990, graduated from Hohai University in 2012, doctoral student, mainly engaged in the preparation, characterization and performance testing research of perovskite films

Corresponding author: GAO Xingyu, E-mail: gaoxingyu@sinap.ac.cn; YANG Yingguo, E-mail: yangyingguo@sinap.ac.cn

收稿日期: 2016-09-18, 修回日期: 2016-11-03

X-ray diffraction (GIXRD), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to study the microstructure, surface morphology, chemical compositions of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film prepared using one-step process with different precursor ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and PbI_2) ratios. **Results:** Results of GIXRD showed that the increase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ portion would reduce the degree of perovskite crystallinity with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ and few PbI_2 residue but enhance their preferential orientation along the out-of-plane direction, especially that of the perovskite (110) plane. In addition, a higher proportion of precursor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ improved the surface morphology of the perovskite film with a better coverage as revealed by SEM. On the other hand, XPS results demonstrated that the increasing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ portion caused Pb and I to enrich on the surface. **Conclusion:** The present study explored the influence of the mixing ratios of the precursors on the microstructure, surface morphology of perovskite films, as well as the device performance, which would provide experimental basis and guidance for preparing perovskite films for high performance perovskite solar cells with improved stability.

Key words Perovskite film, Precursor ratio, GIXRD

近年来,有机-无机杂化的钙钛矿太阳能电池的转换效率^[1-3]已从最初的 3.8% 迅速提升到 21% 以上。这主要是由于甲胺铅碘钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 等材料具有载流子迁移长度大(一般大于 100 nm,甚至超过 1 μm 以上)、光吸收效率高以及对缺陷不敏感等优点^[4-6]。此外,钙钛矿太阳能电池中的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜自身具有显著的双极性(既能高效率传输电子,也能高效率传输空穴)。由于吸收光子产生的激子的结合能很低(一般低于 50 meV),电子和空穴可以在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的晶界或晶粒边缘处分离,并在内建电场的作用下分别转移至电子传输层/钙钛矿和空穴传输层/钙钛矿界面,最终到达阴极和阳极^[7]。因此,钙钛矿层的质量,尤其是结晶性、均匀性和表面形貌是决定器件光电转化效率的关键因素^[8-9]。

为提高钙钛矿层的质量,研究人员不断优化和发掘制备方法和工艺。迄今,钙钛矿层的制备方法主要有单步法、两步法、双源共蒸法、蒸汽辅助法等,这些方法制备的钙钛矿太阳能电池都可以实现 12% 以上的光电转换效率^[10-13]。其中,一步溶液旋涂法是目前使用最为广泛的制备钙钛矿薄膜的方法。目前,基于该方法制备的钙钛矿薄膜层及钙钛矿太阳能电池获得最高效率(21%)^[3]。该方法简单快捷、易于在柔性衬底上大面积制备薄膜,便于大规模产业化应用。2012 年,Snath 等^[14]用一步法旋涂前驱体 PbCl_2 和 PbI_2 混合溶液制备了钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 薄膜,采用三氧化二铝(Al_2O_3)作为支架结构,得到了 10.9% 的光电转化效率。2014 年 Yang^[10]课题组基于一部溶液法旋涂混合卤族元素前驱体溶液制备了钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜,通过向传输层中注入 Co 或 Li 离子来提升载流子的传输速率、优化界面并控制钙钛矿成膜环境的相对湿度,得到了 19% 以上的光电转换效率。在一步溶液

旋涂法制备过程中,除了上述报道的改变前驱体中卤素的种类之外,Grätzel^[15]课题组首次报道了使用不同胺盐制备的钙钛矿太阳能电池,他们以碘甲脒 FAI ($\text{HN}=\text{CHNH}_3\text{I}$) 部分替代碘甲脒 MAI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) 作为钙钛矿材料的前驱体,采用一步溶液旋涂法制备了钙钛矿薄膜,增强了钙钛矿的光谱吸收,并得到了近 15% 的效率。Bi 等^[3]通过优化前驱体溶液中卤素前驱体 (PbI_2 、 PbBr_2) 和甲胺盐 (MABr ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)、FAI ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$)) 混合比例,有效调节了活性层的光学吸收和结晶性,从而使制备的钙钛矿太阳能电池表现出了显著升高的光电转换效率 (>21%)。由此可见,在一步溶液旋涂法制备有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池薄膜中,前驱体溶液的有效配制将对薄膜质量以及最终的器件效率都有至关重要的影响。

