

前驱体膜处理工艺制备高性能碳基CsPbIBr₂钙钛矿太阳能电池

韩思奇 张海明 何青辰 李育洁 王汝峰

High-performance carbon-based CsPbIBr₂ perovskite solar cells fabricated by precursor film preparation process

Han Si-Qi Zhang Hai-Ming He Qing-Chen Li Yu-Jie Wang Ru-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 228801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211079

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211079>

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

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

反式卤素钙钛矿太阳能电池光伏性能的理论研究

Theoretical study of photovoltaic performance for inverted halide perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200089>

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>

扭曲二维结构钝化的钙钛矿太阳能电池

Perovskite solar cells passivated by distorted two-dimensional structure

物理学报. 2019, 68(15): 158802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190306>

前驱体膜处理工艺制备高性能碳基 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池*

韩思奇¹⁾²⁾ 张海明^{1)†} 何青辰¹⁾ 李育洁¹⁾ 王汝峰¹⁾

1) (天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387)

2) (天津中德应用技术大学智能制造学院, 天津 300350)

(2021年6月8日收到; 2021年7月5日收到修改稿)

全无机 CsPbIBr₂ 钙钛矿材料由于兼顾了光学性能和稳定性而受到人们广泛关注. 然而, 传统一步旋涂法下制备的 CsPbIBr₂ 薄膜通常存在较多缺陷, 导致电池器件效率难以提升. 考虑到常规反溶剂法工艺窗口较窄且重复性差的问题, 提出一种前驱体膜处理工艺以制备高效稳定的碳基 CsPbIBr₂ 电池. 以异丙醇 (IPA) 作为反溶剂, 通过调控前驱体膜中二甲基亚砜 (DMSO) 的蒸发速率进而调整钙钛矿的形核位置, 并在 IPA 中加入了硫氰酸胍 (C₂H₄N₄S) 作为钝化剂来调控钙钛矿的成核及结晶过程. 结果表明, 优化后的 CsPbIBr₂ 薄膜致密性有明显提升, 结晶性以及晶粒的取向性有所改善, 具有更好的载流子分离和传输效率. 制备的电池器件光电转换效率最高达到 6.71%, 与参比器件 5.29% 的效率相比提升了近 21.16%. 此外, 经前驱体膜处理工艺后制备的钙钛矿电池具备更高的稳定性. 本研究旨在提出一种新的制备技术来提高全 DMSO 溶剂体系下无机钙钛矿薄膜的质量.

关键词: CsPbIBr₂ 太阳能电池, 前驱体膜处理工艺, 硫氰酸胍, 异丙醇

PACS: 88.40.H-, 91.60.Ed

DOI: 10.7498/aps.70.20211079

1 引言

有机-无机钙钛矿太阳能电池由于工艺简单、效率高、材料环保等特点, 近年来是光伏器件领域的研究重点^[1,2]. 目前, 有机-无机钙钛矿电池效率已从 2009 年的 3.8% 快速提高到 2020 年的 25.5%^[3]. 但是钙钛矿薄膜中的有机基团具有挥发性, 在光照、加热、潮湿等条件下都易发生分解^[4-6]. 此外, 电池中的有机空穴传输层以及金银等贵金属作为电极成本较高, 严重阻碍了电池的商业化应用^[7-9]. 当前, 无空穴传输层的碳基全无机电池 (CsPbI_xBr_{3-x}, $x = 0-3$) 由于具有良好的热稳定性, 制备工艺简

单且价格低, 受到人们的广泛关注^[10-12]. 其中, α -CsPbI₃ 因为带宽最合适 (1.73 eV), 适用于制备高效率无机钙钛矿太阳能电池, 但 CsPbI₃ 在低于 315 °C 下会发生相变, 从黑色立方相变为黄色非钙钛矿相, 严重影响了器件性能^[13-15]. CsPbBr₃ 不易发生相变, 但 2.3 eV 的宽带隙导致其难以获得较高的电池效率^[16,17]. 相比之下, CsPbIBr₂ 能够在空气环境下稳定存在, 并具有合适的带隙, 适合商业化应用^[18,19].

CsPbIBr₂ 薄膜的制备方法有多种, 包括一步旋涂法、两步旋涂法以及气相沉积法等^[20-23]. 其中一步旋涂法由于操作简单、成本低是目前最常用的制备方法, 但是 CsPbIBr₂ 薄膜质量通常较差, 其

* 天津市自然科学基金 (批准号: 20JCZDJC00060)、国家自然科学基金 (批准号: 62073240)、天津市教委科研项目 (批准号: 2020KJ087) 和天津市科技特派员项目 (20YDTPJC00620) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhmtjwl@163.com

电池效率仍有很大的提升空间^[24,25]. 主要原因之一在于传统的一步旋涂法下 CsPbIBr₂ 前驱体液通常选择卤素溶解度较好的纯 DMSO 溶剂, 溶质以 CsI-DMSO-PbBr₂ 的中间体形式存在^[26,27]. 在薄膜制备过程中, 大量的中间体阻碍了 CsI 与 PbBr₂ 的反应, 且 DMSO 挥发温度较高, 直接影响了 CsPbIBr₂ 的结晶速度和薄膜质量, 还会促进离子的迁移过程, 导致非辐射复合现象发生^[28,29]. 因此, 在 DMSO 溶剂体系下如何控制 DMSO 残余量, 从而促进钙钛矿结晶过程是提高薄膜质量的关键. Zhang 等^[30] 在旋涂后对薄膜进行光照处理, 为 DMSO 分子的扩散提供了额外的能量, 从而促进了 CsPbIBr₂ 晶粒的生长, 实验发现 AM1.5 G 下持续照射 60 min 时钙钛矿薄膜结晶质量最好, 晶粒平均尺寸达到 380 nm; Zhu 等^[31] 在低温退火条件下研究了 DMSO 作为溶剂时前驱体溶液不同熟化时间下 CsPbIBr₂ 的结晶过程, 发现随着熟化时间的延长钙钛矿前驱体薄膜逐渐由透明向黄色转变, 且退火温度可以降低至 100 °C, 熟化时间延长至 3 周时, 制备的钙钛矿电池在效率达到 6.55%. 调整钙钛矿前驱体溶液旋涂过程中 DMSO 的残留量也可以促进晶粒增长. Zhang 等^[32] 对比了 6 种反溶剂对于 CsPbIBr₂ 结晶质量的影响, 并引入有机阳离子修饰 CsPbIBr₂ 与 Spiro-OMeTAD 间界面. 实验结果发现二乙醚作为反溶剂时钙钛矿薄膜结晶度最好, 以 Au 作为电极制备的 CsPbIBr₂ 电池效率达到了 9.17%; Bian 等^[33] 以 IPA 作为反溶剂, 并在异丙醇中加入不同浓度的甲醚碘 (FAI) 来提高钙钛矿前驱体溶液中的反应速率, 得到的 CsPbIBr₂ 薄膜孔洞较少且晶粒尺寸提高到 300—600 nm.

