

银纳米相吸收增强型钙钛矿太阳能电池薄膜 的制备及性能研究

檀满林¹, 马东超^{1,2}, 符冬菊¹, 马 清¹, 李冬霜¹, 王晓伟¹,
张维丽¹, 陈建军¹, 张化宇²

(1. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘 要: 分别将银纳米相溶胶(银纳米颗粒、Ag@SiO₂ 核壳结构、银纳米线)掺入氧化铝异丙醇溶液中制成具有蜂窝结构的介孔层材料, 然后在介孔层表面制备 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿吸收层得到 Al₂O₃/CH₃NH₃PbI₃ 复合薄膜, 并对复合膜的微观结构、光吸收特性及太阳能电池器件性能进行了测试和分析。研究表明, Al₂O₃/CH₃NH₃PbI₃ 复合膜与 CH₃NH₃PbI₃ 在可见光区域吸收光谱基本相同, 含量极少的 Al₂O₃ 对 CH₃NH₃PbI₃ 吸光性能影响较小。而掺入银纳米相可明显改善 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜的吸收性能。当银纳米颗粒、Ag@SiO₂ 核壳结构和银纳米线相对浓度比分别为 0.15、0.3 及 0.15 时, CH₃NH₃PbI₃ 吸光性能分别达到最佳; 银纳米相浓度继续增大时, 薄膜的光吸收性能逐渐减弱。此外, 掺入 Ag@SiO₂ 核壳结构可使钙钛矿薄膜太阳能电池光电转换效率由 6.28% 增大到 7.09%, 而银纳米颗粒和银纳米线由于会增大太阳能电池内部载流子传输路径, 提高电子空穴对复合效率, 最终反而降低了太阳能电池短路电流密度和光电转换效率。

关 键 词: 银纳米相; 钙钛矿; 太阳能电池; 吸收性能

中图分类号: TB303 文献标识码: A

Properties of Silver Nanostructures Incorporated Perovskite Based Thin Films for Solar Cell Applications

TAN Man-Lin¹, MA Dong-Cao^{1,2}, FU Dong-Ju¹, MA Qing¹, LI Dong-Shuang¹, WANG Xiao-Wei¹,
ZHANG Wei-Li¹, CHEN Jian-Jun¹, ZHANG Hua-Yu²

(1. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China; 2. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Silver nanostructures (Ag nanoparticles, Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles & Ag nanowires) were firstly added into aluminum oxide isopropanol solution to form cellular Al₂O₃ mesoporous layers for perovskite solar cell applications, respectively. Then CH₃NH₃PbI₃ organic-inorganic hybrid perovskites were fabricated and attached to this matrix. Absorption spectra of Al₂O₃/CH₃NH₃PbI₃ composite and CH₃NH₃PbI₃ were found to be basically the same in the visible region, indicating that Al₂O₃ had less impact on the absorption performance of CH₃NH₃PbI₃. However, the incorporation of silver nanostructures could significantly improve the absorption properties of the perovskites, and the best performance could be achieved with the concentration ratios of Ag nanoparticles, Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles and Ag nanowires of 0.15, 0.3 and 0.15, respectively. Further increasing the concentration of silver incorporation

收稿日期: 2016-01-25; 收到修改稿日期: 2016-04-10

基金项目: 深圳市科技计划项目(CXZZ20150323160924557, JCYJ20140419122040620, JCYJ20160301100700645); 广东省科技计划项目(2014A010106004); 国家自然科学基金(51302150)
Shenzhen Science & Technology Research Plan (CXZZ20150323160924557, JCYJ20140419122040620, JCYJ20160301100700645); Guangdong Science & Technology Research Plan (2014A010106004); National Natural Science Foundation of China (51302150)

作者简介: 檀满林(1980—), 男, 博士. E-mail: tanml@tsinghua-sz.org

would probably cause halogenation and reduce the absorption properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. In addition, the efficiency of perovskite solar cell could be improved from original 6.28% to 7.09% after addition of $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles. In contrast, the incorporation of Ag nanoparticles & nanowires tended to reduce the short circuit current density and conversion efficiency of the fabricated solar cells, because they could prolong the internal carrier transport path and hence increase the recombination probability of the electron-hole pairs.

