

晶体取向生长提升半透明钙钛矿太阳能电池的光利用效率

齐晨含^{1,2}, 陶龙晨², 陈倪平², 侯达², 云大钦², 孙旭飞¹, 郑灵灵^{2*}

(1. 厦门大学物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要: [目的] 为提升半透明钙钛矿太阳能电池(semitransparent perovskite solar cells, ST-PSCs)的光利用效率, 探究在确保透光性的同时, 减轻活性层厚度变薄带来的影响。[方法] 采用偶氮二甲酸二异丙酯(diisopropyl azodicarboxylate, DIAD)诱导钙钛矿前驱体 PbI_2 的取向生长, 对制备的 PbI_2 薄膜进行形貌和光谱表征, 并对相应器件进行电化学性能测试。[结果] 生成的钙钛矿具备取向生长的特点, 为电荷提供了在不同晶体间高速传输的通道, 改善了半透明器件中因活性层厚度不足或岛状晶体生成导致的横向传输受阻, ST-PSCs 器件的平均能量转换效率由 14.20% 上升到 14.74%。同时, 器件在相同的工艺条件下获得了更高的透过率, 因而光利用效率从 1.94% 提升至 2.61%。[结论] 本研究针对 ST-PSCs 中活性层的光电性能要求, 提出了有效的形貌优化与调控方法并阐明其作用机制, 该方法同时提升了 ST-PSCs 的能量转换效率与光利用效率。

关键词: 半透明钙钛矿太阳能电池; 形貌调控; 取向生长; 光利用效率

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0112-09

Enhancing light utilization efficiency of semitransparent perovskite solar cells through crystal orientation growth

QI Chenhan^{1,2}, TAO Longchen², CHEN Niping², HOU Da²,
YUN Daqin², SUN Xufei¹, ZHENG Lingling^{2*}

(1. College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. School of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: [Objective] Solar energy is one of the clean and sustainable energy sources utilized to replace fossil fuels and produce electricity. Among new-generation solar cells, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have attracted much attention in recent years due to their fast growth power conversion efficiency. The most impressive advantages of these cells, compared to silicon-based solar cells, lie in their capability of semitransparent films via solution-based methods, as well as their easily tunable bandgap and color. Thus, semitransparent perovskite solar cells have become one of the most promising applications in this field. However, the requirements and processes for perovskite solar cells vary across different practical application scenarios to achieve efficient performance and high stability, posing significant challenges in optimizing the fabricating process and understanding the working mechanism. To obtain higher light utilization efficiency, it is necessary and important to maintain transmittance while improving electrical properties with a minimal thickness of the active layer. [Methods] In this study, diisopropyl azodicarboxylate (DIAD) is used to induce the oriented growth of the precursor PbI_2 , resulting in a loose PbI_2 skeleton and improved perovskite morphology.

收稿日期: 2024-06-15 录用日期: 2024-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(12104377); 厦门大学校长基金(20720220027); 厦门市自然科学基金(3502Z0227175, 3502Z0227005)

* 通信作者: llzheng@xmu.edu.cn

引文格式: 齐晨含, 陶龙晨, 陈倪平, 等. 晶体取向生长提升半透明钙钛矿太阳能电池的光利用效率[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 112-120.

Citation: QI C H, TAO L C, CHEN N P, et al. Enhancing light utilization efficiency of semitransparent perovskite solar cells through crystal orientation growth[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 112-120. (in Chinese)



Semitransparent perovskite solar cell devices with a structure of indium tin oxide (ITO)/SnO₂/perovskite/Spiro-MeOTAD/Ag are fabricated based on the improved morphology. The photovoltaic parameters, film morphology and working mechanism are carefully characterized and discussed. **[Results]** Different concentrations of DIAD are applied to treat the PbI₂ precursor film, leading to the linear growth of crystals. The oriented growth of PbI₂ becomes more significant with a higher concentration of DIAD. The resultant perovskite crystals after the treatment also grow orientally with an increased grain size and a full coverage of the substrate under a small thickness. It is observed that the dominated crystal plane of perovskite changes from (100) to (111) after DIAD treatment, which facilitates crystal growth along the in-plane direction. Therefore, the defect density of the perovskite layer is significantly reduced with a lower density of crystal boundaries, which provides a high-speed tunnel for charges' transportation between different crystals. Both of experimental investigation and theoretical calculations reveal intermolecular interaction between the O and N of DIAD with Pb²⁺ of PbI₂, which effectively affects and controls the growth rate of different crystal planes. At the same time, higher transmittance can be achieved under the same fabrication conditions due to improvements in the uniformity and coverage of the active layer, which suppresses light scattering in the device. The optimal volume fraction of DIAD is determined to be 5.0%, under which the average energy conversion efficiency of semitransparent perovskite solar cells increases from 14.20% to 14.74%, and the corresponding light utilization efficiency increases from 1.94% to 2.61%. **[Conclusion]** This work proposes an innovative and effective method for the morphology optimization of semitransparent perovskite solar cells, simultaneously improving both energy conversion efficiency and light utilization efficiency of semitransparent perovskite solar cells.

