

锂掺杂提高硫氰酸亚铜的电学特性及在钙钛矿太阳能电池中的应用*

韩梅斗雪¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 王雅¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 王荣波¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 赵均陶¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾
任慧志¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 侯国付¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 赵颖¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾
张晓丹¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ 丁毅^{1)2)3)4)5)†}

1) (南开大学, 光电子薄膜器件与技术研究所, 太阳能转换中心, 天津 300350)

2) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

3) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300350)

4) (化学科学与工程协同创新中心, 天津 300072)

5) (南开大学可再生能源转换与储存中心, 天津 300072)

(2022年6月22日收到; 2022年7月7日收到修改稿)

高效钙钛矿太阳能电池中通常采用有机 p 型半导体材料作为空穴传输层. 有机材料在湿度、温度、紫外照射等环境因素下会出现严重的性能衰退, 加速钙钛矿太阳能电池的老化, 成为实现其实际应用的主要障碍之一. 本文提出采用无机硫氰酸亚铜 (CuSCN) 作为空穴传输材料, 并通过锂掺杂提高其空穴传输特性; 在此基础上采用聚 [双 (4 苯基)(2,4,6-三甲基苯基) 胺] 修饰 CuSCN 表面, 避免 CuSCN 和碘化铅 (PbI₂) 间的相互作用, 实现了大晶粒、致密钙钛矿薄膜的制备, 最终实现了钙钛矿太阳能电池性能的有效提升. 本工作为稳定、高效钙钛矿太阳能电池的制备提供了可借鉴的策略.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 空穴传输层, 硫氰酸亚铜, 锂掺杂

PACS: 78.20.-e, 78.20.Ci, 78.56.-a, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.71.20221222

1 引言

钙钛矿太阳能电池光电转换率自 2009 年 3.8%^[1] 的初始效率已迅速提升至如今 25.7% 的认证效率, 该值与传统硅基以及化合物薄膜太阳能电池效率相当, 显示出巨大的发展潜力, 引起了学术界广泛的兴趣和深入的研究. 这主要归因于钙钛矿材料具有载流子迁移率高、激子结合能低、吸收光谱宽和光吸收系数高等优点^[2], 是较为理想的光伏材料.

然而当前高效钙钛矿太阳中通常采用 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二苄 [Spiro-OMeTAD(正结构)]、聚 [双 (4 苯基)2, 4, 6 三甲基苯基] 胺 [PTAA(倒置结构)] 等有机 p 型材料作为其空穴传输材料^[3,4]. 该类材料对温度、湿度、紫外照射等外界环境因素较敏感, 性能不够稳定, 从而将加速钙钛矿太阳能电池在实际工作环境中的衰退甚至失效^[5,6]. 无机载流子传输材料不但能够保证自身性能的稳定, 还可通过屏蔽外界环境因素向钙钛矿材料内部的渗透, 从而有利于提高钙钛

* 国家自然科学基金 (批准号: 61874061, 61674084)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB1500103) 和高等学校学科创新引智计划 (111 计划)(批准号: B16027) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yiding@nankai.edu.cn

矿太阳能电池的稳定性. 因此探索优异稳定的无机空穴传输材料对进一步提高钙钛矿太阳能电池的性能至关重要.

CuSCN 是一种稳定的无机 p 型半导体材料, 其具有很宽的带隙 (约 3.9 eV), 相对较高的空穴迁移率 (约 $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), 且其能级与钙钛矿能级较为匹配 [7]. 2017 年, Arora 等 [8] 采用 CuSCN 空穴传输层实现了效率为 20.2% 的钙钛矿太阳能电池, 该效率值与采用 Spiro-OMeTAD 空穴传输层的参考器件效率相当 (20.5%), 也是迄今为止仅以 CuSCN 作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池最高效率. 器件还表现出良好的环境稳定性, 在放置 1000 h 后仍能保持初始效率的 95% 以上. 因此采用 CuSCN 作为空穴传输层可提高钙钛矿太阳能电池的稳定性, 为高性能钙钛矿太阳能电池的制备提供了一种新的策略.

然而与采用 Spiro-OMeTAD 的钙钛矿太阳能电池相比, 基于 CuSCN 空穴传输材料的电池效率还有待进一步提升, 这主要归因于 CuSCN 电学特性相对较差. 本工作发现锂掺杂可有效提高 CuSCN 的导电特性, 进而提高倒置结构钙钛矿太阳能电池的性能. 空穴传输层与钙钛矿界面的缺陷态同样是导致器件性能差的重要因素, 所以研究空穴传输层与钙钛矿界面的能级匹配也是有重要意义的, 能够为提高钙钛矿太阳能电池的性能做出贡献 [9,10].

