

# 新型 薄膜太阳能电池

XINXING  
BAOMO TAIYANGNENG DIANCHI

丁建宁 编著

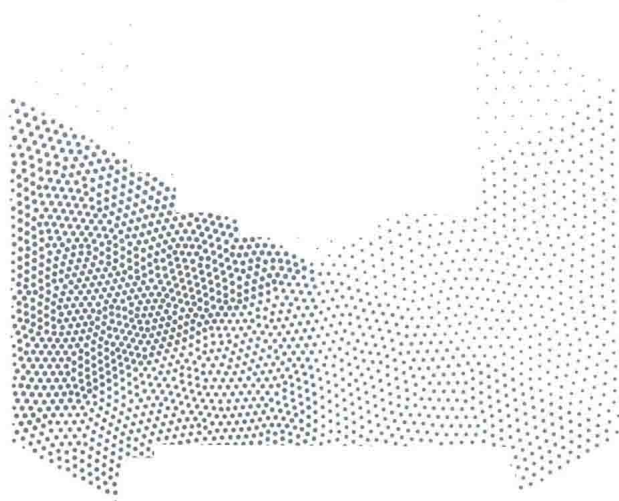


化学工业出版社

# 新型 薄膜太阳能电池

XINXING  
BAOMO TAIYANGNENG DIANCHI

丁建宁 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《新型薄膜太阳能电池》重点介绍了新型薄膜太阳能电池材料、结构、工艺及性能研究进展等。本书共分为三篇，其中第一篇为有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池，介绍了钙钛矿光伏材料结构与性能，阐述了钙钛矿薄膜的制备和优化技术，剖析了钙钛矿太阳能电池的材料组成和结构，讨论了钙钛矿电池稳定性等关键技术问题，并对钙钛矿电池在柔性和叠层器件等方面的应用进行了详尽分析。第二篇为新型半导体化合物薄膜太阳能电池，包括铜锌锡硫等四元半导体薄膜电池、铜铟硒等三元半导体薄膜电池及 $Sb_2Se_3$ 、 $Sb_2S_3$ 等二元半导体薄膜电池三大类，对其结构、缺陷、物理性质、光电性能等进行分析，介绍了电池光吸收层的制备技术和缓冲层的改进手段。第三篇是有机薄膜太阳能电池，概述了有机电池的工作原理、制备方法和电池材料等。

本书可供光伏太阳能电池行业的企业和科研单位工艺研究与技术开发人员使用，也可供各高等院校相关专业师生学习参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

新型薄膜太阳能电池/丁建宁编著. —北京: 化学工业出版社, 2018.12

ISBN 978-7-122-33132-8

I. ①新… II. ①丁… III. ①薄膜太阳能电池 IV. ①TM914.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第230382号

责任编辑: 袁海燕  
责任校对: 边涛



向东  
王晓宇

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装: 北京瑞禾彩色印刷有限公司

710mm × 1000mm 1/16 印张18 字数323千字 2018年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 128.00元

版权所有 违者必究



能源危机与环境污染已成为当代人类发展面临的巨大挑战。太阳能电池的清洁性、安全性、资源可再生性等一系列优点更加凸显。越来越多的国家开始实行“阳光计划”，各个国家相继制定了一系列推动光伏发电的优惠政策，为光伏产业创造了良好的发展机遇和巨大的市场空间。1954年，贝尔实验室制备出第一块晶硅太阳能电池，光电转换效率（PCE）为4.5%。经过不断努力，目前单晶硅太阳能电池的效率已达到了26.6%。晶硅电池技术成熟，占据了电池市场90%以上的份额，在工业生产和大规模光伏应用领域占有统治地位。

即便如此，因薄膜太阳能电池具有生产成本低、能量回收期短、便于大面积连续生产、运输安装方便等特点，也备受关注。晶体硅是间接带隙半导体材料，光吸收系数相对较低，晶硅电池所用硅片厚度在180  $\mu\text{m}$ 左右。非晶硅的光吸收系数远高于晶体硅，制备太阳能电池所需的非晶硅薄膜只需要1  $\mu\text{m}$ 厚，大大降低了材料的需求量。该材料的沉积温度低，可以直接沉积在玻璃、不锈钢和塑料膜等衬底上。非晶硅太阳能电池技术发展最早，已实现大规模生产，但是非晶硅材料在光照时存在光致衰退现象。另外，非晶硅材料带隙较宽，难以吸收700nm波长以上的光子，限制了其对太阳光谱的利用率。微晶硅材料，是一种非晶与微晶硅颗粒组成的混合相材料，其带隙最低可接近单晶硅的1.1eV，并且稳定性高，而且微晶硅电池基本无衰退。相对于非晶硅电池而言，采用非晶硅/微晶硅叠层电池既可拓宽电池长波光谱响应，又可提高电池的稳定性。日本夏普和三菱公司最早实现非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池产业化生产，生产线产能30MW以上。近些年来，以GaAs等III-V族化合物、CdS和CdTe等II-VI族化合物以及铜铟镓硒（Cu-In-Ga-Se, CIGS）等为代表的半导体化合物薄膜太阳能电池技术发展迅速，转换效率均能超过20%，部分技术已经实现规模化生产。但是，电池的缺陷也十分突出，As、Cd等元素含有剧毒，对环境和人类健康存在很大威胁，而In则是稀有金属，提取困难。因此，尽管具有高效率、低成本的优势，仍然无法实现大规模生产和应用。

