DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2355

基于硫化铅纳米晶植入的钙钛矿薄膜结晶动力学与光伏性能研究

刘　晨[1],翟计洲[2],郭鹏飞[1,3],王洪强[1,3]

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072;2. 西安地球环境创新研究院,陕西 西安 710061;3. 西北工业大学重庆科创中心,重庆 401135)

摘　要:有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经得到飞速发展,然而钙钛矿离子的本征不稳定性会诱导其在快速结晶时形成低质量的薄膜,使得钙钛矿器件在环境稳定性方面仍面临巨大挑战。本文基于激光制备的无配体硫化铅纳米晶在钙钛矿晶内的可控植入,创新性地提出构筑晶内异质界面改善钙钛矿薄膜结晶动力学和稳定性的调控策略。结果表明,晶内植入硫化铅纳米晶能够抑制钙钛矿中间相生成,并加快形核速率,减缓钙钛矿长大速率,显著提升了钙钛矿薄膜结晶质量和环境稳定性。基于硫化铅纳米晶晶内植入的钙钛矿太阳能电池最高光电转换效率达到22.12%,且在未封装、40%相对湿度条件下经过5 000 h仍能保持其初始效率的95%以上,在惰性气氛、85 ℃下的热稳定性超过1 000 h。

关键词:晶内异质界面;结晶动力学;环境稳定性;光电转换效率;杂化钙钛矿薄膜;硫化铅纳米晶

中图分类号:TB34　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)01-0054-08

Study on Crystallization Kinetics and Photovoltaic Performance of Perovskite Films with Embedding of PbS Nanocrystals in Grains

LIU Chen[1], ZHAI Jizhou[2], GUO Pengfei[1,3], WANG Hongqiang[1,3]

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Institute for Innovative Earth Environment Research, Xi'an 710061, China; 3. Innovation Center NPU Chongqing, Chongqing 401135, China)

Abstract: Organic and inorganic hybrid perovskite solar cells have achieved rapid development in power conversion efficiency but remain formidable challenges in environmental stability, owing to the intrinsic instability of perovskite ions that can induce low crystal quality during rapid crystallization. The present work innovatively proposed a regulation strategy for constructing heterointerfaces in grains to improve the crystallization kinetics and environmental stability of perovskite films. Such a heterointerface was constructed by controllable embedding of laser-prepared ligand-free PbS nanocrystals in perovskite grains. As a result, the embedding of PbS nanocrystals can inhibit the formation of the intermediate phase, accelerate the nucleation rate and slow the growth rate of perovskite crystals, consequently contributing to the improved crystal quality and environmental stability of perovskite films. Benefiting from these merits, perovskite solar cells based on the embedding of PbS nanocrystals have achieved a power conversion efficiency up to 22.12%. Moreover, the unencapsulated devices maintain over 95% of their initial values after 5 000 h under a relative humidity of 40% and deliver a thermal stability of 1 000 h even under thermal stress of 85 ℃.

Key words: heterointerfaces in grains; crystallization kinetics; environmental stability; power conversion efficiency; hybrid perovskite films; PbS nanocrystals

太阳能作为一种清洁的可再生能源,一直被寄希望于缓解甚至解决当下的环境污染以及能源危机问题。利用光生伏特效应制得的太阳能电池是高效利用太阳能的最有效途径之一。近年来,有机–无

收稿日期:2022-12-12

基金项目:国家自然科学基金(52202115);凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2022-BJ-05);重庆自然科学基金面上项目(CSTB2022 NSCQ-MSX1085)

作者简介:刘　晨,1998年生,硕士生.研究方向:钙钛矿太阳能电池制备技术研究.Email: Liuchenddup@163.com

通讯作者:郭鹏飞,1990年生,博士,博士后.研究方向:激光与物质相互作用及其在钙钛矿光伏应用的研究.Email:guopengfei@nwpu.edu.cn

引用格式:刘晨,翟计洲,郭鹏飞,等.基于硫化铅纳米晶植入的钙钛矿薄膜结晶动力学与光伏性能研究[J].铸造技术,2023,44(1):54-61.

LIU C, ZHAI J Z, GUO P F, et al. Study on crystallization kinetics and photovoltaic performance of perovskite films with embedding of PbS nanocrystals in grains[J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 54-61.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

机杂化钙钛矿材料 ABX_3(A=MA^+、FA^+、Cs^+，B=Pb^{2+}、Sn^{2+}，X=Cl^-、Br^-、I^-)因具有优异的光电特性以及可溶液加工、原料廉价易得等优点[1-6]，由其作为活性层构筑的钙钛矿太阳能电池，光电转换效率已从 2009 年的 3.8%跃升至当前的 25.7%[7]，跨越了晶硅电池几十年的发展历程，被认为是最具潜力的第三代光伏器件。然而，钙钛矿材料受到外界环境影响容易分解，其长期稳定性仍是制约钙钛矿太阳能电池商业化的主要瓶颈。