2 CuSCN 薄膜的掺杂实现及其对光电性能的影响

2.1 CuSCN 薄膜的制备

取一定质量的 CuSCN 粉末使其溶于二乙基硫醚溶剂中, 然后将其放在搅拌台上并将搅拌台升温到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 后搅拌 1 h 至其完全溶解. 取相同质量的 LiSCN 水合物使其溶于 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中. 然后分别取一定量的两种溶液进行掺杂, 如 5 mL 的 LiSCN 溶液和 995 mL 的 CuSCN 溶液使得体积比为 0.005 (LiSCN:CuSCN = 0.5%). 本文将主要研究 LiSCN 与 CuSCN 体积比为 0.1%, 0.5%, 1% 三种掺杂情况下的 CuSCN 薄膜. 取制备好的 CuSCN 溶液以 4000 r/min 的转速旋涂 30 s 后, 在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热台上退火 15 min, 待温度降至常温后完成 CuSCN 薄膜制备.

2.2 锂掺杂对 CuSCN 薄膜光学特性的影响

图 1(a) 所示为在 CuSCN 中掺杂不同体积比 LiSCN 所得薄膜的光透过图谱. 其中不进行锂掺杂的样品记为 Control. 由于 CuSCN 光学带隙可达约 3.9 eV, 参比样品在 350—900 nm 的宽光谱范围内均可实现接近或超过 80% 的光透过率. 锂掺杂可在 350—600 nm 的范围内进一步提高薄膜的光透过率, 因此有利于钙钛矿吸收层对光的有效

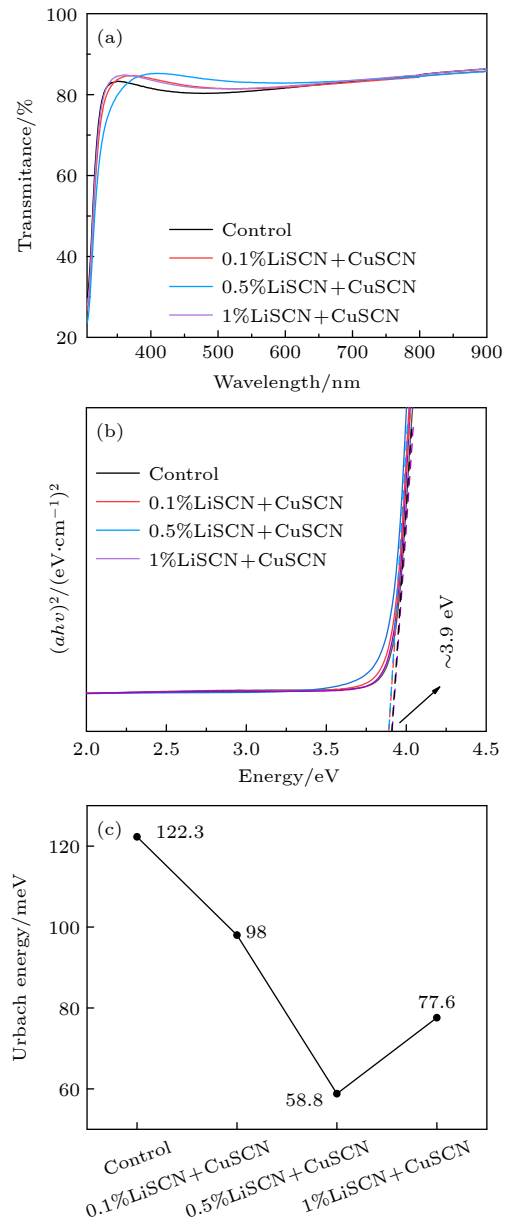


图 1 不掺杂和 CuSCN 中掺杂不同体积比 LiSCN 所得薄膜的 (a) UV-Vis-NIR 透过光谱; (b) 根据 UV-Vis 光谱得到的 Tauc 曲线; (c) Urbach 能计算结果

Fig. 1. (a) UV-Vis-NIR transmission spectra of undoped and LiSCN doped CuSCN films with different volume ratios; (b) Tauc curves based on UV-Vis spectra; (c) calculated Urbach energy.