为此人们提出进一步利用新材料和新技术制备更清洁环保的高效电池，主要包括有机聚合物太阳能电池、新型半导体化合物太阳能电池和有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池等。最引人注目的是近几年发展起来的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电

池，其转换效率从2009年初报道的3.8%迅速飙升至22.7%，很快成为了太阳能电池研究领域中的焦点。有机-无机杂化钙钛矿材料被引入太阳能电池领域后，大大超越染料敏化太阳能电池和有机化合物太阳能电池，显示出工业化潜力。基于有机金属卤化物的钙钛矿太阳能电池被认为是近年来光伏领域最重要的发明之一。

本书重点选取几类目前还处于研究阶段、有可能取得突破实现大规模产业化的薄膜太阳能电池进行介绍。希望对太阳能电池领域的研究人员有一些借鉴。

在本书的编著过程中，张帅、贾旭光、王书博、房香、郭华飞、蒋君、马昌昊、孙越、陆永婷、许林军、郭晓海、刘巍等进行了部分资料收集，袁宁一、房香、张婧、林本才、邱建华、张克智、董旭帮助校对。由于编者学识所限，加之时间仓促，书中不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编著者

2018年7月

第1篇

001

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池

第1章 有机-无机杂化钙钛矿光伏材料结构与性能 / 002

- 1.1 三维有机-无机杂化钙钛矿光伏材料 / 003
  - 1.1.1 A位改变 / 004
  - 1.1.2 B位改变 / 008
  - 1.1.3 X位改变 / 009
- 1.2 二维有机-无机杂化钙钛矿光伏材料 / 011
- 1.3 有机-无机杂化钙钛矿材料中载流子动力学 / 013
- 参考文献 / 016

第2章 钙钛矿吸收层制备及优化 / 020

- 2.1 有机-无机杂化钙钛矿吸收层的制备方法 / 020
  - 2.1.1 一步旋涂法 / 020
  - 2.1.2 分步液浸法 / 024
  - 2.1.3 两步旋涂法 / 025
  - 2.1.4 气相沉积法 / 025
- 2.2 钙钛矿薄膜的改性 / 027
  - 2.2.1 有机或无机分子添加剂 / 028
  - 2.2.2 卤素阴离子X对I元素的部分取代 / 032
  - 2.2.3 阳离子对MA的取代 / 034
- 2.3 无铅钙钛矿光伏材料制备方法及性能研究 / 039
  - 2.3.1 新型无铅类钙钛矿光伏材料的出现 / 039
  - 2.3.2 非铅类钙钛矿的研究现状 / 039
  - 2.3.3 钙钛矿衍生物 / 045
  - 2.3.4 新型钙钛矿太阳能电池的发展前景 / 051
- 参考文献 / 052

第3章 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池结构 / 059

- 3.1 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池组成材料 / 059

- 3.1.1 电子传输层 / 059
- 3.1.2 空穴传输层 / 067
- 3.2 常见的钙钛矿电池结构 / 081
  - 3.2.1 介孔结构 / 081
  - 3.2.2 平面结构 / 082
  - 3.2.3 无电子传输层结构钙钛矿太阳能电池 / 084
  - 3.2.4 无空穴传输层结构钙钛矿太阳能电池 / 085
  - 3.2.5 无空穴传输层碳电极结构 / 085
- 3.3 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池极限效率 / 087
- 参考文献 / 087

#### **第4章 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的稳定性 / 093**

- 4.1 水氧条件下的稳定性 / 094
- 4.2 高温条件下的稳定性 / 100
- 4.3 光照条件下的稳定性 / 102
- 4.4 小结 / 106
- 参考文献 / 107

#### **第5章 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池低温工艺及柔性器件 / 112**

- 5.1 钙钛矿太阳能电池低温工艺 / 113
- 5.2 柔性电极 / 114
- 5.3 平板柔性钙钛矿太阳能电池 / 116
  - 5.3.1 n-i-p型柔性钙钛矿太阳能电池 / 116
  - 5.3.2 p-i-n型柔性钙钛矿太阳能电池 / 120
- 5.4 纤维型钙钛矿太阳能电池 / 123
- 5.5 小结 / 127
- 参考文献 / 127

