

基于大气环境下全无机钙钛矿薄膜及碳基太阳能电池的组分调控和添加剂工程*

仲婷婷¹⁾²⁾ 郝会颖^{3)†}

1) (天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

2) (天津市建筑绿色功能材料重点实验室, 天津 300384)

3) (中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

(2024 年 10 月 15 日收到; 2024 年 10 月 30 日收到修改稿)

全无机 CsPbX_3 材料作为一种新型的钙钛矿材料, 应用于太阳能电池, 具有生产高效、稳定的商用器件的潜在前景, 但由空穴传输材料和贵金属电极所带来的成本和稳定性问题却亟需解决, 由此基于无空穴传输层结构 (HTL-free) 的全无机体系的碳基钙钛矿太阳能电池 (C-PSCs) 引起了广泛关注. 本文通过精细调控 X 位卤素阴离子中 I 和 Br 的比例, 基于一步反溶剂法, 在大气环境下制备 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 薄膜和 HTL-free C-PSCs, 找到兼顾效率和稳定的平衡点. 之后, 为进一步提高相应器件的性能, 将苯乙基溴化胺 (PEABr) 引入钙钛矿中, 最终基于 PEABr 处理后的钙钛矿薄膜具有更好的结晶度以及更低的缺陷态密度, 而生成少量二维钙钛矿能够钝化钙钛矿薄膜, 并抑制载流子的非辐射复合. 通过适量 PEABr 处理后, 器件的光电转换效率 (PCE) 显著增强, 从对照组最佳器件的 10.18% 提高到 12.61%. 由此, 该方法为大气环境下制备高效率、低成本的 HTL-free C-PSCs 提供了优化思路.

关键词: 全无机钙钛矿, 太阳能电池, 组分调控, 添加剂工程

PACS: 81.05.-t, 81.15.-z, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.73.20241439

CSTR: 32037.14.aps.73.20241439

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿材料由于拥有众多优异的光电性能而备受关注^[1-3]. 此外, 将其作为吸光层制备的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 更是已经超过 26%^[4], 使其成为最有可能取代硅基太阳能电池的材料. 然而, 虽然有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的高效率令人印象深刻, 但其在稳定性方面仍然存在重大挑战^[5]. 由于有机-无机杂化钙钛矿材料的 A 位有机阳离子 (如 FA^+ 离子和 MA^+ 离子) 的吸湿性以及挥发性, 使其暴露在氧气、水分、光照等条件下, 特别是处于高温时, 存在化学

不稳定性^[6,7], 这阻碍了钙钛矿太阳能电池的商业化进程. 为了解决 A 位有机阳离子所造成的不稳定性问题, 无机 Cs^+ 离子被引入 A 位取代有机-无机杂化钙钛矿体系中的 FA^+ 离子和 MA^+ 离子, 形成全无机 CsPbX_3 型结构, 此时钙钛矿材料具有较高的固有稳定性, 这有利于其进一步的产业化发展. 全无机 CsPbX_3 作为一种新型的钙钛矿材料应用于太阳能电池中, 在过去几年中发展迅速^[8-11], 目前最高效率已经突破 20%^[12], 这表明全无机材料具有生产高效、稳定的商用器件的潜在前景.

传统的钙钛矿太阳能电池通常采用导电玻璃/电子传输层 (ETL)/钙钛矿/空穴传输层 (HTL)/金属电极的器件结构. 众所周知, 金属电极 (如金、

* 中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室开放基金 (批准号: KLSMS-1901) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huiyinghaoL@cugb.edu.cn

银等)的成本高昂,此外金属电极在稳定性方面也不尽人意,随着电池器件老化时间的延长,被腐蚀的金属电极会穿过 HTL,慢慢渗透到钙钛矿层的内部,对钙钛矿薄膜形成掺杂而导致深能级缺陷的产生,从而严重影响器件性能.为了解决上述问题,人们致力于探索不同的电极材料.碳材料由于价格廉价、材料本身稳定、对钙钛矿具有离子迁移惰性,并且具有固有的防水性,将其作为电极材料制备的碳基钙钛矿太阳能电池(C-PSCs)的稳定性得到大幅提高^[13].

此外,在传统的钙钛矿太阳能电池中,为了促进 HTL 空穴的导电性,双三氟甲基磺酰亚胺锂(Li-TFSI)和4-叔丁基吡啶(TBP)通常作为添加剂被引入到有机空穴传输层(如2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD))中,以获得高效的钙钛矿太阳能电池.然而,导电性提升的同时也大大降低了器件的稳定性:一方面Li-TFSI具有吸湿性,它会吸收水和氧分子,这容易导致HTL的快速降解^[14,15];另一方面TBP的低沸点使其易于蒸发并在HTL中形成针孔,从而影响器件性能^[16].此外,氯苯通常被用作制备Spiro-OMeTAD溶液的溶剂,其对环境有严重危害,并会对水、土壤和大气造成污染.最后,基于成本方面的考虑,昂贵的空穴传输材料也严重限制了钙钛矿太阳能电池的商业化应用.

为了解决上述问题,基于无空穴传输层结构(HTL-free)的全无机体系的C-PSCs引起了研究者的极大关注.首先,由于不含HTL,钙钛矿太阳能电池的水诱导不稳定性得到了缓解^[17,18].同时,稳定且疏水的碳电极在一定程度上还能防止环境中的水分对薄膜的损害^[13,19].此外,由于不含HTL和贵金属电极,基于HTL-free的全无机体系C-PSCs具有成本效益和可持续性.

目前,大多数钙钛矿太阳能电池的制备都在氮气或氩气等手套箱中进行,这明显增加了器件的工序繁琐程度和制造成本.尽管有些PSCs是在干燥空气中制备,但它们仍然依赖干燥空气手套箱(dry air box),而不是直接在大气环境下制备^[20,21].虽然在大气环境下制备PSCs对于其商业化进程有重要意义,然而许多因素会导致在大气环境中制备器件的困难,例如湿度、氧气、温度等^[22,23].例如,虽然CsPbI₃的带隙相对较窄(约1.7 eV),其相对容易获得较高的PCE(目前最高效率为21.8%^[24]),但由于其容忍因子仅为约0.8,导致其钙钛矿相

(α , β 或 γ 相)在大气环境下会自发降解为非钙钛矿 δ 相,因此不能在大气环境下制备.CsPbBr₃ PSCs由于具有良好的稳定性(它们可以在大气环境中储存2—3个月,几乎没有效率损失),因此能够在大气条件下制备,但由于其带隙较宽(约2.3 eV),PCE通常很低(最高效率仅为11.08%^[25]).然而,为了进一步促进PSCs的发展,探索大气条件下的制备方法至关重要.因此,在大气条件下制备HTL-free的全无机C-PSCs的关键在于平衡器件的效率和稳定性.