造成钙钛矿不稳定的主要原因是钙钛矿的离子特性，在钙钛矿快速结晶时会诱导形成低质量的薄膜。因此，发展高质量的钙钛矿薄膜制备技术是提升其稳定性的重要方法之一。目前最简单、使用最广泛的钙钛矿薄膜制备方法是一步溶液旋涂法。但由于卤化铅和卤化有机物在溶剂中的溶解性不同，在溶剂挥发过程中具有不同的析出速率，容易形成钙钛矿枝晶或岛状结构，很难获得均匀的钙钛矿薄膜。2014 年，韩国蔚山科学技术研究院 Jeon 等[8]报道，在钙钛矿旋涂过程中使用甲苯作为反溶剂进行滴加，可促进钙钛矿的快速成核并形成致密的钙钛矿薄膜，有效改善了低温溶液法制备的多晶钙钛矿薄膜质量。但反溶剂与湿膜接触的时间很短，在薄膜高速旋转时两者的接触过程是不均匀的。这种不均匀接触会直接导致萃取溶剂过程的不均匀，出现很多不必要的中间相，不利于更高质量钙钛矿薄膜的制备[9-13]。如何通过精准控制钙钛矿薄膜的生长过程和表面形貌，改善薄膜的制备工艺，解决钙钛矿材料在基于溶液法制备过程中带来的低结晶质量和高载流子复合率问题，一直是高效高稳的钙钛矿太阳能电池器件的研究热点[14]。

上海交通大学 Xie 等[15]提出了一种新的结晶方法，即“垂直再结晶法”，通过在表面沉积一定量的甲基氯化铵来控制预沉积的黄色 δ 相 $FAPbI_3$ 薄膜的再结晶过程，从而触发均匀成核，制备出效率高达 20.65%且稳定性好的钙钛矿太阳能电池。牛津大学 Snaith 和北京大学 Luo 等[16]利用溴化胍溶液后处理的二次生长技术，对钙钛矿薄膜表面电子结构进行改性，形成了更 n 型的宽带隙钝化层，从而减少了非辐射复合，导致开路电压增幅高达 100 mV。这些后处理技术有助于调控钙钛矿表面的再结晶过程，提高钙钛矿薄膜质量，进而提升其器件的效率和稳定性。然而，除了表面等材料因素诱导的钙钛矿不稳定性及电荷复合问题，钙钛矿晶体内部的结晶质量及载流子动力学更是影响其光伏性能的关键因素[17]。研究表明，在钙钛矿前驱体溶液中引入与钙钛矿晶体结构和晶格常数(L_a)相近的纳米晶，作为后续钙钛矿形核位点，可通过异质形核的结晶调控方式获得更高质量且更稳定的钙钛矿薄膜[18]。

硫化铅(PbS，L_a 为 5.97 Å)与钙钛矿(L_a 为 ~6.20 Å)同为立方晶体且晶格失配度 <5%，将其纳米化后包埋至钙钛矿晶体内部有望获得更高质量且更稳定的钙钛矿薄膜。然而，传统湿化学法在实现 PbS 纳米晶于钙钛矿晶内包埋过程中，需对纳米晶进行多步化学处理(如分离、提纯、溶剂交换、配体交换等)，冗长的实验周期及易残留的长链配体不利于纳米晶物性调控以及钙钛矿结晶调控，导致钙钛矿太阳能电池的光伏性能和稳定性提升欠佳。本文基于液相脉冲激光辐照技术在目标溶剂中兼顾极小尺寸和表面态的纳米晶制备优势[19-22]，实现无配体 PbS 纳米晶在钙钛矿前驱体溶剂中的可控制备及在钙钛矿薄膜晶内的可控包埋，系统研究 PbS 纳米晶的植入对钙钛矿薄膜成核密度、生长速率、结晶取向等生长动力学影响，厘清“晶内植入”的钙钛矿薄膜物性演化与构筑器件光伏性能之间的内在关联，为高效稳定的钙钛矿太阳能电池研发提供独特思路及有效途径。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

实验过程中所用的化学原料除特别声明外均购于 Sigma-Aldrich，所有药品使用前均没有经过进一步纯化或其他处理。FTO 导电玻璃基底(规格：厚度为 2.2 mm，方阻为 15 Ω/sq，透过率为 84.5%)购于辽宁优选新能源科技有限公司，2，2'，7，7'-四[N，N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD，≥99.8%)、4-叔丁基吡啶(TBP，>96%)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI，>99%)等购于西安宝莱特光电科技有限公司。

1.2　PbS 纳米晶的制备

取 2 mg 的 PbS 粉末分散于 5 ml 的 N,N- 二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)的混合溶剂中(DMF 与 DMSO 的体积比为 4:1)，超声分散 10 min，制得浓度为 0.4 mg/mL 的混合液。取 1 mL的混合液加入到装有 3 mL混合溶剂中，稀释后的浓度为 0.1 mg/mL。采用波长为 1 064 nm 的脉冲激光辐照混合液 5 min，辐照能量密度为 400 mJ/pulse·cm^2，辐照后的胶体溶液用作制备钙钛矿薄膜的前驱体溶剂(图 1(a))。

