

效率 15.05%！首次发现并制备具有反向量子阱分布的高稳定 2D 钙钛矿太阳能电池

魏一[†] 储怀龙 赵纪军^{††}

(大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室 大连 116024)

2019-05-09 收到

[†] email: ywei@dlut.edu.cn

^{††} email: zhaojj@dlut.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20191006

能源一直是人类文明发展的重要动力。煤炭、石油等传统化石能源曾对社会的进步起到功不可没的作用，但储量却十分的有限。同时，化石燃料的燃烧伴随大量的温室气体和污染物的排放，导致环境恶化。因此，发展新型储量丰富的清洁能源势在必行，太阳能作为一种清洁可再生能源被寄予很大希望。

钙钛矿电池是近几年来新兴的一种太阳能电池，与其他类型电池相比，钙钛矿太阳能电池的发展速度十分惊人，仅仅用了不到10年的时间转换效率就可与当前最为主流的单晶硅电池相媲美，并有超越之势。这得益于钙钛矿材料本身具有高吸收系数、长载流子扩散长度、低缺陷态密度等^[1-6]优异的光电特性。同时，从器件制备的角度看，钙钛矿电池具有制备成本低廉、工艺简单^[7]的特点。这些都使钙钛矿电池成为人们关注的热点，并在2013年被 *Science* 期刊评为国际十大科技进展之一。

钙钛矿电池最初是以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) 为代表的 3D 传统钙钛矿材料发展起来的。这种材料获得的电池转换效率高，但稳定性较差。最近，维度工程作为一种能提升钙钛矿电池稳定性的策略引起了科学家的广泛关注。维度工程是指降低传统三维钙钛矿的维度，使其变成环境稳定性^[8]更高的二维钙钛矿。2D Ruddlesden—Popper (2D-RP) 钙钛矿材料是一类新型量子阱 (QW) 材料，由被包裹在两个疏水性有机层之间的层状钙钛矿量子阱组成。2D-RP 钙钛矿材料的结构通式为 $(\text{RNH}_3)_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, 4, \dots$)。其中 $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})^{2-}$ 代表源于母体三维钙钛矿层，例如 MAPbI₃, FAPbI₃, CsPbI₃。无机层的两端被 R—NH₃ 所代表的脂肪族或者芳香族烷基胺空间阳

离子隔开，如“三明治”结构一样分布。常用的空间阳离子主要有正丁胺 (butylammonium, BA) 和苯乙胺 (phenylethylammonium, PEA)。n 代表两层有机大分子之间的无机导体层的厚度，n 值可以通过不同材料之间的化学计量比调控^[9]。

2D 层状钙钛矿中电荷的主要传输途径是中间的无机 Pb—I 钙钛矿层，即量子阱结构中的“阱”，增大 n 值能够减少量子限域效应的影响。由于 2D 钙钛矿分子具有自组装的特性，因此薄膜中的晶体会择优沿着水平方向生长^[10]，无法有效地进行电荷传输，使得电池的效率比较低。而热浇筑法、添加剂、溶剂工程等工艺的出现使得 2D 钙钛矿太阳能电池的效率得到了很大的提升^[11-17]，这些工艺的出现能够调控 2D 钙钛矿薄膜中晶体的生长，使其发生翻转，出现垂直方向的晶体取向，有利于电荷传输，最终提高电池的效率。基于 BA 和 PEA 的 2D-RP 钙钛矿电池效率现在均已超过 12%，但是热浇筑法需要精确控制衬底的温度，难以应用到大面积电池中，而添加剂和溶剂退火等方法也相对较复杂，很难控制实验的重复性^[18, 19]，而且电池均需要在手套型中制备。因此，针对于上述问题，开发出一种高效稳定且工艺简单的 2D 钙钛矿材料至关重要。

我们研究组采用环己甲胺 (CMA) 为间隔阳离子，制备出结构为 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ (MA 为 CH_3NH_3^+ ，CMA 为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ， $n=1, 2, 3, \dots$) 的 2D-RP 钙钛矿材料。图 1(a) 展示了不同 n 值 ($n=1, 4, 6, 9$) CMA 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱，可以看出随着 n 值的增加，(020) 晶向的衍射峰强度不断减弱，而 (111) 所代表的垂直取向衍射峰的强度不断增加，这表明在 $n=9$ 的薄膜中垂直取向的晶体占主导地位，具有更好的电荷传输特

