



ABX₃ 型钙钛矿光伏材料的结构与性质调控

陆新荣 赵 颖 刘 建 李承辉* 游效曾*

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京微结构国家实验室,
人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

摘要: 近年来, 钙钛矿太阳能电池由于其效率高、制造成本低、工艺简单等特点受到广泛关注, 成为目前太阳能电池领域的研究热点。在钙钛矿太阳能电池中, 无机-有机杂化 ABX₃ 材料非常重要。它既作为光吸收材料, 同时又作为载流子传输材料, 因此它的光电性质直接影响到太阳能电池的效率。本文综述了调控无机有机金属卤化物 ABX₃ 型钙钛矿光伏材料结构和性质的几种途径。

关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 光谱; 晶体结构; 调控

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)09-1678-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.257

Modulation of the Structure and Property of ABX₃ Type Perovskite Photovoltaic Material

LU Xin-Rong ZHAO Ying LIU Jian LI Cheng-Hui* YOU Xiao-Zeng*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing National Laboratory of Microstructures, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Perovskite solar cells have been receiving intensive attentions and become a hot research topic in solar cells, due to their high photo-to-electric conversion efficiency, low manufacturing cost and simple fabrication process. In perovskite solar cell, the inorganic-organic hybrid ABX₃ material functions as light absorbing layer as well as charge carrier transporting material. Therefore, the properties of ABX₃ will directly affect the performance of perovskite solar cell. In this paper, we review on the present methods to tune the structure and properties of inorganic-organic hybrid ABX₃ type perovskite photovoltaic material.

Key words: perovskite; solar cell; spectrum; crystal structure; modulation

0 引 言

随着能源问题的日益严峻, 寻求一种丰富的可再生能源迫在眉睫。太阳能是地球上最丰富的可持续发展能源, 因此如果能够有效地利用太阳能, 必将缓解甚至彻底解决能源问题。太阳能电池是一种非常有效的太阳能利用方式。其中, 基于无机 p-n 结机理的硅太阳能电池、CdTe 薄膜太阳能电池、CIGS 薄

膜太阳能电池和基于有机激子机理的染料敏化太阳能电池、有机薄膜太阳能电池等是目前最典型的几种太阳能电池。近年来, 钙钛矿太阳能电池作为一类新型太阳能电池受到广泛关注^[1-4], 其核心材料是一种具有钙钛矿型(ABX₃)结构的无机-有机杂化材料(也是一种配合物)。在这种 ABX₃ 型钙钛矿结构中, 通常 A 为有机胺阳离子(例如 CH₃NH₃⁺), B 为金属铅或者锡阳离子, X 为氯、溴、碘等卤素阴离子或者硫

收稿日期: 2015-05-20。收修改稿日期: 2015-07-20。

国家重点基础研究发展规划项目(No.2011CB933300)、国家教育部博士点专项基金(No.20120091130002)、江苏省科技支撑计划项目(No.BE2014147-2)等资助。

*通讯联系人。E-mail: chli@nju.edu.cn, youxz@nju.edu.cn; 会员登记号: S06N2048M1203。

氰酸根阴离子。这类兼具无机和有机特点的化合物是一类价格低廉,同时具备空穴传输和电子传输能力的半导体,并且表现出良好的吸光性能。因此,人们一直希望将它们应用于光电转换器件。但是,长期以来由于其对光和湿气敏感、器件制备困难而进展缓慢。2009年,日本桐荫横滨大学的 Miyasaka 等率先将一层薄薄的钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 作为吸光层应用于染料敏化太阳能电池,制造出了钙钛矿敏化太阳能电池,当时器件的效率仅为 3.8%^[5],且稳定性较差。2012年,瑞士科学家 Grätzel 和韩国科学家 Park 等将一种固态的空穴传输材料(HTM)引入钙钛矿敏化太阳能电池,使电池效率提高至 9.7%。更为重要的是,该固态介观敏化钙钛矿太阳能电池稳定性有了明显提升,是固态钙钛矿太阳能电池的研究工作的一大进展^[6]。同年,牛津大学的 Snaith 在介观超结构钙钛矿太阳能电池中采用多孔三氧化二铝 (Al_2O_3) 替代了传统的二氧化钛。这种钙钛矿太阳能电池中,钙钛矿材料不仅作为光的吸收层,同时作为电荷传输材料^[7]。之后 Grätzel 等人又将逐步沉积的方法运用到介孔结构钙钛矿太阳能电池中钙钛矿膜的制备上^[8],器件光电转换效率高达 15%。此外,Snaith 利用双源气相沉积的方法制备出平面结构钙钛矿电池^[9],光电转换效率超过 15%。这些突破性进展把钙钛矿太阳能电池推向了一个新的高度,成为了光伏领域的研究热点。2013年,钙钛矿太阳能电池还被 Science 杂志列为“2013年世界十大科技突破之一”^[10]。目前,钙钛矿太阳能电池实验室最高光电转换效率已达 20%^[11],并且仍然具有很大的提升空间。

目前,典型的钙钛矿太阳能电池结构和工作原理如图 1 所示,电池由下往上分别为透明导电玻璃、电子传输层(空穴阻挡层)、钙钛矿/介孔 TiO_2 层、空穴传输层(电子阻挡层)和金属电极。其中 ABX_3 材料