Key words: silver nanostructures; perovskite; solar cell; absorption property

近年来,以钙钛矿为代表的新型太阳能电池受到了广泛关注,其光电转换效率已经达到 20%以上^[1]。钙钛矿薄膜太阳能电池采用有机-无机杂化钙钛矿材料作为吸收层,具有优良的光伏性能和较高的激子结合能,能够通过自组装工艺实现对材料结构和性能的优化控制^[2]。但是钙钛矿薄膜太阳能电池的产业化仍然面临诸多技术问题,如稳定性低、环境友好性差和实际光电转换效率远低于理论值等等^[3-5]。钙钛矿太阳能电池的核心是钙钛矿吸收层材料,目前应用最多的是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。研究人员针对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层对太阳能电池光电转换效率的影响做了大量研究,如 Yang 等^[6]通过控制钙钛矿晶体中的缺陷生长,改善了不同材料之间的界面形态; Kim 等^[7]通过改进晶体生长工艺,获得了最优的钙钛矿晶粒尺寸参数; Albrecht 等^[8]则在铜铟镓硒合金上生长了钙钛矿晶体。Snaith 等^[9]则从提高 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 近带边吸收和调制光谱吸收范围的角度出发,将金纳米颗粒掺入钙钛矿薄膜中,获得了较好的吸收性能和电池光电转换效率。这主要是由于金纳米颗粒降低了钙钛矿半导体中的激子结合能,减少耦合电子空穴对分离时所需的能量,从而增加了自由载流子的产生量。

金属纳米颗粒增强太阳能电池的光吸收主要有以下三种机制: (1)金属纳米颗粒在表面等离子体激发下近场电场增强,提高了太阳能电池对于光的吸收效率^[10-13]; (2)入射光在金属纳米颗粒周围发生散射,再进入太阳能电池,增加了光的路径长度^[14]; (3)金属纳米颗粒可以直接用作敏化剂,捕获光并将光致电子注入到电子受体中^[15]。银纳米颗粒具有高的比表面积和表面活性,常用作催化剂材料、低温超导材料等^[16]。本工作将不同银纳米结构分别掺入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料中,对其吸收性能和作用机理进行研究,以期获得更高效太阳能电池器件的钙钛矿材料。

1 实验方法

1.1 实验试剂

实验所用的甲胺碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)购自上海迈拓崴

化工新材料科技有限公司;碘化铅(PbI_2)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)、聚乙二醇(PEG)、二乙醇胺($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$)购自阿拉丁试剂厂;其他试剂如正硅酸乙酯($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$)无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、丙酮(CH_3COCH_3)、硝酸(HNO_3)以及无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)等均购自国药集团化学试剂厂。

1.2 材料制备

(1) 银纳米颗粒

将硝酸银溶解于水中,得到硝酸银溶液,再将硝酸银溶液与柠檬酸钠溶液混合后进行磁力搅拌,充分反应后自然冷却至室温得到纳米银溶胶。

(2) $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核-壳结构

对上述纳米银胶进行超声处理,取 25 mL 分散到 100 mL 乙醇中,磁力搅拌均匀,用氨水调节 pH 至 10 左右,将正硅酸乙酯(TEOS)加入到混合液中,25℃恒温反应,连续反应 24 h。然后在 4000 r/min 转速下离心 20 min,用无水乙醇洗涤,得到 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒。

在以上过程中,改变 TEOS 的加入量可以调节二氧化硅壳层的厚度。在后续实验进行前,将所得纳米颗粒分散到 25 mL 水溶液中,确保其与纳米银溶胶浓度相同。

(3) 银纳米线

采用多元醇法制备银纳米线。首先将 10 mL 乙二醇加入到三口瓶中,在 160℃油浴下预热 10 min。使用注射器将 1 mL 的 AgNO_3 (0.002 mol/L)溶液快速注入三口瓶中,反应 10 min;然后使用注射器将 5 mL 的 AgNO_3 (0.1 mol/L, EG)溶液在 20 s 内快速注入,使用微量滴定管向溶液中缓慢滴加 10 mL 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与 NaCl 的混合溶液(PVP: 0.3 mol/L; NaCl: 0.01 mol/L),在 10 min 内滴加完毕,最后反应 2 h 得到银纳米线。

(4) Al_2O_3 介孔层

使用粒径小于 50 nm 的 Al_2O_3 粉体配制异丙醇溶胶,浓度为 30wt%;然后旋涂到玻璃上,旋涂速度为 2500 r/min,时间 60 s,最后进行低温热处理,