#### **第6章 有机-无机杂化钙钛矿叠层太阳能电池 / 132**

- 6.1 钙钛矿叠层太阳能电池结构 / 133
  - 6.1.1 机械堆叠4-T叠层电池 / 133
  - 6.1.2 光学耦合4-T叠层电池 / 135
  - 6.1.3 单片集成2-T叠层电池 / 138
- 6.2 透明电极或复合层 / 144
  - 6.2.1 透明电极材料 / 144
  - 6.2.2 2-T叠层电池的中间复合层 / 148
- 6.3 钙钛矿叠层太阳能电池的能量损失分析 / 149
  - 6.3.1 光损失 / 149
  - 6.3.2 电损失 / 151



6.3.3 电流失配导致的能量损失 / 151

6.4 钙钛矿叠层电池效率极限 / 151

6.5 小结 / 153

参考文献 / 154

## 第2篇

159

### 新型半导体化合物薄膜太阳能电池

#### 第7章 铜锌锡硫 (CZTS) 薄膜太阳能电池 / 160

7.1 CZTS的晶体结构及缺陷分析 / 161

7.2 CZTS电池结构 / 164

7.3 CZTS吸收层的制备方法 / 166

7.3.1 磁控溅射法 / 166

7.3.2 蒸发法 / 166

7.3.3 溶液法 / 167

7.3.4 纳米晶法 / 169

7.4 CZTS改性及其电池应用 / 170

7.4.1 Ag基新型四元半导体电池 / 171

7.4.2 CZTiS新型四元半导体电池 / 172

7.4.3 CCTS新型四元半导体电池 / 173

7.5 CdS缓冲层的制备方法 / 175

7.6 缓冲层改进 / 175

7.6.1  $Zn_{1-x}Cd_xS$ 缓冲层 / 176

7.6.2 ZnS缓冲层 / 177

7.6.3  $Mg_{1-x}Zn_xO$ 缓冲层 / 177

7.6.4 ZTO缓冲层 / 178

7.6.5  $CeO_2$ 缓冲层 / 178

7.6.6 AZTS缓冲层 / 179

参考文献 / 180

#### 第8章 铜铟硒 (CIS) 薄膜太阳能电池 / 185

8.1 CIS晶体结构及物理性能 / 185

8.2 CIS电池结构 / 189

8.3 CIS电池的制备 / 191

8.3.1 CIS吸收层的制备 / 191

8.3.2 CdS缓冲层 / 199

8.3.3 窗口层 / 199

8.4 其他三元半导体化合物电池 / 200



8.4.1  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  / 200

8.4.2  $\text{CuSbX}_2$  / 203

参考文献 / 209

## 第 9 章 新型二元半导体化合物薄膜太阳能电池 / 215

9.1  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  薄膜太阳能电池 / 215

9.1.1  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  晶体结构与物理光电性能 / 215

9.1.2  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  电池结构及性能分析 / 218

9.1.3  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  薄膜的制备方法 / 219

9.1.4  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  吸收层的优化及现状 / 226

9.1.5 无 Cd 缓冲层的研究 / 228

9.2  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池 / 231

9.2.1  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的结构及物理性质 / 231

9.2.2  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的制备方法 / 232

9.2.3  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  薄膜太阳能电池性能 / 233

参考文献 / 235

## 第 3 篇

239

## 有机薄膜太阳能电池

### 第 10 章 有机薄膜太阳能电池概论 / 240

10.1 有机太阳能电池结构及其工作原理 / 240

10.1.1 肖特基结构 / 240

10.1.2 双层 D/A 异质结结构 / 241

10.1.3 D/A 本体异质结结构 / 242

10.1.4 叠层结构 / 242

10.2 有机薄膜太阳能电池制备方法 / 243

10.2.1 真空沉积法 / 243

10.2.2 溶液法 / 243

10.3 有机薄膜太阳能电池材料 / 245

10.3.1 有机小分子材料 / 245

10.3.2 聚合物材料 / 267

10.4 小结 / 273

参考文献 / 274

## 第1篇

# 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池

# 第1章 有机-无机杂化钙钛矿 光伏材料结构与性能

1839年, Gustav Rose在俄罗斯乌拉尔山脉首次发现了 $\text{CaTiO}_3$ 这种矿物,之后以俄罗斯地质学家Perovski的名字命名<sup>[1]</sup>。狭义的钙钛矿特指 $\text{CaTiO}_3$ ,广义的钙钛矿是指具有钙钛矿结构的 $\text{ABX}_3$ 型化合物,其中A为 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 等半径大的阳离子,B为 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Mn}^{6+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 等半径小的阳离子,X为 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等阴离子。这些半径大小不同的离子共同构筑一个稳定的晶体结构。