受以上观点启发, 考虑到常规反溶剂法工艺窗口较窄、对于滴加量和滴加方式都需要精确控制, 不适用于规模化商业生产, 为此我们提出一种前驱体膜处理工艺以制备高效稳定的碳基 CsPbIBr₂ 电池. 以异丙醇 (IPA) 作为反溶剂, 通过调控前驱体膜中 DMSO 的残留量使其快速达到过饱和状态, 从而促进钙钛矿成核及生长. 此外, 为了进一步提高薄膜质量, 我们在 IPA 中加入了硫氰酸胍 (C₂H₄N₄S) 作为钝化剂并调控钙钛矿的结晶行为. C₂H₄N₄S 中的氨基 (—NH₂) 与钙钛矿中的卤素离子形成了氢键作用能够有效抑制离子的迁移, 从而改善了结晶过程. SCN⁻ 是一种类卤化物离子, 与钙

钛矿中的 Pb²⁺ 存在较强配位作用, 有助于溶液中溶质的聚集, 从而降低成核密度, 而且前驱体膜中引入 SCN⁻ 能够促进中间体相的分解, 进而改善了钙钛矿的结晶过程^[34,35]. 此外, 与界面修饰只能钝化钙钛矿薄膜表面缺陷相比, 在前驱体膜中引入钝化剂能够有效减少薄膜不同深度下的晶界和缺陷. 实验结果表明, 前驱体膜处理工艺下得到的 CsPbIBr₂ 薄膜晶粒尺寸有明显提高, 平均晶粒尺寸达到 800 nm, 制备的碳基电池效率从未处理的 5.29% 提高至 6.71%, 提高了近 21.16%. 本研究旨在研究纯 DMSO 溶剂体系下全无机钙钛矿前驱体膜处理过程中反溶剂与钝化剂的协同作用, 为改进碳基 CsPbIBr₂ 器件性能提供理论参考.

2 实验

2.1 材料

碘化铯 (CsI, 99.98%)、溴化铅 (PbBr₂, 99.99%)、二甲基亚砜 (DMSO, 分析纯)、硫氰酸胍 (C₂H₄N₄S, 99.5%), 以上药品采购于西安宝莱特光电科技有限公司; SnO₂ 胶体溶液 (15 wt% 水溶液), 以上药品采购于阿法埃莎公司; 异丙醇 (IPA, 分析纯), 以上药品采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 导电碳浆采购于上海迈拓崑化工新材料科技有限公司.

2.2 器件制备

FTO 导电玻璃 (尺寸为 2 cm × 2 cm) 依次通过去离子水、丙酮、异丙醇、乙醇超声清洗 20 min, 然后将玻璃片进行等离子体处理 15 min 以进一步改善表面亲水性.

SnO₂ 胶体溶液用去离子水稀释到 2.67% 的体积浓度, 以 2000 r/min 旋转 30 s 沉积到 FTO 基底上, 然后在 150 °C 温度下退火 30 min; 完成后用等离子体处理 15 min.

在手套箱中配制 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体溶液, 将 440 mg PbBr₂ 和 312 mg CsI 溶解在 1 ml DMSO 中, 然后在 60 °C 下搅拌至完全溶解, 并用 0.45 μm 的 PTFE 滤头过滤溶液. 采用传统一步法制备 CsPbIBr₂ 薄膜, 将 90 μl 钙钛矿前驱体液以 600 r/min 旋涂 5 s, 3200 r/min 旋涂 45 s, 随后将前驱体薄膜静置 2 min 并滴加 40 μL IPA 以及 40 μL 溶有不同浓度 C₂H₄N₄S 的 IPA 溶液, 在相同旋涂参数下再次旋涂, 然后将玻璃片放置 260 °C 热台

上退火 10 min.

最后, 采用刮涂法制备碳电极. 用高温胶带将玻璃片固定后, 使用刮刀将碳浆均匀涂覆在钙钛矿薄膜上, 其厚度通过胶带控制, 面积为 0.2 cm^2 , 然后将器件置于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火 15 min.

2.3 表征测试

样品形貌结构利用扫描电镜 (SEM, S-4800)、原子力显微镜 (AFM, Dimension 3100 Veeco) 进行表征; 样品光学分析采用紫外-可见分光光谱 (UV-Vis, PerkinElmer UV WinLab Lambda 35)、光致发光光谱 (PL, F-7000 FL Spectrophotometer)、时间分辨荧光光谱 (TRPL, Edinburgh Instruments FLS920 fluorescence spectrometer) 进行表征; 样品晶型结构以及元素化学态通过 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX 2500) 和 X 射线光电子能谱 (XPS, 赛默飞 EscaLab Xi+) 进行表征.

器件光电性能在模拟 AM 1.5G 照射、光照强度 100 mW/cm^2 条件下测试 (Enlitech SS-F7-3A);

器件光电转换效率 (EQE) 由 Enlitech QE-R 进行测试; 器件电化学交流阻抗 (EIS) 在电化学工作站 (CHI760E) 上测试.