一步溶液旋涂法可以很方便地调控前驱体的混合比例,从而可以有效地改善钙钛矿的形貌与结晶性、光谱响应范围、载流子的迁移长度,最终提升钙钛矿太阳能电池器件的效率和稳定性^[4,8-9]。这方面研究主要集中在有机配体(FA/MA)、金属(Pb/Sn)、卤族元素(I/Cl/Br)的调控不同比例混合以及在前驱体溶液中添加剂的使用^[10,15-16],例如,调控钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜中卤素的比例。研究表明,少量的 Cl 离子掺杂不仅可以提高载流子的迁移长度,还可以促进排出多余的 CH_3NH_3^+ ,促进形成钙钛矿结构^[17],进而提高器件效率。然而,不同前驱体比例制备纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体以及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在钙钛矿晶体形成中的作用的相关报道并不多见,而钙钛矿的结晶性、形貌及均匀性是制约光生载流子在钙钛矿层中分离和传输的关键。一步溶液旋涂法所制备的钙钛矿薄膜的形貌和结晶性受前驱体比例、溶剂类型等制备条件的影响较大,深入探讨以不同前驱体比例制备的钙钛矿薄膜的结晶机理,有助于揭示

前驱体比例在钙钛矿成膜过程中的作用,为进一步优化一步溶液旋涂法成膜工艺提供必要的实验依据和理论指导。

本文将着重研究一步溶液旋涂法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 过程中,不同前驱体浓度比例 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的使用量)对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的结晶、表面形貌、均匀性(化学成分)的影响,同时结合器件光电转化效率测试结果,阐述适用于钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜制备的前驱体比例及其机理。利用同步辐射掠入射 X 射线衍射(Grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)、扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)以及 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)系统地研究了不同前驱体 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2) 混合比例制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的结晶特点、表面化学成分、表面形貌以及光伏器件性能。

1 实验

1.1 实验材料

制备钙钛矿薄膜所使用的材料 PbI_2 (纯度 99%) 溶剂二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF) (纯度 99%) 购自 Sigma, 实验中并未对上述材料作进一步的纯化处理。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (两次提纯后纯度 99.9%) 由本实验室参考文献[18]的方法合成。

1.2 钙钛矿薄膜制备

1.2.1 前驱体溶液配制

将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 按照摩尔比 3:1、2:1、1:1 混合同时溶于 1 mL 的 DMF 溶剂中,并置于手套箱中恒温 70 °C 下搅拌 12 h,使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbI_2 充分反应以形成均匀分散的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 溶液。

1.2.2 薄膜制备

首先,对氧化铟锡(ITO)导电玻璃预处理,将其分别依次在酒精、丙酮、酒精、去离子水中超声清洗各 20 min,最后用氧等离子体清洗 10 min。随后在清洗干净的 ITO 导电玻璃上旋涂($4\ 500\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 s)聚乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)溶液,接着在热台上 150 °C 下退火 10 min。退火完成后,将处理好的样品转移至手套箱中,旋涂($4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 s)不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ 比例的前驱体溶液。最后在 100 °C 的热台上退火处理 20 min。待薄膜的颜色由黄色完全变为黑色,取下形成的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜,自然冷却至室温备用。钙钛矿薄膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的厚度约为 300 nm。

1.2.3 器件制备

在钙钛矿薄膜表面依次旋涂 PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)的氯苯溶液($2\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 s)和 Bphen 溶液, Bphen 可以有效地改善电极和 PCBM 之间的界面,以提升电子传输效率^[19]。溶剂自然蒸发后,蒸镀 100 nm 的 Ag 电极。制备的钙钛矿太阳能电池器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (约 30 nm) / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (约 300 nm) /PCBM (约 60 nm) /Bphen (约 20 nm) /Ag (约 100 nm)。

1.3 测试方法

1.3.1 GIXRD

GIXRD 实验在上海同步辐射装置 BL14B1 衍射线站^[20]上完成。X 射线波长为 0.124 nm,掠入射角是 0.3°。曝光时间为 100 s。采用二维面探测器 MarCCD 225 收集衍射数据(面内和面外方向),直观地体现钙钛矿的空间结构^[21-23]。此外, GIXRD 对体相和衬底信号不敏感,可以有效地避免衬底信号对钙钛矿薄膜测试的影响,是研究表面结晶结构的理想方法之一。为了方便与文献对比, GIXRD 图谱的坐标采用衍射矢量表示($q=4\pi\sin\theta/\lambda$),其中: θ 是衍射角的一半, λ 是 X 射线波长。X 射线衍射实验都是在室温和大气环境中测量。

1.3.2 SEM

SEM (Quanta 200 FEG, FEI Co.)测量不同前驱体比例所制备的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜表面形貌。