1.3　太阳能电池的制备

本文采用一步反溶剂方法制备正置平面钙钛矿太阳能电池[19-22]，器件结构如图 1(b)所示，由下到上

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

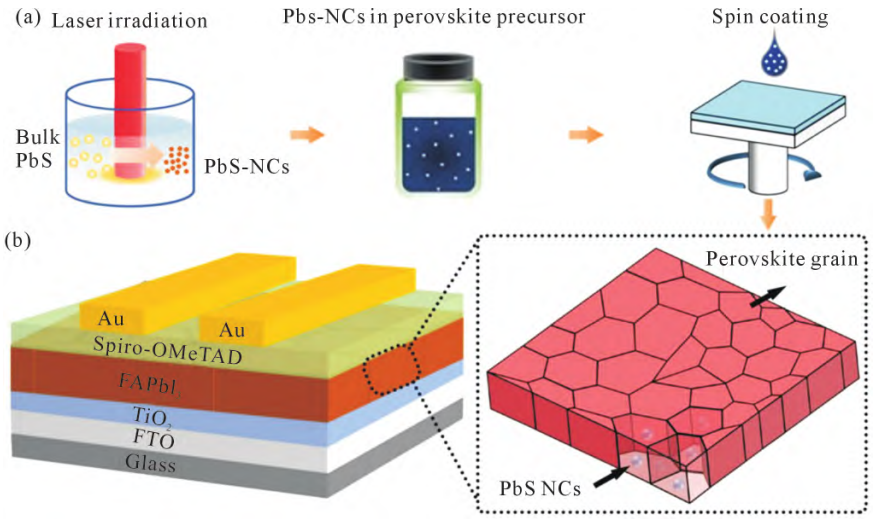

图 1 基于 PbS 纳米晶晶内植入的钙钛矿太阳能电池器件制备:(a) PbS 纳米晶的激光制备和植入示意图,(b) 基于 PbS 纳米晶晶内植入的钙钛矿薄膜及其太阳能电池器件结构示意图

Fig.1 Preparation of perovskite solar cells with embedded PbS nanocrystals: (a) schematic diagram of laser-preparation and embedding of PbS nanocrystals (PbS-NCs), (b) schematic diagram of perovskite films and their solar cells with embedded PbS nanocrystals in perovskite grains

依次为 FTO 导电玻璃基底、电子传输层 TiO_2、钙钛矿吸光层、空穴传输层 Spiro-OMeTAD 以及金属电极,具体制备过程为:①FTO 导电玻璃的分步清洗,将 FTO 依次使用 5%浓度的玻璃清洗剂、2%浓度的玻璃清洗剂、超纯水、丙酮、无水乙醇超声清洗 15 min 后,用高压氮气吹干,在臭氧等离子体清洗机中处理 15 min。②制备氧化钛层,取 800 μL 的四氯化钛溶液加入 40 mL 的冰中,待冰融化,倒入培养皿中浸泡已处理的 FTO 导电基底,70 ℃热处理 1 h 后,依次用超纯水、无水乙醇洗涤 3 次以上,用氮气吹干,最后 130 ℃马弗炉热处理 1 h。③钙钛矿前驱体溶液配制,在氮气手套箱内称量 15.13 mg CsI、15.36 mg MABr、14.93 mg MACl、760.32 mg PbI2、236.58 mg FAI 加入小试剂瓶中混合并加入 800 μL DMF 和 200 μL DMSO (或 0.01 mg/mL PbS 纳米晶胶体溶液),60 ℃下搅拌 2 h,过滤即得 1 mL 用于实验的 1.55 M $Cs_{0.05}FA_{0.90}MA_{0.05}PbI_{2.91}Br_{0.09}$(FAMACs)钙钛矿前驱体溶液。④钙钛矿吸光层的制备,在氮气手套箱内,取 25 μL FAMACs 前驱体滴加到 TiO_2 基底上,采用 4 000 r/min 转速旋涂 30 s,高速旋涂中最后余 10 s 时滴加 200 μL乙酸乙酯反溶剂,130 ℃热处理 10 min 后制备得到 FAMACs 薄膜和 PbS 纳米晶晶内植入的薄膜 (FAMACs-PbS)。⑤Spiro-OMeTAD 层制备,称量 72.3 mgSpiro-OMeTAD 加入小试剂瓶,并依次加入 1 mL 氯苯、17.5 μL浓度为 520 mg/mL Li-TFSI 的乙腈溶液、28.8 μL TBP,溶解后用有机系滤头过滤即得 1 mL 用于实验的 Spiro-OMeTAD 溶液,取 25 μL Spiro-OMeTAD 溶液滴加到钙钛矿薄膜上,采用 4 000 rpm/30 s 高速旋涂,制备得到 Spiro-OMeTAD 层。⑥金属电极制备,在真空蒸发镀膜系统中在 Spiro-OMeTAD 层上直接热蒸镀 80 nm 厚的金电极,即完成钙钛矿电池的最终制备。

1.4 表征和测试

透射电镜(TEM,美国 FEI Talos F200X)和扫描电镜(SEM,美国 FEI Verios G4)用于表征纳米晶以及纳米晶–钙钛矿复合材料的形貌和结构;高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)进一步用于测定纳米晶和钙钛矿薄膜微观区域元素种类及含量;原位荧光光谱(PL,自制)用于表征钙钛矿薄膜结晶动力学。X 射线衍射仪(XRD,荷兰 Nalytical X' pert PRO)用于表征薄膜的晶体结构;原子力显微镜(AFM,德国 Bruker Dimension Icon)用于表征钙钛矿薄膜表面形貌和粗糙度;使用紫外–可见分光光度计(UV-vis,德国 Perkin-Elmer Lambda 35)测定钙钛矿薄膜的吸收图谱;采用稳态光致发光谱和时间分辨发光光谱(PL-TRPL,激发波长为 470 nm,日本 Horiba FluorologFL-3) 对钙钛矿薄膜载流子动力学进行表征;采用太阳光模拟器(台湾 Enlitech IVS-KA5000)来模拟 AM 1.5G 太阳光照射,全局光照光谱强度为 100 mW/cm^2,光强度通过标准硅电池 Hamamatsu S1133 来校准,美国 Keithley 2420 型数字源表用来测量钙钛矿太阳能电池电流密度–电压(J-V)曲线,电压扫描范围为 -0.2~1.2 V,扫描速率 0.1 V/s。未特殊标明下,电池面积为 0.1 cm^2(误差通过光学显微镜校准)。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　实验结果及讨论