3 结果与讨论

图 1(a) 的示意图展示了 CsPbIBr_2 薄膜的 3 种制备过程, 钙钛矿前驱体溶液旋涂在 SnO_2/FTO 基底后形成了前驱体薄膜后, 第 1 种方法直接退火处理成膜, 第 2 种方法在退火前旋涂 IPA 溶液来调整 DMSO 溶剂的挥发速率, 第 3 种方法在退火前旋涂溶解少量 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$ 的 IPA 溶液, 由于 SCN^- 中的 S 原子作为路易斯碱能够提供孤对电子, 而钙钛矿中未配位的 Pb^{2+} 则可以看做可接受电子的路易斯酸, 二者形成了路易斯酸碱络合物, 其较强配位作用有助于溶液中溶质的聚集, 因此调整溶剂挥发速率的同时还增加了钝化效果. AFM 测试发现经过前驱体膜处理后的 CsPbIBr_2 薄膜粗糙度由初始的 24.5 nm 下降至 22.9 nm 和 21.0 nm , 说明薄

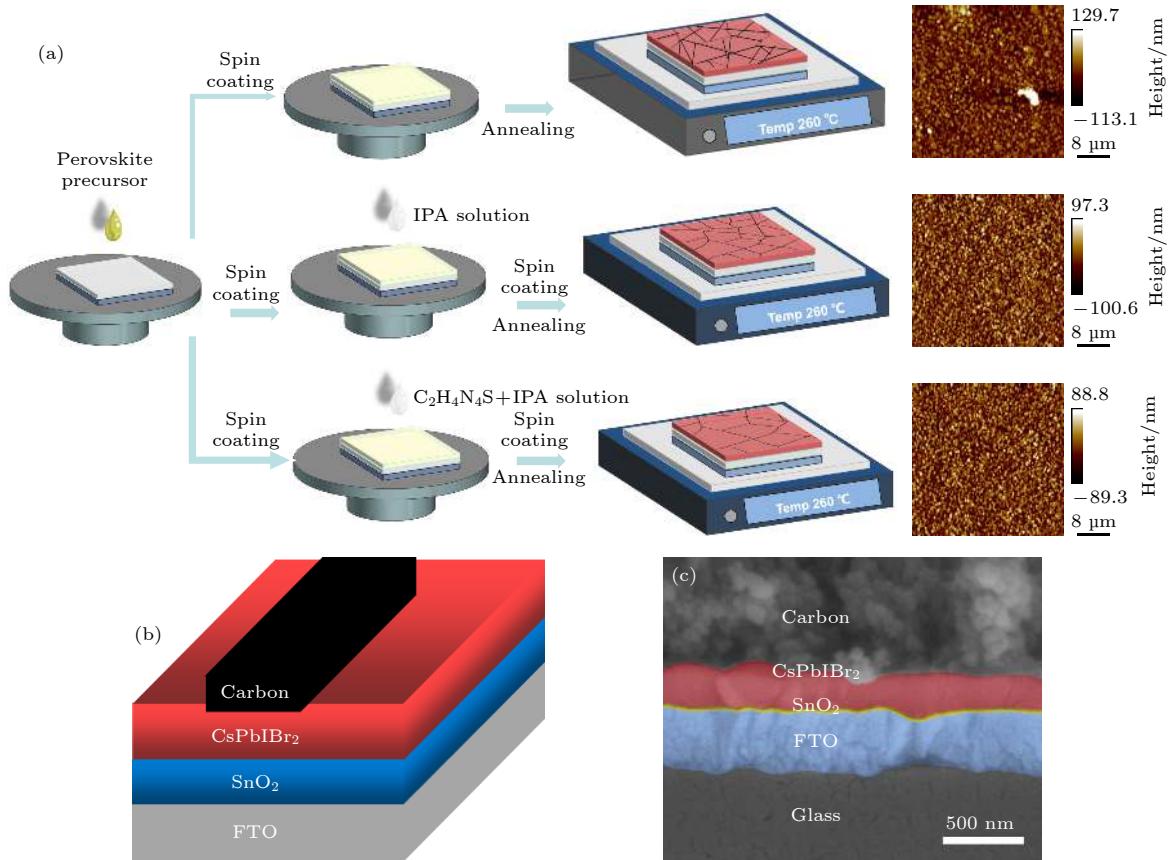


图 1 (a) CsPbIBr_2 薄膜制备流程图; (b) 钙钛矿太阳能电池器件结构示意图; (c) 钙钛矿太阳能电池 SEM 截面图

Fig. 1. (a) Schematic process for the preparation of CsPbIBr_2 ; (b) schematic of architecture; (c) cross-sectional SEM view of the device structure.

膜表面更加平滑和致密. 图 1(b) 展示了制备的钙钛矿太阳能电池器件示意图, 其结构为 Substrate/FTO/SnO₂/CsPbIBr₂/Carbon, 器件整体 SEM 截面图如图 1(c) 所示, 其中 SnO₂ 薄膜由于太薄无法直接观测, 为此我们通过台阶仪进行了测量, 得到 SnO₂ 薄膜厚度为 16.20 nm.

三种方法制备的前驱体薄膜退火前的照片如图 2 所示. 传统制备方法下, 未退火的前驱体薄膜呈无色透明状 (图 2), 此时薄膜内组分以 DMSO、CsI、PbBr₂ 和 CsI-DMSO-PbBr₂ 中间体相为主. 经过 IPA 处理后的前驱体膜变为浅粉色 (图 2(b)), 其颜色与 CsPbIBr₂ 晶体相近, 说明此时已经发生了少部分钙钛矿成核及结晶过程. 而添加 C₂H₄N₄S 后前驱体膜中的中间体相更容易分解, 提高了 CsPbIBr₂ 成核及结晶程度, 因此薄膜颜色呈棕黄色 (图 2(c)).

