

# 甲基氯化铵提高宽带隙钙钛矿太阳能电池性能的研究

孙 祺<sup>1,2</sup>, 赵 颖<sup>1,2\*</sup>, 李博研<sup>1,2</sup>, 孙 瑶<sup>1,2</sup>, 黄星焯<sup>1,2</sup>, 林舒平<sup>1,2</sup>, 赵笑昆<sup>1,2</sup>, 钟大龙<sup>1,2</sup>

(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211;

2. 北京市纳米结构薄膜太阳能电池工程技术研究中心, 北京 102211)

**摘要:** 研究甲基氯化铵(MACl)添加量对反式宽带隙钙钛矿薄膜及电池性能的影响。通过SEM、AFM、XRD、TRPL等研究发现, MACl能够改变钙钛矿薄膜晶粒尺寸和薄膜表面的粗糙度, 钙钛矿薄膜结晶状态会受到MACl浓度的显著影响, 不足或过量均不利于钙钛矿薄膜结晶生长。通过精确调控MACl添加量, 可以有效提升钙钛矿薄膜载流子寿命和电池器件的电学性能。经过优化后的反式宽带隙钙钛矿电池效率为18.45%, 各项电学性能指标均有明显提升。上述结果表明, MACl是一种促进高质量钙钛矿成膜和实现高性能器件的添加剂材料, 在实际应用中具有巨大潜力。

**关键词:** 钙钛矿; 宽带隙; 添加剂; 结晶度

中图分类号: TB74

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2025)02-0171-06

DOI: 10.12446/j.issn.1006-7086.2025.02.006

## Study on Improving the Performance of Wide-bandgap Perovskite Solar Cells by Methylammonium Chloride

SUN Qi<sup>1,2</sup>, ZHAO Ying<sup>1,2\*</sup>, LI Boyan<sup>1,2</sup>, SUN Yao<sup>1,2</sup>, HUANG Xingye<sup>1,2</sup>, LIN Shuping<sup>1,2</sup>,  
ZHAO Xiaokun<sup>1,2</sup>, ZHONG Dalong<sup>1,2</sup>

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China;

2. Beijing Engineering Research Center of Nano-structured Thin Film Solar Cells, Beijing 102211, China)

**Abstract:** Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells are currently a research hotspot in the field of solar energy, among which the additive engineering is one of the very promising strategies to control the crystal defects and improve the perovskite solar cell performance. Chlorine-based additives are among the most common additives found in the literature. In this work, the effect of adding methylammonium chloride (MACl) on inverted wide-bandgap perovskite films and the cell performance was systematically studied. The research results of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffractometer, and time-resolved fluorescence spectroscopy showed that the addition of MACl had no significant effect on the thickness of the perovskite film, but could change the grain size of the perovskite films and the roughness of the film surface. The crystallization state of the perovskite film was significantly affected by the MACl concentration, and the MACl can inhibit the growth of the secondary phases. Insufficient or excessive MACl concentration was not conducive to the crystal growth of the perovskite film. By precisely controlling the amount of MACl added, a perovskite film with good crystallization state can be obtained, which effectively improved the carrier lifetime of the perovskite film and significantly improved the electrical performance of the cell. The efficiency of the optimized inverted wide-bandgap perovskite cell was 18.45%, and all the performance indicators were significantly improved. The above results indicate that MACl is an additive material that promotes high-quality perovskite film formation and achieves high-performance devices, providing great opportunities for perovskite cells to move towards practical applications.