Keywords: semitransparent perovskite solar cell; morphology control; oriented growth; light utilization efficiency

全球能源需求不断增加,而化石能源逐渐走向枯竭,因此寻找新型能源来代替化石能源已经成为共识。为了响应国家提出的“双碳”政策,需要不断探索更多的新型清洁能源来代替化石能源,努力实现绿水青山就是金山银山的生态理念。太阳能作为一种清洁的可再生能源,具有广阔的应用前景。钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)作为一种新型太阳能电池,具有很大的研发价值。在第三代太阳能电池中, PSCs 因具备优良的光电性能、可调节的带隙、可溶液制备及低成本等特点,受到广泛的关注与研究。随着科研人员的不断研究改良,实验室制备的 PSCs 能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)已经超过 26%^[1],可与单晶硅太阳能电池媲美,因而被认为是目前极具商业化应用前景的光伏技术之一。同时,其灵活可调的性质可以很好地弥补传统硅基太阳能电池有限的应用场景,使其在半透明、彩色太阳能电池领域具有突出的应用潜力^[2-3]。其中半透明 PSCs (semitransparent PSCs, ST-PSCs) 以其高透明度、可调颜色等特点,在多个领域展现出巨大的应用潜力,如光伏幕布、集成显示器件等。特别是将其应用于建筑物表面,包括幕墙与窗户等,可使建筑物的所有光照面都成为太阳能发电的来源,达到兼顾提升建筑物美感和降低建筑物能耗的目的。然而,面向实际应用中不同场景的需求,获得高效、高稳定性器件的要求和路径各不相同,尚待摸索,仍存在巨大挑战。

为了获得足够的透明度,目前普遍采用形貌控制

策略来优化钙钛矿薄膜,以平衡光电转换效率与透光性的需求^[4-6]。Yoon 等^[4]早期通过构建“岛”状微结构的钙钛矿层,成功地在保持一定光电性能的同时,实现了高达 80% 的透光率调节范围,其中在 30% 透光率时取得了 8% 的 PCE。然而,这种“岛”状微结构的不连续性限制了整体器件效率的提升及其在 ST-PSCs 中的广泛应用。为了克服这一难题,研究者们转而探索通过调整前驱体溶液浓度来精细控制钙钛矿薄膜的厚度,同时保持薄膜的连续性,以期在不影响透光性能的前提下提升 PCE。这种方法成功地将钙钛矿薄膜厚度控制在 54~289 nm 范围,透光率范围则扩展至 7%~31%,对应的 PCE 也显著提升至 5.5%~13.6%^[5]。尽管如此,这种方法在精确控制膜厚和进一步提升透光率方面仍面临挑战。为了突破这些限制,Kwon 等^[6]提出了一种将结构控制与厚度控制相结合的策略,通过制备纳米结构钙钛矿层来优化 ST-PSCs 的形貌。他们巧妙地利用阳极氧化铝模板的孔径作为钙钛矿生长的支架,实现了对钙钛矿层体积和厚度的精确调控,不仅将器件的 PCE 提升至 9.6%,还将整个器件的平均可见光透过率显著提高至 33.4%,为 ST-PSCs 的设计开辟了新的路径。因此,通过精准调控钙钛矿薄膜的形貌,包括“岛”状微结构的形成,连续薄膜的厚度调整以及纳米结构的引入,是实现 ST-PSCs 高效能和高透光性的有效手段。虽然形成“岛”状微结构和调控薄膜厚度这两种方法能够在一定程度上提高透光率,但也容易导致电荷传输受阻,光生载流子复合严重,损害钙钛矿器件的光伏性能。因此,调控钙钛矿薄膜

形貌和钙钛矿晶体生长,使其既能允许部分的光线透过又能提供足够的电荷传输通道与钙钛矿/传输层收集界面,对于保证光生载流子的充分收集和利用至关重要^[7-11].

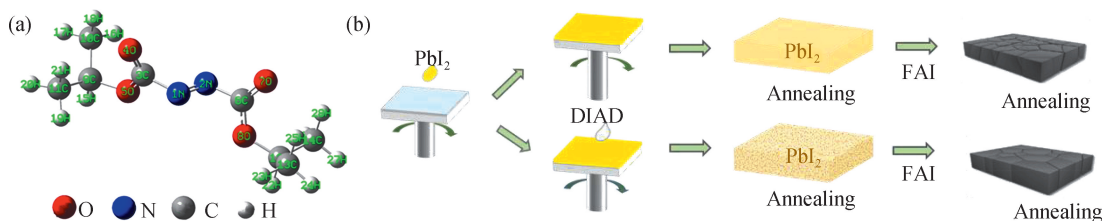


图1 DIAD的化学结构(a)和ST-PSCs的制备过程(b)

Fig. 1 Chemical structure of DIAD (a) and manufacture process of ST-PSCs (b)

1 实验部分

1.1 主要试剂

SnO₂ (质量分数 15% 的水溶液)、二甲基甲酰胺 (N,N-dimethylformamide, DMF, 纯度 99.9%)、二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO, 纯度 99.9%) 和氯苯 (chlorobenzene, CB, 纯度 99%)、DIAD (纯度 97%)、4-叔丁基吡啶 (4-tert-butylpyridine, 4-tBP, 纯度 98%)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 [lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, Li-TFSI, 纯度 99.99%]、乙腈 (纯度 99%)、异丙醇 (2-propanol, IPA, 纯度 99%) 购于 Sigma-Aldrich 公司, 无水碘化铅 (PbI₂, 纯度 ≥ 99.9%)、碘化甲脒 (FAI, 纯度 ≥ 99.9%)、甲基氯化胺 (MAcI, 纯度 ≥ 99.5%)、2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴 (Spiro-MeOTAD, 纯度 ≥ 99.8%) 购自优选科技有限公司。以上材料均未进行提纯处理。