为验证以上观点, 通过 SEM 表面测试分析三

种制备工艺对于 CsPbIBr₂ 薄膜形貌的影响. 如图 3(a)—3(c) 所示, 可以明显看出传统方法制备的 CsPbIBr₂ 薄膜由于退火时前驱体膜中的 DMSO 溶剂残留量大, 形成的 CsI-DMSO-PbBr₂ 中间体相阻碍了前驱体溶质之间的成核及结晶过程, 随着 DMSO 的不均匀蒸发, 钙钛矿薄膜出现了许多孔洞, 晶粒平均尺寸为 420 nm. 当前驱体膜经过 IPA 处理后, 有效调控了 DMSO 的残留量及蒸发过程, 前驱体薄膜快速进入过饱和状态, 形核位置的更加平均. 这是由于传统方法下前驱体膜蒸发速率较低, 液膜内微观温度场梯度变化迟缓, 造成钙钛矿成核位置优先在薄膜上方界面处, 从而内部容易出现孔洞及晶界. 而经 IPA 处理后, 前驱体膜蒸发速率明显提升, 液膜内部温度场自下而上变化明显, 液膜表面及内部均成为成核位置; 在加入 C₂H₄N₄S 修饰后, 晶粒平均尺寸增长显著, 达到 800 nm 左右, 且薄膜表面晶界有所减少. 但随着

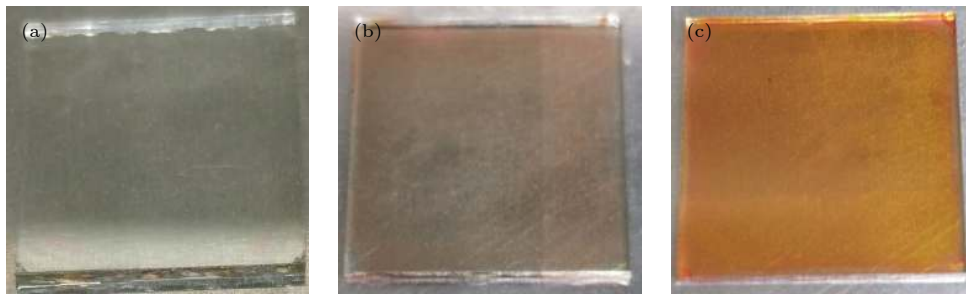


图 2 不同制备工艺下前驱体薄膜表面照片 (a) 传统方法; (b) IPA 处理; (c) IPA 处理、C₂H₄N₄S 钝化 (0.4 mg/ml)

Fig. 2. Optical images of precursor film under different preparation processes: (a) conventional method; (b) adding IPA solution; (c) adding IPA solution with 0.4 mg/ml of C₂H₄N₄S.

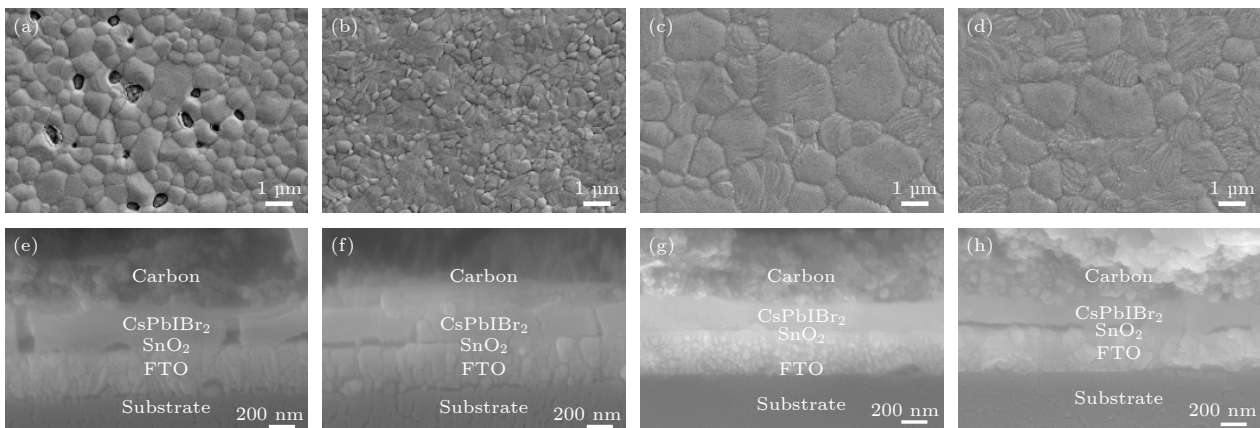


图 3 不同制备工艺下 CsPbIBr₂ 薄膜表面 SEM 图 (a) 传统方法; (b) IPA 处理; (c) IPA 处理、C₂H₄N₄S 钝化 (0.4 mg/ml); (d) IPA 处理、C₂H₄N₄S 钝化 (0.8 mg/ml); 对应器件截面 SEM 图 (e—h)

Fig. 3. SEM images of CsPbIBr₂ film under different preparation processes: (a) Conventional method; (b) adding IPA solution; (c) adding IPA solution with 0.4 mg/ml of C₂H₄N₄S; (d) adding IPA solution with 0.8 mg/ml of C₂H₄N₄S; (e—h) corresponding crosssectional SEM images.

$C_2H_4N_4S$ 浓度的进一步提高, 前驱体膜中溶质之间反应速率过快导致了非均匀成核, 从而形成了小的孔洞和晶界, 薄膜质量有所下降, 如图 3(d) 所示。

如图 3(e)—3(h) 为电池器件 SEM 截面图, 不同制备方法下钙钛矿薄膜厚度接近 235 nm, 传统一步法下前驱体薄膜通过蒸发来使溶液达到过饱和状态, 溶质倾向于富集在前驱体薄膜表面. 此时大量的 DMSO 促使最初形成的晶核不断生长, 由于浓度差作用使该晶核局部区域浓度场进一步降低, 且富集更多溶质, 导致其他晶核区域没有足够溶质供晶核继续生长, 从而制备 $CsPbIBr_2$ 薄膜不同深度处均存在不同程度的晶界和缝隙. 这种现象在经 IPA 处理后得到一定改善, 而在 IPA 中加入了 $C_2H_4N_4S$ 后钙钛矿薄膜更加致密. 但随着 $C_2H_4N_4S$ 浓度的提升, 促进了前驱体薄膜中溶质的团聚, 导致钙钛矿薄膜晶界及孔隙数量增加。

$C_2H_4N_4S$ 加入后 $CsPbIBr_2$ 薄膜质量提升的机理可以解释如下: 1) 由于 SCN^- 与 Pb^{2+} 存在的配位作用, 使得前驱体膜中的中间体相及溶质会发生聚集效应, 与纯 IPA 处理方法相比, 经 $C_2H_4N_4S$ 修饰后既能保证前驱体膜中成核点位的平均分布又能降低晶核密度. 2) DMSO 与 Pb^{2+} 的配位强度要弱于 SCN^- , 导致在前驱体薄膜的旋涂过程中 CsI -DMSO- $PbBr_2$ 中间体相更容易分解, 进而促进了钙钛矿形核和晶粒的快速生长. 3) $C_2H_4N_4S$ 中的 $-NH_2$ 与 $CsPbIBr_2$ 中的 I 和 Br 形成的氢键抑制了离子向晶界迁移, 进一步降低了薄膜缺陷。