既作为光吸收材料,同时又作为载流子传输材料,对电池的性能起着关键性的作用。钙钛矿太阳能电池中最常用的 ABX_3 材料为甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$),其电子和空穴扩散长度分别为 130 和 100 nm^[12],禁带宽度为 1.51 eV^[13](理论模拟计算为 1.57 eV^[14]),在 400~800 nm 范围内均有良好的吸收。然而,对于单结太阳能电池而言,其半导体最佳带宽为 1.1~1.4 eV^[15-16],甲胺铅碘的禁带宽度仍未达到最优的地步。由于在太阳光的成分中近红外和红外光占有相当大的比例,如果能够将 ABX_3 材料的禁带宽度降低,将光吸收范围延伸至近红外和红外区,就可以大幅提升钙钛矿太阳电池的光电流。另一方面,利用钙钛矿材料与硅材料(晶体硅 1.12 eV、微纳晶硅 1.2~1.4 eV)的禁带宽度差异,构建基于宽带隙钙钛矿材料与窄带隙硅材料的叠层太阳电池,由顶电池的钙钛矿有源层吸收高能量光子,底电池的硅材料有源层吸收低能量光子,可实现宽光谱高效光吸收,并可降低高能量光子激发电子弛豫造成的热效应。这种叠层策略可以获得更高的转换效率,甚至突破单结硅基太阳电池的理论效率极限。科学家们通过研究计算预测:将效率 17.6%的钙钛矿和效率 23%的晶硅太阳电池叠加,可获 35%的转换效率^[17-18]。为了实现最优的钙钛矿/硅叠层太阳电池效率,需要增大钙钛矿的禁带宽度,否则无法发挥底部硅电池的最大效能。因此,非常有必要对 ABX_3 型钙钛矿材料的禁带宽度进行调控以分别适应不同类型太阳能电池的要求。

ABX_3 型钙钛矿材料的禁带宽度与它的晶体结构密切相关。作为一种典型的无机有机杂化材料,人们有可能以一种量体裁衣的方式通过化学修饰来调控其性质,设计合成性质优良的光电功能材料^[9]。将 ABX_3 中 A、B、X 离子分别用其它离子代替,例如利用 Sn、Ge 离子等取代 Pb 离子,或者利用 $(\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+)$

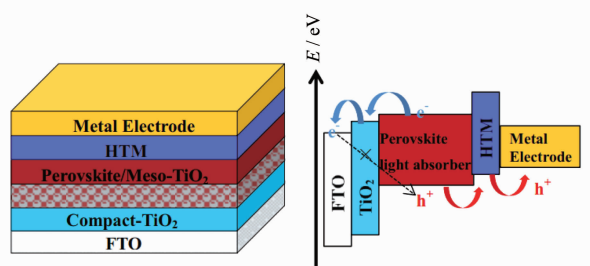


图1 钙钛矿太阳能电池的基本器件结构和工作原理

Fig.1 Device structure and working principle of perovskite solar cell

代替 CH_3NH_3^+ , 都将使 ABX_3 型钙钛矿材料的能带发生改变。本文以 ABX_3 材料为对象, 聚焦其结构与性质的关系, 综述近年来国内外在 ABX_3 型钙钛矿材料结构与性质调控方面的研究进展。

1 ABX_3 型钙钛矿材料的结构与性质调控

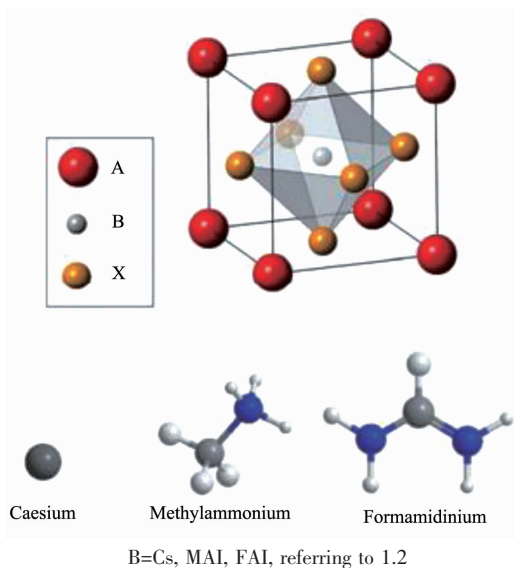
1.1 ABX_3 型钙钛矿材料结构与性质的关系

钙钛矿 ABX_3 的晶体结构通常会随着温度的不同在正交、立方、四方、单斜和三斜构型等晶系之间发生相变^[20]。在钙钛矿的理想晶体结构中, 典型的晶胞如图 2 所示。 BX_6 八面体顶点相连构成了钙钛矿

结构的基本三维骨架, A 离子填充于 12 配位的晶格空隙中。A 离子的半径通常比 B 离子大, A 离子位于立方体的 8 个顶点上, B 离子位于体心, X 离子则位于 6 个面心点上。在这种晶体结构中离子半径间满足下列关系:

$$R_A + R_B = t\sqrt{2}(R_A + R_X)$$

其中 t 为容限因子^[21]。理想结构只在 t 接近 1 或高温情况下出现, 多数结构是它的不同畸变形式, 这些畸变结构在高温时转变为立方结构, 当 t 在 0.77~1.1, 以钙钛矿存在; $t < 0.77$, 以铁钛矿存在; $t > 1.1$ 时以方解石或文石型存在。