吸收和利用. 由图 1(b) 可以看出, 锂掺杂对 CuSCN 光学带隙的影响较小 (其中 α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为光子频率), 但其可有效降低 Urbach 能, 如图 1(c) 所示. 当 LiSCN 掺杂比例为 0.5% 时, CuSCN 的 Urbach 能从参比样品中的 122.3 meV 大幅降至 58.8 meV, 说明通过锂掺杂可有效降低 CuSCN 的带尾缺陷态密度, 其中锂掺杂比例为 0.5% 时 CuSCN 的带尾缺陷态密度最低.

2.3 锂掺杂对 CuSCN 薄膜电学特性的影响

为了评估锂掺杂对 CuSCN 载流子迁移率的影响, 制备了 CuSCN 薄膜晶体管 (TFT), 器件结构及 V_g - I_d 转移曲线 (其中 V_g 是栅极电压、 I_d 是漏电流)^[11-13] 如图 2 所示. 器件表现出典型的 p 型沟道特征, 其详细的电学特性参数总结于表 1. 锂掺杂可有效降低器件的阈值电压 V_{th} , 说明锂掺杂可大幅提高 CuSCN 的空穴浓度, 另外载流子迁移率 μ_{FE} 也随着掺杂体积比的增大而逐渐上升, 从不掺杂时的 $0.031 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 升至 $2.28 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 因此锂掺杂通过降低 CuSCN 的缺陷态密度、提高空穴浓度及迁移率, 有效提高了对空穴的传输能力.

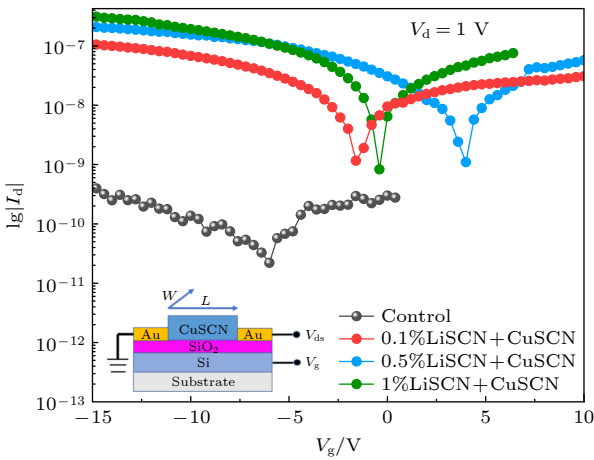


图 2 掺锂前后 CuSCN TFT 器件 V_g - I_d 转移曲线图以及基于 CuSCN 的典型底部栅极、顶部接触 TFT 结构示意图 (V_{ds} 是漏极-源极电压, L 是 TFT 器件的长度, W 是 TFT 器件的宽度)

Fig. 2. V_g - I_d transfer curves of TFT devices of CuSCN film before and after lithium doping and schematic diagram of typical bottom-gate and top-contact TFT based on CuSCN.

3 基于 CuSCN 空穴传输材料的 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池性能探究

3.1 钙钛矿太阳能电池的制备

器件选用 ITO 玻璃衬底, CuSCN 薄膜在 ITO

玻璃衬底上制备完毕后 (详见 2.1 节), 在 CuSCN 薄膜上用两步法^[14] 制备工艺进行钙钛矿薄膜的制备, 有机盐旋涂后立即将样品拿到湿度为 30%—40% 环境中进行退火, 退火温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 时长 15 min. 然后依次旋涂富勒烯衍生物 (PCBM) 以及浴铜灵 (BCP), 最后沉积金电极.

表 1 掺锂前后 CuSCN 薄膜的 μ_{FE} 和 V_{th} (V_d 是漏电压)

Table 1. μ_{FE} and V_{th} of CuSCN films doped with or without Li.

	V_d/V	$\mu_{FE}/(\text{cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1})$	V_{th}/V
Control	+1	0.031	-4.93
0.1%LiSCN+CuSCN	+1	0.88	-1.72
0.5%LiSCN+CuSCN	+1	1.13	4.35
1%LiSCN+CuSCN	+1	2.28	-0.71

3.2 锂掺杂对载流子抽取的影响

从 2.2 节和 2.3 节可知, 锂掺杂对 CuSCN 薄膜的光电性能均有所提升, 基于此制备了以 CuSCN 为空穴传输层, 结构为 glass/ITO/CuSCN/FAMA PbI_3 /PCBM/BCP/Au 的倒置平面钙钛矿太阳能电池 (其中 FAMAPbI₃ 为甲脒甲胺碘基钙钛矿). 图 3(a) 和图 3(b) 分别为 CuSCN 空穴传输层上方钙钛矿薄膜的光致发光 (PL) 和时间分辨光致发光 (TRPL) 谱. 锂掺杂的 CuSCN 上方钙钛矿发光峰峰强明显降低, 并且在锂掺杂量为 0.5% 时发光淬灭最为显著. 同时利用双指数衰减函数式