150℃以下保温 1 h 得到 Al_2O_3 介孔层。在钙钛矿薄膜太阳能电池中, Al_2O_3 介孔层主要起支撑作用, 可以在一定程度上提高其稳定性。

(5) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜

采用两步法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜。首先将碘化铅溶解到 DMF 中, 配制浓度为 1 mol/L, 再在 70℃ 水浴搅拌 15 min 至完全溶解; 将碘化铅溶液滴在 Al_2O_3 介孔层上, 等待 1 min 使其完全浸入介孔层中, 再进行旋涂, 旋涂速度为 3000 r/min, 时间 10 s, 将所得薄膜加热到 70℃, 保温 30 min。将甲胺碘溶解于异丙醇中, 配制浓度为 10 mg/mL, 再将甲胺碘溶液滴加到制得的薄膜上, 等待反应 1 min 后进行低温热处理, 即可得到钙钛矿吸收层薄膜。通过改变溶液的浓度可以控制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜的厚度。

(6) 银纳米相掺入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜

首先将银纳米相掺入介孔层中, 再在介孔层上生长 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜。介孔层材料使用异丙醇作为溶剂, 在将不同浓度银纳米相分别掺入介孔层的同时加入异丙醇溶剂, 保证介孔层前驱体溶液总量不变。

1.3 测试表征

采用 Malvern 公司生产的激光粒度仪测试银纳米相的粒度, 型号为 Nano-ZS90。采用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪表征试验样品结构, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418$ nm)和 40 kV 高压稳定电源, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。采用捷克泰思肯 MIRA3 型场发射型扫描电子显微镜和 JEOL-2010 型透射电子显微镜观察样品微观形貌。采用分光光度计测量样品吸收光谱, 使用专门的样品槽制样, 样品平整放置, 测量波长范围为 800~1200 nm。光致发射光谱的测试使用的激发波长为 325 nm, 激光强度为 0.05%, 波长范围为 200~800 nm。采用 Kethley 4200-SCS 半导体参数分析系统测量太阳能电池 $J-V$ 曲线, 模拟光源选

用北京卓立汉光有限公司 LSP-X75 型号氙灯, 校正后为标准的 AM1.5 光谱, 辐射照度为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图 1 为实验制备的银纳米颗粒、 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构和银纳米线的显微形貌。从图 1(a)中可以看出, 大部分银纳米颗粒聚在一起形成团簇结构, 几乎不存在单独纳米颗粒。尽管制备过程中尝试采用 PVP 作为保护剂和络合剂, 抑制银纳米颗粒的氧化和团聚, 但作用并不十分明显。 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的制备主要受正硅酸乙酯(TEOS)和氨水加入量的影响。当 TEOS 添加量过大和氨水添加量过小时, 部分核壳结构中 Ag 核和 SiO_2 壳层之间出现了空腔, 并且有些反应产物中还出现了没有 Ag 核的 SiO_2 微球, 纳米颗粒之间出现了交联现象。本研究中, TEOS 加入量设为 $10 \mu\text{L}$, 氨水加入量设为 15 mL, 反应后得到的 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构分散性好、颗粒饱满, 其中 Ag 核粒径约 70 nm, SiO_2 壳层厚度约 40 nm, 整个核壳结构粒径约为 110 nm, 如图 1(b)所示。银纳米线和银纳米颗粒都是属于金属纳米材料范畴, 材质相同, 尺寸都在纳米级别, 实验制备的银纳米线直径约为 50 nm, 长度在 $10 \mu\text{m}$ 左右, 如图 1(c)所示。实验中银纳米相不是直接添加到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜中, 而是引入 Al_2O_3 介孔层作为辅助吸附膜层。图 2 为实验制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合膜扫描显微形貌, 从图中可以看出, Al_2O_3 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜结合紧实, 膜层界面没有明显的间隙, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合膜厚度约为 $1 \mu\text{m}$ 左右。

2.2 钙钛矿薄膜的吸光性能

本文定量分析了银纳米相对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜吸收性能的影响。为了便于控制银纳米相的掺入量, 将不同比例的 Al_2O_3 异丙醇溶液、银纳米

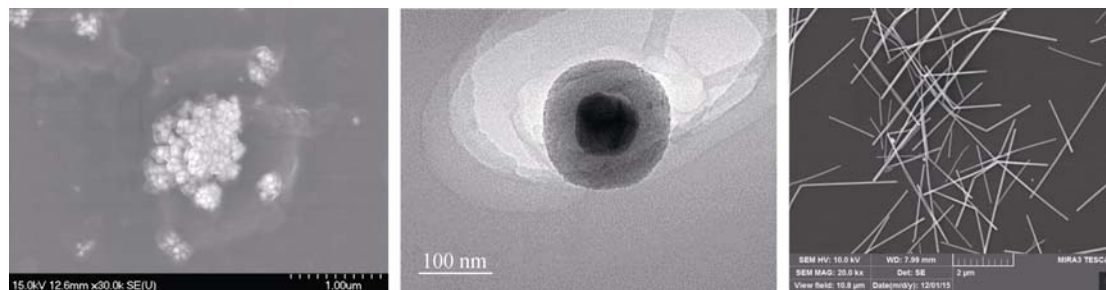


图 1 银纳米相的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 1 SEM & TEM image of silver nanostructures