B=Cs, MAI, FAI, referring to 1.2

图 2 理想钙钛矿晶体结构的晶胞^[21]

Fig.2 Structure of ideal perovskite crystal

钙钛矿 ABX_3 的禁带宽度与其晶体结构密切相关。通常而言, 离子半径增大时, 晶胞扩展, 禁带宽度变窄, 吸收光谱红移。反之, 离子半径减小时, 晶胞收缩, 禁带宽度变宽, 吸收蓝移。然而, 要维持钙钛矿 ABX_3 的三维晶体结构, 就需要保证其容限因子 t 在 0.77~1.1 之间, A、B、X 各离子的半径必须匹配, 因此必须要选择合适的离子, 使之既能形成钙钛矿结构, 又能有合适的禁带宽度。

1.2 阳离子 A 对 ABX_3 型钙钛矿材料结构与性质的调控

阳离子 A 的选择对钙钛矿 ABX_3 材料的光电性能的调控起着重要的影响。目前, 最常用的钙钛矿材料 MAPbI_3 中甲胺阳离子的半径约为 0.18 nm。研究表明, 阳离子的半径也会影响到钙钛矿 ABX_3 的光电性能。例如, 将 MAPbI_3 中甲胺阳离子用离子较

小的 Cs^+ 取代后得到的禁带宽度较大的 CsPbI_3 约为 1.7 eV。理论上, 采用离子半径较大的阳离子会使得钙钛矿 ABX_3 晶格扩大, 禁带宽度变窄, 吸收光谱红移, 有利于获得更高的光电流。然而, 阳离子半径太大不利于 ABX_3 结晶在三维钙钛矿结构中, 从而不具备钙钛矿材料的光电性能。例如, 采用乙胺、丙胺、长链烷基或芳基胺阳离子代替 MAPbI_3 中的 MA^+ 后所得材料通常为二维层状结构。2014 年, Cui^[23] 和 Baikie^[24] 等分别采用甲脒胺 ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$) 离子取代甲胺, 由于甲脒胺 ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$, 简称 FA) 的离子半径 (0.19~0.22 nm^[22-24]) 小于乙胺 (0.23 nm^[25]) 但大于甲胺 (0.18 nm^[26]), 它与 PbI_2 反应能形成三维钙钛矿材料 $\alpha\text{-FAPbI}_3$, 其禁带带宽 (1.47 eV) 还小于甲胺铅碘的禁带宽度 (1.51 eV), 更接近半导体最佳带宽 (1.1~1.4 eV)。他们采用 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 制备的钙钛矿太阳能电池,

获得了一定的光电转换效率。随后, Snaith 等更为具体地研究了 α -FAPbI₃ 的性质, 并利用时间分辨荧光光谱测量了 α -FAPbI₃ 的载流子扩散长度。研究表明, α -FAPbI₃ 的电子和空穴的扩散长度分别为(177±20) nm 和(813±72) nm。他们制备的基于 α -FAPbI₃ 的太阳能电池光电转换效率达到 14.2%^[22]。韩国科学家 Park 等采用 α -FAPbI₃/MAPbI₃ 双层钙钛矿材料制备的太阳能电池获得了超过 16% 的光电转换效率^[27]。然而, 具有钙钛矿结构的 α -FAPbI₃ 在常温环境下会转化成非钙钛矿结构的六方相 α -FAPbI₃, 限制了 α -FAPbI₃ 在稳定光伏器件中的应用。Grätzel 的课题组采用两步法引入混合阳离子 (MAI 和 FAI), 获得了不同配比的混合阳离子钙钛矿材料 (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ ($x=0\sim1$)^[28]。

研究表明, 随着 x 的减小, 其发射峰红移并且拓宽, 吸收光谱也呈现出规律性的变化(图 3)。他们制

备的基于混合钙钛矿 MA_{0.6}FA_{0.4}PbI₃ 的太阳能电池最高效率超过 14%, 平均效率约为 12%。而基于 FAPbI₃ 的太阳能电池效率为 11.0%, 这种制备的方法很难得到纯相的 α -FAPbI₃, 通常会有黄色 δ -FAPbI₃ 的生成, 以及 PbI₂ 的残留等问题。因此, 开发纯相的 (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ 高质量多晶薄膜是混合离子钙钛矿太阳能电池研究中的一大难题。最近, 韩国科学家 Seok 等开发了一种包含混合阳离子 (MA⁺ 和 FA⁺) 以及混合阴离子 (I⁻ 和 Br⁻) 的钙钛矿材料 (MAPbBr₃)_x(FAPbI₃)_{1-x}, 并作为吸光材料应用于介孔结构钙钛矿太阳能电池中, 获得 17.9% 的光电转换效率^[29]。该研究阐述了纯相的混合离子钙钛矿在太阳电池中的应用前景。然而, Br⁻ 的引入会增大材料的禁带宽度, 吸收光谱蓝移, 不利于获得更高的光电流。因此, 开发纯相的混合阳离子钙钛矿 (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ 具有非常重要的意义。