**Key words:** perovskite; wide-bandgap; additive; crystallinity

收稿日期: 2024-11-11

基金项目: 国家能源投资集团有限责任公司科技创新项目(S930023048)

作者简介: 孙祺, 硕士, 工程师。E-mail: qi.sun.y@chnenergy.com.cn

通信作者: 赵颖, 博士, 高级工程师。E-mail: ying.zhao.u@chnenergy.com.cn

## 0 引言

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)作为第三代新型太阳能电池,以其优异的光电性能,如吸光系数高、带隙可调、载流子迁移率高等性质,以及自身较低的制造成本已成为当前太阳能领域的研究热点<sup>[1-3]</sup>。利用禁带宽度不同的两种太阳电池组成叠层电池,顶电池和底电池分别吸收可见光和近红外太阳光,可极大提高太阳能的综合利用率。利用钙钛矿带隙可调的特性,宽带隙( $E_g \geq 1.65$  eV)钙钛矿顶电池与窄带隙太阳能吸收层材料如硅、铜铟镓硒(CIGS)或窄带隙钙钛矿等相结合的叠层太阳能电池,可提高电池对太阳能的利用率<sup>[4-6]</sup>。相比于常规带隙的钙钛矿电池,宽带隙钙钛矿电池效率较低,稳定性较差,同时材料中较多的碘和溴离子在光照时易发生卤化物偏析,这些因素都会限制高效率宽带隙钙钛矿电池的制备与长期使用<sup>[7]</sup>。

添加剂工艺是提高钙钛矿结晶度和薄膜质量的常用策略,向钙钛矿前驱液中加入适当添加剂,可有效改善钙钛矿薄膜的结构和光电性能,抑制钙钛矿晶界和表面各种类型的缺陷<sup>[7-10]</sup>。在众多添加剂中,含碘(I)的添加剂,如甲基碘化铵(MAI)、碘化胍(GuI)、碱金属碘化物(RbI、KI)等,以及含氯(Cl)的添加剂,如甲基氯化铵(MACl)、盐酸甲脒(FACl)等常用来提高钙钛矿电池的综合性能。其中,甲基氯化铵(Methylammonium Chloride, MACl)是一种常见的氯化物添加剂,可以保留钙钛矿原有晶体结构,同时有助于形成光滑钙钛矿的表面及界面,提高钙钛矿电池的电学性能,其对钙钛矿薄膜的相关作用及其机理多有报道<sup>[11-12]</sup>。

然而,现有的研究聚焦于常规带隙的钙钛矿电池,对用于制备钙钛矿叠层电池中所需的反式结构宽带隙钙钛矿的系统性研究依然较少,而这类宽带隙钙钛矿结构多为三元阳离子结构,加入添加剂对结晶性能、晶粒尺寸以及光电性能的影响机理仍需系统性研究。同时,提升电池效率的优化策略仍需进一步深入探究和总结。基于此,本文深入研究适用于反式结构的宽带隙钙钛矿薄膜制备工艺,探究 MACl 作为添加剂对成膜质量、结晶形貌、光电性能等多个关键指标的影响,并优选出最佳工艺条件,制备出性能良好的反式宽带隙钙钛矿电池器件。

## 1 实验

本文以适用于钙钛矿-铜铟镓硒叠层电池的钙钛矿结构为研究目标,其化学组分为  $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.25}\text{Br}_{0.75}$ , 带隙为 1.68 eV, 并以此作为吸收层制备 p-i-n 型单结钙钛矿电池。

氧化铟锡(ITO)玻璃衬底清洗之后进行紫外臭氧处理。将  $\text{NiO}_x$  旋涂至衬底上,转速为 2 000 r/min,之后在 120 °C 退火 15 min; 表面旋涂(4-(3, 6-二甲基-9H-吡啶-9-基)丁基)膦酸(Me-4PACz)形成自组装层,转速为 3 000 r/min,之后 100 °C 退火 10 min。钙钛矿层采用一步旋涂法制备,按钙钛矿组分比例将固体原料溶解在 DMF : DMSO=4 : 1 的溶剂中,配制好 1.5 mol/L 浓度的钙钛矿前驱液。为探究 MACl 的影响,将相对于钙钛矿摩尔浓度 5%、10%、20% 和 30% 的 MACl 分别加入前驱液,并将制备得到的样品分别命名为 MA-5、MA-10、MA-20、MA-30,未添加 MACl 制得的样品为 MA-0。将钙钛矿前驱液滴加至衬底上,转速为 5 000 r/min,倒数 13 s 时滴加反溶剂氯苯后 100 °C 退火 20 min。将 [6, 6]-苯基- $\text{C}_{61}$ -丁酸甲酯(PC<sub>61</sub>BM)旋涂到结晶完成的钙钛矿薄膜上,转速为 2 000 r/min。再将 2, 9-二甲基-4, 7-联苯-1, 10-菲啰啉(BCP)旋涂至衬底上,转速为 4 000 r/min。之后采用蒸发法制备 100 nm 厚的 Ag 作为电极。