$$y = C + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

可得到载流子快速、慢速复合寿命以及平均寿命 τ_{ave} , 如表 2 所列. 这里 C 是常数, A_1 和 A_2 是相对幅度, τ_1 和 τ_2 是快速复合和慢速复合的拟合寿命^[15-17]. 当锂掺杂量为 0.5% 时, 平均载流子寿命可从参比样品中的 293 ns 降至 156 ns, 表明适量的锂掺杂可进一步促进钙钛矿薄膜中的光生空穴提取. 如上所述, 这主要是因为锂掺杂有效提高了 CuSCN 对空穴的传输能力. 利用 0.5% 锂掺杂的 CuSCN 作为空穴传输材料, 器件效率可从参比器件的 11.80% 提升至 12.89%.

3.3 CuSCN 表面修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响

尽管采用 CuSCN 的锂掺杂策略, 通过提高其空穴传输特性实现了器件性能的提升. 然而器件效

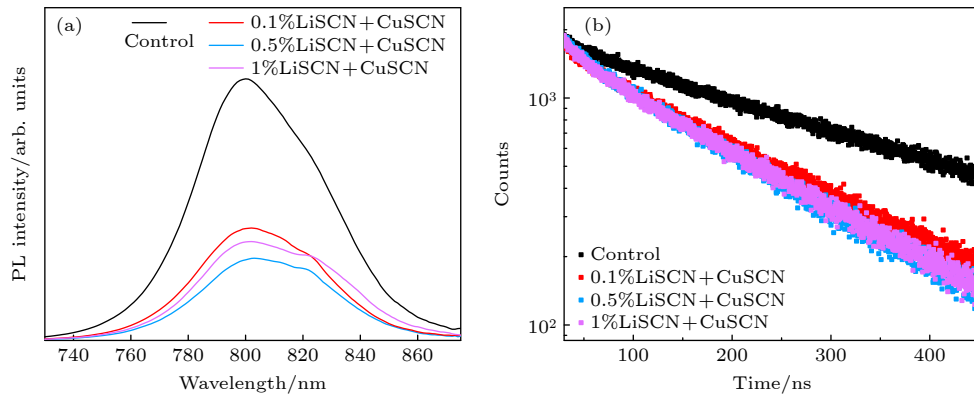


图 3 不掺杂和 CuSCN 中掺杂不同体积比 LiSCN 所得薄膜上的钙钛矿薄膜 (a) 稳态 PL 光谱; (b) TRPL 光谱
Fig. 3. (a) Steady state PL spectra and (b) TRPL spectra of perovskite films on CuSCN with different LiSCN doping ratio.

表 2 不掺杂和 CuSCN 中掺杂不同体积比 LiSCN 所得薄膜上的钙钛矿薄膜的 TRPL 拟合结果
Table 2. TRPL fitting results of perovskite films fabricated on CuSCN with different LiSCN doping ratio.

	τ_1/ns	$A_1/(A_1+A_2)/\%$	τ_2/ns	$A_2/(A_1+A_2)/\%$	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
Control	20.02	0.80	295.88	99.20	293.67
0.1%LiSCN+CuSCN	16.44	1.58	179.74	98.42	177.16
0.5%LiSCN+CuSCN	21.98	2.29	159.29	97.71	156.15
1%LiSCN+CuSCN	19.21	2.29	170.87	97.71	167.51