$\text{ABX}_3$ 晶体结构如图1-1所示, $\text{BX}_6$ 构成正八面体, $\text{BX}_6$ 之间通过共用顶点X连接,构成三维骨架。A嵌入八面体间隙中使晶体结构得以稳定。本文主要介绍的是具有光敏性质的钙钛矿材料。1956年,人们在 $\text{BaTiO}_3$ 这种材料中发现了光伏效应<sup>[3]</sup>,但直到1980年 $\text{KPI}_3$ 等无机钙钛矿才被作为光伏材料首次报道,其带隙为1.4~2.2eV。1987年,Weber<sup>[4]</sup>首次将甲胺( $\text{H}_3\text{CNH}_2$ ,缩写MA)引入钙钛矿晶体结构中,形成了有机-无机杂化钙钛矿。目前典型的光伏钙钛矿结构中,A一般为 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (MA)、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ (FA)等;B为 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 等;X为 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 等。A还可以为有机离子和无机离子的混合体,也可是单纯的有机或者无机离子,相应地形成有机-无机杂化钙钛矿或者纯无机钙钛矿材料。

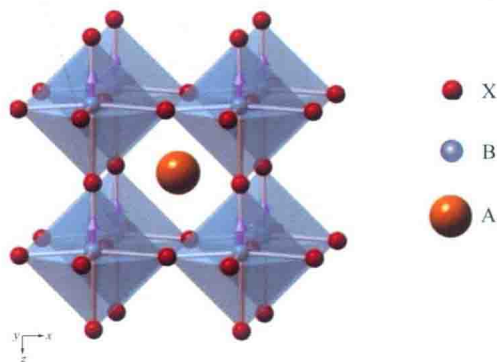


图1-1  $\text{ABX}_3$ 晶体结构<sup>[2]</sup>

A为 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ 等;B为 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 等;X为 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 等

## 1.1

## 三维有机-无机杂化钙钛矿光伏材料

对于钙钛矿的晶体结构，Goldschmidt<sup>[5]</sup>提出利用容忍因子（tolerance factor）来预测钙钛矿结构的稳定性，其方程为：

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

式中  $t$ ——容忍因子；

$r_A$ ——A离子半径；

$r_B$ ——B离子半径；

$r_X$ ——X离子半径。

当 $t$ 介于0.8 ~ 1时，钙钛矿型化合物处于结构稳定的状态，当 $t$ 小于0.8，或者大于1时， $ABX_3$ 钙钛矿结构将消失，并对光不再敏感。目前研究最多的 $CH_3NH_3PbI_3$ （ $MAPbI_3$ ）的 $t$ 值为0.834。

通过控制工艺条件和制备过程，利用溶液法制备的 $MAPbI_3$ 薄膜，其缺陷态密度可低至 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。而 $MAPbI_3$ 单晶的缺陷态密度更可低至 $10^9 \sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$ <sup>[6,7]</sup>；电子和空穴迁移率可达 $10 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，扩散长度大于 $100 \text{nm}$ <sup>[8]</sup>；禁带宽度为 $1.55 \text{eV}$ ，吸收边可达 $800 \text{nm}$ ，在 $600 \text{nm}$ 处的光吸收系数为 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-1}$ <sup>[9,10]</sup>。同时因属于直接带隙半导体， $MAPbI_3$ 具有很高的消光系数。当 $MAPbI_3$ 的薄膜厚度为 $300 \sim 400 \text{nm}$ 时，对可见光的吸收率可达90%以上，当薄膜厚度大于 $600 \text{nm}$ 时，对可见光的吸收率可达99%。显然，其对可见光的吸收能力远远高于晶体硅等无机半导体材料。

尽管基于 $MAPbI_3$ 的钙钛矿太阳能电池最高效率可以达到20%<sup>[11]</sup>，但是 $MAPbI_3$ 自身具有一些固有缺点，如湿度稳定性差、热稳定性差。在空气中易分解，长时间的光照会导致电池发热而失效，而且环境温度超过 $57^\circ\text{C}$ 材料就会发生相变，这些都严重限制了 $MAPbI_3$ 的实际应用<sup>[12]</sup>。另外， $MAPbI_3$ 的带隙为 $1.55 \text{eV}$ ，并不是光吸收材料的一个最优的带隙值。

钙钛矿材料在光伏器件中起着吸收入射光的作用，因此，材料的光吸收性质对电池的光伏特性至关重要。作为太阳能电池的吸光材料，在可见光区域和近红外区域有宽的吸收带是实现高效率的必备条件。虽然带隙越小，可利用的太阳光中的波长越长，但是带隙过窄，开路电压小，从而影响电池效率。钙钛矿材料可以通过调控元素组分进行带隙调节<sup>[13]</sup>，使之达