本实验使用扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova Nano 450)及能谱分析仪(EDS)对钙钛矿薄膜表面及剖面进行形貌表征,采用原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension ICON)对薄膜表面形貌及粗糙度进行测试。采用 X 射线衍射仪(Bruker D8X)对薄膜进行 X 射线衍射(XRD)分析,管电压/管电流为 40 kV/40 mA,采用 Cu K $\alpha$  射线(0.154 06 nm),扫描速率为 2°/min。使用时间分辨光致发光光谱(TRPL, Horiba FL-QM)对钙钛矿薄膜内部的载流子传输以及复合进行研究,样品激发波长为 455 nm,滤光片为 590 nm。使用太阳能模拟器对制好的钙钛矿电池进行电学性能分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 钙钛矿薄膜各项性能的分析

对实验中 5 组钙钛矿薄膜的表面和剖面进行 SEM 测试,结果如图 1 所示,SEM 测量的相关数据如表 1 所列。由图 1(a) ~ (f)可知,5 组钙钛矿薄膜表面形貌整体相似,但随着 MACl 添加量增多,晶

粒尺寸明显增大。根据表 1 的表面晶粒尺寸测量结果, 不添加 MACl 时钙钛矿平均晶粒尺寸为 196 nm, MACl 添加量为钙钛矿摩尔浓度 10% 时增大到 282 nm, MACl 添加量为钙钛矿摩尔浓度 30% 时为 376 nm, 整体呈线性增大趋势。根据剖面 SEM 结果, MACl 添加量对钙钛矿薄膜厚度无显著

影响, 由剖面形貌可知, 虽然 MA-20 和 MA-30 晶粒尺寸明显增大, 但晶粒多未贯穿钙钛矿层, 当 MACl 添加量为钙钛矿摩尔浓度 10% 时, 有更多晶粒贯穿整个钙钛矿层, 这表明 MACl 添加量为钙钛矿摩尔浓度 10% 时可以促进钙钛矿晶粒沿薄膜厚度纵向生长。

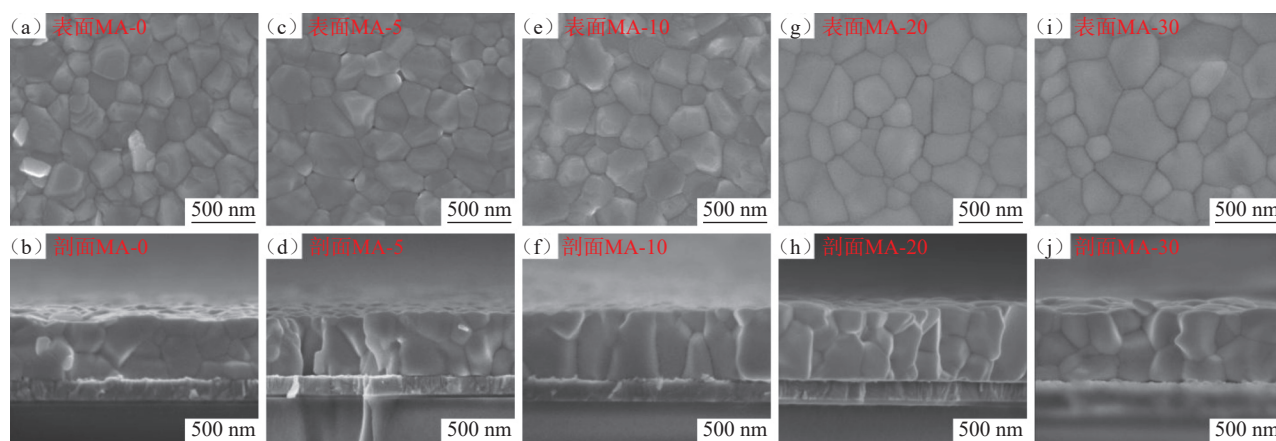


图 1 添加不同含量 MACl 的钙钛矿 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of perovskite films with different MACl concentration