图 2(a)为基于液相脉冲激光辐照技术在钙钛矿前驱体混合溶剂 DMF/DMSO 中制备的 PbS 纳米晶胶体溶液及透射电镜照片。从图中可以看出，黑色块体 PbS 混合液经激光辐照后变为淡黄色胶体溶液(图 2(a)插图)，进一步通过 TEM 观察，该胶体颗粒为单分散、尺寸为 ~10 nm 的无配体 PbS 纳米晶。选择其中任意一个纳米晶颗粒进行高分辨观察(HRTEM，图 2(b))，发现其晶格条纹的平均间距为 0.209 nm，对应于 PbS 的(220)晶面[23-24]，表明激光辐照没有破坏 PbS 的晶体结构。这些结果表明，基于液相脉冲激光辐照技术，单分散、尺寸可控、无配体的 PbS 纳米晶可直接在钙钛矿前驱体溶剂中制备，这为在钙钛矿薄膜原位植入 PbS 纳米晶提供了技术保障和材料基础。

PbS 纳米晶胶体溶液可直接用来配置钙钛矿前驱体，并通过旋涂法制备 PbS 纳米晶晶内植入的 FAMACs 钙钛矿薄膜。TEM 用来探明 PbS 纳米晶在钙钛矿薄膜中的具体位置，尤其在钙钛矿晶内的分布。图 2(c)所示为从玻璃基体上刮下来的 PbS 纳米晶–钙钛矿复合薄膜的 TEM 照片，从图中可以观察到，PbS 纳米晶没有发生团聚，能够均匀分散在钙钛矿薄膜。图 2(d)为 PbS 纳米晶–钙钛矿复合薄膜的 HADDF 图像和相应元素的 X 射线能量散射谱(EDS)，其中衬度较低的为钙钛矿相，衬度高的是 PbS 相[25]。以 I 和 Pb 元素作为钙钛矿材料的标记，S 元素作为 PbS 纳米晶的标记，通过 S 元素的分布进一步表明 PbS 纳米晶均匀分布在钙钛矿晶内。

原位荧光光谱被用于研究 PbS 纳米晶对 FAMACs 钙钛矿结晶生长过程的影响(图 3(a)为原位荧光光谱测试示意图)。图 3(b)和图 3(e)分别为 FAMACs 和 FAMACs-PbS 前驱体在滴加反溶剂后 20~22 s 的荧光光谱(测试精度为 20 ms)。图中紫色时间节点之前的荧光峰可归为钙钛矿形核过程的中间相[26]，可以看出 FAMACs 的中间相荧光峰位从 725 nm 开始缓慢移动，有较多的中间相，而 FAMACs-PbS 仅在短时间出现 725 nm 的荧光峰后便迅速展现更强的荧光峰，这说明 PbS 纳米晶的加入可以减少钙钛矿中间相过程。此外，钙钛矿的形核时间由 FAMACs 的 560 ms 降低至 FAMACs-PbS 的 480 ms，表明 PbS 能够加速钙钛矿的形核过程。这体现了 PbS 纳米晶对钙钛矿形核过程的双重调控作用：①将形核方式从不可控的均匀形核改进为可控的非均匀形核，降低形核能并加快形核速率。②诱导钙钛矿沿 PbS 纳米晶表面异质形核，减少中间相过程。图 3(c)和图 3(f)为 FAMACs 和 FAMACs-PbS 滴加反溶剂后 10 s 的原位三维荧光图谱，图中(红色)方框中荧光逐渐变强的过程对应钙钛矿晶体长大的过程。对比后发现，加入 PbS 纳米晶后钙钛矿薄膜荧光强度变化速率下降了 1 倍，从 2 256.6 a.u./s 降低至 1 123.8 a.u./s，表明FAMACs-PbS 的生长过程更加

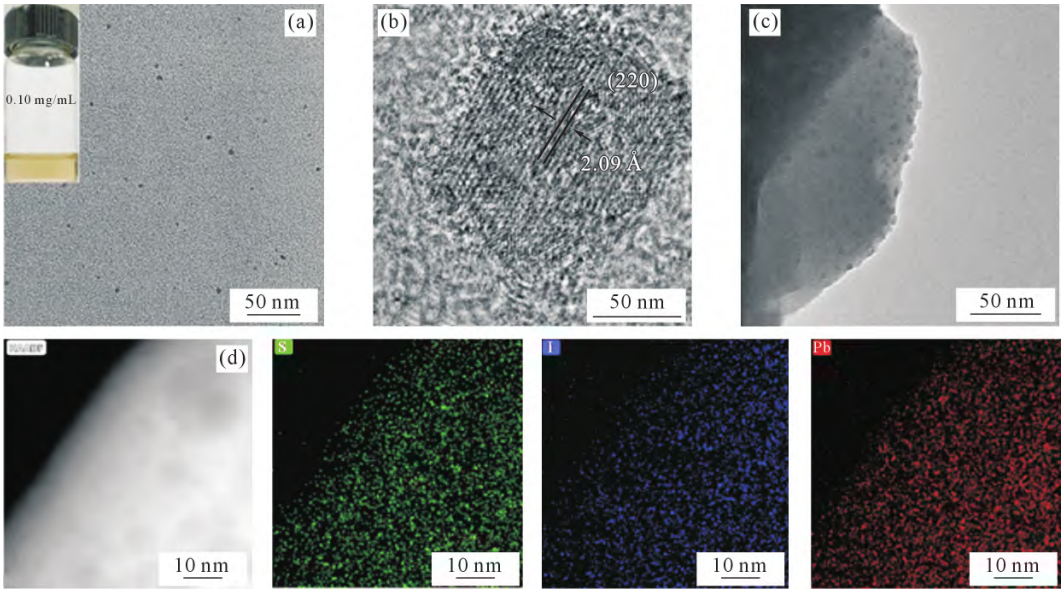

图 2　PbS 纳米晶及其在钙钛矿薄膜中的位置：(a) 液相脉冲激光辐照制备 PbS 纳米晶的光学照片及 TEM 照片，(b) PbS 纳米晶的 HRTEM 照片，(c) PbS 纳米晶晶内植入的钙钛矿薄膜 TEM 照片，(d) PbS 纳米晶晶内植入的钙钛矿薄膜的 HADDF 图像和相应元素的 EDS 能谱