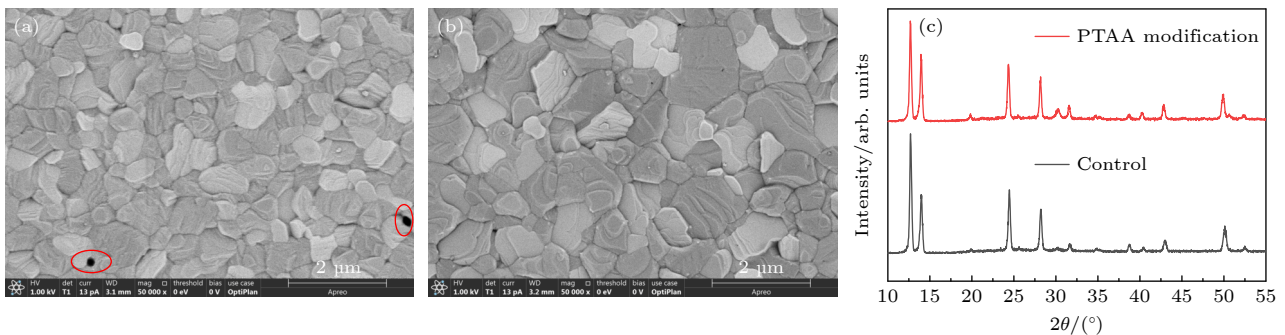


图 4 (a) 无修饰和 (b) PTAA 修饰后 CuSCN 薄膜上的钙钛矿薄膜表面 SEM 图; (c) 无修饰和 PTAA 修饰后 CuSCN 薄膜上的钙钛矿薄膜 XRD 图
Fig. 4. (a), (b) SEM images of perovskite film surface on CuSCN film (a) without modification and (b) with PTAA modification; (c) XRD patterns of perovskite films on CuSCN films without modification and after PTAA modification.

率仅有 12.89%, 仍然保持在一个较低的水平. 为了分析原因, 对 CuSCN 上方钙钛矿的表面形貌及结晶性能进行系统评价. 图 4(a) 和图 4(c) 分别给出了 CuSCN 上方钙钛矿薄膜的表面扫描电子显微镜 (SEM) 图和 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 从图 4(a) 可以看出, CuSCN 上方钙钛矿薄膜晶粒较小, 且薄膜中存在孔洞, 这将导致晶界处严重的光生载流子复合以及漏电流的产生 [18,19]. 通过 XRD 可以观察到明显的 PbI_2 衍射峰, 前期研究表明适量的 PbI_2 残留可以钝化薄膜中存在的缺陷进而提高器件性能; 然而过量的 PbI_2 残留将在钙钛矿内部引

入势垒阻碍载流子的纵向传输. 同时残余 PbI_2 光照分解还将在钙钛矿内部形成 Pb^0 深能级缺陷导致严重的载流子非辐射复合.

SCN 作为类卤素阴离子与卤素离子具有相似的半径和化学性质 [20]. 通常情况下, 将其引入钙钛矿层, 可通过其与 Pb^{2+} 间的强相互作用来抑制钙钛矿的分解. 本工作采用两步法制备工艺在 CuSCN 上方制备钙钛矿薄膜, 因此 CuSCN 可能会与 PbI_2 形成强的相互作用, 从而为 PbI_2 的结晶提供更多的成核位点, 进而形成更为致密的 PbI_2 薄层. 这将抑制后期 PbI_2 与有机盐之间的固液互扩反应和高

质量钙钛矿薄膜的生长,并在钙钛矿底部形成过量的未参与反应的 PbI_2 残留.为了证实上述机制并解决由此带来的负面效应,在 CuSCN 上方引入了 PTAA 表面修饰层^[21]如图 5 所示,图 5(a) 为器件结构,图 5(b) 为能带结构图.在本文中 PTAA 修饰层的浓度为 5 mg/mL,薄膜制备过程中转速为 4000 r/min,PTAA 修饰层避免 CuSCN 与 PbI_2 之间直接的相互作用.如图 4(b) 所示,PTAA 修饰层的引入促进了钙钛矿晶粒的生长,且薄膜更为致密;并且由图 4(c) 可以看出,PTAA 修饰明显降低了 PbI_2 的衍射峰强.

在此基础上,采用 0.5% 锂掺杂的 CuSCN 作为空穴传输层,并通过 PTAA 修饰策略对钙钛矿太阳能电池性能进行系统优化,图 6(a) 为器件的典型 $J-V$ 曲线.器件效率显著提升至 16.26%,且表现出较小的 $J-V$ 正反扫迟滞.相应器件的外量子效率 (EQE) 谱如图 6(b) 所示,器件在 300—800 nm 的宽谱范围内表现出较好的光响应,同时在 400—

750 nm 的范围内曲线较为平坦且均接近或超过 80%,表明器件在此宽光谱范围内对光生载流子具有高效的抽取和收集.由 EQE 所得积分电流达 22.6 mA/cm^2 ,略低于 $J-V$ 曲线所得短路电流,这归因于不同激发光源光谱上的差异.