(a) Ag nanoparticles; (b) $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ core-shell structure; (c) Ag nanowires

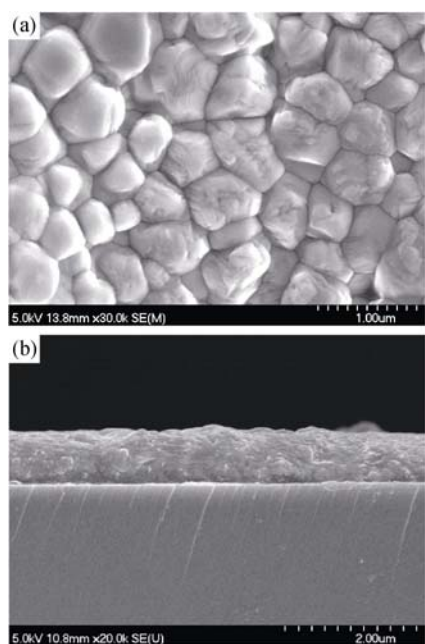


图2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的(a)表面和(b)截面的 SEM 照片
Fig. 2 Surface (a) and cross-section (b) SEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film

相溶胶和异丙醇配制成混合溶液用于样品的制备。这主要是考虑到单纯的 Al_2O_3 异丙醇溶液与银纳米相溶胶混合会使 Al_2O_3 溶液浓度发生改变, 增加了实验的变量参数, 从而导致实验结果产生较大误差。因此, 当银纳米相溶胶添加量改变时, 通过加入异丙醇来进行调节混合溶液的总容积, 使其保持不变。这样在 Al_2O_3 介孔层薄膜和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿吸收层薄膜制备过程中, 变量参数就只有银纳米相溶胶的混合浓度。

实验配制的混合溶液中, Al_2O_3 异丙醇溶液、银纳米相溶胶(银纳米颗粒、 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构、银纳米线)和异丙醇的体积比分别设定为 1: 0.6: 0.4、1: 0.5: 0.5、1: 0.4: 0.6、1: 0.3: 0.7、1: 0.2: 0.8、1: 0.1: 0.9 和 1: 0: 1, 对应银纳米相的相对浓度分别为 0.3、0.25、0.2、0.15、0.1、0.05 和 0。图 3 给出了银纳米相的相对浓度为 0 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜的 XRD 图谱, 可以看出衍射图谱中没有出现 Al_2O_3 的衍射峰, 表明在复合薄膜里 Al_2O_3 的含量相对较低。图 4 为实验测得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合膜和单一 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料的吸光度曲线, 从图中可以看出, 两种薄膜吸收光谱曲线在可见光区域基本相同, 同时计算得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合膜光学带隙约为 1.55 eV 左右, 与单一 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的带隙也基本接近, 说明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合膜中仅有 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 对光产生吸收作用, 含量较小的 Al_2O_3 对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收性能基本不产生影响。因此下

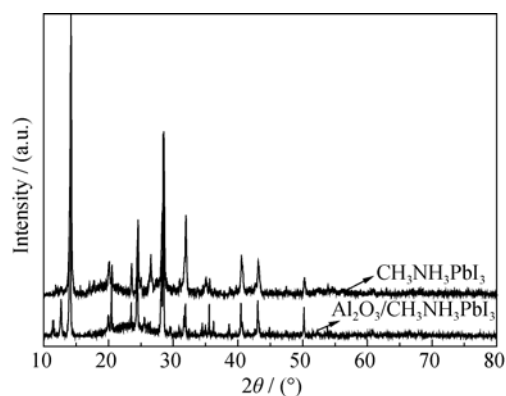


图3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ composite

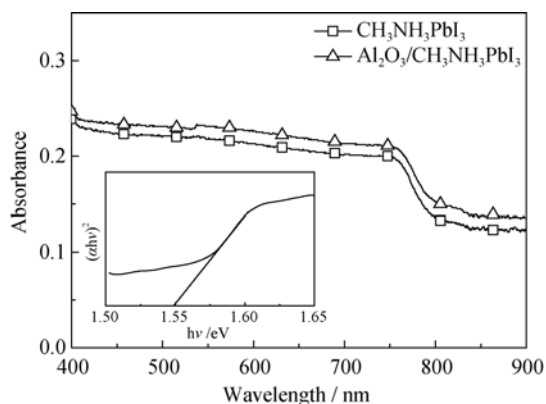


图4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的吸收光谱和光学带隙

Fig. 4 Ultraviolet-visible absorption spectra and optical band gap of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ composite film and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film