1.2 器件制备

将氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 玻璃依次在去离子水、丙酮、异丙醇和乙醇的超声波浴中预先清洗, 使用前进行紫外-臭氧处理 15 min。以 4 000 r/min 的转速将 SnO₂ 溶液旋涂于预处理过的 ITO 玻璃上 30 s, 然后在空气中 150 °C 下退火 1 h。待冷却后, 将覆盖 SnO₂ 的 ITO 基底转移至氩气气氛的手套箱中。在对照组 (Control) 中, 取 50 μL 0.45 mol/L PbI₂ 溶液, 以 1 500 r/min 的转速将其旋涂于 ITO/SnO₂ 表面, 旋涂时间为 30 s; 对于偶氮添加的基片, 则在此基础上继续旋涂 30 μL DIAD 溶液 (将 DIAD 加入 1 mL IPA 中配制体积分数分别为 1%, 5%, 7% 和 9% 的 DIAD 溶液) 20 s, 在手套箱中 70 °C 下退火 1 min。然后将 60 μL 的

本研究采用偶氮二甲酸二异丙酯 (diisopropyl azodicarboxylate, DIAD) 来调控钙钛矿薄膜的形貌和晶体生长 (图 1), 对制备的钙钛矿薄膜进行形貌和光谱表征, 并对相应器件进行电化学性能测试。

FAI/MAcI 混合溶液 (27.3 mg FAI 和 2.73 mg MAcI 溶于 1 mL IPA 中) 以 2 000 r/min 的转速旋涂于已形成的 PbI₂/DIAD 薄膜之上, 持续 30 s, 将其从氩气手套箱中取出置于湿度为 30%~40% 的环境空气中, 150 °C 下热退火 15 min。冷却至室温后, 将 Spiro-MeOTAD 溶液 (将 73.2 mg 的 Spiro-MeOTAD 溶解于 1 mL CB 中, 并加入 17.5 μL 520 mg/mL 的 Li-TFSI 乙腈溶液, 9 μL 300 mg/mL 的 Co(III)-TFSI 乙腈溶液, 28.8 μL 4-tBP) 以 4 000 r/min 的转速旋涂在钙钛矿膜的顶部。使用高真空热蒸发镀膜仪, 抽真空至 2×10^{-4} Pa, 在钙钛矿膜上蒸镀一层约 20 nm 厚的 Ag 薄膜。

1.3 主要仪器和实验测试

Zeiss 公司生产的 SUPRA55 型场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM), 加速电压为 5~20 kV, 放大倍数为 5 万~20 万。日本理学公司生产的 Ultima IV 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪, Cu 靶, 衍射角度扫描范围为 10°~60°, 扫描速率为 0.2 (°)/s。Thermo Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 仪。Thermo Fisher 生产的 Escalab Xi+ 型 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectra, XPS), 使用单色 Al Kα 源 ($h\nu = 1\,486.6$ eV)。

采用 Edinburgh 公司生产的 FLS1000 型荧光光谱仪测量稳态光致发光 (photoluminescence, PL) 谱。电流密度-电压 (J - V) 曲线采用氙灯模拟一个标准的太阳能 (100 mW/cm²) 作为光源, 使用 Keithley 2400 测量单元给电池提供直流电源, 并记录通过的电流、电压数值。

量子化学计算使用 Gaussian 09 软件, 采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 方法, 分子

结构优化在 B3LYP/6-31G(d)水平下进行计算,能量在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平下进行计算,涉及 Pb 和 I 元素的计算采用混合基组进行.波函数结果采用 Multiwfn 软件进行处理^[12],得到电子局域函数(electron localization function,ELF)^[13]和独立梯度模型(independent gradient model,IGM)^[14-15]的分析结果.采用 VMD 软件进行可视化输出.

1.4 评价指标

光利用效率(light utilization efficiency,LUE)是半透明太阳能电池最主要的衡量标准之一,它将平均可见透过率(average visible transmittance,AVT)与 PCE 综合起来对电池性能进行评价.根据透过率曲线,采用式(1)计算得到 AVT^[16]:

$$T_{AV} = \frac{\int T(\lambda)P(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int P(\lambda)S(\lambda)d\lambda}, \quad (1)$$

其中, T_{AV} 为 AVT, T 为透过率, P 为视见函数, S 为 AM 1.5G 下的太阳光子通量, λ 为波长.

为了准确测量电池单面入射的 PCE,采用雾面黑色的地板来防止光线反射造成的误差.结合获得的 AVT,可以根据式(2)计算得到 LUE:

$$E_{LU} = E_{PC} \times T_{AV}, \quad (2)$$

其中, E_{LU} 为 LUE, E_{PC} 为 PCE.

根据不同的应用场景,对半透明器件的 AVT 要求各不相同,如光伏幕墙的 AVT 一般低于 50%,光伏玻璃的 AVT 要求在 50%以上,而集成显示器件的小型功率电池则需要具备 80%以上的 AVT.将透明光伏作为发电源集成到现有的基础设施上,有助于实现净零能源建筑,同时可显著提高能源利用效率,透明光伏模块安装方便,可安装在建筑的立面、窗户及壁板上^[17-18].一般认为,在所适用的透过率区间里,尽量获得较高的 LUE 是半透明太阳能电池性能优异的体现,也是器件优化的主要目标.

2 结果和讨论

2.1 器件性能

ST-PSCs 的光伏性能如图 2(a)和(b)所示,表 1 给出了重复性数据,每组数据由 9 个独立的器件统计获得.采用 0.45 mol/L PbI_2 前驱体溶液制备的 ST-PSCs 的 AVT 为 13.65%,平均 PCE 为 14.20%,计算得到的最高 LUE 为 2.02%.