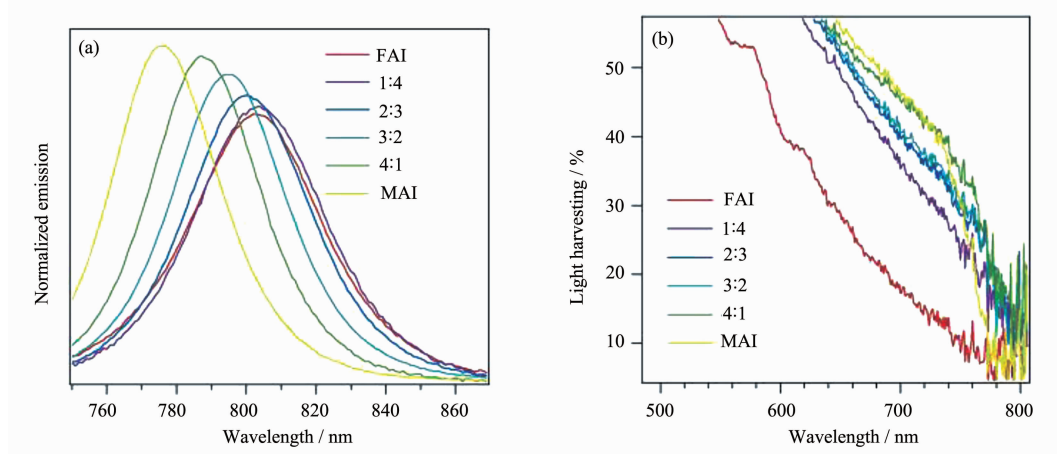


图 3 $n_{\text{MAI}}:n_{\text{FAI}}$ 为不同值时所得的(a)发射光谱和(b)光捕获效率图^[28]

Fig.3 Emission(a) and light-harvesting spectra(b) of different perovskite films

CsSnI₃ 是一种具有三维正交晶系结构的 p 型半导体, 带隙为 1.3 eV^[30-31], 高温熔融 CsSnI₃ 可以作为空穴传输材料应用于固态染料敏化太阳能电池^[32]。其较窄的禁带宽度, 很强的吸光系数(10⁴ cm⁻¹)^[33]和较低的激子结合能(18 meV)^[34]表明其在发展无铅钙钛矿太阳能电池中的巨大潜力。Mhaisalkar 与 Mathews 等利用低温(70 °C)处理的 CsSnI₃ 制备太阳能电池短路电流超过 22 mA·cm⁻², 光谱响应达到了 950 nm^[35]。

Kim 等用 Cs 掺杂钙钛矿 Cs_xMA_{1-x}PbI₃ 提高了反式平面结构钙钛矿/富勒烯异质结太阳能电池的短路电流和开路电压。调节不同 Cs 掺杂比例可以改变

钙钛矿材料的吸收光谱, 经优化得出 10% 的掺杂浓度不仅可以改善薄膜的表面形貌, 而且增大钙钛矿材料的价带与 PCBM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) 的最低空轨道之间的差距^[36]。

1.3 金属离子 B 对 ABX₃ 型钙钛矿材料结构与性质的调控

钙钛矿结构中 B-X-B 键的夹角对调节钙钛矿材料的带隙起着至关重要的作用^[37]。因此, 通过改变不同金属离子来调控钙钛矿材料的结构和性质同样备受关注。目前, 绝大部分钙钛矿太阳能电池 ABX₃ 中金属阳离子 B 为 Pb²⁺。然而, 研究最早的 ABX₃ 却是含有金属 Sn²⁺ 的有机金属卤化物。IBM 公司