文我们将银纳米相对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合膜吸收性能的影响作为对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜光学性能的影响。

2.2.1 掺入银纳米颗粒的影响

图 5 为不同银纳米颗粒混合浓度下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿复合薄膜紫外可见光吸收光谱。掺入银纳米颗粒后, 复合薄膜的光吸收性能随银纳米颗粒浓度的增加而显著提高。当银纳米颗粒相对浓度为 0.15 时, 复合薄膜光吸收性能达到最佳值, 但当银纳米颗粒相对浓度继续提高时, 光吸收性能又开始逐渐降低。从图 5 还可以看出, 在 450~500 nm 波长范围内, 掺入银纳米颗粒后的复合薄膜的光吸收谱上存在一个较为弱小的吸收峰, 而未掺入银纳米颗粒复合薄膜的吸收光谱在此区间内表现比较平滑。银纳米颗粒增强复合薄膜的吸收性能, 在紫外可见吸收光谱中主要体现在两个方面: 一方面由于复合薄膜中银纳米颗粒散射掉的光子会重新被 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料所吸收, 从而在不改变吸

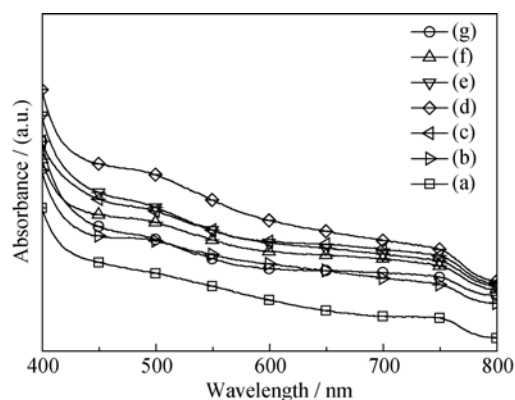


图 5 掺入不同浓度银纳米颗粒的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿复合薄膜紫外可见光吸收光谱

Fig. 5 Ultraviolet-visible absorption spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ doped with different contents of Ag nanoparticles (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.10; (d) 0.15; (e) 0.20; (f) 0.25; (g) 0.30

收系数的情况下增加了对光子的吸收量,同时银纳米颗粒本身也会对光子产生一定的吸收作用;另一方面复合薄膜的吸收光谱在部分可见光区域得到了增强,在 450~500 nm 范围内,银纳米颗粒表面的等离子共振会增强对光子的吸收效率^[17],因此在该区域范围内材料的吸收谱线会产生一个明显的特征吸收峰。加入过量银纳米颗粒又会降低复合薄膜的光吸收性能,主要是由于银纳米颗粒会与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿吸收层中的卤素发生反应生成卤化银^[18],卤化银的生成会降低 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的稳定性,促使其发生分解,进而影响复合薄膜的光吸收性能。

2.2.2 掺入 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核-壳结构的影响

图 6 为 TEOS 和氨水等工艺参数优化后制备的 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的 XRD 图谱,并将其与标准 Ag 的衍射图谱进行对比。从图 6 可以看出, $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的衍射峰与 Ag 的标准衍射图谱几乎完全匹配,没有出现 Ag_2O 和 SiO_2 的特征衍射峰,这表明在 SiO_2 壳层的保护下,Ag 核的纳米颗粒没有被氧化,并且 SiO_2 主要以无定形态存在,不会降低银纳米颗粒本身的光学性能。此外, SiO_2 壳层还可以抑制银纳米颗粒与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中卤素发生化合反应,提高银纳米颗粒的含量和降低 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收层材料的分解。

图 7 为掺入不同浓度 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿复合薄膜紫外可见光吸收光谱,由图可知,掺入 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的薄膜在可见光区域的光谱吸收强度明显高于未掺入 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的薄膜光谱吸收强度。当 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构相对混合浓度由 0.05 增加到 0.15