Fig.2　PbS nanocrystals and their positions in perovskite films: (a) optical and TEM photos of PbS nanocrystals prepared by liquid phase pulsed laser irradiation, (b) high-resolution TEM image of single PbS nanocrystals, (c) TEM photo of perovskite film with PbS nanocrystals, (d) HADDF image of perovskite films with PbS nanocrystals and EDS spectra of corresponding elements

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

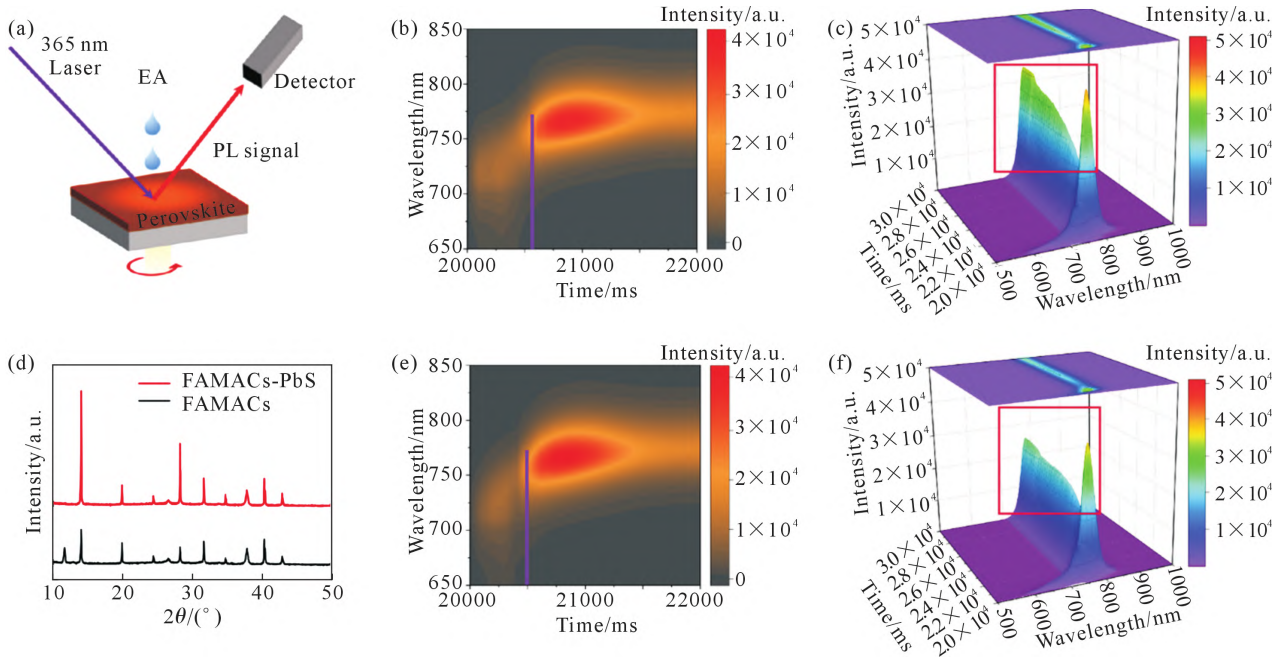

图 3 钙钛矿薄膜结晶动力学及其晶体质量：(a) 原位荧光测试示意图，(b) FAMACs 前驱体溶液旋涂过程中滴加反溶剂后 20~22 s 的荧光光谱图，(c) FAMACs 前驱体溶液旋涂过程中滴加反溶剂后 10 s 的原位荧光光谱图，(d) 2 种薄膜的 XRD 图谱，(e) FAMACs-PbS 前驱体溶液旋涂过程中滴加反溶剂后 20~22 s 的荧光光谱图，(f) FAMACs-PbS 前驱体溶液旋涂过程中滴加反溶剂后 10 s 的原位荧光光谱图

Fig.3 Crystallization kinetics and crystal quality of perovskite films: (a) schematic diagram of *in–situ* PL test, (b) PL spectra of the FAMACs precursor 20~22 s after dripping the antisolvent during spin-coating, (c) *in–situ* PL spectra of the FAMACs precursor 10 s after dripping the antisolvent during spin-coating, (d) XRD patterns of the two different films, (e) PL spectra of the FAMACs-PbS precursor 20~22 s after dripping the antisolvent during spin-coating, (f) *in–situ* PL spectra of the FAMACs-PbS precursor 10 s after dripping the antisolvent during spin-coating