到最佳值。

混合钙钛矿材料具有理想光吸收体的几个属性：可调带隙，高吸收系数，双极载流子传输性质，载流子扩散长度大和缺陷耐受性强，同时也具有更好的温度稳定性。目前报道的效率超过22%的钙钛矿电池基本都采用 $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3\text{Br}_{1-y}$ 这种多元混合材料作为吸收层<sup>[14]</sup>。

### 1.1.1 A位改变

A位元素主要起的作用是晶格电荷补偿，并不会从根本上改变材料的能带结构，其对带隙的影响主要在于离子大小引起的晶格畸变<sup>[15]</sup>。一般来说，离子半径增大，晶胞扩展，带隙变小；反之，离子半径减小，晶胞收缩，带隙增大。另外较小的离子更容易进入 $\text{PbI}_6^{2-}$ 网络中形成稳定的钙钛矿结构；相反，半径较大的A位离子会导致钙钛矿结构不稳定。

FA的离子半径大约为 $2.2\text{\AA}$  ( $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ )，比MA ( $1.8\text{\AA}$ )略大。用FA完全替换MA，即形成 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  ( $\text{FAPbI}_3$ )，带隙大约为 $1.48\text{eV}$ ，光谱响应扩展到 $850\text{nm}$ <sup>[16]</sup>。因此基于 $\text{FAPbI}_3$ 的太阳能电池，短路电流高于基于 $\text{MAPbI}_3$ 的太阳能电池，但是较窄的带隙导致器件开路电压降低<sup>[17]</sup>。 $\text{FAPbI}_3$ 晶体结构一般存在两个相，一个是具有光伏性质的黑色相 ( $\alpha\text{-FAPbI}_3$ )，另一个是不具有光伏性质的黄色相 ( $\delta\text{-FAPbI}_3$ )<sup>[18]</sup>。Park等<sup>[19]</sup>发现基于溶液法制备的FA基钙钛矿电池在 $150^\circ\text{C}$ 退火15min后，钙钛矿吸收层可以形成稳定的黑色相。如图1-2所示，电池短路电流最高，电池最高效率为16.01%，且在太阳能电池工作的温度范围内，没有发生相变。但就目前报道的 $\text{FAPbI}_3$ 太阳能电池来看，尽管短路电流达到 $23\text{mA}/\text{cm}^2$ <sup>[20]</sup>，但是其转换效率并没有 $\text{MAPbI}_3$ 电池高，原因在于纯的FA基钙钛矿电池的开路电压 ( $V_{oc}$ ) 以及填充因子 (FF) 较低。FF低可能是由材料结晶性较差导致。

对于太阳能电池来说，吸收层的最佳带隙宽度是 $1.34\text{eV}$ ，但是接近理想带隙的钙钛矿材料很少。美国布朗大学的Nitin. P. Padture<sup>[21]</sup>教授等将 $\text{FAPbI}_3$ 与 $\text{CsSnI}_3$ 构成类似合金的体系，如图1-3所示，高分辨率透射电镜显示该合金体系为稳定的单相体系。Tauc plot图及密度泛函理论计算得出 $(\text{FAPbI}_3)_{0.7}(\text{CsSnI}_3)_{0.3}$ 体系的带隙最接近最佳值 (图1-4)。基于ITO/PEDOT : PSS/ $(\text{FAPbI}_3)_{0.7}(\text{CsSnI}_3)_{0.3}$ /(C60/BCP)/Al的钙钛矿电池的短路电流密度高达 $26.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，高于目前所有钙钛矿体系电池；电池的开路电压只有 $0.77\text{V}$ ，光电转换效率为14.6% (图1-5)。尽管电池转换效率不高，但该体系属于少铅体系，且为组分调节提供了新的思路。