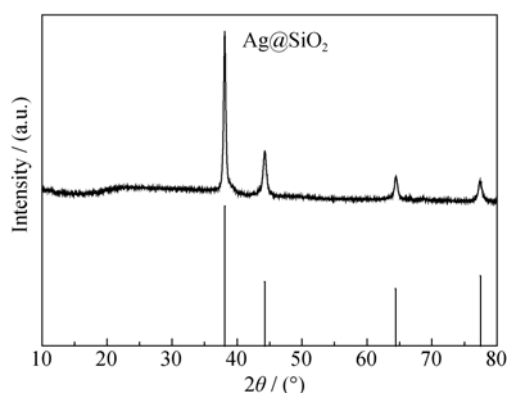


图 6 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ core-shell structure

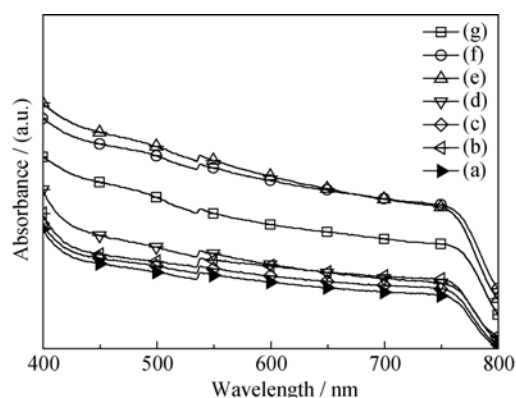


图 7 掺入不同浓度 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿复合薄膜紫外可见光吸收光谱

Fig. 7 Ultraviolet-visible absorption spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ doped with different contents of $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ core-shell structure (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.10; (d) 0.15; (e) 0.20; (f) 0.25; (g) 0.30

时,复合薄膜光谱吸收强度基本保持不变,继续增大至 0.2 和 0.25 时,复合薄膜的光谱吸收出现跳跃式增强,达到最佳值。而当 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构混合浓度为 0.3 时,钙钛矿薄膜的光谱吸收强度开始出现衰退,这与银纳米颗粒对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜的光吸收性能影响的结果基本相似。结合上述银纳米颗粒对复合薄膜吸收性能影响的分析结果,可以推断出 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构在比银纳米颗粒相对更高的混合浓度下还会与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 发生反应,降低材料的稳定性,但由于有 SiO_2 壳层的保护作用,使得银纳米颗粒的抑制作用在混合浓度达到 0.3 时才得以显现。此外, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜的吸收光谱在 400~500 nm 波长范围内也出现一个较小的银纳米颗粒本征吸收峰。

2.2.3 掺入银纳米线的影响

图 8 为掺入不同浓度银纳米线 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜紫外可见光吸收光谱,由图可知,掺入银纳

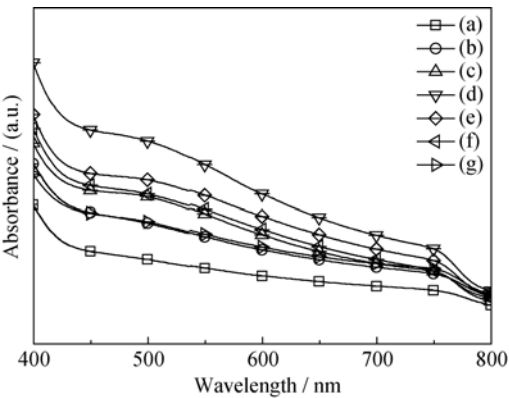


图 8 掺入不同浓度银纳米线的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿复合薄膜紫外可见光吸收光谱

Fig. 8 Ultraviolet-visible absorption spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ doped with different contents of Ag nanowires (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.10; (d) 0.15; (e) 0.20; (f) 0.25; (g) 0.30

米线的薄膜在可见光区域的光谱吸收强度明显高于未掺入银纳米线的薄膜光谱吸收强度。当银纳米线的掺入浓度由 0 增加至 0.15 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜的光谱吸收逐渐增强并达到最佳值; 继续增大银纳米线的混合浓度, 复合薄膜的光谱吸收性能呈现逐渐降低的趋势。实验结果与上述银纳米颗粒对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 复合薄膜光吸收性能的影响规律基本相同, 光吸收性能都随混合浓度的提高而增强, 达到临界值后又转而降低, 表明银纳米线对复合薄膜光吸收性能的影响和银纳米颗粒具有相同的作用机理, 都是通过材料本身的光学物理性质来提高复合薄膜的光吸收性能, 但当混合浓度达到一定程度后又由于 Ag 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的化学反应而降低复合薄膜的光吸收性能。因此, 可以在银纳米线表面制备一层 SiO_2 壳层, 来增强其对复合薄膜光吸收性能的促进作用。由于 PVP 是作为保护剂和晶向诱导剂附着在制备的银纳米线上, 因此也可利用 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构的合成工艺进行制备。