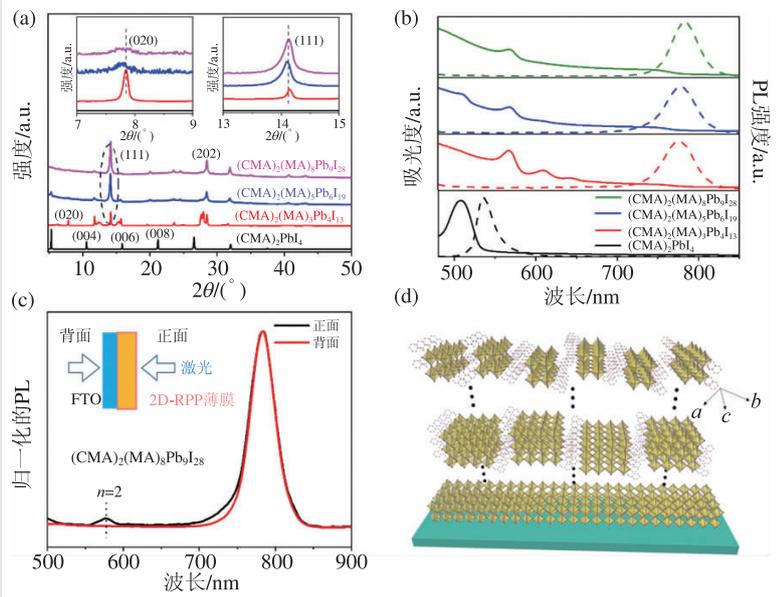


图1 (a)(CMA)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}(*n*=1, 4, 6, 9)钙钛矿薄膜的XRD图谱(插图分别为7.8°处与14.2°处放大图); (b)不同*n*值的CMA 2D-RP钙钛矿薄膜的归一化紫外可见吸收光谱和稳态荧光光谱; (c)(CMA)₂(MA)₈Pb₉I₂₈钙钛矿薄膜从正面和背面激发的PL图谱; (d)自组装CMA 2D-RP钙钛矿结构示意图, 其中小*n*值在表面而大*n*值分布在底部