进一步对器件进行深入分析发现,PTAA 修饰后器件反向饱和暗电流得到了明显的抑制,如图 7(a) 所示.这主要归因于 PTAA 修饰后,平整且致密钙钛矿薄膜的实现抑制了由薄膜结构缺陷导致的漏电流.如图 7(b) 所示,利用 Spiro-OMeTAD 制备单空穴传输器件并通过空间电荷限制电流 (SCLC) 测试发现^[22],引入 PTAA 还可有效降低缺陷态密度.这是因为 PTAA 的引入可通过阻断 CuSCN 与 PbI_2 间较强的相互作用来促进钙钛矿晶粒的生长,进而有效抑制了晶界及晶界缺陷的形成.通过对器件进行 $C-V$ 测试发现,PTAA 修饰还可以增加器件的内建电场,如图 7(c) 所示,这更有利于光生载流子的分离和提取,因此在提高器件

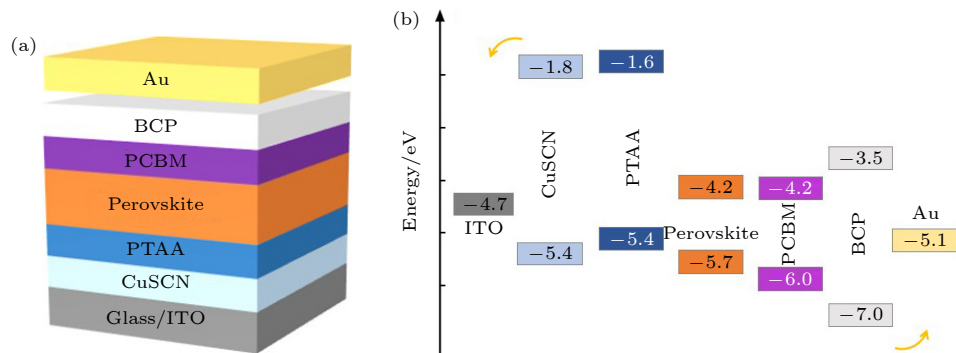


图 5 引入了 PTAA 表面修饰层的器件的 (a) 结构图和 (b) 能带结构图

Fig. 5. (a) Structure diagram and (b) band structure diagram of the device with PTAA modification.

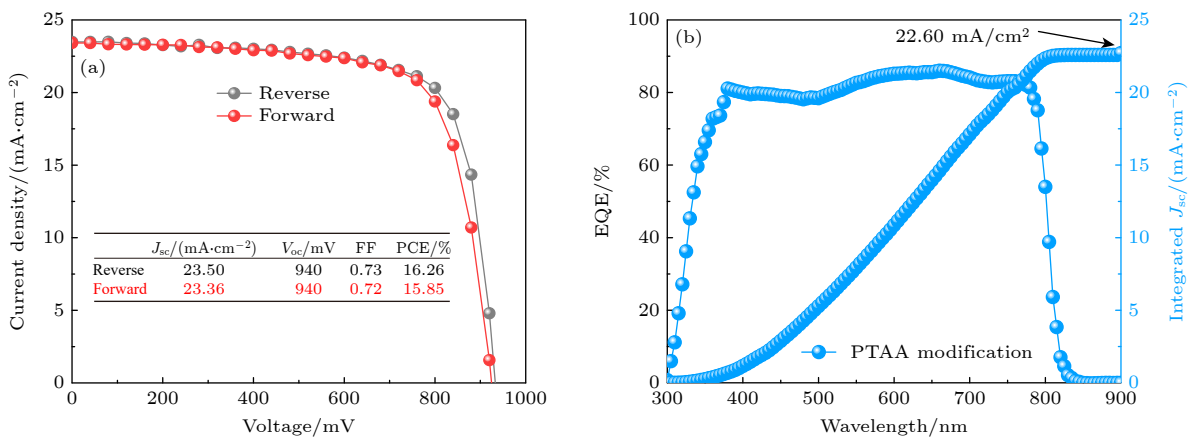


图 6 典型器件的 (a) 正反扫 $J-V$ 曲线 (J_{sc} 为短路电流密度, V_{oc} 为开路电压, FF 为填充因子, PCE 为光电转换效率), (b) EQE 光谱图以及积分电流曲线

Fig. 6. Typical (a) $J-V$ curves, (b) corresponding EQE spectrum and integrated current of solar cells.