2.3 太阳能电池性能

如前所述, 银纳米相的浓度对钙钛矿薄膜的光吸收性能有较大影响, 为进一步探讨不同银纳米相掺入型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜太阳能电池器件性能

的变化规律, 分别研制了银纳米颗粒、 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构和银纳米线混合浓度分别为 0.15、0.2 和 0.15 的太阳能电池器件, 并进行对比实验。实验制备的太阳能电池结构为 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$, TiO_2 作为致密层, Al_2O_3 作为介孔层, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为吸收层, Spiro-OMeTAD 作为 HTM, Ag 作为金属电极。

图 9 为掺入不同银纳米相时 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜太阳能电池的电流密度-电压曲线, 其中电池性能参数包括短路电流密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 以及光电转换效率 (η), 如表 1 所示。从表 1 可以看出, 与纯的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜太阳能电池相比, 掺入 $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ 核壳结构后, 太阳能电池的短路电流密度由 $11.31 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增大至 $13.64 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 光电转换效率由 6.28% 上升至 7.09%; 而掺入银纳米颗粒和银纳米线时, 电池器件的短路电流密度和光电转换效率都出现不同程度的下降, 分别为 $10.86 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、6.07% 和 $10.57 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、5.95%。而其他性能参数, 如 V_{oc} 和 FF , 在掺入银纳米相前后变化不大, V_{oc} 为 0.9 V 左右, FF 为 0.6 左右。由此可见, 银纳米相对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜太阳能电池的光电转换效率的影响主要源于电池短路电流密度的变化。

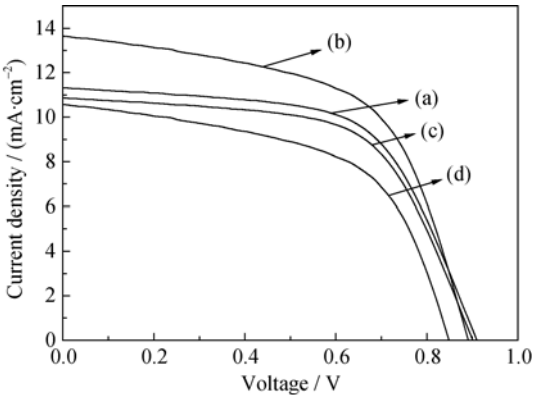


图 9 掺入不同银纳米相的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线

Fig. 9 J - V curves of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite solar cell with the incorporation of silver nanostructures (a) No doping; (b) $\text{Ag}@\text{SiO}_2$; (c) Ag nanoparticles; (d) Ag nanowires

表 1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池样品性能参数

Table 1 Parameters of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite solar cells

Sample	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF	$\eta/\%$
No doping	0.91	11.31	0.61	6.28
$\text{Ag}@\text{SiO}_2$	0.89	13.64	0.58	7.09
Ag nanoparticles	0.92	10.86	0.61	6.07
Ag nanowires	0.86	10.57	0.62	5.95

从上述紫外可见光吸收性能测试结果可知, 研制太阳电池器件所选择的银纳米相掺入浓度都会增强 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜在可见光波段的吸收性能, 其中 Ag@SiO_2 核壳结构的增强作用最为显著, 银纳米颗粒和银纳米线分别次之。而所研制的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜太阳电池, 除了掺入 Ag@SiO_2 核壳结构会使短路电流密度增大外, 银纳米颗粒和银纳米线型太阳电池的短路电流密度不升反降, 表明研制的电池器件光电转换效率与吸收性能不存在直接的正比例变化关系。这可能是由于 Ag 是电子导体, 银纳米颗粒和银纳米线在增强光吸收性能的同时, 使得太阳电池光生载流子的传输距离变长, 进而复合率提高, 最终减少了产生的光电流^[19], 造成短路电流的大幅度降低, 这一结果可以从银纳米相型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜光致发光谱中得到证实, 如图 10 所示。而 Ag@SiO_2 核壳结构的 SiO_2 壳层能够有效地抑制上述现象的发生, 其光致发光谱的强度最低, 相应太阳电池的光电流因材料吸收性能的增强而增大, 光电转换效率也随之进一步提高。

