

文章编号:2095-0411(2016)02-0020-04

CH₃NH₃PbI₃ 多晶薄膜的铁电光伏性能研究

吕 伟,房 香,董 旭,吕明航,袁宁一,丁建宁

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;江苏省光伏科学与工程协同创新中心,江苏 常州 213164;江苏省太阳能电池材料与技术重点实验室,江苏 常州 213164)

摘要:有机/无机杂化钙钛矿电池由于效率迅速提升而在世界范围内备受关注,其中研究最多的是 CH₃NH₃PbI₃。虽然 CH₃NH₃PbI₃ 多晶薄膜作为光吸收层,在太阳能电池中表现出优异的性能,但是针对 CH₃NH₃PbI₃ 多晶薄膜铁电光伏性能的研究鲜有报道。在载玻片和掺氟二氧化锡透明导电膜上沉积了高结晶度的 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜,在标准光照射下,横向和纵向测试了 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜的光电性能。通过测试得到较高的开路电压,说明了在光照射下,CH₃NH₃PbI₃ 薄膜自身表现出明显的铁电光伏性能,这对有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池的研究有着一定的参考和借鉴意义。

关键词:有机/无机杂化钙钛矿;CH₃NH₃PbI₃ 多晶薄膜;铁电光伏性能

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.02.004

The Research of the Ferroelectric Photovoltaic Performance of CH₃NH₃PbI₃ Polycrystalline Film

LYU Wei, FANG Xiang, DONG Xu, LYU Minghang, YUAN Ningyi, DING Jianning

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China; Jiangsu Key Laboratory for Solar Cell Materials and Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: Hybrid organic/inorganic halide perovskites have attracted significant attention owing to their rapid progress in photovoltaic properties, and much research has been paid on the CH₃NH₃PbI₃ as the most important material. Although the CH₃NH₃PbI₃ polycrystalline film has excellent properties as the light absorption layer, few reports demonstrate the ferroelectric photoelectric property of it. The CH₃NH₃PbI₃ polycrystalline film with high crystallinity was deposited on FTO and glass, the photoelectric properties by horizontal test and vertical test under the standard illumination were measured. The open voltage were higher, they indicated that the CH₃NH₃PbI₃ film had the great ferroelectric photovoltaic performance under illumination, which will provide suggestions to the research of the perovskite solar cells.

Key words: hybrid organic/inorganic halide perovskite; CH₃NH₃PbI₃ polycrystalline film; ferroelectric photovoltaic performance

目前,基于 CH₃NH₃PbI₃ 的有机/无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池已经取得 20.1% 的光电转

收稿日期:2015-12-11。

基金项目:国家自然科学基金项目(51572037);江苏省高校自然科学基金项目(14KJA430001)。

作者简介:吕伟(1990—),男,江苏徐州人,硕士生。通讯联系人:袁宁一(1966—),E-mail:nyyuan@cczu.edu.cn

换效率^[1],远超染料敏化太阳能电池,非常有希望取代传统硅太阳能电池。如此高的光电转换效率是建立在有机/无机杂化钙钛矿材料优异的光电性能上的。典型的有机/无机钙钛矿结构化合物 CH₃NH₃PbI₃ 的结构如图 1 所示。金属阳离子 Pb²⁺ 和阴离子 I⁻ 通过强配位键形成坚硬的无机八面体框架 PbI₆⁻ 结构, Pb 原子位于卤素八面体的体心,而 I 原子在八面体顶点位置,并通过共顶方式连接,在三维空间形成网络状的框架结构;有机铵阳离子 CH₃NH₃⁺ 填充在共顶连接的八面体形成的空隙之中。