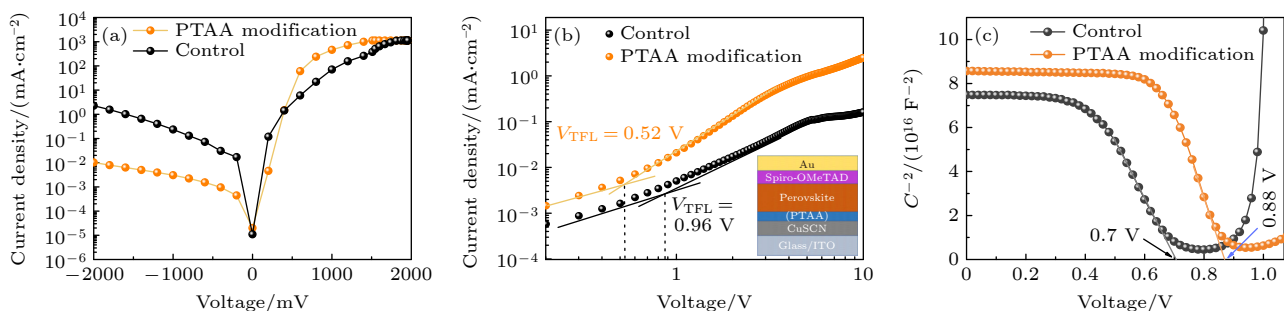


图 7 无修饰和有 PTAA 修饰层的器件性能 (a) 暗态 J - V 曲线; (b) 基于 ITO/CuSCN/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au 的单空穴结构 SCLC 曲线 (V_{TFL} 为陷阱填充极限电压); (c) Mott-Schottky 曲线

Fig. 7. Typical (a) dark state J - V curves, (b) SCLC curves, and (c) Mott-Schottky curves of device with and without PTAA modification.

开路电压的同时还可以提高短路电流。而内建电场的增加可能主要来自于对器件内部缺陷态的有效抑制。

4 总结

为了进一步提高采用 CuSCN 为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池性能, 需要对 CuSCN 薄膜电学特性进行提升和优化。本工作在 CuSCN 薄膜中引入了不同体积比的 LiSCN, 发现锂掺杂可有效提高 CuSCN 的电学特性, 进而提高太阳能电池效率。然而 CuSCN 与 PbI_2 间较强的相互作用会抑制大晶粒、致密钙钛矿薄膜在其上方的制备。为此, 通过对 CuSCN 表面进行 PTAA 修饰, 大幅提高了钙钛矿薄膜的性能, 最终实现了太阳能电池性能的大幅提升。本工作为钙钛矿太阳能电池稳定性及效率的进一步提升提供了一种可行的策略。

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [3] Zhang J, Zhang T, Jiang L, Bach U, Cheng Y B 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1677
- [4] Petrus M L, Bein T, Dingemans T J, Docampo P 2015 *J.*

Mater. Chem. A. **3** 12159

- [5] Kim J Y, Jung J H, Lee D E, Joo J 2002 *Synth. Met.* **126** 311
- [6] Li W, Liu C, Li Y, Kong W, Wang X, Chen H, Xu B, Cheng C 2018 *Sol. RRL.* **2** 1800173
- [7] Jaffe J E, Kaspar T C, Droubay T C, Varga T, Bowden M E, Exarhos G J 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 9111
- [8] Arora N, Dar M I, Hinderhofer A, Pellet N, Schreiber F, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2017 *Science* **358** 768
- [9] Ren X, Wang Z, Sha W E I, Choy W C H 2017 *ACS Photonics* **4** 934
- [10] Zhou Y, Ren X G, Yan Y Q, Ren H, Du H M, Cai X Y, Huang Z X 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 208802 (in Chinese) [周场, 任信钢, 闫业强, 任昊, 杜红梅, 蔡雪原, 黄志祥 2022 *物理学报* **71** 208802]
- [11] Zaumseil J, Sirringhaus H 2007 *Chem. Rev.* **107** 1296
- [12] Zhang C, Chen P, Hu W 2016 *Small* **12** 1252
- [13] Guo N, Li J, Yang S, Zhang J, Ni J, Cai H 2021 *Nanotechnology* **32** 395704
- [14] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [15] Yang J, Liu C, Cai C, Hu X, Huang Z, Duan X, Meng X, Yuan Z, Tan L, Chen Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900198
- [16] Luo J, Xia J, Yang H, Malik H A, Han F, Shu H, Yao X, Wan Z, Jia C 2020 *Nano Energy* **70** 104509
- [17] Son D Y, Kim S G, Seo J Y, Lee S H, Shin H, Lee D, Park N G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 1358
- [18] Wang S, Sakurai T, Wen W, Qi Y 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800260
- [19] Sherkar T S, Momblona C, Gil-Escrig L, Bolink H J, Koster L J A 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602432
- [20] Saliba M, Matsui T, Domanski K, Seo J Y, Ummadisingu A, Zakeeruddin S M, Correa-Baena J P, Tress W R, Abate A, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Science* **354** 206
- [21] Hou F, Shi B, Li T, Xin C, Ding Y, Wei C, Wang G, Li Y, Zhao Y, Zhang X 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 25218
- [22] Wang P, Li R, Chen B, Hou F, Zhang J, Zhao Y, Zhang X 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905766