1.3.3 XPS

XPS 实验是在超高真空系统中进行,其本底真空达到 5×10^{-8} Pa。将制备的钙钛矿样品从手套箱中取出,通过快速进样腔传输到分析室,进行 XPS 测量。单色化的 Al 靶(1 486.61 eV)作为激发光源。X 射线出射角为魔角 54.7°, PHOIBOS 100 分析器对出射电子进行收集。能量分辨率约为 0.45 eV。

1.3.4 器件性能测试

在太阳光模拟器(Newport, Class AAA solar simulator, 94023A-U)照射下,利用 Keithley 2400 数字源表对钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压特性曲线进行测量^[24]。

2 结果与讨论

2.1 同步辐射 GIXRD

Yu 等^[17]报道了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbI}_2$ 前驱体比例对制备的钙钛矿薄膜和器件的影响,从一维 X 射线衍射发现不同前驱体比例制备的钙钛矿

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在(110)晶面都有很强的衍射峰, 且在前驱体比例 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ 大于 2:1 时, 从(200)、(211)和(202)衍射峰消失判断薄膜材料出现较强的晶面择优取向。而 Wang 等^[18]和 Sun 等^[21]分别基于同步辐射二维 X 射线掠入射衍射结果发现甲胺铅碘钙钛矿晶体(110)晶面的择优取向对钙钛矿太阳能电池性能影响比较显著, 因此有必要进一步研究不同前驱体比例对钙钛矿晶体的结晶机理。图 1 为前驱体比例 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ 分别为 1:1、2:1、3:1 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的二维 GIXRD 图谱。从图 1 可以看出, 三种前驱体比例制备的钙钛矿薄膜在 $q_r=10 \text{ nm}^{-1}$ 位置的信号(对应于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体的(110)晶面衍射峰)有明显区别: 图 1(a)为环状衍射弧, 图 1(b)和(c)为面外方向随 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例逐渐增强的点状衍射峰和弱环状衍射弧的叠加。另外, 从图 1(a)可以看出, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$ 时, 不仅在 $q_r=10 \text{ nm}^{-1}$ 的位置呈现很强的各方位角强度较均匀分布的环状衍射弧信号, 并且在 $q_r=14 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q_r=17 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q_r=20 \text{ nm}^{-1}$ 及 $q_r=22.4 \text{ nm}^{-1}$ 处都有各方位角强度较均匀分布的环状衍射弧信号。这些峰位分别表示 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的(200)、(202)、(220)及(310)晶面^[18,22]。这些观测到的现象表明该比例下薄膜的结晶度很高, 但没有明显的择优取向, 表现为如图 2(a)所示的随机取向多晶结构; 而从图 1(b)和(c)可以看出, 随着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的比例增高, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ 的比

例增加到 2:1 和 3:1 时, 包括(110)晶面在内的各个钙钛矿衍射环整体强度下降, 同时在 $q_r=7 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_r=9 \text{ nm}^{-1}$ 出现两个新的微弱衍射峰, 这两个信号较弱的峰是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 (100)的衍射峰, 这些结果主要表明钙钛矿薄膜结晶度的下降, 并有少量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 未反应完全, 但主要现象为(110)和(220)方向由环状信号逐渐变化成为在强度主要集中在面外方向上的点状衍射峰和较弱的环状衍射弧的叠加信号, 这都说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜在(110)方向形成面外择优取向。因此, 可以通过图 2 说明在钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的薄膜存在一定的织构情况, 其薄膜中晶粒分布可能存在两种情况, 环状衍射信号对应的钙钛矿晶粒在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜是无择优取向的多晶结构, 表现为随机取向^[21], 如图 2(a)所示; 点状的衍射信号表明钙钛矿晶粒在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜是具择优取向的晶体结构, 表现为沿面外择优取向, 如图 2(b)所示。根据 Wang 等^[18]最近的研究报道, 钙钛矿薄膜具有(110)晶面有序结晶取向有利于电子和空穴的传输, 从而有利于电子和空穴沿着面外方向快速传输到电子传输层和空穴传输层, 最后被电极收集转化为有效的光电流, 从而提升器件的光电转换性能。我们的结果表明, 适当增加前驱体溶液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的比例有助于钙钛矿晶体形成较强的织构, 尤其是可以显著增加(110)晶面的织构强度, 以便提升载流子的迁移速率。

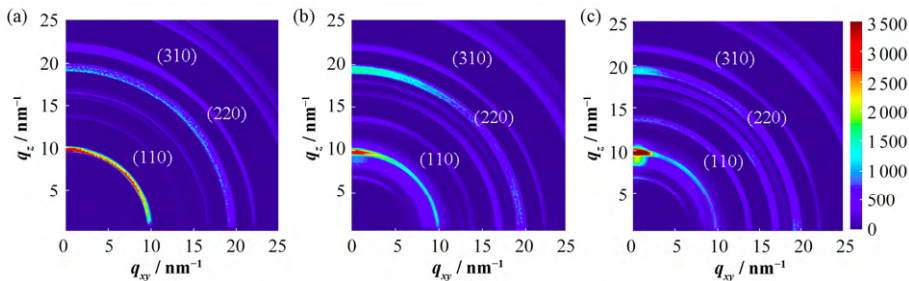


图 1 不同前驱体比例钙钛矿的 GIXRD 图

(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$, (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=2:1$, (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$

Fig.1 GIXRD patterns obtained from $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films using different precursor ratios.