缓慢，这可能是由于 PbS 纳米晶的加入延缓了钙钛矿晶体的长大速率。XRD 进一步用于表征植入 PbS 纳米晶前后钙钛矿薄膜的晶体结构和质量(图 3(d))，其中 14.2°、20.0°、24.5°、28.5°、31.9°、40.6°和 43.2°分别对应于钙钛矿 (001)、(011)、(111)、(012)、(002)、(022)和(003)晶面的特征衍射峰。从图中可以看出，钙钛矿的特征衍射峰位置没有发生任何偏移，表明植入 PbS 纳米晶没有破坏钙钛矿的晶体结构。然而，初始的 FAMACs 薄膜在 11°左右存在 1 个新的衍射峰，该峰归属于 $FAPbI_3$ 钙钛矿的 δ 相，而加入 PbS 纳米晶后，该相能够完全消失。同时，相比于未修饰的 FAMACs 薄膜，FAMACs-PbS 薄膜在(001)晶面的强度明显提升且相对于其他晶面强度比值变大，这说明植入 PbS 纳米晶有助于抑制其他非光学活性的相的生成，并诱导钙钛矿优先沿着垂直于基体方向[001]生长并提高钙钛矿晶体的结晶质量。综上，PbS 纳米晶的加入通过加快形核速率、诱导钙钛矿垂直生长、减缓晶体长大速率等方式调控了钙钛矿的结晶动力学，从而制备得到了高质量的 FAMACs 钙钛矿薄膜。

图 4(a~b)为 FAMACs 和 FAMACs-PbS 薄膜的表面 SEM 照片，可以看出 FAMACs-PbS 的晶粒尺寸更加均匀并略微变大，这是因为 PbS 的加入能减缓钙钛矿晶粒长大速率，减少晶粒快速生长导致的晶粒异常长大现象。同时，FAMACs-PbS 薄膜表面其他杂相大幅度减少，与 XRD 结果一致。从右上角的 AFM 图谱可以看出，FAMACs-PbS 薄膜表面变得更平整，这有利于下一层空穴传输层的制备，使钙钛矿和空穴传输层接触的更加紧密。图 4(c~d)为 FAMACs 和 FAMACs-PbS 两种薄膜的紫外可见光吸收图谱和相应的$(\alpha hv)^2$-hv 曲线，可以看出 PbS 纳米晶的植入没有改变钙钛矿薄膜的厚度和光学带隙(1.562 eV)。在波长为 475 nm 的单色光激发下，植入 PbS 纳米晶前后钙钛矿薄膜的发射峰位置没有发生明显变化(791 nm，图 4(e))，但FAMACs-PbS 薄膜的荧光强度发生了明显淬灭，表明在钙钛矿和 PbS 纳米晶界面发生了电荷转移，光生载流子可能被提取到PbS 纳米晶，加速了电子和空穴分离，从而减少了载流子辐射复合。图 4(f)进一步展示了 2 种薄膜的 TRPL 图谱，对 TRPL 衰减曲线进行双指数拟合，可以计算薄膜的荧光寿命。具体拟合公式为：

$$Y=A_1e^{(-\tau/\tau_1)}+A_2e^{(-\tau/\tau_2)}+y_0 \quad (1)$$

其中，τ_1 描述快衰减过程，来源于缺陷诱导的载流子非辐射复合；τ_2 描述的是慢衰减过程，对应载流子的体相辐射复合；A_1 和 A_2 分别是 τ_1 和 τ_2 各自占的比例。而平均寿命 τ_{ave} 由下式确定：

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

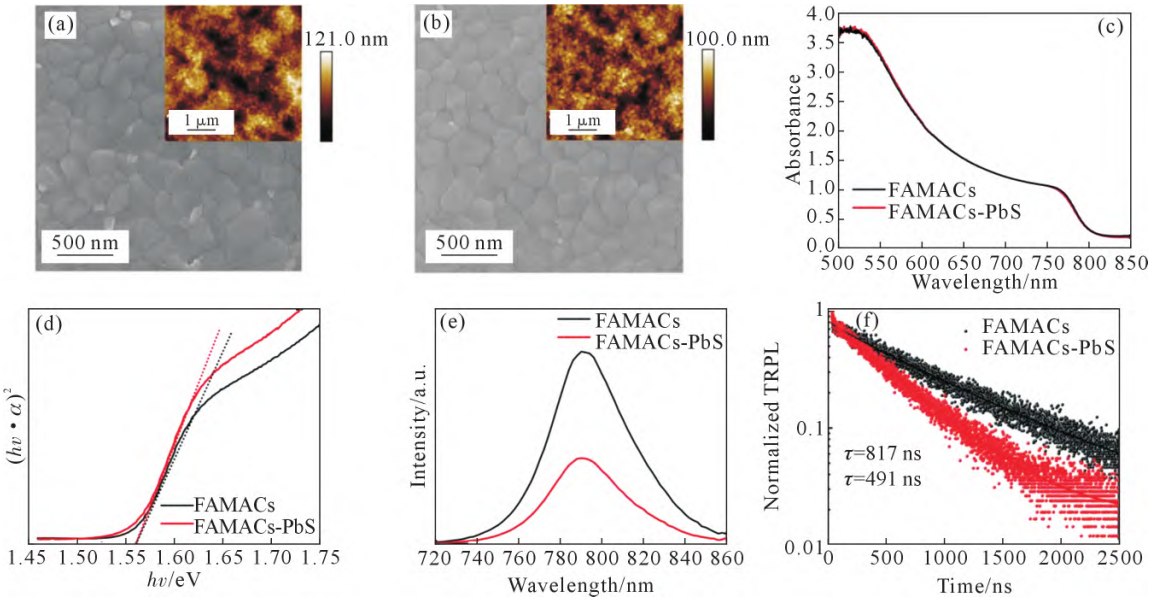

图 4　钙钛矿薄膜的表面形貌与光学性质：(a) FAMACs 薄膜的 SEM 及 AFM 照片，(b) FAMACs-PbS 薄膜的 SEM 及 AFM 照片，(c) UV-vis 图谱，(d) $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 曲线，(e) 稳态 PL 图谱，(f) TRPL 图谱