本文通过精细调控X位卤素阴离子中I和Br的比例,基于一反溶剂法,在大气环境下制备CsPbI_xBr_{3-x}薄膜和无空穴传输层结构的碳基PSCs,并对比其光吸收特性、载流子传输以及相应的光电性能,找到兼顾效率和稳定的平衡点,最终基于FTO/C-TiO₂/M-TiO₂/CsPbI_xBr_{3-x}/Carbon器件结构的HTL-free C-PSCs获得10.10%的最佳效率,且能够在大气环境下稳定制备.之后,为进一步提高相应器件的性能,将苯乙基溴化胺(PEABr)引入钙钛矿中,并对比其结晶性、载流子传输、缺陷情况以及相应的光电性能,最终基于PEABr处理后的钙钛矿薄膜具有更好的结晶度以及更低的缺陷态密度,而生成少量二维钙钛矿能够钝化钙钛矿薄膜,并抑制载流子的非辐射复合.通过适量PEABr处理后,器件的PCE显著增强,从对照组最佳器件的10.18%提高到12.61%.由此,该方法为大气环境下制备高效率、低成本的HTL-free C-PSCs提供了优化思路.

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

FTO导电玻璃、导电玻璃清洗液、二氧化钛(TiO₂)浆料(30NR-D),及碘化铅(PbI₂, 99.999%)购买于辽宁优选新能源科技有限公司;钛酸异丙酯(95%)、无水乙醇(无水级)、二甲基亚砜(99.8%)购买于阿拉丁试剂(上海)有限公司;碘化铯(CsI, 99.999%)、溴化铅(PbBr₂, 99.99%)购买于西安宝莱特光电科技有限公司;碳电极浆料(方阻<30 Ω)购买于上海迈拓威化工新材料科技有限公司.所有原材料和化学药品没有经过进一步提纯.

2.2 实验过程

首先,将导电玻璃清洗液和去离子水以体积

比 1:50 混合于干净的烧杯中, 利用超声波清洗器处理 15 min; 随后, 分别用去离子水、乙醇和异丙醇超声清洗 15 min. 为进一步去除衬底表面的有机物等杂质以及改善衬底表面的亲水性, 利用等离子清洗机再次对 FTO 导电玻璃进行处理, 功率设置为 40 W, 时间设置为 3 min.

TiO₂ 致密层 (C-TiO₂) 溶液的配制: 将 1 mL 无水乙醇、40 μ L 钛酸异丙酯和 8 μ L 浓盐酸混合, 常温下以 600 rad/s 的转速搅拌约 15 min; 搅拌结束后, 用 0.22 μ m 有机过滤头进行过滤备用. 设置匀胶机的加速度为 2000 rad/s, 旋涂速度为 3000 rad/min, 时间为 30 s. 用移液枪吸取 40 μ L 的 TiO₂ 致密层溶液, 旋涂结束后迅速将基片放置于 150 $^{\circ}$ C 的热板上退火 5 min, 退火结束后将基片取下并冷却至室温; 重复上述过程, 旋涂结束后迅速将基片放置于 150 $^{\circ}$ C 的热板上退火 15 min. 随后将基片放置于马弗炉中以 500 $^{\circ}$ C 的高温烧结 30 min, 自然冷却至室温后将基片取出.

TiO₂ 介孔层 (M-TiO₂) 溶液的配制: 将 TiO₂ 浆料与无水乙醇按照质量比 1:6 混合, 常温下以 600 rad/s 的转速搅拌过夜备用. 设置匀胶机的加速度为 2000 rad/s, 旋涂速度为 4000 rad/min, 时间为 30 s. 用移液枪吸取 100 μ L 的 TiO₂ 介孔层溶液, 并滴加在制备的 FTO/C-TiO₂ 基片中心, 待液体均匀铺开后开始旋转, 旋涂结束后迅速将基片放置于 120 $^{\circ}$ C 的热板上退火 10 min, 退火结束后将基片取下待降至室温并撕去高温胶带.

钙钛矿层的制备方法采用一步反溶剂法, 具体流程如下.

钙钛矿薄膜组分调控部分采用如图 1 所示方法. 首先配制钙钛矿前驱液, 按照 1.2 mol/L 的浓度以及 CsPbI_xBr_{3-x} ($x = 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2$) 的配方分别将不同量的 CsI, PbI₂ 和 PbBr₂ 溶于 1 mL DMSO 中, 具体如下.

CsPbIBr₂: 0.3120 g CsI + 0.4404 g PbBr₂,
CsPbI_{1.2}Br_{1.8}: 0.3120 g CsI + 0.0554 g PbI₂ + 0.3964 g PbBr₂,
CsPbI_{1.4}Br_{1.6}: 0.3120 g CsI + 0.1106 g PbI₂ + 0.3524 g PbBr₂,
CsPbI_{1.6}Br_{1.4}: 0.3120 g CsI + 0.1660 g PbI₂ + 0.3082 g PbBr₂,
CsPbI_{1.8}Br_{1.2}: 0.3120 g CsI + 0.2212 g PbI₂ + 0.2642 g PbBr₂,
CsPbI₂Br: 0.3120 g CsI + 0.2766 g PbI₂ + 0.2202 g PbBr₂.

随后拧紧瓶口并封上封口膜, 放置于转速为 600 rad/s 的磁力搅拌器上, 并于 70 $^{\circ}$ C 油浴搅拌 4 h, 搅拌结束后, 用 0.45 μ m 有机过滤头进行过滤备用.

利用等离子清洗机再次对制备的 FTO/C-TiO₂/M-TiO₂ 基片进行处理, 功率设置为 40 W, 时间设置为 1 min. 设置匀胶机的加速度为 2000 rad/s, 旋涂速度为变速旋转, 具体参数为 500 rad/min, 10 s 和 2000 rad/min, 30 s, 中间连续旋转不间断. 用移液枪吸取 80 μ L 提前配制好的钙钛矿前驱液, 并滴加在基片中心, 待液体均匀铺开后开始旋转, 在 2000 rad/min 第 10 s 时滴加 200 μ L 反溶剂乙酸乙酯, 旋涂结束后迅速将基片放置于 40 $^{\circ}$ C 热板上退火 3 min, 低温退火后迅速放置于 250 $^{\circ}$ C 热板上高温退火 10 min.

添加剂工程部分采用如图 2 所示方法. 先配制 PEABr/DMSO 溶液, 将 100 mg PEABr 与 1 mL DMSO 混合于干净的玻璃瓶中并放上磁子, 拧紧瓶口并封上封口膜; 放置于磁力搅拌器上, 常温下以 600 rad/s 的转速搅拌过夜备用.