为研究前驱体膜处理工艺对于钙钛矿晶体结构的影响, 我们对三种方法制备的 $CsPbIBr_2$ 薄膜进行了 XRD 表征, 结果如图 4(a) 所示. 可以看到 3 个样品均具有比较明显的 $CsPbIBr_2$ 特征峰, 衍射角及对应晶面分别是 $15.02^\circ(100)$, $21.32^\circ(110)$, $26.72^\circ(111)$, $30.32^\circ(200)$. 虽然第 3 种方法引入了新的添加剂, 但由于 $C_2H_4N_4S$ 剂量很少, 因此对整体钙钛矿薄膜的结构不会造成明显影响. 值得注意的是, 经前驱体薄膜工艺处理后, 两个样品在 (100) 和 (200) 晶面的衍射峰强度比值有了显著提高, 由传统方法制备的参比样品的 0.4 提高至 0.71 和 0.83, 说明晶粒在 (100) 晶面的生长趋势有所增强。

为了更深入理解添加剂对于薄膜缺陷的钝化机理, 我们对 $CsPbIBr_2$ 薄膜进行了 XPS 谱图测试, 如图 4(b) 所示. 参比样品中 $Pb\ 4f_{7/2}$ 和 $Pb\ 4f_{5/2}$

峰值位置分别对应 137.7 eV 和 142.6 eV, IPA 反溶后的薄膜峰值位置与参比样品一致, 但 $C_2H_4N_4S$ 钝化后两个峰的能级下降至 137.5 eV 和 142.4 eV. 能级变化的原因在于 Pb 原子周围的电子云密度提高, 说明 $C_2H_4N_4S$ 中的 $-SH$ 作为路易斯碱与 $CsPbIBr_2$ 中的 Pb^{2+} 发生了较强的配位作用。

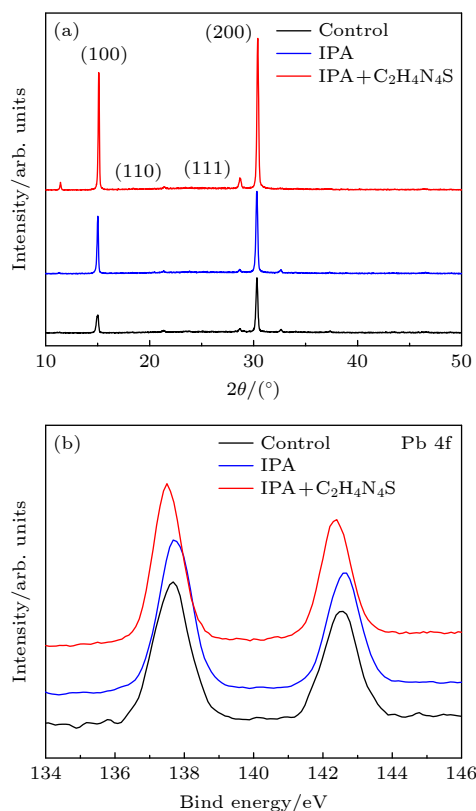


图 4 不同制备工艺下 $CsPbIBr_2$ 薄膜 (a) XRD 谱图; (b) XPS 谱图
Fig. 4. $CsPbIBr_2$ film under different preparation processes: (a) XRD patterns; (b) XPS spectrum.

不同制备方法下 $CsPbIBr_2$ 薄膜紫外吸收光谱如图 5(a) 所示, 3 个样品展示了相似的吸收带边 (584 nm), 对应禁带宽度为 2.12 eV (图 5(b)). 对比发现经过前驱体膜处理后的薄膜吸收强度有少许增强, 从而生成更多的载流子, 说明薄膜具有更好的均匀性以及结晶性。

FTO/ $CsPbIBr_2$ 结构下薄膜的发光光谱如图 6(a) 所示. 与未处理的钙钛矿薄膜相比, IPA 反溶处理后的薄膜发光强度有所提高, 而经过 $C_2H_4N_4S$ 修饰后的薄膜发光强度最高. 说明前驱体膜处理方法能够有效降低薄膜缺陷, 载流子非辐射复合过程得到了抑制. 此外, 通过时间分辨荧光光谱 (TRPL) 进一步验证钙钛矿薄膜质量. 如图 6(b) 所示, FTO/

CsPbIBr₂ 结构下 3 个样品的平均衰减时间由 0.76 ns 提高至 1.42 ns 和 1.60 ns, 说明前驱体膜处理后制备的钙钛矿薄膜有更少的缺陷, 载流子分离和传输效率更高.

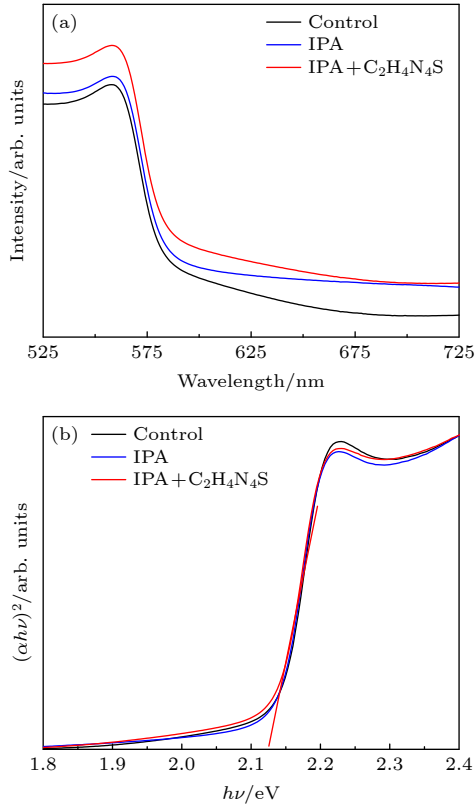


图 5 不同制备工艺下 CsPbIBr₂ 薄膜 (a) UV-Vis 谱图; (b) Tauc plot 谱图
Fig. 5. CsPbIBr₂ film under different preparation processes: (a) UV-vis absorbance spectra; (b) Tauc plots.