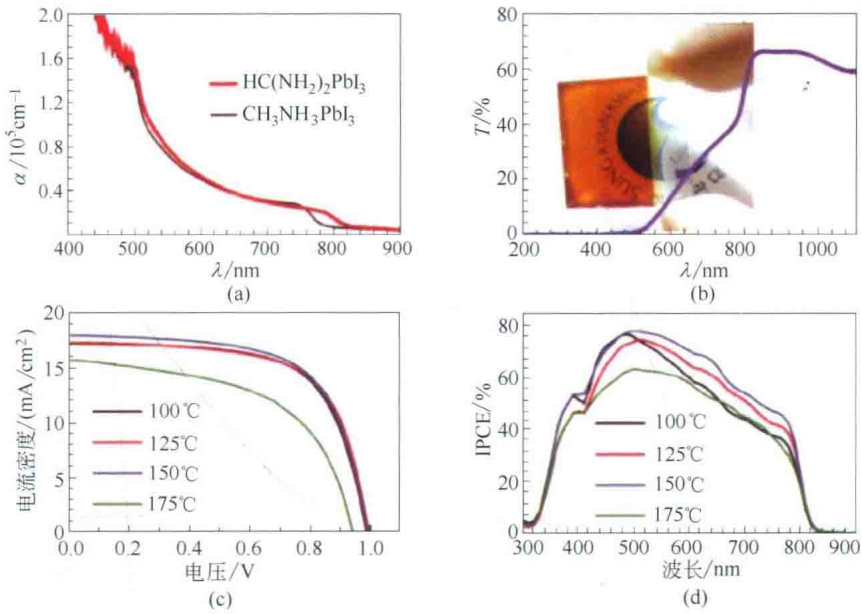


图 1-2 FAPbI<sub>3</sub> 材料的 (a) 吸收系数 ; (b) 透过率 ; FAPbI<sub>3</sub> 太阳能电池的 (c) *J-V* 曲线 ; (d) IPCE 曲线<sup>[19]</sup>

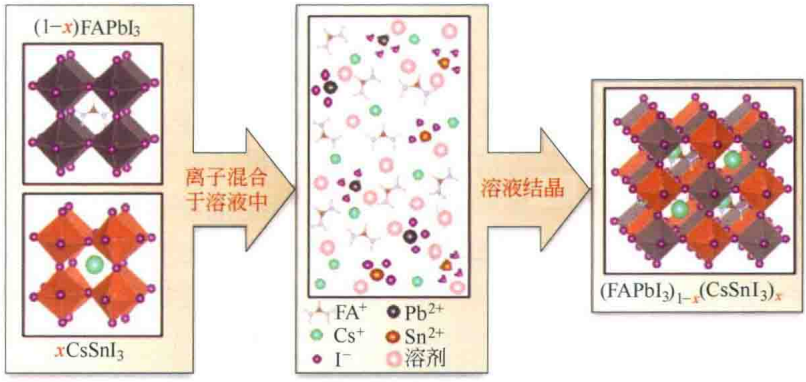


图 1-3 溶液法合成钙钛矿单相复合体系<sup>[21]</sup>

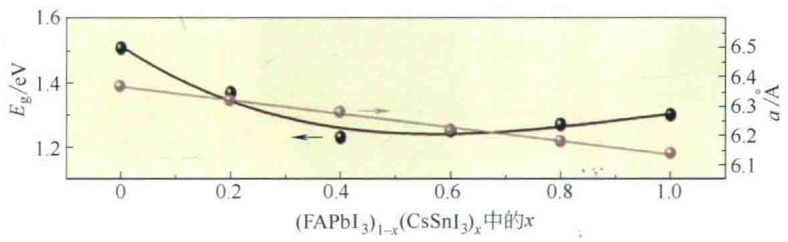


图 1-4 不同组分对应的带隙<sup>[21]</sup>

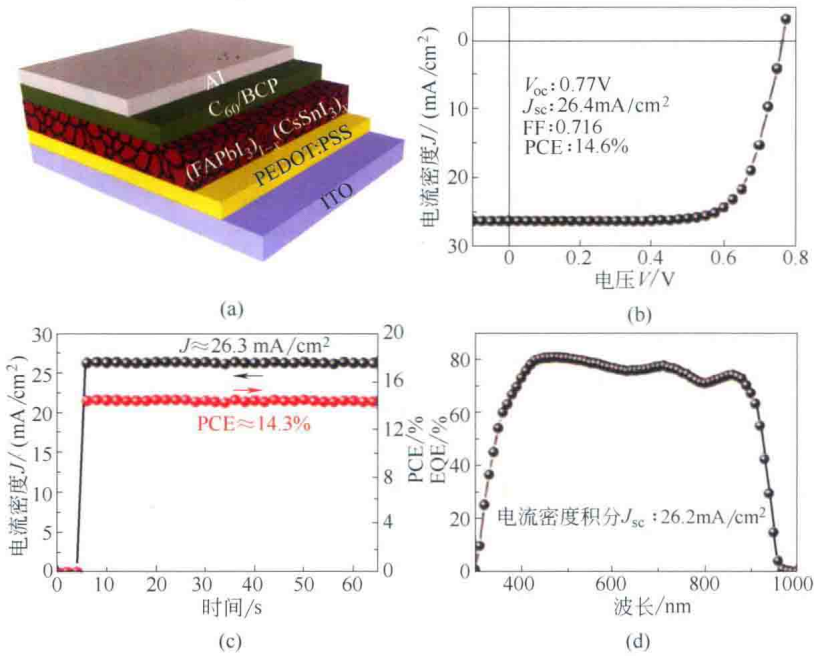


图 1-5 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub>(CsSnI<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub> 体系<sup>[21]</sup>