表 1 添加不同含量 MACl 的钙钛矿薄膜厚度及晶粒尺寸  
Tab. 1 The thickness and the grain size of perovskite films with different MACl concentration

样品	平均薄膜厚度/nm	平均晶粒尺寸/nm
MA-0	550±30	196±34
MA-5	543±33	247±46
MA-10	562±26	282±33
MA-20	548±20	338±28
MA-30	577±22	376±37

为更加直观地研究钙钛矿薄膜表面的形貌特征, 使用原子力显微镜来表征不同添加剂浓度制备的钙钛矿薄膜表面粗糙度, 结果如图 2 所示, 同时获得了钙钛矿表面的均方根粗糙度( $R_q$ )。结果表明, MA-10 样品薄膜的  $R_q$  最小, 为 14.1 nm。进一步减小或增大 MACl 添加量, 制备得到的薄膜  $R_q$  值均呈增大趋势, 其中 MA-0 对应的  $R_q$  为 14.7 nm, 而 MA-5 的  $R_q$  为 14.7 nm, MA-20 的  $R_q$  为 14.4 nm, MA-30 的  $R_q$  为 18.1 nm。这表明, 适当添加 MACl 可使钙钛矿表面更平滑。已有研究表明, 减小钙钛矿表面粗糙度有利于实现钙钛矿层与电子传输层的接触性能, 改善电子提取, 消除钙钛矿与功能层界面处的电荷复合损失<sup>[13]</sup>。

为进一步研究添加剂对钙钛矿薄膜结晶性能

的影响, 对各薄膜进行 XRD 测试。图 3 为不同 MACl 添加量制备得到的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱, 图中  $14.2^\circ$ 、 $20.1^\circ$ 、 $24.7^\circ$ 、 $28.5^\circ$ 、 $31.9^\circ$  分别对应钙钛矿薄膜的 (001)、(011)、(111)、(002)、(012) 晶面。由图 3 可知, 5 组样品钙钛矿衍射峰均相同, 未发生整体偏移, 这表明 MACl 添加量提高至钙钛矿摩尔浓度 30% 均未影响钙钛矿整体晶体结构。其中, MA-0 样品检测到少量  $PbI_2$  ( $2\theta=12.8^\circ$ ) 信号, 同时其 (001) 和 (002) 晶面衍射峰强度弱于其他样品。这表明添加 MACl 可有效促进  $PbI_2$  参与反应形成钙钛矿相, 抑制过量  $PbI_2$  析出。其中 MA-5、MA-10 和 MA-20 样品的衍射峰峰位相同, 在强度上稍有区别。但当 MACl 浓度进一步增加到钙钛矿摩尔浓度 30% 时, 样品 (011)、(012) 晶面的峰强度均明显弱于其他样品, 同时还检测出非钙钛矿相 ( $\delta$  相) 的特征峰, 这表明过量 MACl 不利于钙钛矿结晶, 影响钙钛矿相稳定性。

为确认 MACl 对钙钛矿薄膜中载流子传输和寿命的影响, 对以上样品进行了时间分辨光致发光光谱 (TRPL) 测试, 在发射峰 780 nm 处采集获得荧光衰减曲线, 结果如图 4 所示。使用双指数函数对 TRPL 曲线进行拟合, 拟合结果汇总于表 2, 其中  $\tau_1$  是快速衰减寿命,  $\tau_2$  是慢速衰减寿命, 衰减的

主要原因是钙钛矿内部缺陷引起的载流子复合<sup>[14-15]</sup>。 $\tau_{ave}$  是计算得到的平均载流子寿命,用来评价薄膜的综合质量。由测试结果可知,MA-10 的平均载流子寿命最长,MA-5 次之。这表明添加适量的 MACl 可以有效降低钙钛矿内部的缺陷。结合