然后配制钙钛矿前驱液, 按照 1.2 mol/L 的浓度以及 CsPbI_{1.8}Br_{1.2} 的配方分别将 CsI, PbI₂ 和 PbBr₂ 溶于 1 mL DMSO 中, 再向钙钛矿前驱液中分别滴加 30 μ L, 50 μ L 和 70 μ L 的 PEABr/DMSO

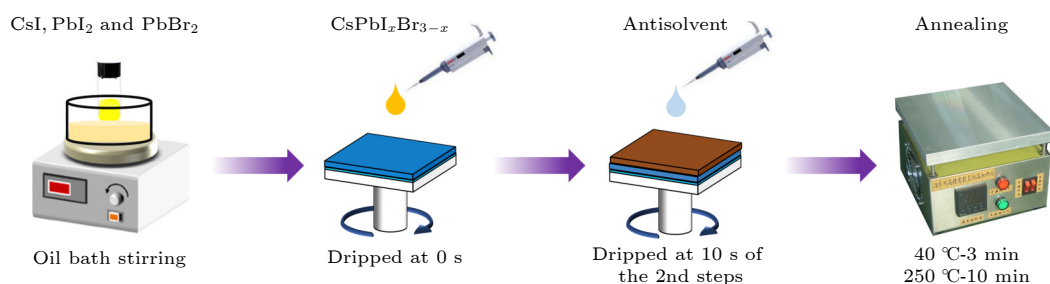


图 1 基于组分调控策略制备钙钛矿薄膜的流程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the process for preparing perovskite films based on component control strategy.

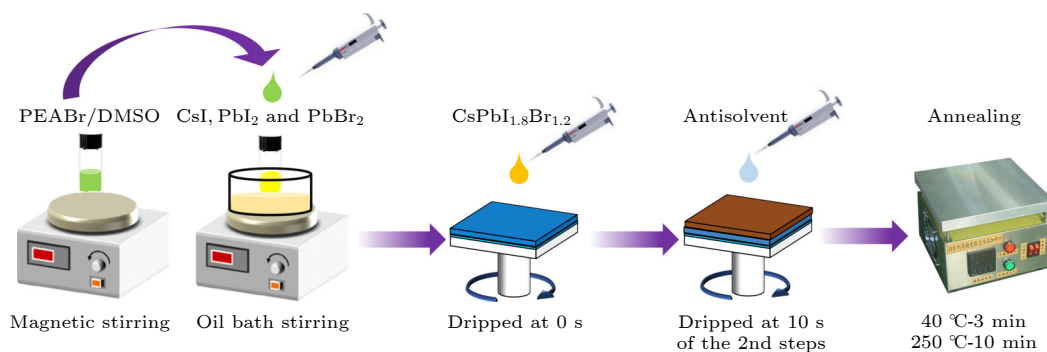


图 2 基于添加剂工程制备钙钛矿薄膜的流程示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the process for preparing perovskite films based on additive engineering.

溶液, 之后拧紧瓶口并封上封口膜, 放置于转速为 600 rad/s 的磁力搅拌器上, 并于 70 °C 油浴搅拌 4 h, 搅拌结束后, 用 0.45 μm 有机过滤头进行过滤备用. 后续步骤均与组分调控部分相同.

最后, 利用丝网印刷法将导电碳电极浆料刮涂于钙钛矿层上, 有效面积为 0.1 cm^2 , 刮涂完成后放置于 120 °C 热板上退火 15 min, 随后将其取下并冷却至室温, 最终获得 FTO/C-TiO₂/M-TiO₂/Perovskite/Carbon 结构的全无机钙钛矿太阳能电池器件.

2.3 测试与表征

本文中使用的北京卓立汉光仪器有限公司的太阳能电池伏安特性测量系统, 其中太阳光模拟器型号是 SS150; 数字源表的厂家为美国吉时利仪器公司, 型号是 KEITHLEY/2400; 测试软件为 Lab Tracer. X 射线衍射仪使用的型号是 Bruker, D8 focus. UV-vis 测试采用的是型号为 Cary 5000, Palo Alto, CA, USA 的分光光度计. 光致发光 (PL) 测试采用的是型号为 Fluoro-Max, Horiba 的光谱仪, 光源为氙灯. EIS 测试采用的是型号为 IviumStat.h, Ivium Technologies 的电化学工作站, 施加偏压为 0.5 V, 测试条件为暗态, 拟合软件为 Zview.

3 结果与讨论

3.1 组分调控

图 3(a) 所示为不同 CsPbI_xBr_{3-x} 钙钛矿前驱液经油浴搅拌后的照片, 图 3(b) 所示为不同 CsPbI_xBr_{3-x} 钙钛矿前驱液过滤后的照片, A—F 依次对应 CsPbI_xBr_{3-x} ($x = 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2$). 从图 3(a) 可以看出, CsPbIBr₂ 和 CsPbI_{1.2}Br_{1.8} 两组

(即 A 和 B) 溶液呈现悬浊状态, 随着 I 含量的提升, 前驱液趋于澄清. 如图 3(b) 所示, 用 0.45 μm 有机过滤头进行过滤后, 钙钛矿前驱液均澄清, 且随着 I 含量的提升, 溶液颜色随之加深. 上述现象推测是由于 CsI, PbI₂ 和 PbBr₂ 在 DMSO 中的溶解度不同, 导致其在富 Br 状态的前驱液中溶解度有限^[26], 而随着 I 含量的增大, 其溶解度也逐渐提升.

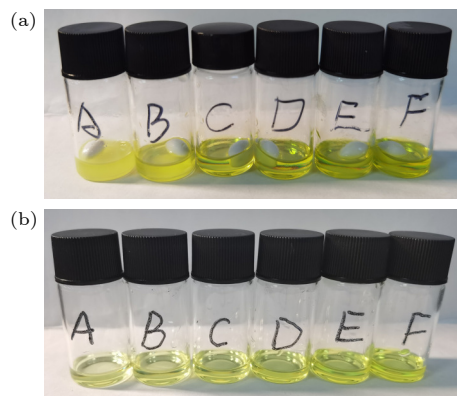


图 3 钙钛矿前驱液照片 (a) 过滤前; (b) 过滤后

Fig. 3. Photograph of perovskite precursor solution: (a) Before filtration; (b) after filtering.

图 4(a) 所示为不同 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜刚退火后的照片, 从左至右依次为 CsPbI_xBr_{3-x} ($x = 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2$). 从图中可以发现, 随着 I 含量的增大, 钙钛矿薄膜颜色由橘红色逐渐加深至深棕色, 这是由于 I 原子半径比 Br 原子大, 随着 I 含量的增大, 钙钛矿的禁带宽度逐渐减小, 其相应的光吸收范围变宽, 薄膜颜色也呈现出由浅至深的变化.