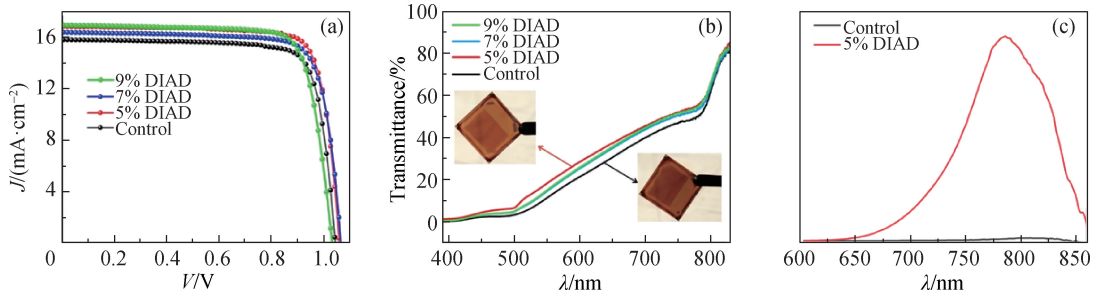


图 2 DIAD 修饰前后 ST-PSCs 的 J-V 曲线(a)和透过率曲线(b),DIAD 修饰前后钙钛矿薄膜的 PL 谱图(c)
Fig. 2 J-V curves (a) and transmittance spectra (b) of ST-PSCs before and after modification with DIAD, PL spectra of perovskite film before and after modification with DIAD (c)

表 1 ST-PSCs 的光伏性能参数

Tab. 1 Photovoltaic parameters of ST-PSCs

DIAD 体积 分数/%	V_{oc}/V		$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$		FF/%		PCE/%		AVT/%	LUE/%	
	平均	最高	平均	最高	平均	最高	平均	最高		平均	最高
0	1.01	1.06	17.28	17.50	78.90	80.50	14.20	14.80	13.65	1.94	2.02
5	1.06	1.09	17.56	18.55	79.87	82.33	14.74	15.57	17.70	2.61	2.76
7	1.03	1.06	15.91	16.45	76.76	81.25	13.44	14.04	16.80	2.26	2.36
9	1.02	1.05	14.52	15.53	76.70	80.55	12.46	13.74	17.20	2.14	2.36

注: V_{oc} 为开路电压; J_{sc} 为短路电流密度;FF 为填充因子.

引入 DIAD 的器件相比于未修饰的器件具有更高的透过率. 在同等工艺条件下, 经过 5%, 7% 和 9% DIAD 修饰的 ST-PSCs 的 AVT 分别提升至 17.70%, 16.80% 和 17.20%. 经过 5% DIAD 处理的器件 PCE 也有提升, 平均 PCE 提升至 14.74%, 但当 DIAD 体积分数进一步升高至 7.0% 和 9.0% 后, 平均 PCE 分别降至 13.44% 和 12.46%. 综合 AVT 与 PCE 的改变, LUE 在引入 DIAD 之后均明显提升, 从未修饰的 2.02% 分别提升至 2.76%, 2.36% 和 2.36%. 其中使用 5% DIAD 的半透明器件获得最高的 LUE. 这说明本研究的形貌调控方法可有效提升半透明器件对光能的综合利用性能.

此外, 从表 1 可以看出, 经过 5% DIAD 处理后, 器件的开路电压和 FF 明显提升, 表明器件电学性能(如电荷传输与收集能力)升高. 图 2(c) 展示了钙钛矿薄膜在引入 DIAD 前后的稳态 PL 谱图, 可以看出引入 DIAD 处理的钙钛矿薄膜呈现更强烈的 PL 行为, 表明薄膜中非辐射复合减弱, 与光伏参数显示的电学性能提升结果相吻合.

2.2 微观形貌和光谱性能

为了解释 DIAD 提升 LUE 的原因, 进一步研究 DIAD 对形貌的影响. 首先, 采用较高浓度(1.5 mol/L)的 PbI_2 溶液制备 PbI_2 薄膜, 以便更全面、更系统地考察 DIAD 的影响. PbI_2 薄膜在 DIAD 修饰前后的形貌如图 3 所示, 可以看出: 在未添加 DIAD 时, PbI_2 薄膜呈现较为致密的结构, 仅有少许小气孔; 采用纯 IPA 处理 PbI_2 后其表面形貌并未发现明显改变, 说明溶剂 IPA 未对形貌造成影响; 当引入 1% DIAD 后, PbI_2 薄膜表面开始出现直立生长的针状和片状晶体, 形貌的改变仅局限在最表面处, 下层薄膜仍处于致密的状态; 随着 DIAD 体积分数增大, 取向生长的 PbI_2 晶体逐渐增多, 形貌变化逐步深入, 部分针状 PbI_2 逐渐生长为线状 PbI_2 , 片状晶体的尺寸也逐渐增大, 长度甚至达到 1 μm 以上. 取向生长的 PbI_2 交错形成了疏松的薄膜形貌, 并随着 DIAD 体积分数的增大, 致密度降低, 孔隙程度增大. 这说明 DIAD 对 PbI_2 表面形貌具有显著调控作用, 并可以有效地改变 PbI_2 的致密程度.