(a) 电池结构 ; (b)  $J$ - $V$  曲线 ; (c) 稳定性测试 ; (d) 外量子效率曲线

若是将MA完全替换为Cs，则可以形成纯无机的钙钛矿材料CsPbI<sub>3</sub>。此材料带隙1.73eV。但是具有光伏效应的立方相 $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub>一般只在高温下稳定存在。Joseph M. Luther<sup>[22]</sup>等报道了一种 $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub>量子点的制备方法，利用表面活性剂包覆 $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub>量子点，使得通常在室温不能稳定存在的CsPbI<sub>3</sub>立方相实现稳定的转变，进而制备成薄膜，将其应用于太阳能电池，表现出超过10%的能量转换效率和稳定输出功率，开路电压达到1.23V（图1-6）。

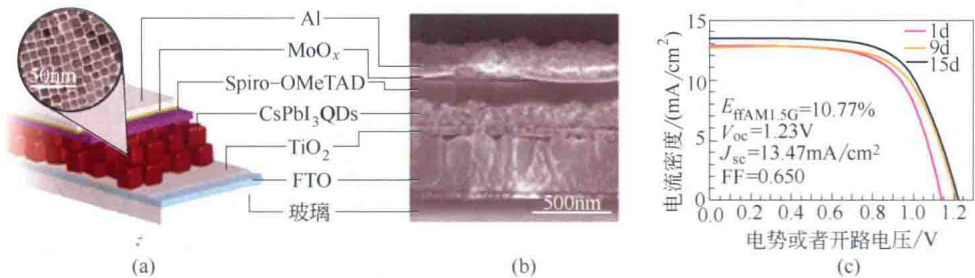


图 1-6  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> 量子点太阳能电池的结构和  $J$ - $V$  曲线<sup>[22]</sup>

Michael Grätzel 等<sup>[23]</sup>最先将MA和FA混合，形成了MA<sub>x</sub>FA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>体系，

并发现当MA占居整个A位离子的20%时,混合体系结构稳定,能够完全避免出现黄色的非光敏型的( $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub>)相。通过调节MA、FA的比例,最终发现基于MA<sub>0.6</sub>FA<sub>0.4</sub>PbI<sub>3</sub>体系的光学带隙和FAPbI<sub>3</sub>差不多,电池效率达到14.9%(图1-7),也就是说MA和FA混合体系仍然能保持较小的带隙,晶格没有产生明显的变化,同时黑色相( $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>)稳定。光谱测试表明,MA的存在还增加了载流子的寿命。

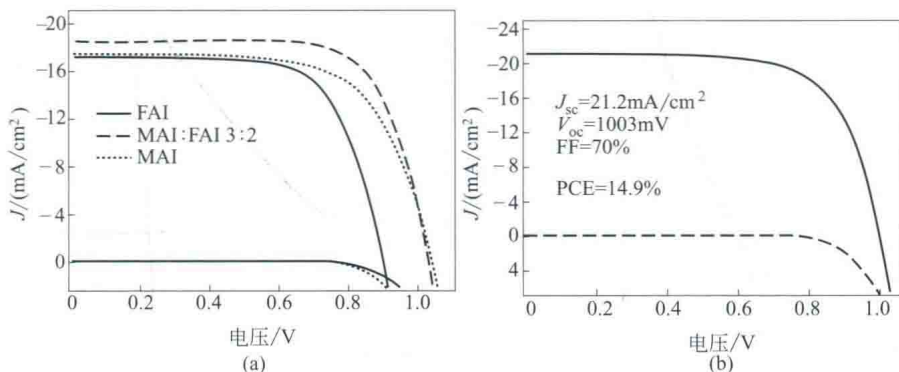


图1-7 MA<sub>0.6</sub>FA<sub>0.4</sub>PbI<sub>3</sub>的 $J$ - $V$ 曲线<sup>[23]</sup>

若用Cs部分替代MA,掺入MAPbI<sub>3</sub>体系中,将构成Cs<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3</sub>。当 $x=0.1$ 时,可以明显地改善膜的光吸收以及表面形貌,其电池性能相比MAPbI<sub>3</sub>提高了近40%。当继续增加CS的含量,由于带隙的增大,器件的效率将持续下降。2017年刘生忠课题组<sup>[24]</sup>通过双源共蒸氯化铅和氯化铯,之后与MAI接触反应形成Cs<sub>0.23</sub>MA<sub>0.77</sub>PbI<sub>3</sub>,基于该吸收层的电池,其效率达到了20.03%且保持了长时间的稳定(图1-8)。研究表明CS的加入降低了MAPbI<sub>3</sub>的缺陷态密度,使得载流子具有更长的扩散长度。