图 4(b) 所示为不同 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜在大气环境下放置一周后的照片, 从左至右依次为 CsPbI_xBr_{3-x} ($x = 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2$). 与图 4(a) 中刚退火的钙钛矿薄膜对比可以发现, 除最右侧 CsPbI₂Br 薄膜外, 其余薄膜颜色均未发生明显

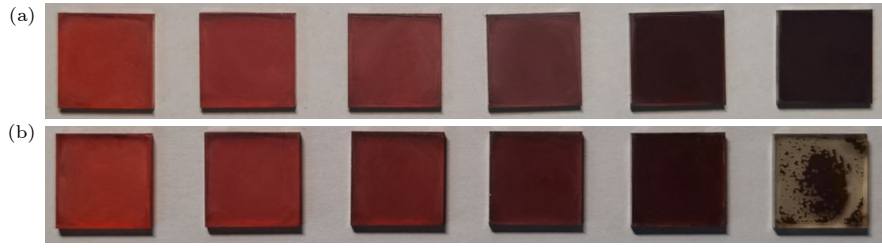


图 4 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜照片 (a) 刚退火后; (b) 大气环境下放置一周后

Fig. 4. Photograph of CsPbI_xBr_{3-x} films: (a) Just after annealing; (b) after being placed in ambient air environment for one week.

变化, 而 I 含量最多的 CsPbI₂Br 薄膜则出现斑驳分解现象. 在钙钛矿薄膜中, 相较于 Br 来说, I 对于大气环境中的水分更为敏感, 更容易受湿度影响, 当 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜中的 I 含量过多时, 其在大气条件下的稳定性就大打折扣, 这显然不利于之后制备高效且稳定的器件.

为了进一步探讨 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜的光吸收性, 紫外-可见吸收光谱测试结果如图 5 所示. 从 UV-vis 图可以看出, 不同 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜的光吸收范围各不相同, 随着 I 含量的增大, 钙钛矿薄膜的吸收限逐渐红移, 这是由于薄膜的禁带宽度逐渐减小, 吸光范围逐渐变宽, 这也和图 4 中钙钛矿薄膜的颜色变化保持一致. 此外, 从图中也可以看出随着 I 含量的增大, 钙钛矿薄膜的光吸收强度也有所提高.

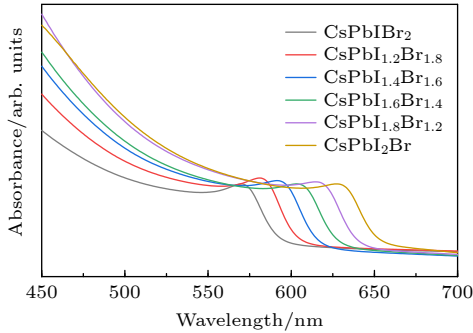


图 5 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜的 UV-vis 光谱图

Fig. 5. UV-vis spectra of CsPbI_xBr_{3-x} films.

不同 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜的稳态 PL 测试如图 6 所示, 本测试采用的激发波长为 400 nm. 从图 6 可以看到, 6 组条件下的钙钛矿薄膜的 PL 峰位各不相同, 这是由于 I 和 Br 的比例不同影响了钙钛矿薄膜的带隙, 这也和 UV-vis 结果相一致. 此外, 从图中可以发现 CsPbI_{1.8}Br_{1.2} 薄膜的 PL 强度最强, 这表明该条件下的钙钛矿薄膜的非辐射复合得到抑制.

为了验证基于不同 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜制备的器

件的光电性能, 在完全大气条件下 (室温, 相对湿度 30%—40%) 制备无空穴传输层结构的碳基太阳能电池, 其器件结构为 FTO/C-TiO₂/M-TiO₂/Perovskite/Carbon. CsPbI_xBr_{3-x} 不同 I-Br 配比下的最佳器件的 $J-V$ 曲线如图 7 所示, 器件具体的光伏参数总结在表 1 中. 从 $J-V$ 曲线中能够清楚地观察到随着 I 的比例的增大, 器件的开路电压逐渐减小, 由最高 1.29 V 减小到 1.21 V; 同时短路电流密度逐渐增大, 从 7.74 mA/cm² 最高增大至 13.61 mA/cm², 这和钙钛矿薄膜的禁带宽度有直接关系.

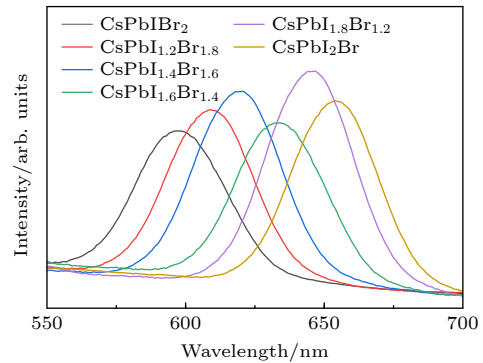


图 6 CsPbI_xBr_{3-x} 薄膜的稳态 PL 光谱图

Fig. 6. Steady state PL spectrum of CsPbI_xBr_{3-x} films.

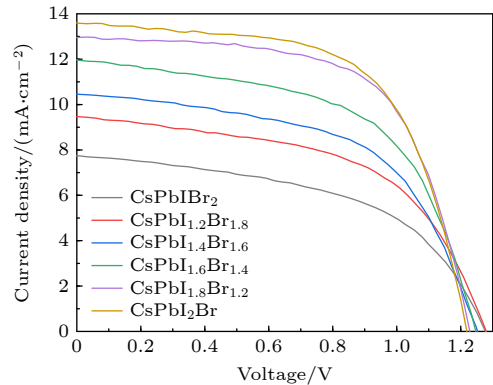


图 7 CsPbI_xBr_{3-x} 不同 I-Br 配比下的最佳器件的 $J-V$ 曲线

Fig. 7. $J-V$ curves of optimal devices with different I-Br ratios for CsPbI_xBr_{3-x}.

表 1 CsPbI_xBr_{3-x} 不同 I-Br 配比下的最佳器件的具体光伏参数

Table 1. The specific photovoltaic parameters of CsPbI_xBr_{3-x} devices with different I-Br ratios.