(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$, (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=2:1$, (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$

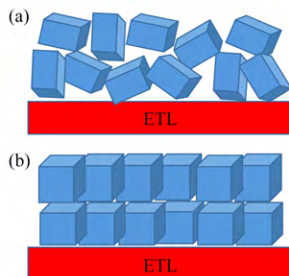


图 2 晶体堆积情况

(a) 无择优取向结构, (b) 择优取向结构

Fig.2 The schematic shows two possible stacking of perovskite crystallites. (a) No preferred orientation structure, (b) Preferred orientation structure

为了进一步定量地比较不同前驱体比例对甲胺铅碘钙钛矿的结晶度和晶面织构情况的影响, 我们对图 1 的二维衍射图谱进行分析。图 3 为在 $q_r=10 \text{ nm}^{-1}$ 的位置衍射强度随方位角的分布、衍射强度随 q_r 的分布(相同 q_r 对方位角进行积分)和一维面外掠入射 X 射线衍射谱。图 3(a)为钙钛矿薄膜 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的(100)晶面在方位角 $0^\circ-180^\circ$ 内的取向情况, 主要反映(110)晶面的织构取向分布。从图 3(a)可以明显地看出, 随着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的混合比例增加, (110)晶面在面外方向($\phi=90^\circ$, 该方向与衬底表面垂直)有明显的取向, 特别是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$ 比

例时该方向取向特别强；在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$ 比例时，不但在面外方向仅有较弱的峰，而且在其他方位角方向上也出现了分布范围很广的衍射信号。这进一步说明这种条件制备得到的钙钛矿主要呈现出多晶的结构特点，其钙钛矿晶粒的堆积方式较为随机取向，薄膜的织构现象不突出，如图 2(a)所示。随着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 含量的增加，(110)晶面在面外方向出现了逐渐增强的峰，说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜(110)晶面在面外方向结晶取向随之增强，其择优取向表现为面外方向，其钙钛矿晶粒的主要堆积方式由随机取向逐渐转变为面外择优取向。同时仍有少部分的随机取向晶粒存在，薄膜的织构现象比较明显，如图 2(b)所示。这一织构特点（晶面择优取向）具有重要的意义，例如据 Green 等^[23]采用开尔文探针力显微镜(Kelvin probe force microscopy)和导电原子力显微镜(Conductive atomic force microscope)研究 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中晶粒边界处的载流子分离和收集，发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中晶粒的取向比结晶性对于钙钛矿太阳能电池的性能更加重要。而在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$ 时，由于(110)晶面在较强的面外方向择优取向，将会大大促进载流子传输和分离，有可能有效提升光生电流强度和器件开路电压。图 3(b)反映的是整个钙钛矿薄膜的结晶度，可以看出，

在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$ 时薄膜表现出的最强的衍射峰强度和最窄的衍射峰宽度（如 110、220、310 衍射峰等），说明此比例下的整个薄膜具有最好的结晶度，而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 增多时，结晶度明显下降，但 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ 比例由 2:1 增加为 3:1 时，钙钛矿(110)晶面等衍射峰强差别不大，反应其结晶度不再下降；同时， $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ 比例在 2:1 和 3:1 时，在 $q_z=7 \text{ nm}^{-1}$ 和 $q_z=9 \text{ nm}^{-1}$ 出现分别属于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 (100)的两个新的微弱衍射峰，考虑到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 衍射强度会远低于 PbI_2 ，证明此时 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的量应该远多于 PbI_2 ；而少量 PbI_2 的出现，表明在制备中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 过多时反而有 PbI_2 未充分反应，同时也有较多的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ，这个结果与报道相吻合：过量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 会阻碍前驱体反应的进行，使之反应变慢^[17]。图 3(c)则反映了薄膜面外方向的结晶特点，表现出不同于图 3(b)的衍射峰强度分布，在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$ 时薄膜(110)晶面表现出的最强的衍射峰强度，这说明这个比例下的薄膜沿面外方向具有最好的结晶度，具有较好的(110)面外晶面择优取向。因此，对甲胺铅碘钙钛矿晶体的结晶度和晶面择优取向影响的系统研究，尤其是(110)晶面的织构和结晶性研究，将有助于我们系统认识薄膜结晶对器件性能及稳定性的影响^[18]。