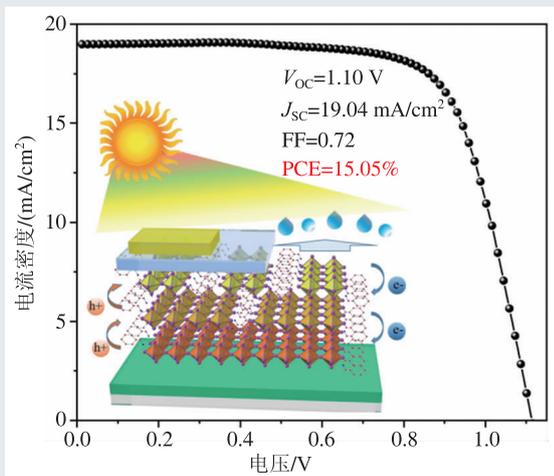


图2 基于环己甲胺的正式平面二维钙钛矿太阳能电池*J-V*曲线

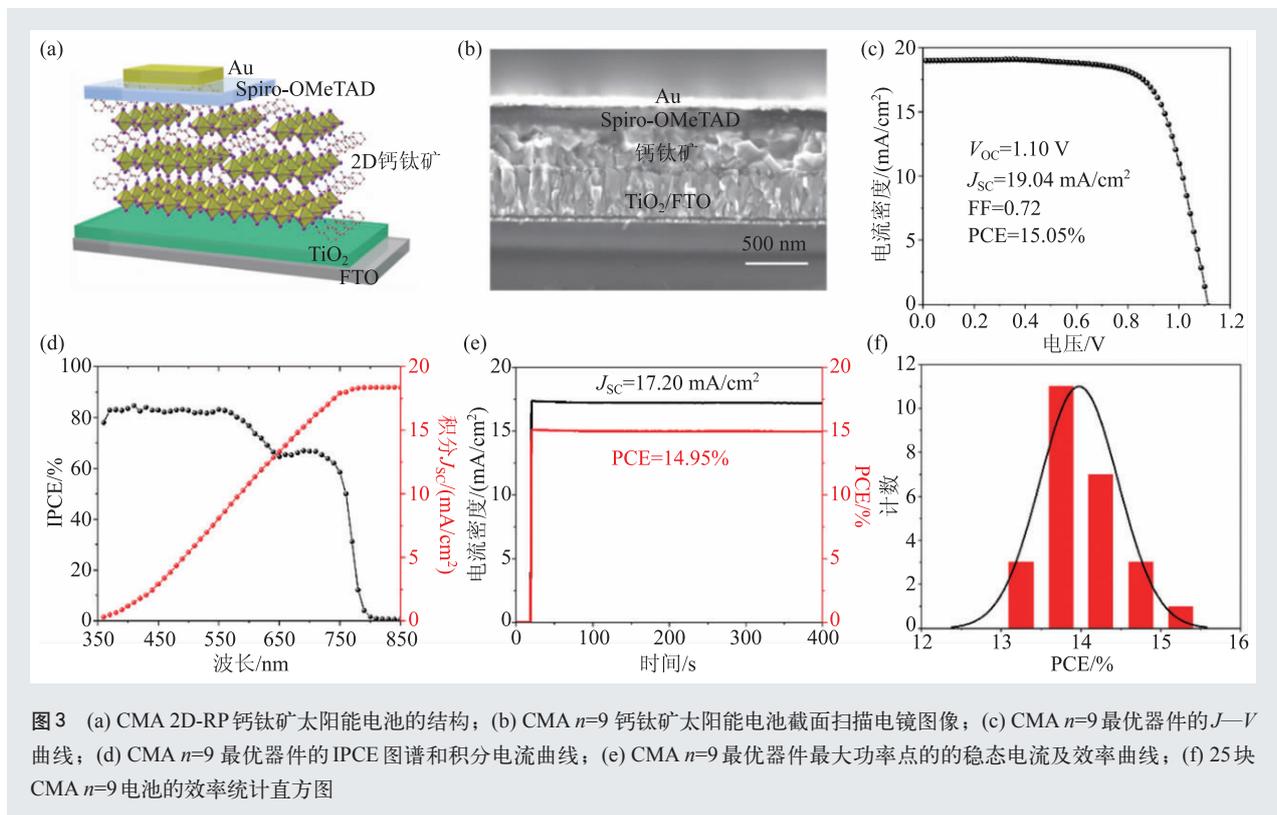
性。图 1(b)展示了不同 *n* 值(*n*=1, 4, 6, 9)的 CMA 薄膜的归一化紫外可见吸收光谱和稳态荧光 (PL) 光谱, 揭示了 CMA 2D-RP 钙钛矿薄膜是一个多 *n* 值共混存的复合相薄膜^[20, 21]。为了表征 CMA 2D-RP 钙钛矿薄膜相的分布位置, 我们对薄膜从正背两面进行了 PL 测试。正面是指光从钙钛矿薄膜一侧入射, 而背面是指光从 FTO 玻璃一侧入射, 如图 1(c)所示。该钙钛矿材料与先前报道的

RP 钙钛矿材料不同, 这种新钙钛矿材料的沉积膜表现出反量子阱(QW)分布的多个相: 即小 *n* 值的相主要分布在薄膜表面而大 *n* 值相集中在薄膜底部, 如图 1(d)所示。这种分布结构具有以下三个优点: (1)分布在表面具有更强抗湿性的小 *n* 值成分可作为屏障, 保护脆弱的大 *n* 值成分免受水分子的侵蚀; (2)不同相之间组成了第二型能级排布, 有利于自驱动电荷的传输; (3)独特的阶梯状量子阱分布拓宽了光子吸收范围, 尤其增强了短波处的吸收。由于这些特性, 基于环己甲胺的正式平面二维钙钛矿太阳能电池取得了 1.10 V 的高开路电压, 达到了 15.05%(图 2)的能量转换效率。迄今为止, 这一