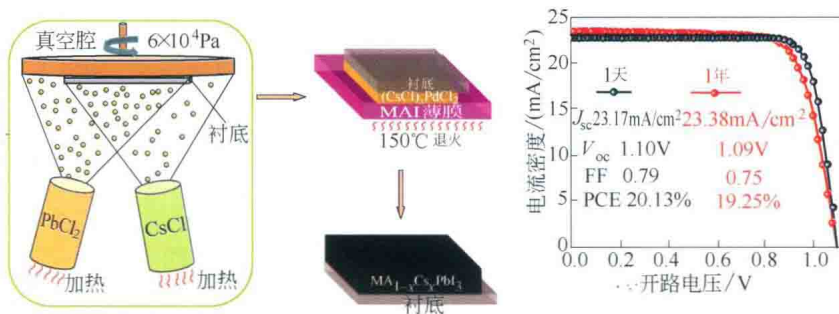


图1-8 Cs<sub>0.23</sub>MA<sub>0.77</sub>PbI<sub>3</sub>制备流程和 $J$ - $V$ 曲线<sup>[24]</sup>



### 1.1.2 B位改变

ABX<sub>3</sub>钙钛矿结构中常用的B位元素是Pb，由于Pb有毒，对环境有害，因此希望使用Sn、Sr等元素取代Pb。

Sn与Pb有相似的离子半径（1.35Å），Sn基的钙钛矿结构材料带隙约1.35eV。其电荷迁移率是10<sup>2</sup> ~ 10<sup>3</sup>cm<sup>2</sup>/(V·s)[Pb基钙钛矿电荷迁移率是10 ~ 10<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>/(V·s)]<sup>[25]</sup>。通过调节Sn和Pb的比例可以持续降低体系带隙，Mercuri G. Kanatzidis<sup>[26]</sup>证明Sn掺杂进铅基钙钛矿不满足Vegard法则，也就是说Sn和Pb混合型钙钛矿材料的带隙值并不是介于两个纯相带隙值之间（图1-9）。但是，Sn<sup>2+</sup>非常不稳定，极易在空气中氧化成Sn<sup>4+</sup>，Sn<sup>4+</sup>能够起到p型掺杂的作用，导致材料自掺杂<sup>[27]</sup>。Ogomi等<sup>[28]</sup>首次使用部分Sn替换Pb，形成MASn<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub>组分的钙钛矿，其中Pb的存在起到了稳定Sn<sup>2+</sup>价态的作用。该材料带隙低至1.23eV，光谱响应扩展到1060nm（图1-10）。基于MASn<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub>电池的短路电流密度超过20mA/cm<sup>2</sup>，但是电池效率只有4.18%。电池的并联电阻小，这可能和Sn基钙钛矿的高载流子浓度和高电导率有关<sup>[29]</sup>。

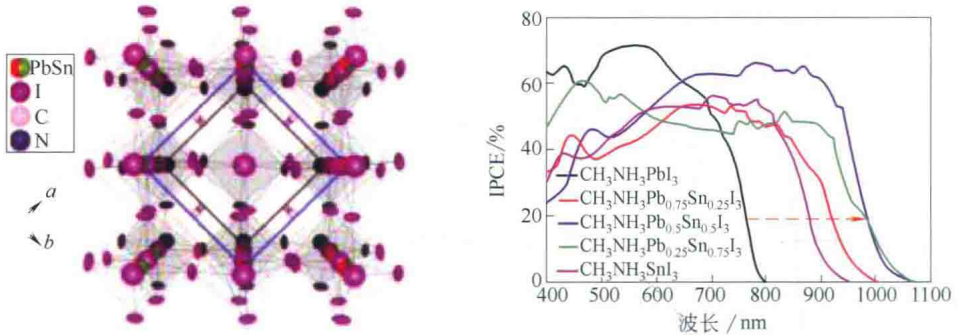


图1-9 MASn<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>I<sub>3</sub>晶体结构及锡含量对钙钛矿结构和量子效率的影响<sup>[27]</sup>

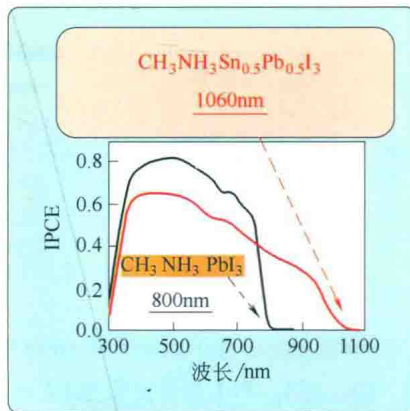


图1-10 MASn<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub>钙钛矿的光谱响应<sup>[28]</sup>