为了探究前驱体薄膜处理工艺对于光伏器件性能的影响, CsPbIBr₂ 太阳能电池的 J-V 性能曲线如图 7(a) 所示, 不同制备方法以及不同钝化剂浓度下器件性能具体参数在表 1 进行了总结. 通过图表可以发现, 参比器件中由于 CsPbIBr₂ 薄膜孔洞较多, 导致部分碳电极与 SnO₂ 电子传输层直接

表 1 不同 C₂H₄N₄S 浓度下钙钛矿电池性能指标

Table 1. Photovoltaic Parameters of PSCs based on different concentration of C₂H₄N₄S.

Perovskite	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
Control	8.25	1.19	53.52	5.29
IPA	9.19	1.21	53.77	5.95
IPA+0.2 mg/mL C ₂ H ₄ N ₄ S	10.32	1.21	50.10	6.24
IPA+0.4 mg/mL C ₂ H ₄ N ₄ S	10.61	1.23	52.40	6.71
IPA+0.6 mg/mL C ₂ H ₄ N ₄ S	10.89	1.19	50.12	6.38
IPA+0.8 mg/mL C ₂ H ₄ N ₄ S	10.30	1.19	49.42	6.07

注: FF即填充因子(fill factor); PCE即光电转换效率(photoelectric conversion efficiency).

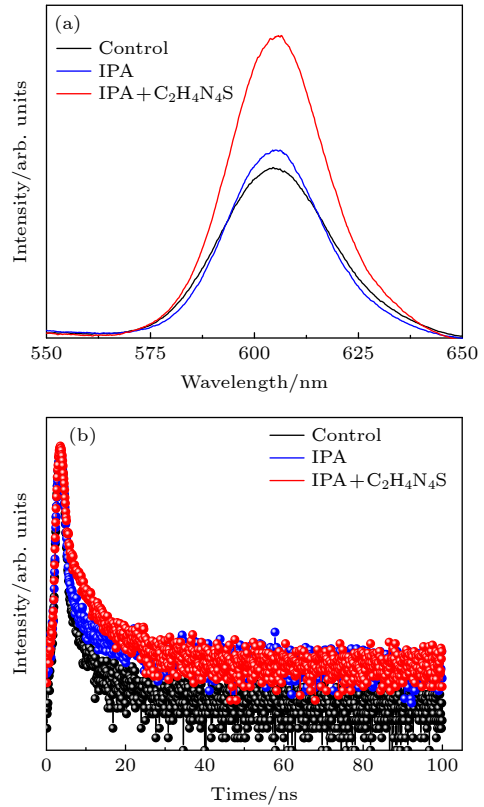


图 6 不同制备工艺下 CsPbIBr₂ 薄膜 (a) PL 谱图; (b) TRPL 谱图
Fig. 6. CsPbIBr₂ film under different preparation processes: (a) PL spectra; (b) TRPL spectra.

接触, 造成了载流子的非辐射复合, 而经过 IPA 及 C₂H₄N₄S 处理后的薄膜致密性和平滑度都有显著改善. 当 C₂H₄N₄S 浓度为 0.4 mg/mL 时, SCN⁻ 与 Pb²⁺ 的配位钝化效果达到最佳, 有效降低了钙钛矿薄膜的缺陷, 此时器件光电转换效率达到最高的 6.71%, 与参比器件 5.29% 的效率相比提升了近 21.16%. 随着 C₂H₄N₄S 浓度的进一步提高, 过多溶质在 CsPbIBr₂ 薄膜表面富集会提高薄膜表面粗糙度, 阻碍了载流子的传输, 导致电池光电性能下降.

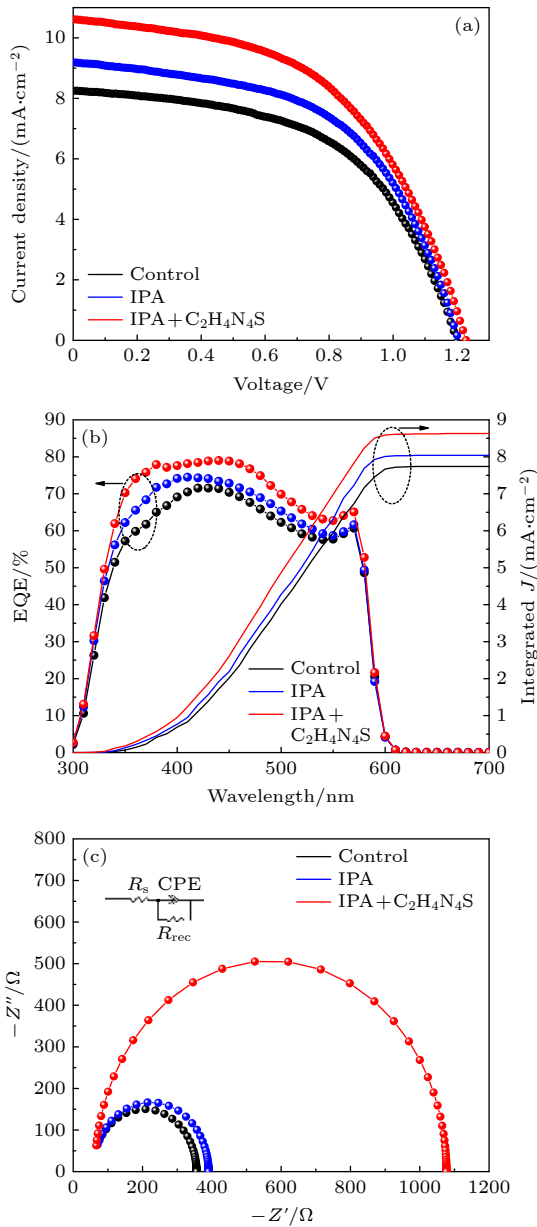


图 7 不同制备工艺下器件 (a) J-V 曲线; (b) 外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 和积分电流曲线; (c) 电化学阻抗谱

Fig. 7. PSCs under different preparation processes: (a) J-V curves; (b) EQE spectra along with integrated current densities; (c) Nyquist plots.