结果是已报道的具有正式结构的甲胺系(MA)二维钙钛矿太阳能电池中的最高效率。

随后我们通过溶剂选择、反溶剂滴加时间、吸光层厚度等三个方面对电池结构(图 3(a))及制备工艺进行了优化, 在空气中制备的(CMA)₂(MA)₈Pb₉I₂₈器件最高效率为 15.05%, 器件的截面扫描电子显微镜(SEM)图像如图 3(b)所示, 最优器件的 *J-V* 曲线如图 3(c)所示。图 3(d)展示了(CMA)₂(MA)₈Pb₉I₂₈钙钛矿太阳能电池的 IPCE 图谱, 图 3(e)展示了器件在最大功率输出点电压 0.87 V 下的稳态光电流和效率随时间变化的曲线, 稳态光电流效率测试主要反映了器件的稳定性和持续输出的性能。并且我们对一批 25 块电池的效率做了直方图统计, 并进行了高斯分布曲线的拟合。从图 3(f)中我们可以看到器件的效率满足正态分布的曲线, 平均效率为 13.98%, 最高效率为 15.05%。

由于所制备出钙钛矿薄膜的特殊结构, 环己甲胺二维钙钛矿薄膜表现出了超高湿度稳定性。未封装电池器件在相对湿度 40%—70% 的测试环境下, 历经 4600 小时仍保有初始效率的 95% 以上。相比之下, 常规三维钙钛矿电池在 2000 小时后就已完全失效。环己甲胺二维钙钛矿薄膜和器



件优异的稳定性除了归功于疏水的环己甲胺基团外，更是因为薄膜中独一无二的反向量子阱相分布。使得表面的小 n 值成分阻隔了水分子对整个电池的侵蚀，稳固了整个钙钛矿晶体体系。

该研究成果最近以内封面形式在 *Advanced Energy Materials* 上发表^[22]。该工作首次发现具有反向量子阱(QW)分布的一系列 2D-RP 钙钛矿材料，并成功使用该材料制备太阳能电池。该电池器件稳定性高，能量转换效率高达 15.05%。迄今

为止，是已报道的具有正式结构的甲胺系(MA)二维钙钛矿太阳能电池中的最高纪录。这种材料薄膜的制备方法简单，光电性能优。可在常温室内环境下，通过旋涂法直接形成高品质的薄膜，无需热浇筑、添加剂等复杂工艺辅助。我们的工作为人们在制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池方面提供了新思路，相信基于 CMA 集团的 2D-RP 钙钛矿材料，在未来光电子器件领域将会有更为广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Xing G *et al.* *Science*, 2013, 342:344
- [2] Wehrenfennig C *et al.* *Advanced Materials*, 2014, 26: 1584
- [3] Shi D *et al.* *Science*, 2015, 347:519
- [4] Noh J H *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13: 1764
- [5] Hao F *et al.* *Nat. Photonics*, 2014, 8:489
- [6] Lanty G *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5:3958
- [7] Mitzi D B *et al.* *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(15):2355
- [8] Smith I C *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(42):11232
- [9] Stoumpos C C *et al.* *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8):2852
- [10] Quintero-Bermudez R *et al.* *Nature Materials*, 2018, 17(10):900
- [11] Cheng P *et al.* *ACS Energy Letters*, 2018, 3(8):1975
- [12] Zhang X *et al.* *Advanced Materials*, 2018, 30(21):1707166
- [13] Qiu J *et al.* *Advanced Functional Materials*, 2018, 1806831: 1806831
- [14] Chen Y *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(18):1
- [15] Chen A Z *et al.* *Nature Communications*, 2018, 9(1):1336
- [16] Soe C M M *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(1):2
- [17] Fu W *et al.* *ACS Energy Letters*, 2018, 3(9):2086
- [18] Zhang X *et al.* *Small*, 2017, 13:2
- [19] Zhang X *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8:1
- [20] Zhou N *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1):459
- [21] Yang R *et al.* *Advanced Materials*, 2018, 30(51):1804771
- [22] Wei Y *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9:1900612