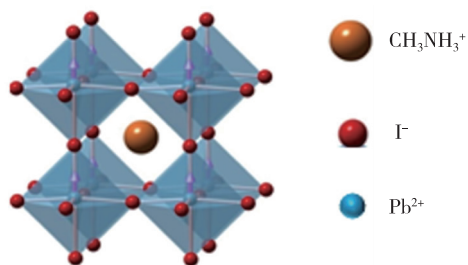


图 1 有机/无机杂化钙钛矿材料的晶体结构

Fig.1 The crystalline structure of perovskite

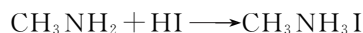
这样的钙钛矿结构预示其可能是一种铁电材料。铁电材料有自发极化,在一定温度范围内,自发极化偶极矩能随外电场方向改变。铁电材料的自发极化,会加速由光吸收产生的正电荷和负电荷彼此分开,这使得它们更容易被高效收集^[2]。有文献报道^[3-4],有机/无机杂化钙钛矿薄膜在光照下,有机胺阳离子在无机八面体形成的空隙之中发生转动,导致钙钛矿薄膜有着一定程度的铁电光伏效应。但是并没有文献报道光照下有机/无机杂化钙钛矿薄膜铁电光伏效应产生的 J - V 曲线图。基于本课题组在有机/无机杂化钙钛矿材料和电池上的一些工作^[5-7],尝试在不同基底上制备结晶度较高的 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜,并对 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜从纵向和横向 2 个方向测量光电性能,初步研究光照情况下 CH₃NH₃PbI₃ 多晶薄膜的铁电光伏性能。

1 实验部分

1.1 甲胺碘的制备

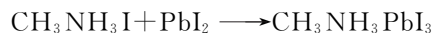
将盛有 18mL 甲胺的圆底烧瓶放置在 0℃ 的冰水中,将 20mL 氢碘酸边搅拌边滴加进烧瓶中,滴加完后继续冰水浴搅拌 2h,形成无色透明的 CH₃NH₃I 溶液。溶液用旋转蒸发器烘干,再用乙醚洗涤干净,60℃ 真空干燥 12h,得到白色的 CH₃NH₃I 晶体。反应方程式为:

NH₃I 晶体。反应方程式为:



1.2 器件的制备

将洗净的载玻片和掺氟二氧化锡透明导电玻璃 (FTO) 移至充满高纯氩的手套箱中,其中水氧量均低于 1mg/L。将适量的淡黄色 PbI₂ 粉末和白色的 CH₃NH₃I 晶体(物质的量比 1:1) 加到 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 中,然后 70℃ 温度下搅拌,得到淡黄色先驱溶液。溶液浓度为 1mol/L。在手套箱中,将淡黄色先驱溶液旋涂 (3 000r/min) 到基底上,100℃ 下烘 10min,得到黑色的 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿层。反应方程式为:



2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射谱 (XRD)

图 2 为在 FTO 上沉积的 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜的 X 射线衍射谱图。CH₃NH₃PbI₃ 薄膜旋涂加热后,只存在 CH₃NH₃PbI₃ 或者 PbI₂ 两种物质,根据现有的文献报道,14.12°, 28.44° 和 43.23° 处的主要衍射峰分别对应着 CH₃NH₃PbI₃ 正交晶系结构的 (110)、(220) 和 (330) 晶面,而且图中并没有发现在 12.65° 处的衍射峰,这个衍射峰是 PbI₂ 存在的典型标志,XRD 图谱可以说明在 FTO 上钙钛矿完全结晶,没有未参加反应的残余 PbI₂^[8]。

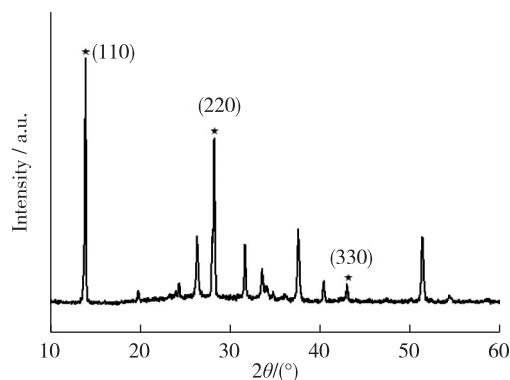


图 2 FTO 上制备的 CH₃NH₃PbI₃ 的 XRD

Fig.2 XRD pattern of the CH₃NH₃PbI₃ on FTO

2.2 紫外-可见光谱 (UV-Vis)