Fig.4 Surface morphology and optical properties of perovskite films: (a) SEM and AFM images of FAMACs film, (b) SEM and AFM images of FAMACs-PbS film, (c) UV-vis absorption spectra, (d) corresponding $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ curves, (e) steady-state PL spectra, (f) TRPL spectra

$$\tau_{ave}=\frac{A_1\tau_1+A_2\tau_2}{A_1+A_2} \tag{2}$$

计算得出 FAMACs-PbS 薄膜的平均荧光寿命从 817 ns 缩减至 491 ns(表 1)，其近乎 1 倍的下降趋势与 PL 光谱一致，表明 PbS 纳米晶的植入可以有效提升载流子的提取和分离效率。

表 1 FAMACs 及 FAMACs–PbS 薄膜的 TRPL 拟合参数

Tab.1 TRPL fitting parameters of FAMACs and FAMACs–PbS perovskite films

Sample	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns	τ_{ave}/ns
FAMACs	0.18	19.85±0.49	0.82	991.98±1.25	817
FAMACs-PbS	0.24	16.27±0.34	0.76	640.91±1.24	491

为了评估晶内植入 PbS 纳米晶对钙钛矿太阳能电池光伏性能的影响，本文制备了平面 n-i-p 型钙钛矿太阳能电池，器件结构如图 1(b)所示。在模拟太阳光 AM 1.5G 条件下，在反扫条件下测试植入 PbS 纳米晶前后 2 种器件的 *J-V* 曲线，其最优曲线如图 5(a)所示，其中 FAMACs 器件的开路电压(V_{OC})为1.10 V，短路电流密度(J_{SC})为 24.52 mA·cm^{-2}，填充因子 (fill factor, FF) 为 78.7%，光电转换效率为 21.23%；而 FAMACs-PbS 器件的 V_{OC} 为 1.11 V，J_{SC} 为24.85 mA·cm^{-2}，填充因子为 80.2%，光电转换效率为 22.12%。这些结果表明，基于 PbS 纳米晶晶内植入的钙钛矿太阳能电池光电转换效率提升明显，且各光伏参数均有提升，这得益于调控后钙钛矿晶体质量的提升以及载流子动力学的改善。进一步地，通过统计 20 个器件的光电转换效率，发现植入 PbS 纳米晶后器件平均效率从对比样的 20.69%提升至 21.81%(图 5(b))。随后对器件进行湿度稳定性测试，如图 5(c)所示，通过对 10 个器件进行统计，发现 FAMACs 器件在 40%相对湿度条件下存放 2 300 h 时效率已经下降至其初始效率的 68.3%，而相同条件下FAMACs-PbS 器件存放 5 000 h 仍能保持其初始效率的 96.3%。对器件进行热稳定性测试，如图 5(d)所示，通过对 10 个器件进行统计，发现FAMACs 器件在惰性环境 85 ℃条件下热处理 580 h，效率已经下降至其初始效率的 71.3%，而相同条件下 FAMACs-PbS 器件存放 1 000 h 仍能保持其初始效率的 92.6%。这些结果表明，晶内植入 PbS 纳米晶能够显著提升钙钛矿太阳能电池的湿度稳定性和热稳定性。

3　结论

(1)利用液相脉冲激光辐照技术，在钙钛矿前驱体溶剂中制备了单分散、尺寸均一的无配体 PbS 纳米晶，并实现了其在钙钛矿晶内的可控植入，获得了具有 PbS 纳米晶–钙钛矿晶内异质结构的高质量钙钛矿薄膜，调控并改善了钙钛矿薄膜的结晶动力学和载流子动力学。

(2)获得了高效稳定的钙钛矿太阳能电池，PbS 纳米晶晶内植入的钙钛矿太阳能电池光电转换效率从初始的 21.23%提升至 22.12%，在 40%相对湿度环境中老化 5 000 h，仍能保持初始效率的 96.3%，在惰性气氛、85 ℃环境中老化 1 000 h，仍能保持初始效率的 92.6%。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