3 结论

1) 钙钛矿薄膜中掺入银纳米相可以增强其在可见光波段的吸收性能, 主要是由于银纳米相散射掉的光子可以重新被钙钛矿材料所吸收。

2) 银纳米颗粒(或银纳米线)的掺入会使钙钛矿材料的光谱吸收性能逐渐增强并达到最佳值。

3) Ag@SiO_2 核壳结构与银纳米颗粒的增强吸收作用基本相同, 但由于有 SiO_2 壳层的保护作用, 可以减小对钙钛矿材料稳定性的影响。

4) Ag@SiO_2 核壳结构的掺入能够使所研制的

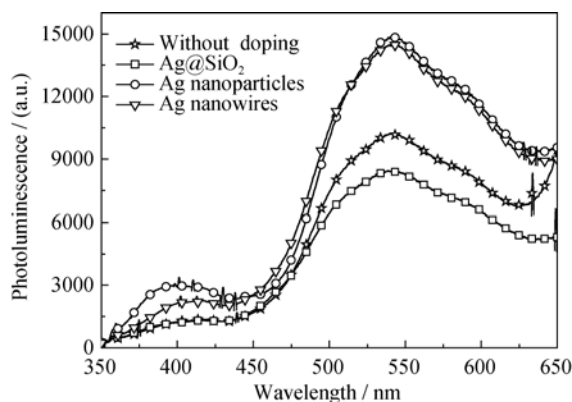


图 10 银纳米相型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜光致发光谱
Fig. 10 Photoluminescence spectra of silver nanostructures incorporated $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin film

太阳电池光电转换效率有所提高, 而银纳米颗粒和银纳米线的作用则相反。

参考文献:

- [1] MARTIN A G, KEITH E, YOSHIHIRO H, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 47). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2016, **24**(1): 3–11.
- [2] WEI J, ZHAO Q, LI H, *et al.* Perovskite solar cells: promise of photovoltaics. *Sci. China, Ser. E*, 2014, **44**(8): 801–821.
- [3] BOIX P P, NONOMURA K, MATHEWS N, *et al.* Current progress and future perspectives for organic/inorganic perovskite solar cells. *Mater. Today*, 2014, **17**(1): 16–23.
- [4] YAO X, DING Y L, ZHANG X D, *et al.* A review of the perovskite solar cells. *Acta Physics Sinaica*, 2015, **64**(3): 38805.
- [5] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photon.*, 2014, **8**: 506–514.
- [6] CHEN Q, ZHOU H P, HONG Z R, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(2): 622–625.
- [7] KIM H S, PARK N G. Parameters affecting I - V hysteresis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO_2 layer. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5** (17): 2927–2934.
- [8] ALBRECHT S, SALIBA M, BAENA J P C, *et al.* Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**: 81–88.
- [9] ZHANG W, SALIBA M, STRANCK S D, *et al.* Enhancement of perovskite based solar cells employing core-shell metal nanoparticles. *Nano Lett.* 2013, **13**(9): 4505–4510.
- [10] BROW N M. Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator. *Nano Lett.*, 2011, **11**(2): 438–445.
- [11] STANDRIDGE S D, SCHATZ G C, HUPP J T. Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(24): 8407–8409.
- [12] YANG J, YOU J, CHEN C C, *et al.* Plasmonic polymer tandem solar cell. *ACS Nano*, 2011, **5**(8): 6210–6217.
- [13] HWAN W D, DO Y K, KYEONG W C, *et al.* Enhancement of donor-acceptor polymer bulk heterojunction solar cell power conversion efficiencies by addition of Au nanoparticles. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2011, **123**(24): 5633–5637.
- [14] CATCHPOLE K R, POLMAN A. Plasmonic solar cells. *Opt. Express*, 2008, **16**(1): 21793–21800.
- [15] REINECK P, LEE G P, BRICK D, *et al.* A solid-state plasmonic solar cell via metal nanoparticle self-assembly. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(35): 4750–4755.
- [16] SONG Z K, CUI Z L. Nanotechnology & Nanomaterials. Beijing: National Defence Industry Press, 2000.
- [17] ZHANG C L. Silver Nanoparticles Surface Plasmon Resonance-enhanced Functional Molecules Fluorescence. Nankai University, 2011.
- [18] LEIJTENS T, EPERON G E, PATHAK S, *et al.* Overcoming ultra-violet light instability of sensitized TiO_2 with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 2013, **4**(1): 94–105.
- [19] GONG W. Study on the Charge Carrier Recombination, Transport Mechanism and Device Performance in Polymer Solar Cells. Beijing Jiaotong University, 2014.