图 3 为载玻片上沉积的 CH₃NH₃PbI₃ 薄膜的紫外-可见光吸收谱图。薄膜对波长 300~550nm

的太阳光吸收非常好,图谱与现有的文献报道非常一致^[9]。通过台阶仪测得钙钛矿薄膜平均厚度为 280nm,且表面非常均整。

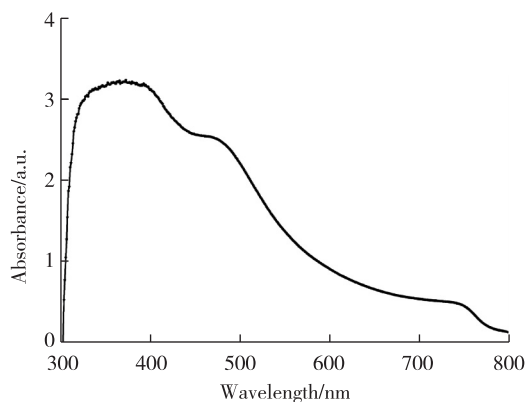


图 3 载玻片上 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的紫外-可见吸收光谱

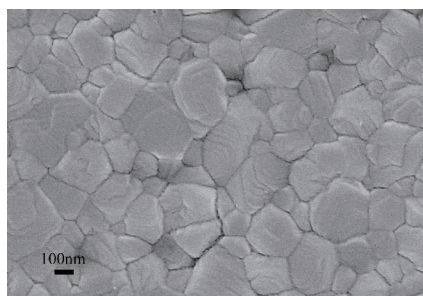
Fig.3 The UV-Vis spectrum of perovskite based on glass

2.3 宏观光学照片和场发射扫描电镜 (FESEM)

图 4(a)为在载玻片上沉积的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的光学照片图。我们可以看到钙钛矿薄膜颜色为黑色,且表面非常光滑。图 4(b)为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的表面 FESEM 图。图中钙钛矿的晶粒尺寸达到



(a) 光学照片



(b) 表面 FESEM 图

图 4 在载玻片上沉积的钙钛矿薄膜的光学照片和表面 FESEM 图

Fig.4 Photo images of the perovskite films deposited on the glass and the top-view FESEM of the surface

200~300nm,较大的晶粒尺寸可以减少电荷传输过程中穿越晶壁的次数,缩短电荷的传输距离,减少复合,并且图中整个钙钛矿层较为致密,没有肉眼可见的针孔。

2.4 电学性能测试

为了测量有机/无机杂化钙钛矿薄膜的铁电光伏效应,我们分别在 FTO 和载玻片上沉积了 280nm 厚的结晶度较高的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜,并在高真空电阻蒸发仪中,在 10^{-4} 的压强下,通过掩膜版在器件上蒸镀上 100nm 厚的 Au 测试电极。

2.4.1 横向测试

在载玻片上沉积 280nm 厚的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜,然后在标准光照射下,横向测试薄膜表面不相连的两个金电极之间钙钛矿薄膜的电学性能。图 5 展示了载玻片/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au 器件结构的截面和俯视示意图。其中金电极的直径为 0.1mm,金电极之间的间距为 1mm。

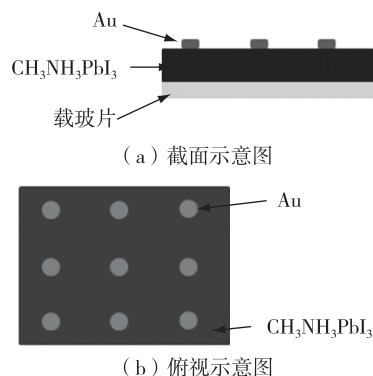


图 5 载玻片/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au 器件结构的截面和俯视示意图

Fig.5 Side view and top view of glass/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au structure

图 6 是在标准光照下相邻两个金电极之间的 J - V 曲线图。从图中可以看出开路电压高达 0.76V,而且器件中并没有常规钙钛矿电池中的 n 型 TiO_2 和 p 型 HTM。暗态下测试结果显示 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜仅作为一个电阻存在。这说明在标准光的照射下,由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜内部甲胺阳离子的转动,多晶薄膜内部发生了极化,从而导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜产生了很明显的光伏效应,并且电压达到了 0.76V,这在先前的文献中并没有报道。同时我们发现 J - V 曲线中短路电流很小,反应了钙钛矿材料的高电阻,与已有文献报道一致。