XRD 测试结果,MACl 添加量为钙钛矿摩尔浓度 10% 时钙钛矿的结晶质量最好,此时钙钛矿内部缺陷相对最少。值得注意的是,进一步增大 MACl 添加量会引起  $\tau_{ave}$  显著下降,结合 XRD 测试结果分析,过量的 MACl 会引起钙钛矿内部结晶恶化。

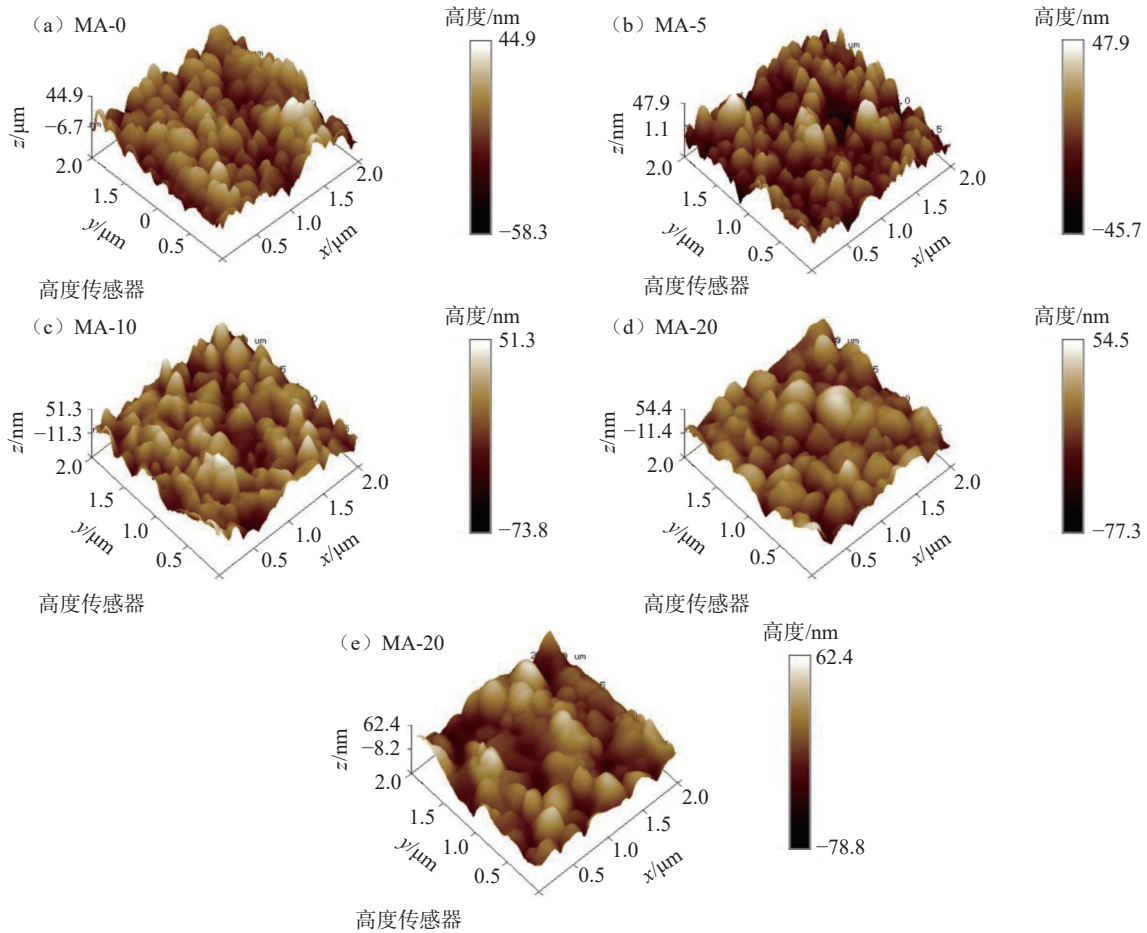


图 2 添加不同含量 MACl 的钙钛矿表面 AFM 形貌图

Fig. 2 AFM images of perovskite films with different MACl concentration

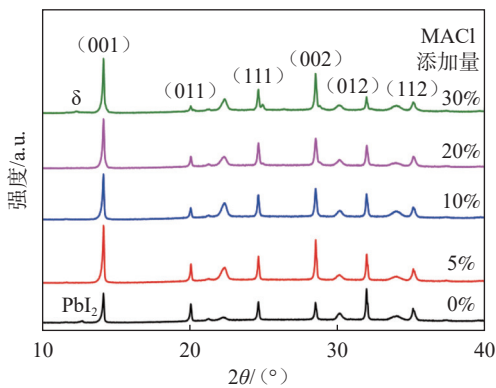


图 3 不同 MACl 含量制备的钙钛矿的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of perovskite films with different MACl concentration

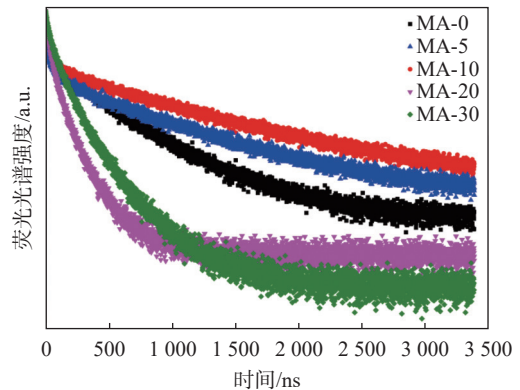


图 4 不同 MACl 含量制备的钙钛矿的 TRPL 图谱

Fig. 4 TRPL spectra of perovskite films with different MACl concentration

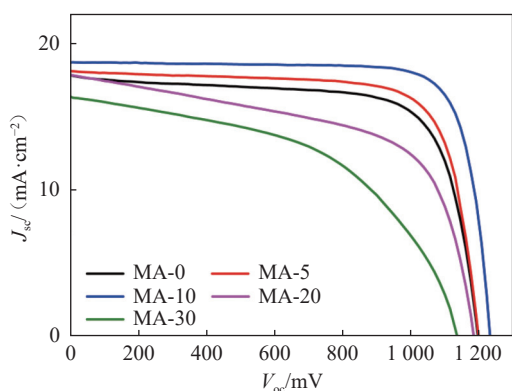
表 2 TRPL 曲线拟合结果

Tab. 2 fitting results for TRPL spectral

样品	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
MA-0	82.3	731.6	710.8
MA-5	85.2	1 253.6	1 220.7
MA-10	68.6	1 555.7	1 532.7
MA-20	125.2	284.9	214.3