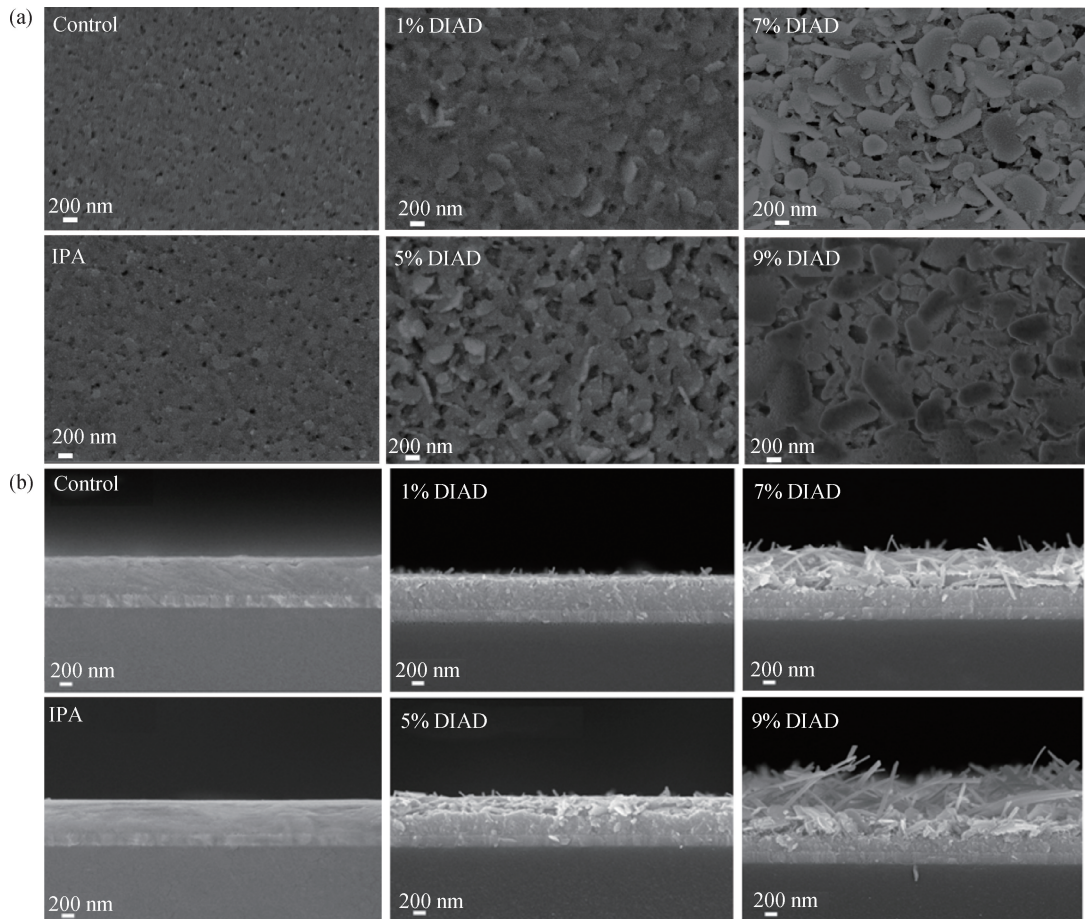


图 3 不同体积分数 DIAD 处理的 PbI_2 薄膜的表面(a)和截面(b)的 SEM 图

Fig. 3 Surface (a) and cross-section (b) SEM images of PbI_2 films treated with DIAD of different volume fractions

进一步观察 ST-PSCs 器件中使用 0.45 mol/L PbI_2 生成的钙钛矿形貌. 随着 DIAD 的引入, 生成的钙钛矿晶体颗粒的形貌也发生改变. 通过观察图 4(a) 可以发现, 未经处理的 PbI_2 生成的钙钛矿晶粒尺寸较小, 粒径为 200 nm 左右, 晶体不够致密, 存在基板裸露的情况. 这可能是因为致密的 PbI_2 在转变为钙钛矿时体积膨胀, 无法获得足够的空间进行生长, 晶体相互推挤, 导致晶粒尺寸较小. 从图 4(b) 的 XRD 谱图可以看出, 此时晶体主要为 (100) 和 (200) 取向, 分别对应于 14.2° 与 28.6° 的特征峰, 即晶体生长方向主要垂直于基板, 这也是造成晶粒横向尺寸较小且薄膜不完整的原因. 在经过 5% DIAD 处理后, 钙钛矿薄膜变得较均匀完整, 晶粒的横向尺寸明显增大, 大部分达到 300 nm 以上. 这种形貌有助于减少薄膜中晶界的数量, 特别有助于提升薄膜横向电荷传导能力. 钙钛矿薄膜的完整性能避免电子传输层与空穴传输层的直接接触, 进而防止电荷的复合. 结合 XRD 的结果, 可以看出此时的晶体由垂直基板的 (100) 面转变为以 (111) 面为主, 对应于 24.6° 的特征峰, 即晶体生长发生了取向变化^[19]. (111) 成为优势晶面表明晶体生长方向介于平行基板和垂直基板之间, 因而晶粒的尺寸往横向拓展, 实现了低厚度下钙钛矿晶体对基板的全

覆盖. 事实上, 在全厚度的不透明器件中, (100) 晶面作为优势晶面显然是有益的. 晶体沿着垂直于基板的方向生长, 可使载流子在纵向传输过程中跨越尽量少的晶界, 能够有效减少非辐射复合. 但在半透明电池中, 活性层厚度显著减小, 对电学性能损害最严重的是“岛”状结构和晶体的不连续. 而诱导 (111) 晶面为优势晶面, 增大了晶粒的横向尺寸和对基板的覆盖程度, 以实现电学性能的有效提升^[20]. 随着 DIAD 体积分数进一步增加到 7%, 钙钛矿薄膜具有更明显的 (111) 晶面取向, 晶粒的横向尺寸进一步增大, 因而具有比 5% 薄膜更高的吸收, AVT 下降. 9% DIAD 修饰的钙钛矿薄膜由于前驱体薄膜过于疏松, 尽管转化为钙钛矿的过程中伴随一定的体积膨胀, 但仍无法填满疏松的前驱体空隙. 从 SEM 图也可以看出, 9% DIAD 修饰的钙钛矿薄膜出现一定程度的不连续以及基板的裸露, 薄膜晶粒变得疏松, 因此导致 AVT 反而升高. 这也解释了 7% DIAD 修饰的钙钛矿薄膜 AVT 略低于 5% 和 9% DIAD 修饰的钙钛矿薄膜的原因. 此外, DIAD 分子本身是不导电的, 尽管与 Pb 相互作用可使其具备一定的钝化作用, 但过高的浓度会损害钙钛矿薄膜本身的导电性, 因此 7% 和 9% DIAD 修饰的钙钛矿器件未能获得更高的 LUE.