Device	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
CsPbIBr ₂	1.29	7.74	50.68	5.09
CsPbI _{1.2} Br _{1.8}	1.27	9.47	54.63	6.57
CsPbI _{1.4} Br _{1.6}	1.26	10.46	55.54	7.32
CsPbI _{1.6} Br _{1.4}	1.25	11.99	56.91	8.53
CsPbI _{1.8} Br _{1.2}	1.22	12.95	63.93	10.10
CsPbI ₂ Br	1.21	13.61	62.30	10.26

此外,由表 1 可以发现,随着 I 含量的增大,最佳器件的 PCE 也逐渐提高(在反向扫描下测量),从 CsPbIBr₂ 的 5.09% 提高 CsPbI_{1.8}Br_{1.2} 的 10.10% 和 CsPbI₂Br 的 10.26%。虽然 CsPbI₂Br 的 PCE 最高,但是结合钙钛矿薄膜在大气环境下放置一周的结果,考虑到基于该配比在大气环境下制备器件的稳定性较差,为了兼顾效率和稳定的平衡点,选择与其效率相差不大且能够在大气环境下稳定制备的 CsPbI_{1.8}Br_{1.2} 作为最优条件。

3.2 添加剂工程

为了方便起见,将不添加 PEABr 以及添加不同含量 PEABr(每 1 mL 钙钛矿前驱液中分别滴加 30, 50 和 70 μ L 配制好的 PEABr/DMSO 溶液)的 4 个条件分别表示为 w/o-PEABr 以及 x -PEABr ($x = 30, 50, 70$)。

在石英片上制备的不同含量 PEABr 处理的退火后的钙钛矿薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 8 所示。由图 8 可以看出,所有钙钛矿薄膜的衍射峰位均保持一致,添加剂的引入并没有造成额外杂相的出现。具体来说,位于 14.6°, 20.8° 和 29.6° 处的衍射峰分别对应于钙钛矿的 (100), (110) 和 (200) 晶面。从图中可以观察到,添加 PEABr 后, (100) 和 (200) 晶面处的衍射峰强度明显增大,这表明沿 (100) 方向和 (200) 方向获得晶体择优取向。当处于 50-PEABr 条件时,衍射峰的强度达到最大值,但当 PEABr 的添加量继续增大到 70-PEABr 时,衍射峰的强度降低,说明过量的 PEABr 不利于钙钛矿的结晶。因此,可以证明适量的 PEABr 能够改善钙钛矿的结晶取向,并显著提高钙钛矿薄膜的结晶度。

为了深入了解电荷的传输以及复合的动力学过程,对沉积在石英片上的不同含量 PEABr 处理

的钙钛矿薄膜的进行了稳态 PL 测试。如图 9 所示,与原始薄膜相比,经 PEABr 处理的钙钛矿薄膜均表现出不同程度的 PL 强度的增大,这意味着 PEABr 添加剂的引入抑制了缺陷诱导的载流子的非辐射复合,推测是由于生成少量二维钙钛矿 (PEA)₂PbX₄ (X 为 I 和 Br) 进而钝化钙钛矿薄膜^[27]。其中, 50-PEABr 的钙钛矿薄膜的 PL 强度最强,这表明该条件下的钙钛矿薄膜具有最少的缺陷。但当 PEABr 的添加量继续增大到 70-PEABr 时, PL 强度降低,推测是由于过量的二维钙钛矿 (PEA)₂PbX₄ 的生成阻碍了电荷的传输,这也与 XRD 结果相一致。此外,由图中还可以发现,添加 PEABr 后,钙钛矿薄膜的 PL 峰位有些许的蓝移,这是由于 PEABr 中小剂量的 Br 进入晶格从而引起钙钛矿带隙的小幅度增大。

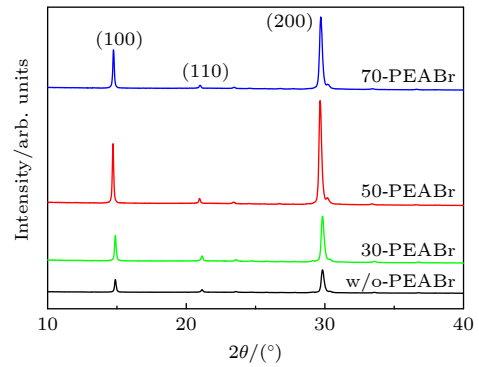


图 8 不同含量 PEABr 处理的钙钛矿薄膜的 XRD 图

Fig. 8. XRD patterns of perovskite films treated with different concentrations of PEABr.

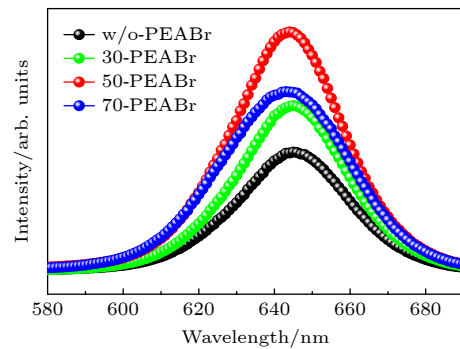


图 9 不同含量 PEABr 处理的钙钛矿薄膜的稳态 PL 光谱图

Fig. 9. Steady state PL spectrum of perovskite films treated with different concentrations of PEABr.

为了验证 PEABr 添加剂对器件性能的影响,在完全大气条件下(室温,相对湿度 30%—40%)制备无空穴传输层结构的碳基太阳能电池,其器件结构为 FTO/C-TiO₂/M-TiO₂/Perovskite/Carbon。

表 2 不同含量 PEABr 处理的器件的具体光伏参数
Table 2. Specific photovoltaic parameters of devices treated with PEABr at different concentrations.

Device	Type	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
w/o-PEABr	Max	1.23	13.18	62.59	10.18
	Average	1.22 ± 0.02	13.22 ± 0.22	60.08 ± 2.45	9.66 ± 0.41
30-PEABr	Max	1.26	14.15	65.92	11.73
	Average	1.25 ± 0.02	14.01 ± 0.68	62.55 ± 1.79	10.93 ± 0.49
50-PEABr	Max	1.28	15.19	64.98	12.61
	Average	1.28 ± 0.02	14.71 ± 0.62	63.14 ± 1.65	11.84 ± 0.54
70-PEABr	Max	1.27	14.92	63.72	12.05
	Average	1.27 ± 0.02	14.24 ± 0.45	61.96 ± 1.03	11.18 ± 0.49

注: 表中的平均值是由40组器件(每个条件10组)计算得出.

不同含量 PEABr 处理的器件的 $J-V$ 曲线如图 10 所示, 器件具体的光伏参数总结在表 2 中. 从 $J-V$ 曲线中能够清楚地观察到最佳条件为 50-PEABr, 通过 50-PEABr 处理后, 器件的 PCE 显著增强 (在反向扫描下测量), 从对照组最佳器件的 10.18% 提高到 12.61%.

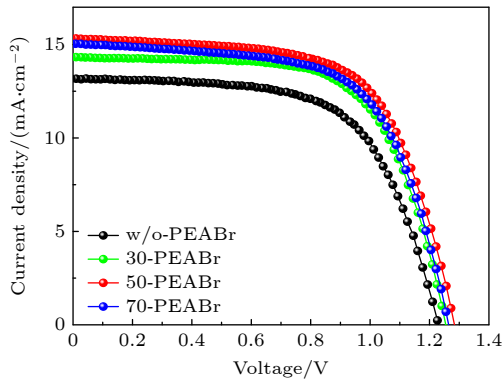


图 10 不同含量 PEABr 处理的器件的 $J-V$ 曲线
Fig. 10. $J-V$ curves of optimal devices treated with different concentrations of PEABr.