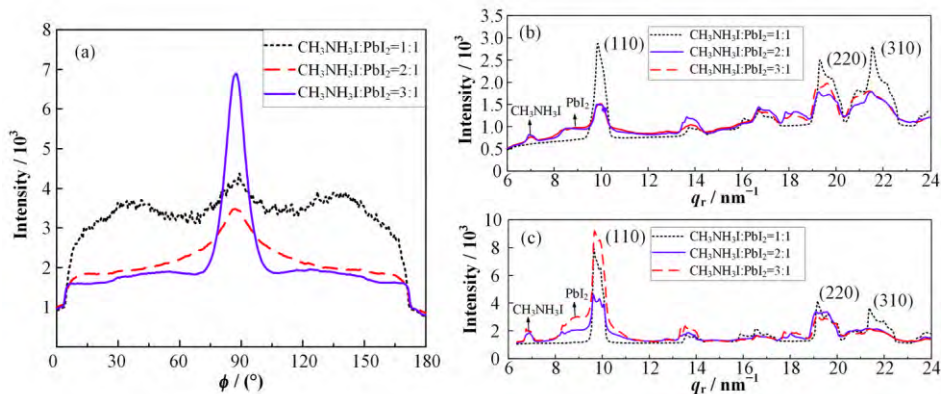


图 3 不同前驱体比例制备钙钛矿薄膜 GIXRD 衍射谱对比
(a) (110)晶面方位角分布，(b) 衍射强度随 q_r 的分布，(c) 一维面外掠入射 X 射线衍射谱

Fig.3 GIXRD 1D integral image of perovskite films of different precursor ratios.
(a) The (110) diffraction peaks as functions of azimuth angle, (b) Radially integrated intensity plots along azimuth ($0^\circ-180^\circ$) as the function of q_r , (c) Out-of-plan GIXRD of the perovskite thin films

2.2 SEM 表面形貌

图 4 是采用前驱体比例 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1, 2:1, 3:1$ 制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的扫描电镜图，所有图的放大倍率均为 10^4 ，从图 4 中可以看出，制备的钙钛矿薄膜表面形貌、孔洞和晶粒分布与尺寸的演化情况。由图 4，随着前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 含量增多，形成的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的表面覆盖率变大、

孔洞变少且变得越来越小。其中，从图 4(a)可以看出，在前驱体比例为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$ 时，钙钛矿晶粒最大且随机分散在衬底的表面；图 4(b-c)显示随着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 含量的增加，薄膜结晶晶粒逐渐细化和钙钛矿晶粒的堆积逐渐变得有序规整，这表明随着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例的增加钙钛矿晶粒逐渐转变为有序堆积，这与前面 GIXRD 反映的钙钛矿晶粒的(110)晶面织构越来越强的结果基本一致，这充分反映了

随着碘甲烷浓度的增加将会引起钙钛矿薄膜表面覆盖率的大幅提高和薄膜中孔洞数目的有效减少^[25]。这种变化规律也与 Yu 等^[17]用观测到的形貌变化非常一致。覆盖率提高将会减少电荷传输层在钙钛矿活性层表面的浸渗,从而有效减少电子传输层与

空穴传输层接触,进而减少光电流损失和降低器件的串联电阻等,最终将会大幅改善钙钛矿太阳能电池的光电转换性能。以上结果进一步说明控制调控前驱体的混合比例会显著影响钙钛矿晶体的形成和钙钛矿薄膜的形貌。

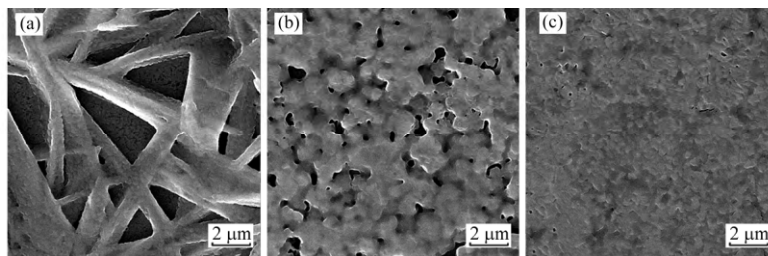


图 4 不同前驱体比例合成钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜 SEM 图
(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$, (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=2:1$, (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$
Fig.4 SEM images of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film using different precursor ratios.
(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$, (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=2:1$, (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$

2.3 XPS

为了研究薄膜表面化学成分的变化,图 5 给出了不同前驱体比例($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$ 、 $2:1$ 、 $1:1$)制