2.4.2 纵向测试

在FTO上沉积280nm厚的CH₃NH₃PbI₃薄膜,然后在标准光照射下,测试薄膜表面金电极和基底FTO之间的钙钛矿薄膜的电学性能。图7为纵向测试的 J - V 曲线图。从图中可以看到厚度仅为280nm的CH₃NH₃PbI₃薄膜依然产生了0.21V的开路电压。

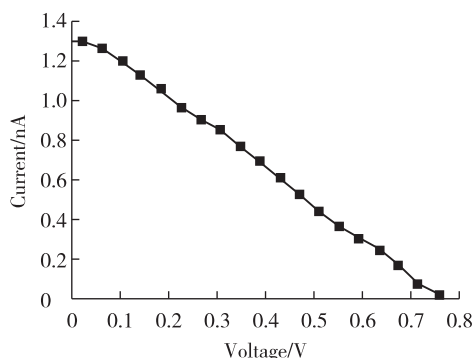


图6 标准光照下横向测试获得的 J - V 曲线图

Fig.6 The J - V curve of the perovskite film by horizontal test under standard illumination

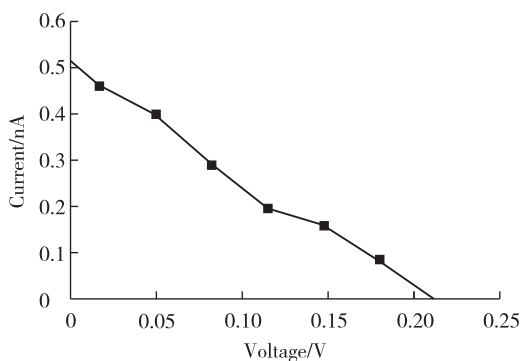


图7 标准光照下纵向测试获得的 J - V 曲线图

Fig.7 The J - V curve of the perovskite film by vertical test under standard illumination

3 结论

通过在载玻片和掺氟二氧化锡透明导电膜上沉积结晶度较高的CH₃NH₃PbI₃薄膜,并在标准光照下进行横向测试和纵向测试,薄膜厚度为280nm,横向测试宽度为1mm,得到了横向测试0.76V的开路电压,纵向测试0.21V的开路电压,如此高的开路电压表明钙钛矿材料有着优异的铁电光伏性

能,这对钙钛矿材料和太阳能电池的研究有着很好的参考意义。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] YANG S Y, SEIDEL J, BYRNES S J, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5: 143-147.
- [3] GOTTESMAN R, HALTZI E, GOUDA L, et al. Extremely slow photoconductivity response of CH₃NH₃PbI₃ perovskites suggesting structural changes under working conditions[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(15): 2662-2669.
- [4] YIN W J, SHI T, YAN Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance[J]. Advanced Materials, 2014, 26 (27): 4653-4658.
- [5] DONG X, HU H W, LIN B C, et al. The effect of ALD-ZnO layers on the formation of CH₃NH₃PbI₃ with different perovskite precursors and sintering temperatures[J]. Chemical Communications, 2014, 50(92): 14405-14408.
- [6] DONG X, FANG X, LYU M H, et al. Improvement of the humidity stability of organic/inorganic perovskite solar cells using ultrathin Al₂O₃ layers prepared by atomic layer deposition[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3, 5360-5367.
- [7] LYU M, DONG X, FANG X, et al. A promising alternative solvent of perovskite to induce rapid crystallization for high-efficiency photovoltaic devices [J]. RSC Advances, 2015, 5(26): 20521-20529.
- [8] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. Nature, 2013, 501(7467): 395-398.
- [9] MICHAEL M L, JOËL T, TSUTOMU M, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-super structured organometal halide perovskites [J]. Science, 2012, 338 (2): 643-647.

(责任编辑:李艳)