由图 10 和表 2 可以看出, 引入 PEABr 后, 开路电压、短路电流密度、填充因子以及能量转换效率均有不同程度的提升. 虽然所有参数的性能都有提高, 但主要原因是 V_{OC} 的大幅度改善. 与对照组相比, 50-PEABr 处理后的器件的平均开路电压从 (1.22 ± 0.02) V 增大到 (1.28 ± 0.02) V. 此外, 器件的平均短路电流密度和平均填充因子分别从 (13.22 ± 0.22) mA/cm² 提高到 (14.71 ± 0.62) mA/cm², 以及 $(60.08 \pm 2.45)\%$ 到 $(63.14 \pm 1.65)\%$, 这可归因于钙钛矿薄膜质量的提高.

为了验证该方法的可重复性, 进一步在大气环境下制备 40 组器件, 并对其进行 $J-V$ 测试, 图 11 所示为不同含量 PEABr 处理后的太阳能电池的光

伏统计. 显然, 由于优化后的器件具有更好的钙钛矿薄膜质量, 所有参数都得到了提升, 统计数据的结果也印证了该方法的再现性.

此外, 为了验证该方法下器件在大气环境下的光稳定性, 分别在有无 PEABr 的条件下对 CsPbI_{1.8}Br_{1.2} 碳基太阳能电池测试了其最大功率点下 (0.82 V 和 0.88 V) 的稳态光电流和输出 PCE, 结果如图 12 所示. 从图 12 可以观察到加入 PEABr 后, 器件明显拥有更高的光电流和 PCE 的稳定输出, 在连续光照 240 s 后, 器件的稳态光电流输出为 14.08 mA/cm², 稳定 PCE 输出为 12.37%, 并且没有明显衰减的趋势, 这显示出器件优异的光稳定性.

为了进一步评估该方法下相应器件的电学性能, 对有无 PEABr 处理的 CsPbI_{1.8}Br_{1.2} 碳基太阳能电池进行了暗态 $J-V$ 测试, 结果如图 13 所示. 从图 13 可以看出, 添加 PEABr 后的器件, 漏电流显著降低, 这表明 PEABr 可以减少缺陷, 防止载流子的非辐射复合, 减少电流损失, 并增加器件的 V_{OC} 和 FF, 这一结论也与 $J-V$ 结果一致.

为了进一步探索 PEABr 对器件缺陷态的影响, 运用空间电荷限制电流方法 (SCLC) 方法分析缺陷态密度, SCLC 是基于暗态下的电流-电压曲线, 具体操作为: 在暗态下测试器件的 $J-V$ 曲线并对双坐标轴取对数. 在低偏压区, 电流随电压的增大而线性增大, 由于该段曲线为欧姆特性, 因此该区域被称为欧姆区域. 随着电压的继续增大, 电流呈现非线性增大, 而且是快速增大, 该区域被称为陷阱填充区域, 而从欧姆区域到陷阱填充区域的交界点所对应的电压值即为陷阱填充极限电压 V_{TFL} , 根据公式 $n = \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{TFL}}{eL^2}$, V_{TFL} 和薄膜内缺陷态密度 n 呈正相关, V_{TFL} 越低, n 越小. 如图 14 所示, 不添加 PEABr 的器件的 V_{TFL} 为 1.01 V, 加入 PEABr

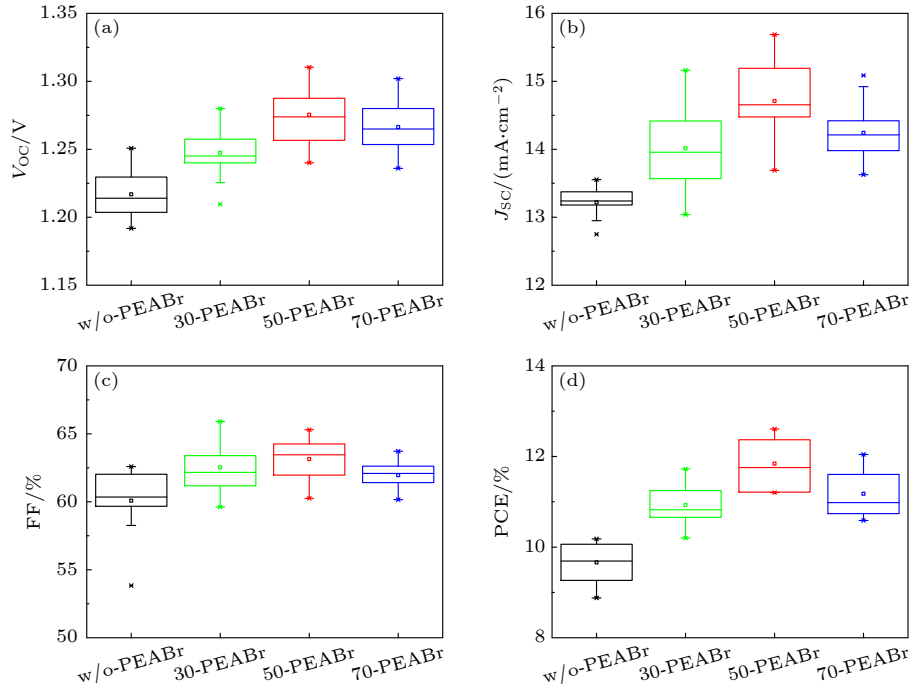


图 11 不同含量 PEABr 处理的器件的光伏统计 (a) V_{OC} ; (b) J_{SC} ; (c) FF; (d) PCE

Fig. 11. Photovoltaic statistics of devices treated with different concentrations of PEABr: (a) V_{OC} ; (b) J_{SC} ; (c) FF; (d) PCE.

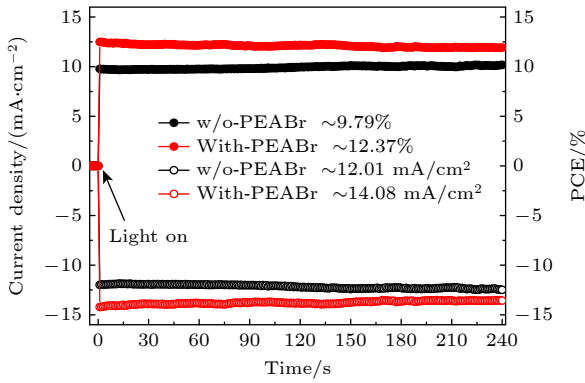


图 12 有无 PEABr 处理的器件在最大功率点时的稳态光电流和输出 PCE

Fig. 12. Steady state photocurrent and output PCE of devices with or without PEABr processing at maximum power point.