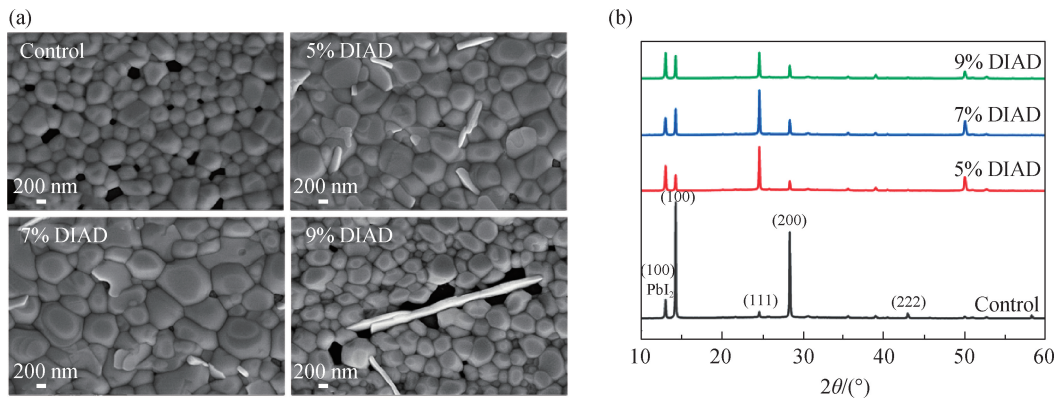


图 4 不同体积分数 DIAD 处理的钙钛矿薄膜的 SEM 图(a)和 XRD 谱图(b)

Fig. 4 SEM images (a) and XRD spectra (b) of perovskite films treated with DIAD of different volume fraction

由此可见, 5% DIAD 的引入使 PbI_2 发生了取向生长, 对钙钛矿薄膜的形貌和性能产生了积极的影响. 钙钛矿晶体的优势晶面从原来的 (100) 变为 (111), 增大了钙钛矿晶粒的横向尺寸, 在 DIAD 体积分数较低的情况下, 也能使薄膜变得连续完整. 一方面, 晶粒横向尺寸的增大和薄膜的完整减少了薄膜中的缺陷态密度和电荷复合的陷阱; 另一方面, 薄膜平整度和均匀性的提升减少了器件中的散射, 使得器件的透过率在同等工艺条件下得以升高. 因此, 器件的光电性能

均获得了提升.

研究 DIAD 作用下钙钛矿形貌调控机制与 PbI_2 取向生长的原理至关重要, 一方面可为更好地设计调控钙钛矿晶体的生长提供理论基础, 另一方面也为 ST-PSCs 性能的进一步提升提供了方向. 进一步在 PbI_2 溶液中加入少量 DIAD, 静置片刻后, 溶液逐渐出现颜色变化, 透过率降低并出现沉积物. SEM 结果显示, 沉积物为 PbI_2 纳米线, 纳米线的直径均一[图 5(a)], 说明 DIAD 与 PbI_2 存在相互作用, 可诱导 PbI_2 的取向生

长, FT-IR 和 XPS 的结果也证实了二者存在相互作用. 如图 5(b) 所示: 结合 PbI_2 后, DIAD 的 C=O 键的拉伸振动从 1779 cm^{-1} 转移到 1728 cm^{-1} ; DIAD 中 —O—C 键的反对称和对称拉伸振动, 分别对应于 1779 和 1248 cm^{-1} 处的谱峰, 在 PbI_2 -DIAD 中, 这两个峰移动到 1728 和 1267 cm^{-1} , 可认定 C=O 中的 O 原子与 Pb 原子结合. 从图 5(c) 的 XPS 谱图可以看出, PbI_2 与 DIAD 混合后, Pb 4f 峰、N 1s 峰、I 3d 峰和 O 1s 峰均往更高结合能的方向偏移, 说明 Pb、N、I、O 原子周围的电子云密度降低了^[21], 可以认为作用的位点范围就在这 4 个原子上. 此外, 在溶剂中晶体的生

长、结构形貌和结晶动力学会受到溶剂的影响. DIAD 相比于 PbI_2 的溶剂 DMF 和 DMSO 为低极性的液体, 会降低溶质的溶解度, 从而产生过饱和条件以加速结晶过程. 当 PbI_2 湿薄膜上旋涂 DIAD, 瞬间的过饱和状态导致各向异性结晶的发生^[22]. 在钙钛矿的生长过程中, 一般认为(100)面是最稳定的晶面, 因为该晶面上的原子连接得更紧密, 而与之相比, (111)晶面的原子被认为是配位不饱和的. 因此, 推测在引入与 Pb 有相互作用的 DIAD 后, DIAD 更倾向于结合(111)晶面, 使得钙钛矿沿着其他晶面生长. 因此, 最后形成的钙钛矿薄膜的优势晶面为(111)晶面^[20].