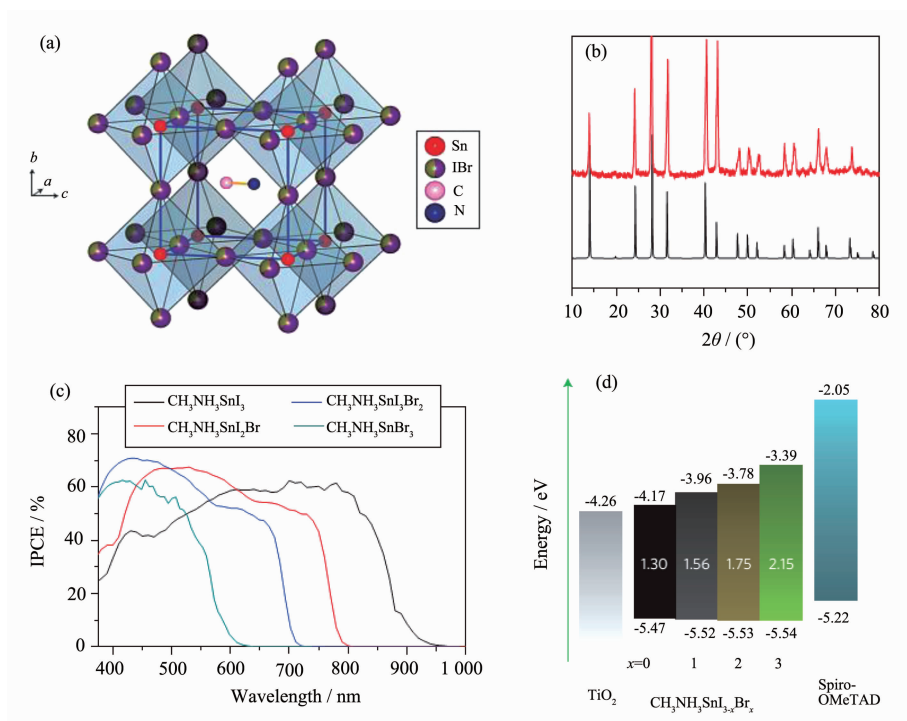


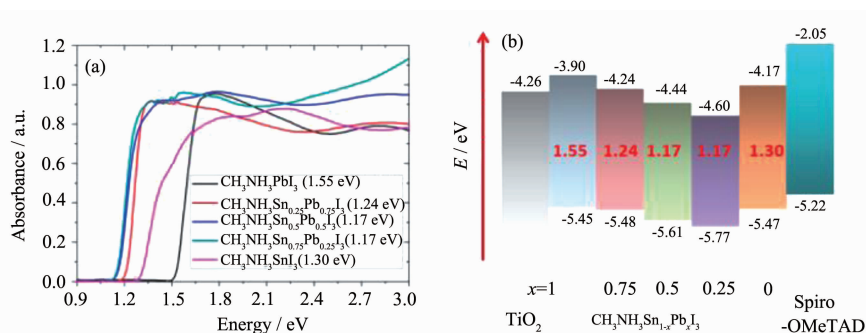
图 4 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 的晶体结构; (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的实验(红色)和模拟(黑色)X 射线衍射图; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 的入射光电转换效率(IPCE); (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ 的能级示意图^[42]

Fig.4 (a) Structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$ crystal; (b) Experimental(red) and caculated(black) XRD of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$; (c) IPCE of different $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$; (d) The energy gap of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Br}_x$

Waston 实验室的科学家 Mitzi 在 1994~1995 年之间的研究发现一类具有有机无机杂化钙钛矿结构的晶体 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{SnI}_{3n+1}$ 随着 n 的增加表现出奇特的从半导体特性向金属特性转变的趋势, 其研究为后人对钙钛矿材料的光伏效应和光电特性提供了重要的研究基础^[38-39]。众所周知的是, Pb 是一种有毒的重金属元素, 这显然与发展清洁无污染型新能源的要求相悖。根据元素周期律, Ge^{2+} 比 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 更易被氧化, 故关于 Ge 的钙钛矿报道非常少^[40-41], 这三者的稳定性大小依次为: $\text{AGeI}_3 < \text{ASnI}_3 < \text{APbI}_3$ ^[37]。美国西北大学的 Kanatzidis 等首次报道了用 Sn 代替 Pb 来制备无铅型钙钛矿太阳能电池。从图 4(a,b) 中可以看出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 在室温条件下具有钙钛矿晶型, 其所属空间群为 $P4mm$ 。与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿在室温下通常为低对称的 β 相不同的是, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 即使在室温下也是以最高对称性的 α 相存在的。研究表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 具有相比于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 更小的禁带宽度, 约为 1.3 eV^[20]。他们制备的基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 为光吸收层的钙钛矿太阳能电池光谱吸收达到了 950 nm。如图 4 所示, 当 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 钙钛矿中的 I 按照不同比例掺入 Br⁻ 之

后, 材料的禁带宽度在 1.3~2.15 eV 之间改变, 相应的吸收也介于 650~950 nm 之间。经过调节优化 I⁻ 与 Br⁻ 之比, 他们用一步法制备得到的由 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Br}_2$ 作为光吸收层的太阳能电池, 其光电转换效率最高为 5.73%^[42]。

此后, 该研究小组又以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ 钙钛矿为基础, 通过改变其中 Sn 和 Pb 的比例, 将吸收进一步增加到 1 050 nm 的近红外区域, 最大短路电流达到 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (对应于 $x=0.5$)。如图 5 所示^[43], 混合 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_3$ 钙钛矿的能级并不随着 x 的变化在 1.3~1.5 eV 之间呈线性变化, 而是都小于 1.3 eV。此外, 在最新的一篇报道中, 该研究小组还对含 Ge 的钙钛矿半导体 AGeI_3 (A=Cs 或有机胺阳离子) 作了系统的研究, 揭示了 7 种钙钛矿材料的晶体结构, 能带以及非线性光学性质^[44]。他们发现 CsGeI_3 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ 、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{GeI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{GeI}_3$ 是具有三维钙钛矿结构的直接带隙半导体, 其带宽分别为 1.6、1.9、2.2 和 2.5 eV, 而 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{GeI}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NHGeI}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{NH}_2\text{GeI}_3$ 是一维链状结构的半导体, 禁带宽度分别为 2.7、2.5、2.8 eV。该研究工作扩展了对钙钛矿材料结构和能带的调控手段, 为将来无铅钙

图5 CH₃NH₃Sn_{1-x}Pb_xI₃ 钙钛矿的(a)吸收光谱和(b)能级示意图^[43]Fig.5 Absorption spectra (a) and energy gap (b) of CH₃NH₃Sn_{1-x}Pb_xI₃