MA-30	165.4	416.6	331.5

## 2.2 钙钛矿电池电学性能的分析

为了研究 MACl 对太阳能电池器件的影响, 对以上 5 组样品进行电池效率测试, 各条件下电池的  $J-V$  曲线如图 5 所示, 各器件对应的参数如表 3 所列。

图 5 不同 MACl 含量制备的钙钛矿的  $J-V$  曲线图Fig. 5  $J-V$  curves of perovskite films with different MACl concentration表 3 最佳器件  $J-V$  曲线对应的参数Tab. 3 Parameters corresponding to the  $J-V$  curves of the best devices

样品	$V_{\text{oc}}/\text{V}$	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
MA-0	1.19	17.81	72.05	15.37
MA-5	1.20	18.23	74.61	16.31
MA-10	1.23	18.71	80.06	18.45
MA-20	1.18	17.77	59.68	12.57
MA-30	1.13	16.40	50.36	9.37

与其他几组结果相比, MA-10 样品的光电转换效率(PCE)最高, 为 18.45%, 其中开路电压( $V_{\text{oc}}$ )为 1.23 V, 短路电流密度( $J_{\text{sc}}$ )为 18.71  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 填充因子(FF)为 80.06%。该结果较不添加 MACl 时的 PCE = 15.37% 有了明显提升。这与 TRPL 得到的趋势基本一致。其中,  $V_{\text{oc}}$  和 FF 与钙钛矿电池内部和界面处的非辐射复合、能级匹配紧密相关。结