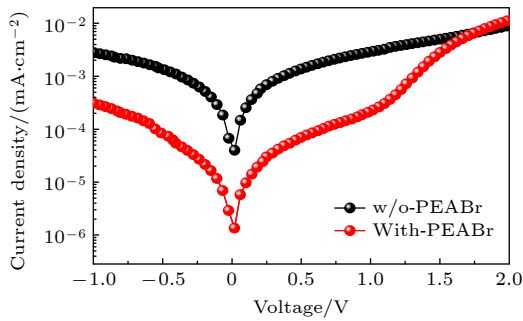


图 13 有无 PEABr 处理的器件的暗态 J - V 曲线

Fig. 13. Dark state J - V curves of devices with or without PEABr treatment.

后, 器件的 V_{TFL} 减小至 0.82 V, 因此, 这间接证明了 PEABr 的引入能够降低器件缺陷态密度. 上述结果表明, 加入适量的 PEABr 可以有效地减少缺陷并抑制电荷的非辐射复合, 进而提高器件的性能.

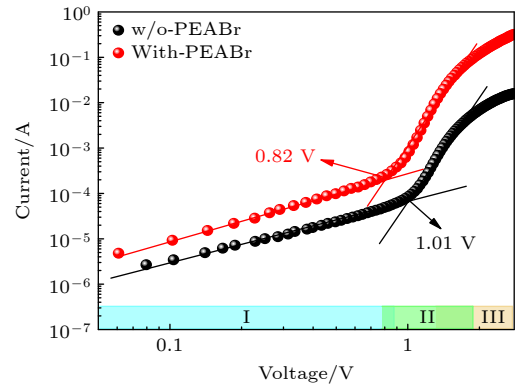


图 14 有无 PEABr 处理的器件的 SCLC 曲线

Fig. 14. SCLC curves of devices with or without PEABr treatment.

为了进一步分析光生载流子的抽取和转移过程, 在暗态下对相应器件进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 施加外加偏压为 0.5 V, 之后利用 Zview 软件进行拟合, 如图 15 所示, 其中插图为等效电路图, Nyquist plots 模拟结果总结在表 3 中. 当高频区域中的虚部为零时, 对应的实部坐标称为串联电阻 (R_s), 其主要由外部电路和衬底电阻确定. 通常,

R_s 值越小, J_{SC} 和 FF 越高^[28,29]. 根据表 3 中数据, 引入 PEABr 后, R_s 值从 68.89 Ω 降至 48.53 Ω , 表明器件性能有所改善, 这也和 $J-V$ 结果一致. 低频区的电弧则与复合电阻 (R_{rec}) 和化学电容 (CPE) 有关, 它主要反映了层之间的电荷传输和复合. 根据表 3 中数据, R_{rec} 值由最初的 6776 Ω 经 PEABr 优化后增加到 24866 Ω , 意味着载流子的非辐射复合减少, 这也与暗态下漏电流和 SCLC 结果一致.

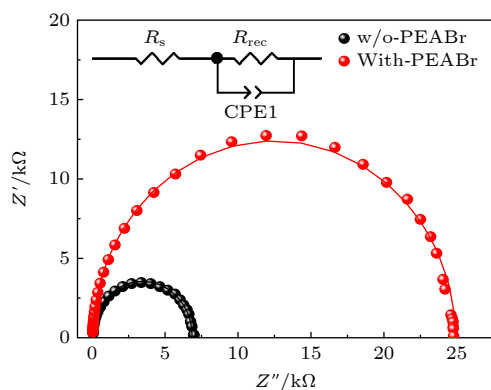


图 15 有无 PEABr 处理的器件的电化学阻抗谱 (插图为等效电路图)

Fig. 15. Electrochemical impedance spectroscopy of devices with or without PEABr treatment (illustrated as equivalent circuit diagram).

表 3 有无 PEABr 处理的器件的 Nyquist plots 模拟结果

Table 3. Nyquist plot simulation results of devices with and without PEABr processing.

Device	R_s/Ω	R_{rec}/Ω
w/o-PEABr	68.89	6776
with-PEABr	48.53	24866

4 结 论

本文通过精细调控 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ ($x = 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2$) 中 X 位卤素阴离子中 I 和 Br 的比例, 基于一反溶剂法, 在完全大气环境下 (室温, 相对湿度 30%—40%), 制备不同钙钛矿薄膜和无空穴传输层结构的碳基太阳能电池, 找到兼顾效率和稳定的平衡点, 最终选择效率相对较高 (10.10%) 且能够在大气环境下稳定制备的 $\text{CsPbI}_{1.8}\text{Br}_{1.2}$ 作为最优条件. 之后, 为进一步提高相应器件的性能, 将苯乙基溴化胺 (PEABr) 引入钙钛矿中进而优化薄膜和相应器件, 最终基于 PEABr 处理后的钙钛矿薄膜具有更好的结晶度以及更低的缺陷态密度,

而生成少量二维钙钛矿能够钝化钙钛矿薄膜, 并抑制载流子的非辐射复合. 通过适量 PEABr 处理后, 器件的 PCE 显著增强, 从对照组最佳器件的 10.18% 提高到 12.61%. 由此, 该方法为大气环境下制备高效率、低成本的 HTL-free C-PSCs 提供了优化思路.