钛矿太阳能电池的发展打下了坚实的理论基础。Ogomi 等报道了掺杂 Sn 的 FTO/致密 TiO₂/多孔 TiO₂/CH₃NH₃Sn_xPb_(1-x)I₃/P3HT 太阳能电池, 当 $x=0.5$ 时电池光电转换效率达 4.18%, 其短路电流高达 20.04 mA·cm⁻², 入射光电流曲线(IPCE)的边沿达到了 1 060 nm, 相比基于 CH₃NH₃PbI₃ 的太阳能电池红移了 260 nm^[45]。

1.4 卤素阴离子 X 对钙钛矿 ABX₃ 结构与性质的调控

对于卤素阴离子而言, 从 Cl 到 I 离子半径增大导致 ABX₃ 的晶格常数变大^[46], 钙钛矿材料的吸收光谱会发生红移^[47-51]。早在 2009 年, Miyasaka 等首次报道的钙钛矿敏化太阳能电池中就用了 CH₃NH₃PbBr₃ 和 CH₃NH₃PbI₃ 两种材料^[5]。

2012 年, Snaith 等在 Science 上发表了利用绝缘的 Al₂O₃ 替代纳米 TiO₂ 做多孔层的相关研究, 他们当时使用的也是一种混合卤素钙钛矿 CH₃NH₃PbI₂Cl, 获得了 10.9% 的光电转换效率^[7]。理论上, 他们采用物质的量之比 $n_{\text{MAI}}:n_{\text{PbI}_2\text{Cl}}=3:1$ 的混合溶液旋涂将得到 MAPbI₃ 和 MACl 的混合物, 实际上并没有显示 MACl 的 XRD 衍射, 而是得到了 MAPbI_{3-x}Cl_x。一种设想是在加热退火的过程中, 结晶过程伴随着过量 MACl 的丢失, 因此只在 MAPbI₃ 中留下痕量的 Cl。可以被看作是部分 I 离子被 Cl 离子取代, 而 Cl 的掺杂又将导致晶格变形和钙钛矿结晶过程的延长, 因此往往纯碘钙钛矿只需要不到 1 h 的退火时间, 而掺杂氯后需要 2~3 h。随后, 他们又通过瞬态吸收和时间分辨等手段推测出

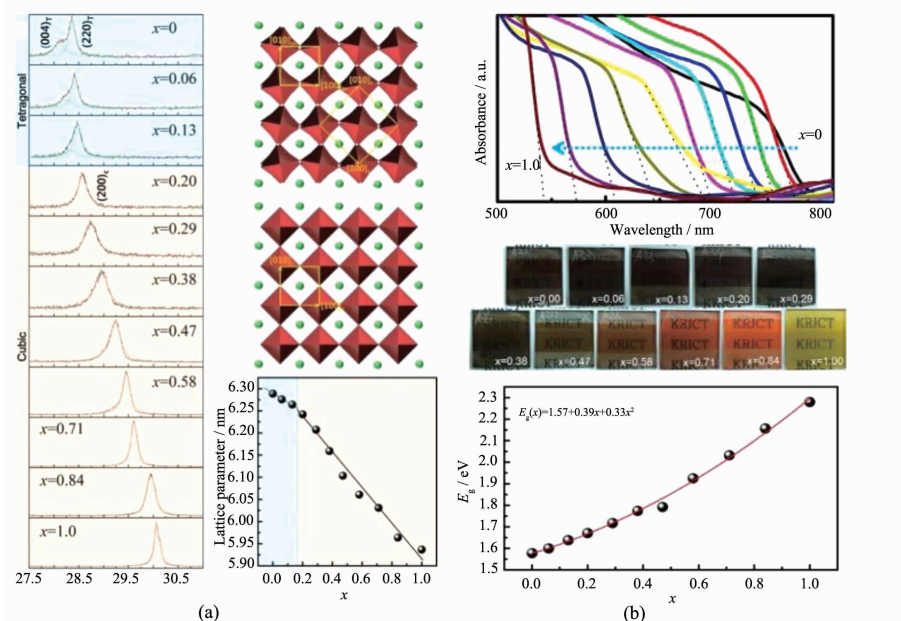
图6 (a) MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ 的晶体结构随着 x 增大的变化; (b) MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ 的吸收光谱和带隙随着 x 的变化规律^[57]

Fig.6 Structure(a) and spectrum(b) evolution with the change of x

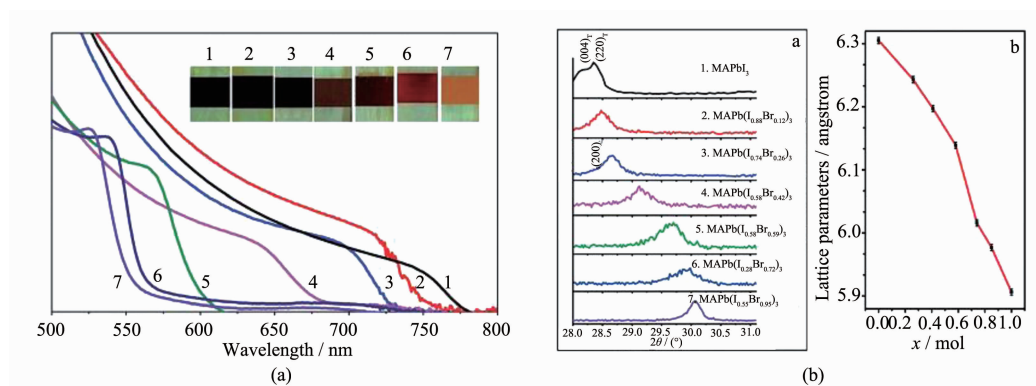


图 7 (a) $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 随 x 增大吸收光谱蓝移; (b) 增加 Br 的比例显示其从四方相到立方相的转变以及晶格参数的减小^[46]