Improved electrical properties of cuprous thiocyanate by lithium doping and its application in perovskite solar cells*

Han Mei-Dou-Xue¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ Wang Ya¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ Wang Rong-Bo¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾
 Zhao Jun-Tao¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ Ren Hui-Zhi¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ Hou Guo-Fu¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾
 Zhao Ying¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ Zhang Xiao-Dan¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾ Ding Yi^{1)2)3)4)5)†}

1) (*Solar Energy Conversion Center, Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300350, China*)

2) (*Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300350, China*)

3) (*Engineering Research Center of Thin Film Photoelectronic Technology of Ministry of Education, Tianjin 300350, China*)

4) (*Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China*)

5) (*Renewable Energy Conversion and Storage Center, Nankai University, Tianjin 300072, China*)

(Received 22 June 2022; revised manuscript received 7 July 2022)

Abstract

Perovskite solar cells have attracted extensive attention because of their photoelectric characteristics. Since 2009, the photoelectric conversion rate of the solar cells has soared from 3.8% to 25.7%. Perovskite material has become a focus of extensive academic research due to its advantages of high carrier mobility, low exciton binding energy, wide absorption spectrum and high optical absorption coefficient. However, organic P-type semiconductor material is usually used as a hole transport layer in high efficiency perovskite solar cells, for example, Spiro-OMeTAD, PEDOT:PSS, and PTAA. Because Spiro-OMeTAD is difficult to purify, many hole transport materials containing triphenylamine like Spiro-OMeTAD have been synthesized, such as triphenylamine polymer PTAA. As the conjugate parts of these triphenylamine transport materials are not coplanar and the space is distorted, they cannot form ordered stacks by spin-coating method, so their charge properties are weak, and li-TFSI and tBP are often added to improve the hole transport, so as to achieve better device effects. Moreover, the PTAA has the problem of infiltration, and it is difficult to form a completely covered perovskite film on it, which seriously affects the quality and surface morphology of perovskite film. The PEDOT:PSS itself has an acidic and corrosive electrode, and is easy to absorb moisture, which will affect the stability of the solar cell. The performance of organic material will deteriorate seriously under environmental factors such as humidity, temperature and UV irradiation, which will accelerate the aging of perovskite solar cells and become one of the main obstacles to their practical applications. In this work, the inorganic cuprous thiocyanate (CuSCN) is used as a hole transport material, the CuSCN is a rich and stable P-type semiconductor material, which has the characteristics of abundance, low cost, high carrier mobility, appropriate energy level, low defect density, good thermal stability, and excellent light transmittance. The CuSCN is one of the few known compounds with both high optical transparency (its wide band gap is 3.7–3.9 eV) and significant P-type electrical conductivity. Most importantly, CuSCN is inexpensive and can be prepared by solution method at room temperature. And its hole transport properties are improved by lithium doping. On this basis, the surface of CuSCN is modified with PTAA to avoid the interaction between CuSCN and lead iodide (PbI₂), and the large-grained and dense perovskite films are prepared. Finally, the performance of perovskite solar cells is effectively improved. This work provides a reference for the preparation of the stable and efficient perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cells, hole transport layer, cuprous thiocyanate, Li-doping

PACS: 78.20.-e, 78.20.Ci, 78.56.-a, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.71.20221222

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61874061, 61674084), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB1500103), and the Innovation and Talent Introduction Plan in Colleges and Universities (111 Plan), China (Grant No. B16027).

† Corresponding author. E-mail: yiding@nankai.edu.cn

锂掺杂提高硫氰酸亚铜的电学特性及在钙钛矿太阳能电池中的应用

韩梅斗雪 王雅 王荣波 赵均陶 任慧志 侯国付 赵颖 张晓丹 丁毅

Improved electrical properties of cuprous thiocyanate by lithium doping and its application in perovskite solar cells

Han Mei-Dou-Xue Wang Ya Wang Rong-Bo Zhao Jun-Tao Ren Hui-Zhi Hou Guo-Fu Zhao Ying
Zhang Xiao-Dan Ding Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 217801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221222

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221222>

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

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>

钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

钙钛矿太阳能电池中各功能层的光辐照稳定性研究进展

Research progress of light irradiation stability of functional layers in perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(9): 098402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201762>

肖特基钙钛矿太阳能电池结构设计与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

基于等效电路模型的钙钛矿太阳能电池效率损失机理分析

Loss mechanism analyses of perovskite solar cells with equivalent circuit model

物理学报. 2021, 70(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201975>