图 7(b) 展示了 3 种制备方法下样品的 EQE 谱图. 经前驱体膜工艺处理后, 由于薄膜结晶质量得到改善, 样品在 300—600 nm 的波长范围内吸光能力有明显增强, 积分电流由 7.74 mA/cm² 提升至 8.04 mA/cm² 和 8.63 mA/cm², 说明钙钛矿太阳能器件的光电转换能力有所提高. 器件的 Nyquist 谱图如图 7(c) 所示, 包括器件等效电路图以及拟合曲线. 图中对比可以看到载流子的复合电阻 (R_{rec}) 分别为 390.7 Ω 和 1077.1 Ω , 高于参比器

件的 355.8 Ω , 说明经前驱体膜工艺处理后器件的非辐射复合现象得到抑制, 这也是优化后器件中 V_{oc} 有所提升的原因.

将钙钛矿电池在未封装条件下至于相对湿度为 20%、室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 避光环境中, 测试器件的稳定性, 实验结果如图 8 所示. 可以看出, 参比电池效率衰减明显在 20 天后效率只有初始的 67.2%, 而 IPA 反溶及 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$ 钝化后的电池效率仍可保持 70.5% 和 78.6%. 说明吸光层经前驱体膜处理工艺后能够有效提高钙钛矿电池的稳定性. 这是由于钙钛矿薄膜中的缺陷可以作为氧气和水分子的传输通道以促进离子的迁移. 而 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$ 与 CsPbIBr_2 的相互作用能够调节薄膜表面形貌并形成疏水保护层, 抑制了钙钛矿材料的降解. 此外, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$ 的加入加强了钙钛矿中 Pb^{2+} 的螯合作用, 进一步钝化了薄膜整体缺陷, 从而提高了器件环境稳定性.

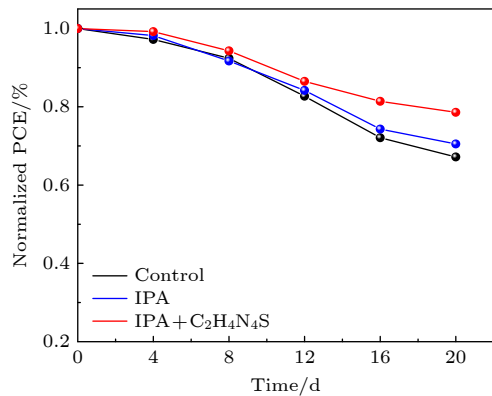


图 8 不同制备工艺下器件稳定性测试

Fig. 8. Stability of PSCs under different preparation processes.

4 结 论

本研究针对纯 DMSO 溶剂体系下传统一步旋涂法下制备的 CsPbIBr_2 薄膜质量的问题, 提出前驱体膜处理工艺来调控钙钛矿的结晶过程. 以 IPA 作为反溶剂有效调控了 DMSO 的残留量及蒸发过程, 而 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}$ 作为钝化剂来降低薄膜缺陷, 其中 SCN^- 作为路易斯碱与钙钛矿中的 Pb^{2+} 存在较强配位作用, 降低了晶核密度促进了晶粒的生长. 而 $-\text{NH}_2$ 与钙钛矿中的卤素离子形成了氢键作用能够有效抑制离子的迁移, 进而抑制了载流子非辐射复合过程. 制备的 CsPbIBr_2 薄膜晶粒平均尺寸达到 800 nm 左右, 且薄膜表面晶界明显减少,

说明前驱体膜处理方法能够有效提高薄膜致密度. 制备的电池器件光电转换效率达到最高的 6.71%, 与参比器件 5.29% 的效率相比提升了近 21.16%. 此外, 改进后的电池器件具备更高的稳定性. 本研究结果为纯 DMSO 溶剂体系下的高质量无机钙钛矿薄膜制备提供了可行方法.