合上述研究, 本实验中 MACl 添加量为钙钛矿摩尔浓度的 10% 时, 其晶粒形态与尺寸、结晶程度及表面粗糙度达到最优状态, 最大限度减少了钙钛矿膜层内部和与其他层界面处的复合, 有效钝化了电池中的缺陷。但当 MACl 添加过量时, 电池结构已经遭到破坏, 导致电池性能明显下降。

## 3 结论

本文针对 MACl 作为钙钛矿膜层制备过程中的添加剂展开研究, 重点探讨其添加含量对电池各方面性能的影响。研究表明, MACl 浓度为钙钛矿摩尔浓度 10% 时可以显著改善钙钛矿薄膜的晶粒形态与结晶程度, 促进晶粒贯穿生长, 同时降低膜层表面粗糙度, 这些都有利于钝化其内部存在的缺陷。同时, 适量的 MACl 可以有效提升钙钛矿薄膜的载流子寿命, 减少内部与界面处的非辐射复合, 提高电池整体电学性能。通过一系列优化, 最终获得了最优的 MACl 添加量, 将反式宽带隙钙钛矿电池的光电转换效率从不添加 MACl 时的 15.37% 提升至 18.45%。

## 参考文献:

- [1] 姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 等. 钙钛矿太阳能电池综述 [J]. 物理学报, 2015, 64(3): 145–152.
- [2] 王爱丽, 汪舒蓉, 林红, 等. 钙钛矿太阳能电池的研究进展与关键挑战 [J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1306–1322.
- [3] XIE L, DU S, LI J, et al. Molecular dipole engineering-assisted strain release for mechanically robust flexible perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(11): 5423–5433.
- [4] 刘璋, 陈新亮, 侯国付, 等. 高效钙钛矿太阳能电池及其叠层电池研究进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(15): 15031–15046.
- [5] EPERON G E, LEIJTENS T, BUSH K A, et al. Perovskite-perovskite tandem photovoltaics with optimized band gaps[J]. Science, 2016, 354(6314): 861–865.
- [6] SUN Q, LI B, HUANG X, et al. A process study of high-quality Zn (O, S) thin-film fabrication for thin-film solar cells[J]. Clean Energy, 2023, 7(2): 283–292.
- [7] HOKE E T, SLOTCAVAGE D J, DOHNER E R, et al. Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics[J]. Chemical Science, 2015, 6(1): 613–617.
- [8] LEE D K, PARK N G. Additive engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. Applied Physics Re-

- views, 2023, 10(1): 011308.
- [9] 李卓芯, 冯旭铮, 陈香港, 等. 添加剂提高宽带隙钙钛矿太阳能电池的性能 [J]. 太阳能学报, 2024, 45(4): 30–35.
- [10] KIM D H, MUZZILLO C P, TONG J, et al. Bimolecular additives improve wide-band-gap perovskites for efficient tandem solar cells with CIGS[J]. *Joule*, 2019, 3(7): 1734–1745.
- [11] KIM M, KIM G H, LEE T K, et al. Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2019, 3(9): 2179–2192.
- [12] QING J, LIU X K, LI M, et al. Aligned and graded type-II Ruddlesden-popper perovskite films for efficient solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(21): 1800185.
- [13] YAN N, GAO Y, YANG J J, et al. Wide - bandgap perovskite solar cell using a fluoride - assisted surface gradient passivation strategy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(11): 16668.
- [14] YOU J, YANG Y M, HONG Z, et al. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(18): 183902.
- [15] SON D Y, LEE J W, CHOI Y J, et al. Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(7): 1–8.
- (责任编辑: 郭 云)

---

引文信息: 孙祺, 赵颖, 李博研, 等. 甲基氯化铵提高宽带隙钙钛矿太阳能电池性能的研究[J]. 真空与低温, 2025, 31(2): 171–176.

SUN Q, ZHAO Y, LI B Y, et al. Study on improving the performance of wide-bandgap perovskite solar cells by methylammonium chloride[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2025, 31(2): 171–176.