备的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的 C 1s、N 1s、Pb 4f、I 3d 芯能级谱。

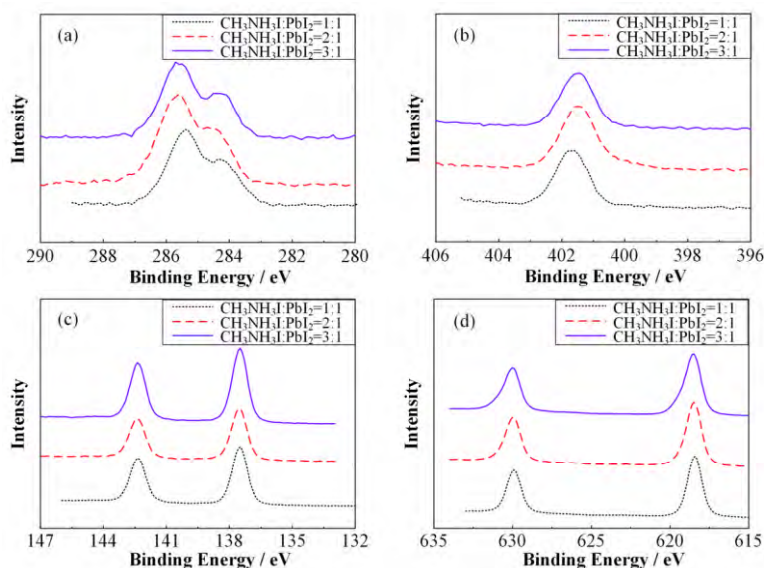


图 5 不同前驱体比例合成钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 所得的 C 1s (a)、N 1s (b)、Pb 4f (c)、I 3d (d) 芯能级谱
Fig.5 Core level XPS spectra of C 1s (a), N 1s (b), Pb 4f (c), I 3d (d) of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films using different precursor ratios.

在 XPS 测试过程中,保持每次测试条件一致(通能、狭缝、测试距离等)。根据 $n_1/n_2=(I_1/S_1)/(I_2/S_2)$ (其中: I 是峰面积, S 是对应的原子灵敏度因子)对各元素芯能级谱进行分析,可以定量计算不同前驱体比例制备的钙钛矿薄膜表面的化学成分及其相对比例^[26]。采用高斯-洛伦兹双分布函数,分别对 C 1s、N 1s、Pb 4f、I 3d 的光电子能谱峰进行拟合,得出各个谱峰的峰面积。峰面积以其对应的原子灵敏度因子^[26]进行归一化,可得各个前驱体比例下的各元素组分的含量情况,如表 1 所示。

表 1 不同前驱体比例制备条件下钙钛矿薄膜表面各元素的峰面积/其原子灵敏度因子比值

Table 1 The value of photoemission peak area of different elements/ASF (atomic sensitivity factor) obtained from $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films using different precursor ratios.

前驱体比例 Precursor ratio	元素 Element			
	C	N	Pb	I
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$	3 776	3 462	3 147	9 757
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=2:1$	6 886	5 230	1 743	10 108
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$	5 571	4 642	2 418	11 149

钙钛矿薄膜表面化学元素成分和各组分相对比例可以反映前驱体在形成钙钛矿晶体时的反应是否充分及有无杂质或溶剂的残留等,通过计算可以发现,前驱体比例 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=1:1$ 时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中 C:N:Pb:I 元素的化学计量比最接近 1:1:1:3,说明在该比例下, PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 充分反应,未出现 PbI_2 或者 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在薄膜表面富集,这与之前 GIXRD 结果吻合;而在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 过量情况下,C 和 N 的比例也相应随之变大;当 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=2:1$ 时,薄膜表面 C:N:Pb:I 化学元素计量比接近于 3:3:1:5。我们进行一种简单的分析,考虑到钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 化学元素计量比为 1:1:1:3,另有多余的 C:N:I=2:2:2,正好代表了两份 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,说明这种比例下有较多未反应的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 富集在薄膜表面;而当 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$ 时,薄膜表面 C:N:Pb:I 化学元素计量比接近于 2:2:1:4,除去钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 化学元素计量比 1:1:1:3,余下有 C:N:I=1:1:1 代表了一份 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,说明残余 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 量反而有所减少。残余 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的存在与 GIXRD 实验中图 1(b) 和(c)中都出现了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ($q_r=7 \text{ nm}^{-1}$)衍射峰相吻合。图 3(b)中该衍射峰强度确实是在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=3:1$ 时较弱于在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2=2:1$ 时,与我们 XPS 分析结果吻合。由于二者强度远小于两倍差别,考虑到 XPS 的纳米级表面灵敏度与 GIXRD 较大的微米级探测深度,这种差异可能是表面与体相的化学成分差别所导致。前面化学成分的简单分析,在考虑 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 化学元素计量比 1:1:1:3 时候,由于 GIXRD 发现了残余的 PbI_2 (见图 3(b)和(c)),其实这部分中也包含了未完成反应的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 ,只是这种简单分析无法区分是否有残余的 PbI_2 。