Fig.7 (a) The absorption blue-shifts with the increase of x ; (b) The phase transition of $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ from tetragonal to cubic

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的扩散长度分别为 100 和 1 000 nm^[52]。然而, I/Cl 的混合并不能改变钙钛矿的吸收^[53]。香港科技大学 Yang 等以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 为吸收层在一维纳米 TiO_2 阵列上制备的电池效率为 4.87%^[54]。Zhu 等采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 通过一种热分解的方法制备的平面结构太阳能电池, 光电转换效率达到 10%, 并且单色量子效率达到了 86%^[55]。韩国 Seok 等以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 为材料, 通过改变其中 I 和 Br 的比例制备出了彩色, 高效并且稳定性良好的钙钛矿太阳能电池。在室温下, MAPbI_3 以四方 $I4/mcm$ 空间群形式结晶, 是一种扭曲的三维钙钛矿结构, 而 MAPbBr_3 却具有立方钙钛矿结构, 隶属 $Pm\bar{3}m$ 空间群^[56]。这种结构上的差异主要是由 I⁻ 和 Br⁻ 的离子半径 (分别为 0.22 nm 和 0.196 nm) 不同引起的。图 6(a) 表明了 $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 随着 x 的增大其 XRD 以及晶格参数 a 的变化情况, 随着 x 的增大, 也就是较大的 I⁻ 逐渐被较小的 Br⁻ 取代, 晶体中的点阵间距不断减小, 而四方相的 (004) 晶面逐渐消失并转化为对称性更高的立方相的 (200) 晶面, 进一步增大 x , (200) 的峰向着更高的 2θ 值发生位移。图 6(b) 展示了 $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 钙钛矿随着 x 的变化的吸收光谱和带隙的变化规律, 随着 x 的增大, 其吸收上限可以从 786 nm (1.58 eV) 调节到 544 nm (2.28 eV), 导致了电池颜色的可调性。他们还通过拟合提出了能带宽度 E_g 与 x 之间的经验公式:

$$E_g = 1.57 + 0.39x + 0.33x^2 \quad (0 \leq x \leq 1)$$

基于此, 该研究小组制备的钙钛矿太阳能电池在 $x=0$ 到 $x=0.2$ 之间平均效率高于 10%, 最高效率达到 12.3%。而且当 $x=0.2$ 时, 同样条件下电池的稳

定性大大优于其它电池^[57]。Kulkarni 等用分布沉积的方式, 通过调节 MAI 与 MABr 比例或者浸泡反应时间来改变钙钛矿的带隙 ($\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$))。

如图 7, 增加钙钛矿中 Br 的含量将导致其吸收带的蓝移, 而这又进一步减小光电流^[48]。Edri 等研究发现 Cl 掺杂的 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿 (带隙 2.3 eV) 有助于提高表面覆盖率, 制备的太阳能电池开路电压高达 1.5 V^[58]。此外, 由于拟卤素离子与卤素离子具有相似的化学性质, 使用如 SCN⁻ 等代替卤素离子也是一个行之有效的方法。Xu 等采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_3$ 钙钛矿增加了对湿度的抵抗能力, 所制备的电池稳定性得到了很大的提升^[59]。

2 结论与展望

钙钛矿型太阳能电池之所以在短短几年之内越来越受到科学界的关注, 除了其效率提升速度之快, 超越过去任何一类电池以外, 材料的结构与性质可调也是其倍受关注的原因之一。简单改变 ABX_3 中的 A、B 或 X, 就可以产生结构和性质的一系列变化, 而且操作极为方便, 只要改变原材料种类就行。另一方面, 由于在钙钛矿太阳能电池中, 无机-有机杂化材料 ABX_3 非常重要。它既作为光吸收材料, 同时又作为载流子传输材料, 它的光电性质直接影响到太阳能电池的光电效率。然而, 目前常用的 ABX_3 化合物大都在长时间湿气和光照环境下不稳定, 降低了钙钛矿太阳能电池使用寿命。因此, 设计合成出光吸收范围更宽、载流子扩散长度更长、在湿气和光照环境下更加稳定的 ABX_3 化合物来制备稳定且高效的钙钛矿太阳能电池具有非常重要的意义, 同时也可能应用于一些其它高新技术例如: 激光、电致发

光、非线性光学等领域。

参考文献:

- [1] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. *Nat. Photonics*, **2014**,**8** (7):506-514
- [2] Hodes G. *Science*, **2013**,**342**(6156):317-318
- [3] Kim H-S, Im S H, Park N-G. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118** (11):5615-5625
- [4] Liu J, Wu Y, Qin C, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(9): 2963-2967
- [5] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(17):6050-6051
- [6] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. *Sci. Rep.*, **2012**,**2**:591-597
- [7] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. *Science*, **2012**,**338** (6107):643-647
- [8] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. *Nature*, **2013**,**499** (7458):316-319
- [9] Liu M, Johnston M B, Snaith H J. *Nature*, **2013**,**501**(7467): 395-398
- [10] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(8):2448-2463
- [11] Zhao Y, Zhu K. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**,**5**(23):4175-4186
- [12] Xing G, Mathews N, Sun S, et al. *Science*, **2013**,**342**(6156): 344-347
- [13] Baikie T, Fang Y, Kadro J M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(18):5628
- [14] Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(27):13902-13913
- [15] Shockley W, Queisser H J. *J. Appl. Phys.*, **1961**,**32**(3):510-519
- [16] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. *Science*, **2013**, **342**(6156):341-344
- [17] Mailoa J P, Bailie C D, Johlin E C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2015**,**106**(12):121105
- [18] Loper P, Niesen B, Soo-Jin M, et al. *IEEE J. Photovolt.*, **2014**,**4**(6):1545-1551
- [19] YOU Xiao-Zeng(游效曾). *Molecular-Based Materials-Opto-Electronic Functional Compounds*(分子材料-光电功能化合物). Beijing: Science Press, **2014**.
- [20] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**(15):9019-9038
- [21] Li C, Lu X, Ding W, et al. *Acta Cryst. Sect. B*, **2008**,**64**(6): 702-707
- [22] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(3):982
- [23] Pang S, Hu H, Zhang J, et al. *Chem. Mater.*, **2014**,**26**(3): 1485-1491
- [24] Koh T M, Fu K, Fang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118** (30):16458-16462
- [25] Im J-H, Chung J, Kim S-J, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2012**,**7**(1):1-7
- [26] McKinnon N K, Reeves D C, Akabas M H. *J. Gen. Physiol.*, **2011**,**138**(4):453-466
- [27] Lee J W, Seol D J, Cho A N, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26** (29):4991-4998
- [28] Pellet N, Gao P, Gregori G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**(12):3151-3157
- [29] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. *Nature*, **2015**,**517** (7535):476-480
- [30] Chung I, Song J H, Im J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(20):8579-8587
- [31] Zhou Y, Garces H F, Senturk B S, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**110**:127-129
- [32] Chung I, Lee B, He J, et al. *Nature*, **2012**,**485**(7399):486-489
- [33] Shum K, Chen Z, Qureshi J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, **96**(22):221903
- [34] Chen Z, Yu C, Shum K, et al. *J. Lumin.*, **2012**,**132**(2):345-349
- [35] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(41):7122-7127
- [36] Choi H, Jeong J, Kim H-B, et al. *Nano Energy*, **2014**,**7**:80-85
- [37] Knutson J L, Martin J D, Mitzi D B. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44** (13):4699-4705
- [38] Mitzi D B, Wang S, Feild C A, et al. *Science*, **1995**,**267** (5203):1473-1476
- [39] Mitzi D B, Feild C A, Harrison W T A, et al. *Nature*, **1994**, **369**(6480):467-469
- [40] Thiele G, Rotter H W, Schmid K D. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**,**545**(2):148-156
- [41] Mitzi D B. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**(3):791-800
- [42] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, et al. *Nat. Photonics*, **2014**, **8**(6):489-494
- [43] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(22):8094-8099
- [44] Stoumpos C C, Fraser L, Clark D J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(21):6804-6819
- [45] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**,**5**(6):1004-1011
- [46] Hayatullah, Murtaza G, Muhammad S, et al. *Acta Phys. Pol. A*, **2013**,**124**(1):102-107
- [47] Onoda-Yamamuro N, Matsuo T, Suga H. *J. Phys. Chem. Solids*, **1992**,**53**(7):935-939
- [48] Kulkarni S A, Baikie T, Boix P P, et al. *J. Mater. Chem. A*,

- 2014**,**2**(24):9221-9225
- [49]Tanaka K, Takahashi T, Ban T, et al. *Solid State Commun.*, **2003**,**127**(9/10):619-623
- [50]Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. *Nanoscale*, **2011**,**3**(10):4088-4093
- [51]Calabrese J, Jones N L, Harlow R L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**,**113**(6):2328-2330
- [52]Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. *Science*, **2013**,**342**(6156):341-344
- [53]Colella S, Mosconi E, Fedeli P, et al. *Chem. Mater.*, **2013**,**25**(22):4613-4618
- [54]Qiu J, Qiu Y, Yan K, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(8):3245-3248
- [55]Zhao Y, Zhu K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**(35):12241-12244
- [56]Poglitsch A, Weber D. *J. Chem. Phys.*, **1987**,**87**(11):6373-6378
- [57]Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. *Nano Lett.*, **2013**,**13**(4):1764-1769
- [58]Edri E, Kirmayer S, Kulbak M, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**,**5**(3):429-433
- [59]Jiang Q, Rebollar D, Gong J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**127**(26):7727-7730