参考文献

- [1] Burschka J, Pellet N, Moon S, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M, Gratzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [2] Wang Y C, Chang J W, Zhu L P, Li X D, Song C J, Fang J F 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706317
- [3] Niu T Q, Lu J, Munir R, Li J B, Barrit D, Zhang X, Hu H L, Yang Z, Amassian A, Zhao K, Liu S Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706576
- [4] Li Q Y, Liu H, Hou C H, Yan H M, Li S D, Chen P, Xu H Y, Yu W Y, Zhao Y P, Sui Y P, Zhong Q X, Ji Y Q, Shyue J J, Jia S, Yang B, Tang P Y, Gong Q H, Zhao L C, Zhu R 2024 *Nat. Energy*
- [5] Zhou Y Y, Zhao Y X 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 1495
- [6] Chen S, Wen X M, Huang S J, Huang F Z, Cheng Y B, Green M, Ho-Baillie A 2017 *Sol. RRL* **1** 1600001
- [7] Brinkmann K, Zhao J, Pourdavoud N, Becker T, Hu T, Olthof S, Meerholz K, Hoffmann L, Gahlmann T, Heiderhoff R, Osajca M, Luechinger N, Rogalla D, Chen Y, Cheng B, Riedl T 2017 *Nat. Commun.* **8** 13938
- [8] Liu C, Li W Z, Zhang C L, Ma Y P, Fan J D, Mai Y H 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3825
- [9] Chen M, Ju M G, Garces H F, Carl A D, Ono L K, Hawash Z, Zhang Y, Shen T, Qi Y B, Grimm R L, Pacifici D, Zeng X C, Zhou Y Y, Padture N P 2019 *Nat. Commun.* **10** 16
- [10] Wang J, Zhang J, Zhou Y Z, Liu H B, Xue Q F, Li X S, Chueh C C, Yip H L, Zhu Z L, Jen A K Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 177
- [11] Zhang X, Yu Z H, Zhang D, Tai Q D, Zhao X Z 2022 *Adv. Energy Mater.* **13** 2201320
- [12] Zhang H, Xiang W C, Zuo X J, Gu X J, Zhang S, Du Y C, Wang Z T, Liu Y L, Wu H F, Wang P J, Cui Q Y, Su H, Tian Q W, Liu S Z 2022 *Angew. Chem. Int. Edit.* **62** e202216634
- [13] Chen H N, Yang S H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603994
- [14] Calìo L, Salado M, Kazim S, Ahmad S 2018 *Joule* **2** 1800
- [15] Wang K, Liu X Y, Huang R, Wu C C, Yang D, Hu X W, Jiang X F, Duchamp J C, Dorn H, Priya S 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1852
- [16] Xu B, Zhu Z L, Zhang J B, Liu H B, Chueh C C, Li X S, Jen A K Y 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700683
- [17] Liang J, Wang C X, Wang Y R, Xu Z R, Lu Z P, Ma Y, Zhu H F, Hu Y, Xiao C C, Yi X, Zhu G Y, Lv H L, Ma L B, Chen T, Tie Z X, Jin Z, Liu J 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 15829
- [18] Gong S P, Li H Y, Chen Z Q, Shou C H, Huang M J, Yang S W 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 34882
- [19] Hadadian M, Smatt J H, Correa-Baena J P 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1377
- [20] Wu X, Qi F, Li F Z, Deng X, Li Z, Wu S F, Liu T T, Liu Y Z, Zhang J, Zhu Z L 2020 *Energy Environ. Mater.* **4** 95
- [21] Wang Y, Liu X M, Zhang T Y, Wang X T, Kan M, Shi J L, Zhao Y X 2019 *Angew. Chem. Int. Edit.* **58** 16691
- [22] Domanski K, Alharbi E A, Hagfeldt A, Gratzel M, Tress W

- 2018 *Nat. Energy* **3** 61
- [23] Kye Y H, Yu C J, Jong U G, Chen Y, Walsh A 2018 *J. Phys. Chem. Lett* **9** 2196
- [24] Wang Z T, Tian Q W, Zhang H, Xie H D, Du Y C, Liu L, Feng X L, Najjar A, Ren X D, Liu S Z 2023 *Angew. Chem. Int. Edit.* **62** e202305815
- [25] Zhou Q W, Duan J L, Du J, Guo Q Y, Zhang Q Y, Yang X Y, Duan Y Y, Tang Q W 2021 *Adv. Sci.* **8** 2101418
- [26] Duan J L, Zhao Y Y, He B L, Tang Q W 2018 *Angew. Chem. Int. Edit.* **57** 3787
- [27] Li M, Yeh H H, Chiang Y H, Jeng U S, Su C J, Shiu H W, Hsu Y J, Kosugi N, Ohigashi T, Chen Y A, Shen P S, Chen P, Guo T F 2018 *Adv. Mater.* **30** e1801401
- [28] Liu X Y, Liu Z Y, Sun B, Tan X H, Ye H B, Tu Y X, Shi T L, Tang Z R, Liao G L 2018 *Nano Energy* **50** 201
- [29] Han Q J, Yang S Z, Wang L, Yu F Y, Zhang C, Wu M X, Ma T L 2021 *Sol. Energy* **216** 351

Component control and additive engineering of all-inorganic perovskite films and carbon-based solar cells under ambient air environment*

Zhong Ting-Ting¹⁾²⁾ Hao Hui-Ying^{3)†}

1) (School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

2) (Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin 300384, China)

3) (School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

(Received 15 October 2024; revised manuscript received 30 October 2024)

Abstract

The new all-inorganic CsPbX₃ perovskite material is expected to be used as an absorbing layer to prepare solar cells for efficient and stable commercial devices. However, the problems of high cost and poor stability, caused by precious metal electrodes and hole transport materials, urgently need solving. Therefore, carbon-based perovskite solar cells (C-PSCs) based on the HTL-free all-inorganic system have attracted widespread attention. This work adopts a strategy of finely regulating the ratio of I to Br in X-site of perovskite. Using the one-step anti-solvent method, CsPbI_xBr_{3-x} films and HTL-free C-PSCs are prepared under ambient air condition. By comparing their light absorption characteristics, carrier transport, and corresponding optoelectronic properties, a balance point between efficiency and stability is found. Finally, HTL-free C-PSCs achieve an optimal efficiency of 10.10% and can be stably prepared under ambient air conditions. In order to further improve the performance of the corresponding devices, phenylethylammonium bromide (PEABr) is introduced into the perovskite, and the crystallinity, carrier transport, defect situation, and corresponding optoelectronic properties of perovskite films and devices are compared under different conditions. Ultimately, the perovskite film treated with PEABr reaches better crystallinity and lower defect density, while generating a small amount of two-dimensional perovskite which can passivate the perovskite film and suppress non-radiative recombination of charge carriers. After appropriate PEABr treatment, the photoelectric conversion efficiency (PCE) of the device is significantly enhanced, increasing from 10.18% of the optimal device in the control group to 12.61%. Thus, this method provides an optimal approach for preparing efficient and low-cost HTL-free C-PSCs under ambient air environments.

Keywords: all-inorganic perovskite, solar cells, component control, additive engineering

PACS: 81.05.-t, 81.15.-z, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.73.20241439

CSTR: 32037.14.aps.73.20241439

* Project supported by the Open Foundation of Key Laboratory of Semiconductor Materials Science Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KLSMS-1901).

† Corresponding author. E-mail: huiyinghaoL@cugb.edu.cn



基于大气环境下全无机钙钛矿薄膜及碳基太阳能电池的组分调控和添加剂工程

仲婷婷 郝会颖

Component control and additive engineering of all-inorganic perovskite films and carbon-based solar cells under ambient air environment

Zhong Ting-Ting Hao Hui-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 238101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241439

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241439>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚偏氟乙烯添加剂提高CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池性能

Improvement of performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells by polyvinylidene fluoride additive

物理学报. 2023, 72(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230636>

采用PEABr添加剂获得高效且稳定的碳基CsPbBr₃太阳能电池

Efficient and stable carbon-based CsPbBr₃ solar cells added with PEABr additive

物理学报. 2022, 71(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211344>

CH₃NH₃多聚体的形成对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of CH₃NH₃ polymer formation on performance of organic-inorganic hybrid perovskite solar cell

物理学报. 2021, 70(16): 168801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210353>

在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1, 8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1, 8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene

物理学报. 2021, 70(19): 198403 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586>

基于SnO₂:DPEPO混合电子传输层的钙钛矿太阳能电池性能研究

Performance of perovskite solar cells based on SnO₂:DPEPO hybrid electron transport layer

物理学报. 2024, 73(19): 198401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827>

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>