以上结果表明,不同前驱体比例将导致所制备的钙钛矿薄膜有很大的差异,为了进一步直接研究这些差异对器件性能的影响,图 6 给出了采用不同前驱体比例制备的钙钛矿太阳能电池的光电流密度-光电压曲线。

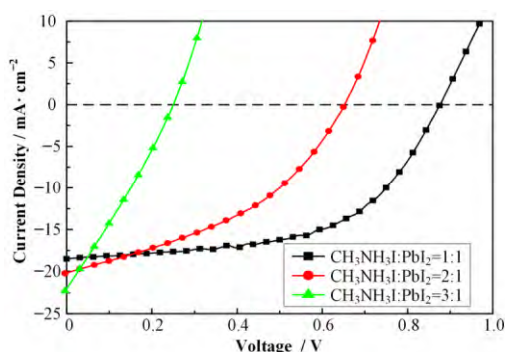


图 6 不同前驱体比例制备的钙钛矿太阳能电池的光电流密度-光电压曲线

Fig.6 Current density-voltage (J - V) curves of PSCs based on perovskite films using different precursor ratios.

从图 6 结果可以看出,前驱体比例为 1:1 时,器件转换效率(Power conversion efficiency, PCE)为 9.08%,开路电压 $V_{oc}=0.86 \text{ V}$,短路电流 $J_{sc}=18.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,填充因子(Fill factor, FF)为 0.56;前驱体比例为 2:1 时,PCE 为 5.38%, $V_{oc}=0.65 \text{ V}$, $J_{sc}=20.12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,FF 为 0.41;前驱体比例为 3:1 时,PCE 为 1.53%, $V_{oc}=0.24 \text{ V}$, $J_{sc}=21.77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,FF 为 0.29。前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例增加,短路电流 J_{sc} 增加。短路电流与薄膜质量密切相关,其增加主要是因为薄膜覆盖率的增加。然而,随着前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例的升高,器件的效率越来越低,这可能主要因为前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例增加,导致前驱体形成钙钛矿结构的反应不充分。当 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ 的混合比例增加为 2:1 和 3:1 时,GIXRD 和 XPS 的结果显示有越来越多的碘甲烷 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 的残余。GIXRD 的结果表明随着前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例增加虽然面外取向增强,但是其整体的结晶性变差,以及出现的 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,都可能会影响器件效率。而 XPS 结果表明的是表面的化学组分,说明前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例增加,表面会越来越富集 PbI_2 ,这会影晌载流子的分离、传输和收集,从而引起效率下降。

综上所述,尽管随着前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例增加,钙钛矿薄膜沿面外方向具有较好的结晶度,以及(110)面外晶面择优取向,表面形貌得以改善,覆盖率增加显著,但是器件效率大幅下降,这可能主要是前驱体中过多的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 导致其与 PbI_2 反应不充分引起的效率降低,且残余量越多其器件效率下降越明显。这说明影响钙钛矿太阳能电池性能的不仅是表面覆盖率以及结构取向性等因素,更为重要的是钙钛矿薄膜中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 反应是否充分。因此应尽量避免两个前驱体反应物的残余,否则 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 残余越多,器件性能越差。在之后的研究中,可以通过特殊的钙钛矿薄膜处理工艺,以去除前驱体中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 含量较多情况下 PbI_2 的残余问题,比如可以用沸点更高的溶剂、提高退火的温度和时间、通过合适的一些添加剂促进反应的钙钛矿前驱体向钙钛矿结构转变以及提高反应速率等方法。

3 结语

本文利用同步辐射 GIXRD、SEM 和 XPS 技术系统地研究了不同前驱体混合比例对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的结晶机理、表面形貌、化学成分的影响。实验研究表明,前驱体比例的不同会造成钙钛矿薄膜中晶体的结晶性和织构情况发生明显变化,随着