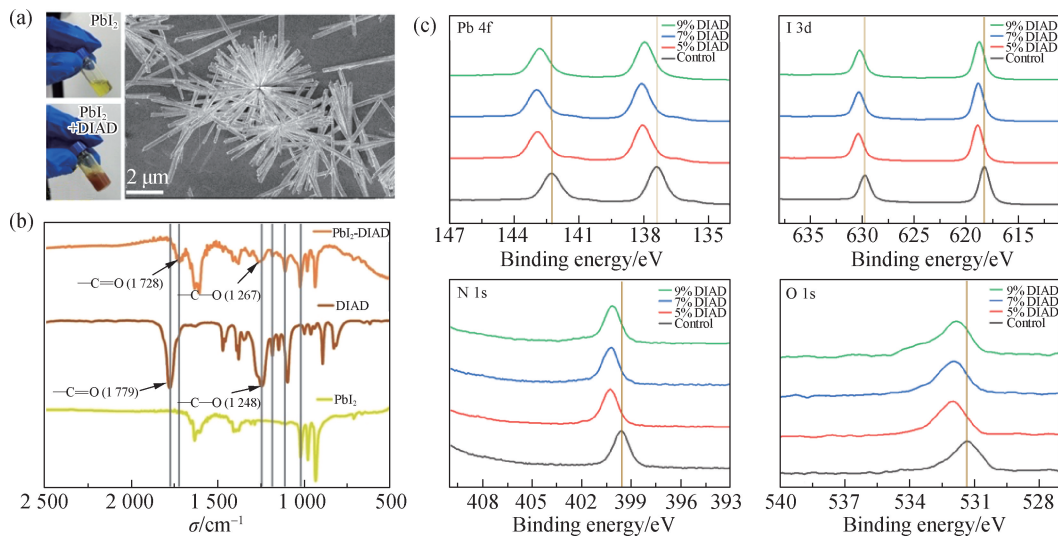


图 5 DIAD 处理前后 PbI_2 溶液的照片与析出物 SEM 图(a), DIAD 处理前后 PbI_2 的 FT-IR(b) 和 XPS(c) 谱图
Fig. 5 Photograph of PbI_2 solution before and after treatment with DIAD and SEM image of its precipitate (a), FT-IR (b) and XPS (c) spectra of PbI_2 before and after treatment with DIAD

使用量子化学软件 Gaussian 09 对 DIAD 分子进行静电势分析, 结果如图 6(a) 所示, 红色区域是富电子区域, 主要分布在含有孤对电子的 O 原子附近. 因此, 在与钙钛矿作用的过程中, DIAD 可以起到 Lewis 碱的作用, 与钙钛矿中未配位的 Pb 产生相互作用. 另外在偶氮键的平面上, N 原子的外侧呈现橘色, 代表此处具有较弱的富电子性质. 进一步对 PbI_2 和 DIAD 的聚集体进行构型优化和能量计算. 自由状态下 PbI_2 和 DIAD 的聚集体的最低能量构型如图 6(b) 所示, Pb 离子被 DIAD 分子吸引, 且与 O 和 N 靠近, 距离约为共价半径和的 1.2 倍. 为了确定相互作用的性质, 对其进行 ELF 和 IGM 分析. ELF 的分析结果如图 6(c) 所示, Pb 与 O、N 之间成键区域的 ELF 较低, 认为二者之间无法形成共价键^[13]. IGM 的分析结果如图 6(d) 所示, Pb 与 O、N 之间的 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 等值面数值范围为 $0\sim 0.05$, 相互作用的强弱介于氢键和范德华作用力

之间^[14-15]. 据此推测, 基于该相互作用, 在钙钛矿生长阶段, DIAD 优先吸附于钙钛矿的(111)面, 调节不同晶面间的生长速率差异, 以实现钙钛矿晶体的取向生长^[23]. 此外, 由溶液法制备的钙钛矿薄膜, 在热处理退火自上而下结晶的过程中, 其缺陷主要存在于晶界和表面; 而甲脒离子与 PbI_2 之间的作用(氢键)强于吸附的 DIAD 分子与 PbI_2 间的作用力, 在结晶完成后倾向于留在晶界及薄膜表面, 作用于钙钛矿表面少量未配位的 Pb^{2+} 上, 产生钝化修饰的作用.

3 结 论

本研究通过引入 DIAD 处理, 实现了对 PbI_2 膜的形貌控制, 获得了钙钛矿晶体的取向生长. 经 5% DIAD 处理的钙钛矿薄膜具有更大的晶粒尺寸和更均匀完整的薄膜形貌. 这意味着钙钛矿薄膜的质量得到