参考文献

- [1] Han S, Zhang H, Wang R, He Q 2021 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **127** 105666
- [2] Boyd C C, Cheacharoen R, Leijtens T, McGehee M D 2019 *Chem. Rev.* **119** 3418
- [3] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (8 6 2021).
- [4] Bisquert J, Juarez-Perez EJ. 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10**: 5889.
- [5] Chen W, Chen H, Xu G, Xue R, Wang S, Li Y, Li Y 2019 *Joule* **3** 191
- [6] Mariotti S, Hutter O. S, Phillips L J, Yates P J, Kundu B, Durose K 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 3750
- [7] Subhani W S, Wang K, Du M, Liu S F 2019 *Nano Energy* **61** 165
- [8] Meng F, Liu A, Gao L, Cao J, Yan Y, Wang N, Fan M, Wei G, Ma T 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 8690
- [9] Zhang Z, He F, Zhu W, Chen D, Chai W, Chen D, Xi H, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2020 *Sustain. Energ. Fuels* **4** 4506
- [10] Yang B, Wang M, Hu X, Zhou T, Zang Z 2019 *Nano Energy* **57** 718
- [11] Duan J, Zhao Y, He B, Tang Q 2018 *Angew. Chem.* **130** 3849
- [12] Ouedraogo N A N, Chen Y, Xiao Y Y, Meng Q, Han C B, Yan H, Zhang Y 2020 *Nano Energy* **67** 104249
- [13] Steele J A, Lai M, Zhang Y, Lin Z, Hofkens J, Roeffaers B J M, Yang P. 2020 *Acc. Mater. Res.* **1** 3
- [14] Duan J, Xu H, Sha W, Zhao Y, Wang Y, Yang X, Tang Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 21036
- [15] Li Z, Zhou F, Wang Q, Ding L, Jin Z 2020 *Nano Energy* **71** 104634
- [16] Faheem M B, Khan B, Feng C, Farooq M U, Raziq F, Xiao Y, Li Y 2019 *ACS. Energy. Lett.* **5** 290
- [17] Wan X, Yu Z, Tian W, Huang F, Jin S, Yang X, Cheng Y, Hagfeldt A, Sun L 2020 *J. Energy. Chem.* **46** 8
- [18] Guo Y, Yin X, Liu J, Wen S, Wu Y, Que W. 2019 *Sol. RRL* **3** 1900135
- [19] Yin X, Guo Y, Liu J, Que W, Ma F, Xu K 2020 *J Phys. Chem. Lett.* **11** 7035
- [20] Ma Q, Huang S, Wen X, Green M A, Ho-Baillie A W Y 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502202
- [21] Zhu W, Zhang Z, Chen D, Chai W, Chen D, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2020 *Nano-Micro Lett.* **12** 1
- [22] Yu B, Zhang H, Wu J, Li Y, Li H, Li Y, Shi J, Wu H, Li D, Luo Y 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 19810.
- [23] Han S, Zhang H, Wang R, He Q 2021 *Mat Sci. Semicon. Proc.* **131** 105847
- [24] Subhani W S, Wang K, Du M, Wang X, Liu S 2019 *Adv. Energy. Mater.* **9** 1803785
- [25] Li N, Zhu Z, Li J, Jen A K Y 2018 *Adv. Energy. Mater.* **8** 1800525
- [26] Luo J, Qiu R Z, Yang Z S, Wang Y X, Zhang Q F 2018 *RSC. Adv.* **8** 724
- [27] Song S, Hörantner M T, Choi K, Snaith H J, Park T 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 3812
- [28] Wang Y, Wang K, Subhani W S, Zhang C, Jiang X, Wang S, Bao H, Liu L, Wan L, Liu S 2020 *Small* **16** 1907283
- [29] Zhu W, Chai W, Deng M, Chen D, Chen D, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2020 *Electrochim. Acta.* **330** 135325
- [30] Zhang Q, Zhu W, Chen D, Zhang Z, Lin Z, Chang J, Zhang J, Zhang C, Hao Y 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 2997
- [31] Zhu W, Zhang Q, Zhang C, Zhang Z, Chen D, Lin Z, Chang J 2018 *ACS Appl Energy. Mater.* **1** 4991
- [32] Zhang B, Bi W, Wu Y, Chen C, Li H, Song Z, Dail Q, Xu L, Song H 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 33868
- [33] Bian J, Wu Y, Bi W, Liu L, Su X, Zhang B 2020 *Energ Fuel.* **34** 11472
- [34] Lu H, Liu Y, Ahlwat P, Mishra A, Tress W, Eickemeyer F, Yang Y, Fu F, Wang Z, Avalos C, Carlsen B, Agarwalla A, Zhang X, Li X, Zhan Y, Zakeeruddin S, Emsley L, Rothlisberger U, Zheng L, Hagfeldt A, Grätzel M 2020 *Science.* **370** 6512
- [35] Abdelsamie M, Li T, Babbe F, Xu J, Han Q, Blum V, M Sutter-Fella C, B Mitzi D, Toney M F 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 13212

High-performance carbon- based CsPbIBr₂ perovskite solar cells fabricated by precursor film preparation process*

Han Si-Qi¹⁾²⁾ Zhang Hai-Ming^{1)†} He Qing-Chen¹⁾

Li Yu-Jie¹⁾ Wang Ru-Feng¹⁾

1) (*School of material science and engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China*)

2) (*Intelligent Manufacturing College, Tianjin Sino-German University of Applied Sciences, Tianjin 300350, China*)

(Received 8 June 2021; revised manuscript received 5 July 2021)

Abstract

All-inorganic perovskite has attracted extensive attention due to its photovoltaic properties and stability. Typically, the α -phase CsPbI₃ has an ideal bandgap of 1.73 eV suitable for the construction of high performance inorganic PSCs. But it suffers phase instability under ambient condition because of the unsatisfactory tolerance factor. By incorporating Br atoms into the perovskite structure, can greatly enhance the phase stability can be greatly enhanced. For example, CsPbBr₃ shows an excellent ambient stability and a wide bandgap of 2.3 eV that results in a limited light absorbtion. With the consideration from the unified perspective of the bandgap and the ambient phase stability, CsPbIBr₂ has a relatively appropriate bandgap (2.05 eV) and higher stability than CsPbI₃ and CsPbI₂Br, which is made a good option for stable and efficient PSCs. However, there exist numerous defects on the CsPbIBr₂ film prepared by conventional one-step deposition method, which seriously affect the photoelectric conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells (PSCs). Considering the short dripping time and poor reproducibility of conventional anti-solvent technology, a precursor film preparation process is proposed to fabricate efficient and stable carbon-based CsPbIBr₂ perovskite solar cells. Using isopropyl alcohol (IPA) as the anti-solvent, the nucleation position of perovskite can be adjusted by regulating the evaporation rate of DMSO in the precursor film. In addition, guanidine thiocyanate (C₂H₄N₄S) is added into IPA solution as a passivator to regulate the nucleation and crystallization process of perovskite. The carboxylic acid group of C₂H₄N₄S can crosslink to Pb²⁺ of CsPbIBr₂ via a chelating interaction, resulting in the easier decomposition of the CsI-DMSO-PbBr₂ intermediate phase in the spin-coating process of the precursor film. The amino group of C₂H₄N₄S can also promote the crystallization and suppress the ion migration of the perovskite film through hydrogen bonds. The result shows that the compactness of the optimized CsPbIBr₂ film is significantly improved and the average grain size is about 800nm. The crystallinity and grain orientation are improved, and thus achieving better carrier separation and transport efficiency. The highest PCE of carbon-based CsPbIBr₂ PSC is obviously improved from 5.29% to 6.71%, i.e. increased by almost 21.16% compared with the control sample. Furthermore, the PSCs with precursor film preparation process possesses better long-term stability. The results obtained in this paper demonstrate that the new preparation technology can improve the quality of inorganic perovskite films in pure DMSO solvent system.

Keywords: CsPbIBr₂ perovskite solar cell, precursor film preparation process, C₂H₄N₄S, IPA

PACS: 88.40.H-, 91.60.Ed

DOI: 10.7498/aps.70.20211079

* Project supported by Natural Science Foundation of Tianjin, China(Grant No. 20JCZDJC00060), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62073240), the Science & Technology Development Fund of Tianjin Education Commission for Higher Education, China(Grant No.2020KJ087), and Tianjin Science and Technology Commissioner Project, China (Grant No. 20YDTPJC0062).

† Corresponding author. E-mail: zhmtjwl@163.com