CH₃NH₃I 增多, 虽然薄膜结晶度会降低, 残余 CH₃NH₃I 和少量 PbI₂, 但晶面织构现象变得越显著, 尤其是(110)晶面织构十分显著; SEM 则表明随着前驱体 CH₃NH₃I 比例的提高, 有助于改善钙钛矿薄膜表面形貌, 提高薄膜的覆盖率。通过系统研究前驱体的混合比例对钙钛矿薄膜的形貌、结晶性和织构以及表面化学成分的影响, 发现提高 CH₃NH₃I 将有助于成膜质量。然而器件光伏性能测试表明随着 CH₃NH₃I 的混合比例的增加, 器件效率大幅下降, 这主要与钙钛矿薄膜中碘甲胺和碘化铅反应不充分有关, 残余的碘甲胺和碘化铅在薄膜表面的富集导致其器件效率下降。本工作的研究结果将有助于揭示甲胺铅碘钙钛矿薄膜的成膜机理和改善薄膜制备工艺, 为进一步提升钙钛矿太阳能电池的光电转换性能和稳定性提供必要的实验依据和指导。今后工作将着重控制优化前驱体混合比例和尝试新的薄膜处理工艺, 比如提高钙钛矿薄膜的退火时间和温度或者添加可以促进前驱体反应的添加剂, 减少前驱体反应残余, 以得到更佳质量的甲胺铅碘钙钛矿薄膜及相应的钙钛矿太阳能电池器件。

参考文献

- 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. DOI: 10.1021/ja809598r
- Yang W S, Noh J H, Jeon N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange[J]. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234–1237. DOI: 10.1126/science.aaa9272
- Saliba M, Matsui T, Seo J Y, *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(6): 1989–1997. DOI: 10.1039/c5ee03874j
- Dong Q, Fang Y, Shao Y, *et al.* Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals[J]. *Science*, 2015, **347**(6225): 967–970. DOI: 10.1126/science.aaa5760
- Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, **342**(6156): 341–344. DOI: 10.1126/science.1243982
- Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(8): 2448–2463. DOI: 10.1039/c4ee00942h
- Sum T C, Mathews N. Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(8): 2518–2534. DOI: 10.1039/c4ee00673a
- Song T B, Chen Q, Zhou H, *et al.* Perovskite solar cells: film formation and properties[J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2015, **3**(17): 9032–9050. DOI: 10.1039/c4ta05246c
- Jung H S, Park N G. Perovskite solar cells: from materials to devices[J]. *Small*, 2014, **11**(1): 10–25. DOI: 10.1002/sml.201402767
- Zhou H, Chen Q, Li G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, **345**(6196): 542–546. DOI: 10.1126/science.1254050
- Im J H, Kim H S, Park N G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: one-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃[J]. *APL Materials*, 2014, **2**(8): 81510. DOI: 10.1063/1.4891275
- Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, **501**(7467): 395–398. DOI: 10.1038/nature12509
- Chen Q, Zhou H, Hong Z, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(2): 622–625. DOI: 10.1021/ja411509g
- Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, **338**(6107): 643–647. DOI: 10.1126/science.1228604
- Pellet N, Gao P, Gregori G, *et al.* Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(12): 3151–3157. DOI: 10.1002/anie.201309361
- Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, *et al.* Anomalous band gap behavior in mixed Sn and Pb perovskites enables broadening of absorption spectrum in solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(22): 8094–8099. DOI: 10.1021/ja5033259
- Yu H, Wang F, Xie F, *et al.* The role of chlorine in the formation process of “CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x” perovskite[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(45): 7102–7108. DOI: 10.1002/adfm.201401872
- Wang Z K, Li M, Yang Y G, *et al.* High efficiency Pb-In

- binary metal perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**: 6695–6703. DOI: 10.1002/adma.201600626
- 19 Qian M, Li M, Shi X B, *et al.* Planar perovskite solar cells with 15.75% power conversion efficiency by cathode and anode interfacial modification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(25): 13533–13539. DOI: 10.1039/c5ta02265g
- 20 Yang T Y, Wen W, Yin G Z, *et al.* Introduction of the X-ray diffraction beamline of SSRF[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, **26**(2): 020101. DOI: 10.13538/j.1001-8042/nst.26.020101
- 21 Wu Z, Bai S, Xiang J, *et al.* Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(18): 10505. DOI: 10.1039/c4nr03181d
- 22 Tseng Z L, Chiang C H, Wu C G. Surface engineering of ZnO thin film for high efficiency planar perovskite solar cells[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 13211. DOI: 10.1038/srep13211
- 23 Yun J S, Ho-Baillie A, Huang S, *et al.* Benefit of grain boundaries in organic-inorganic halide planar perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(5): 875–880. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b00182
- 24 Yang Y, Feng S, Li M, *et al.* Structure, optical absorption, and performance of organic solar cells improved by gold nanoparticles in buffer layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(44): 24430–24437. DOI: 10.1021/acsami.5b07983
- 25 Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, *et al.* Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(1): 151–157. DOI: 10.1002/adfm.201302090
- 26 Scofield J H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1 254 eV and 1 487 eV[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, **8**(2): 129–137. DOI: 10.1016/0368-2048(76)80015-1