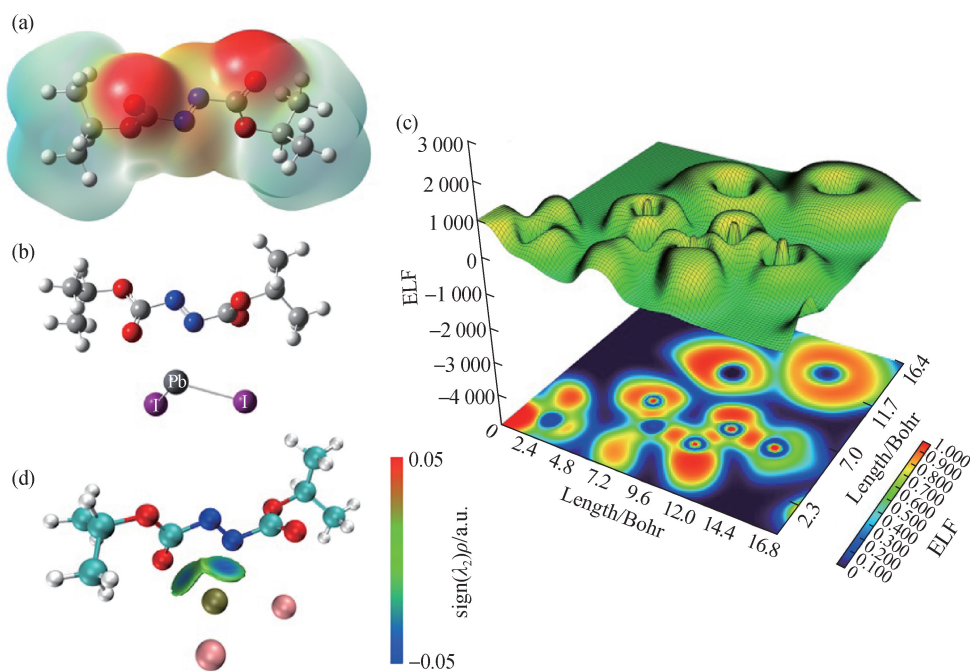


图 6 DIAD 表面静电势分布图 ($-0.04 \sim 0.04$ a. u.) (a), PbI_2 和 DIAD 的聚集体的最低能量构型 (b)、ELF ($\text{Pb}-\text{O}-\text{N}$ 平面) (c) 和 IGM 分析结果 (d)

Fig. 6 The electrostatic potential of DIAD (a); the lowest energy configuration (b), ELF ($\text{Pb}-\text{O}-\text{N}$ plane) (c), and IGM analysis results (d) of PbI_2 and DIAD aggregates

了显著提升,减少了薄膜中晶界的数量,从而减少了缺陷态密度和载流子的陷阱,改善了载流子的传输性能。同时,在同等工艺条件下,形貌的改善使薄膜获得了更高的透过率。ST-PSCs 器件的 LUE 从未处理的 2.02% 显著提升至 2.76% (5% DIAD)。本研究提出的形貌调控方法可有效提升 ST-PSCs 器件的光能综合利用率,也为 ST-PSCs 活性层的形貌调控提供了新的思路和方法。

参考文献:

- [1] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2024-06-15]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] RAHMANY S, ETGAR L. Semitransparent perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(5): 1519-1531.
- [3] WU H J, CHENG Y J, MA J J, et al. Pivotal routes for maximizing semitransparent perovskite solar cell performance: photon propagation management and carrier kinetics regulation [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(5): 2206574.
- [4] YOON J H, SONG J, LEE S J. Practical application of building integrated photovoltaic (BIPV) system using transparent amorphous silicon thin-film PV module [J]. *Solar Energy*, 2011, 85(5): 723-733.
- [5] CANNAVALE A, EPERON G E, COSSARI P, et al. Perovskite photovoltaic cells for building integration [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1578-1584.
- [6] KWON H C, MOON J. Recent advances in high-performance semitransparent perovskite solar cells [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, 11: 114-121.
- [7] EPERON G E, BURLAKOV V M, GORIELY A, et al. Neutral color semitransparent microstructured perovskite solar cells [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 591-598.
- [8] AHARON S, LAYANI M, COHEN B E, et al. Self-assembly of perovskite for fabrication of semitransparent perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(12): 1500118.
- [9] HEO J H, JANG M H, LEE M H, et al. Efficiency enhancement of semi-transparent sandwich type $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells with island morphology perovskite film by introduction of polystyrene passivation layer [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(42): 16324-16329.
- [10] EPERON G E, BRYANT D, TROUGHTON J, et al. Efficient, semitransparent neutral-colored solar cells based on microstructured formamidinium lead trihalide perovskite [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(1): 129-138.

- [11] ZHANG L J, HÖRANTNER M T, ZHANG W, et al. Near-neutral-colored semitransparent perovskite films using a combination of colloidal self-assembly and plasma etching [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 160:193-202.
- [12] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5):580-592.
- [13] LU T, CHEN F W. Meaning and functional form of the electron localization function [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(12):2786-2792.
- [14] MAHAJAN S, TANG T. Martini coarse-grained model for polyethylenimine [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2019, 40(3):607-618.
- [15] LEFEBVRE C, RUBEZ G, KHARTABIL H, et al. Accurately extracting the signature of intermolecular interactions present in the NCI plot of the reduced density gradient versus electron density [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(27):17928-17936.
- [16] TRAVERSE C J, PANDEY R, BARR M C, et al. Emergence of highly transparent photovoltaics for distributed applications [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(11):849-860.
- [17] JEONG M J, LEE J H, YOU C H, et al. Oxide/halide/oxide architecture for high performance semi-transparent perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(31):2200661.
- [18] YANG C C, LIU D Y, BATES M, et al. How to accurately report transparent solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(8):1803-1809.
- [19] TAN W L, MCNEILL C R. X-ray diffraction of photovoltaic perovskites: principles and applications [J]. *Applied Physics Reviews*, 2022, 9(2):021310.
- [20] MA C Q, KANG M C, LEE S H, et al. Photovoltaically top-performing perovskite crystal facets [J]. *Joule*, 2022, 6(11):2626-2643.
- [21] LI C, ZHANG N, GAO P. Lessons learned: how to report XPS data incorrectly about lead-halide perovskites [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(18):3797-3802.
- [22] CHANDRASEKAR P V, YANG S Y, HU J M, et al. Solution-phase, template-free synthesis of PbI_2 and MAPbI_3 nano/microtubes for high-sensitivity photodetectors [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(12):5188-5196.
- [23] RAN C X, GAO W Y, LI N X, et al. Facet-dependent control of PbI_2 colloids for over 20% efficient perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1):358-367.

(责任编辑:曾礼娜)