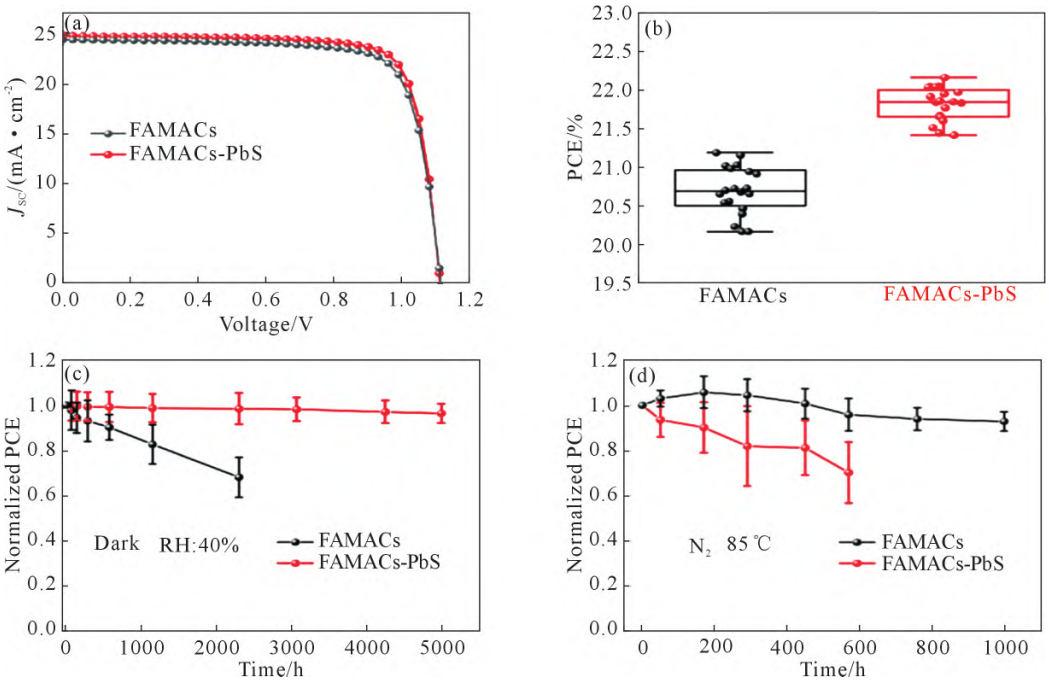

图 5 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率与稳定性：(a) FAMACs 及 FAMACs-PbS 器件的 *J-V* 曲线图，(b) 基于 20 个器件的效率统计图，(c) 未封装的 2 种器件在 40%相对湿度下的稳定性，(d) 2 种器件在惰性气氛 85 ℃的热稳定性

Fig.5 Power conversion efficiency and stability of perovskite solar cells: (a) *J-V* curves of FAMACs and FAMACs-PbS devices, (b) PCE statistics distribution based on 20 devices, (c) moisture stability of two unencapsulated devices at a relative humidity of 40%, (d) thermal stability of different devices at 85 ℃ under inert atmosphere

参考文献：

[1] DONG Q F, FANG Y J, SHAO Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths>175 μm in solution-grown $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals[J]. Science, 2015, 347(6225): 967-970.

[2] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. Nature Photonics, 2014, 8(7): 506-514.

[3] LIN Q Q, ARMIN A, NAGIRI R C R, et al. Electro-optics of perovskite solar cells[J]. Nature Photonics, 2015, 9(2): 106-112.

[4] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. Science, 2015, 347(6221): 519-522.

[5] STRANKS S D, SNAITH H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(5): 391-402.

[6] OGA H, SAEKI A, OGOMI Y, et al. Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: High local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(39): 13818-13825.

[7] NREL. Best research-cell efficiency chart(NREL, 2022)[Z]. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

[8] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. Nature Materials, 2014, 13(9): 897-903.

[9] XIAO M, HUANG F, HUANG W, et al. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells[J]. Angewandte Chemie (International ed. in English) 2014, 126(37): 9898-9903.

[10] BU T, WU L, LIU X P, et al. Synergic interface optimization with green solvent engineering in mixed perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(20): 1700576.

[11] WAKAMIYA A, ENDO M, SASAMORI T, et al. Reproducible fabrication of efficient perovskite-based solar cells: X-ray crystallographic studies on the formation of $CH_3NH_3PbI_3$ layers[J]. Chemistry Letters, 2014, 43(5): 711-713.

[12] GUO X, MCCLEESE C, KOLODZIEJ C, et al. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic-inorganic $MAPbI_3$ perovskite [J]. Dalton Transactions, 2016, 45 (9): 3806-3813.

[13] OLALERU S A, KIRUI J K, WAMWANGI D, et al. Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics[J]. Solar Energy, 2020, 196(1): 295-309.

[14] CHU Z D, YANG M J, SCHULZ P, et al. Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 2230.

[15] XIE F X, CHEN C C, WU Y Z, et al. Vertical recrystallization for highly efficient and stable formamidinium-based inverted-structure perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(9): 1942-1949.

[16] LUO D Y, YANG W Q, WANG Z P, et al. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells[J]. Science, 2018, 360(6396): 1442-1446.

[17] LI W, ROTHMANNM U, ZHU Y, et al. The critical role of composition-dependent intragrain planar defects in the performance of $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2021, 6: 624-632.

[18] YOUNIS A, HU L, SHARMA P, et al. Enhancing resistive switching performance and ambient stability of hybrid perovskite single crystals via embedding colloidal quantum dots[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(31): 2002948.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[19] GUO P F, LIU C, LI X L, et al. Laser manufactured nano-MXenes with tailored halogen terminations enable interfacial ionic stabilization of high performance perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(46): 2202395.

[20] GUO P F, ZHU H F, ZHAO W H, et al. Interfacial embedding of laser manufactured fluorinated-gold-clusters enabling stable perovsktie solar cells with efficiency over 24%[J]. Advanced Materials, 2021, 33(36): 2101590.

[21] YU H W, ZHAO W H, REN L, et al. Laser-generated supranano liquid metal as efficient electron mediator in hybrid perovskite solar cells [J]. Advanced Materials, 2020, 32(34): 2001571.

[22] LIU C, JIA N, ZHAI J Z, et al. The interfacial embedding of halogen-terminated carbon dots enabling highly efficient and stable flexible perovskite solar cells[J]. New Carbon Materials, 2022, 37 (5): 988-999.

[23] NING Z J, GONG X W, COMIN R, et al. Quantum-dot-in-perovskite solids[J]. Nature, 2015, 523(7560): 324-328.

[24] ZHU X Y, CHENG B, LI X H, et al. Enhanced efficiency of perovskite solar cells by PbS quantum dot modification [J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 32-40.

[25] LIU M X, CHEN Y L, TAN C S, et al. Lattice anchoring stabilizes solution-processed semiconductors [J]. Nature, 2019, 570(7759): 96-101.

[26] SUTTER-FELLA C M. The value of watching how materials grow: A multimodal case study on halide perovskites[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(17): 2003534.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net