

铯掺杂提升反梯度结构二维 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜及太阳能电池的性能*

王仕东 闫雅婷 王瑞英 朱志立 谷锦华†

(郑州大学物理学院 (微电子学院), 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2023 年 3 月 9 日收到; 2023 年 5 月 7 日收到修改稿)

相对于 3D 钙钛矿材料, 二维 (2D) 有机-无机杂化钙钛矿材料具有更好的稳定性. 然而由于载流子输运性差, 2D 钙钛矿太阳能电池效率较低. 为了提高 2D 钙钛矿太阳能电池的效率, 制备了铯掺杂的具有反梯度结构的二维 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜. 研究发现: CsI 掺杂能够改善 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜的形貌、增加晶粒尺寸、降低缺陷态密度, 并且提高了 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜的热稳定性. 最后, CsI 掺杂浓度为 10% 时制备 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿太阳能电池效率最高, 达到了 14.67%, 相对于未掺杂的电池效率 (10.06%) 提高了 45.8%.

关键词: Cs 掺杂, 太阳能电池, 二维钙钛矿薄膜, 稳定性

PACS: 88.40.H-, 68.55.-a, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.72.20230357

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 由于其优异的载流子输运、带隙可调、高吸收系数和工艺简单等优点 [1-4], 发展迅速. 自 2009 年首次报道以来, 光电转换效率从 3.8% 快速提高到 25.5% [5-12]. 然而有机-无机杂化钙钛矿薄膜中的有机部分 (如甲胺、甲脒) 容易与空气中的水蒸气发生反应, 导致钙钛矿薄膜分解, 稳定性差是阻碍钙钛矿太阳能电池商业化应用的最大障碍. 尽管界面修饰和掺杂可以提高 PSCs 的稳定性, 但它们不能解决钙钛矿本身结构稳定性差的问题 [13-15]. 因此, 提高钙钛矿的结构稳定性是解决钙钛矿太阳能电池稳定性的关键.

通过引入具有疏水性的长链有机阳离子, 形成二维 (2D) 钙钛矿材料 $L_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ (其中 L 是长链有机间隔阳离子, A 是短链有机阳离子, M 是

二价金属阳离子, X 是卤素阴离子, n 是每个量子阱 (QW) 内的 $[\text{MX}_6]^{+}$ 八面体层数) 是提高钙钛矿的结构稳定性的重要研究思路 [16,17]. 2D 钙钛矿薄膜中的长链有机间隔阳离子能够隔离空气中水蒸气, 提高钙钛矿材料的稳定性. 然而, 由于 2D 钙钛矿材料带隙大和激子结合能高的特点, 导致 2D 钙钛矿太阳能电池的效率较低.

要想获得稳定高效的 2D 钙钛矿太阳能电池需要合适的 n 值, 一方面较大的 n 值有利于光的吸收和载流子的输运, 但是 n 值增大意味着 3D 成分增加, 稳定性下降, 因此需要在稳定性和高效之间找到一个平衡值. 最近, Wei 等 [18] 采用环己甲胺阳离子 (CMA) 作为长链有机间隔阳离子制备了二维 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 钙钛矿薄膜, 该 2D 钙钛矿材料呈现反梯度 QW 分布的结构, 即小 n 值的相位于 2D 钙钛矿薄膜上部, 大 n 值的相位于底部. 抗湿性较强的小 n 值相在薄膜上部可以保护

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274375) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gujinh@zsu.edu.cn

大 n 值相免受水分子的侵蚀, 而底部的大 n 值相有利于载流子的输运. 因此, 具有这种反梯度结构的二维 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 钙钛矿兼顾了输运性好和稳定性高的优点. 另外, Zhang 等^[19] 通过铯离子添加到二维 $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 钙钛矿增大了晶粒尺寸、减少缺陷, 进而使得钙钛矿太阳能电池的效率从 12.3% 提高到 13.7%. 然而, 有关铯离子掺杂对反梯度结构的二维 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 钙钛矿的研究未见报道.

本文将铯离子掺杂到反梯度结构二维 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜中, 希望能进一步提高 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜的质量, 进而提升二维钙钛矿薄膜太阳能电池的效率. 研究发现, 合适的铯离子掺杂能够改善薄膜表面形貌、增大晶粒尺寸和减少缺陷, 提升了二维 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿太阳能电池的效率.

2 实验

2.1 钙钛矿薄膜的制备

采用一步旋涂法制备二维钙钛矿薄膜. 对于 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜, 将 CMAI , MAI 和 PbI_2 按照 2:8:9 的物质的量比共溶解于 500 μL 的甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO) 的混合溶剂 (DMF:DMSO 体积比为 4:1) 中, 搅拌 12 h, 形成 Pb^{2+} 浓度为 1.2 mol/L 前驱液. 对于铯掺杂 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜, CMAI , $(\text{MAI} + \text{CsI})$ 和 PbI_2 按照 2:8(1+x):9 的物质的量比共溶解于 500 μL 的 DMF 和 DMSO 的混合溶剂中形成前驱液. 将前驱液旋涂在玻璃衬底上 (以 3500 rad/min 旋转 30 s, 在旋涂结束前 13 s 连续滴加 350 μL 氯苯) 形成薄膜. 静置 5 min 后, 分别在 65 $^\circ\text{C}$ 和 100 $^\circ\text{C}$ 下退火 10 min. 将 x 为 0%, 3%, 5%, 10% 和 15% 掺杂浓度的薄膜, 标注为 $\text{Cs}_0\text{-2D}$, $\text{Cs}_3\text{-2D}$, $\text{Cs}_5\text{-2D}$, $\text{Cs}_{10}\text{-2D}$ 和 $\text{Cs}_{15}\text{-2D}$.

2.2 钙钛矿太阳能电池的制备

首先将化学水浴法制备的致密 TiO_2 沉积在洁净的掺杂氟的氧化锡 (FTO) 导电玻璃上. 冷却至室温后, 将二维钙钛矿薄膜旋涂在 TiO_2 电子传输层上. 然后将 Spiro-MeOTAD 旋涂在二维钙钛矿薄膜上 (以 3000 rad/min 旋转 30 s). 最后, 在 Spiro-OMeTAD 上蒸镀银电极. 在之前的文章中对实验

细节有详细的描述^[20]. 太阳能电池结构如图 1 所示. TiO_2 、钙钛矿薄膜、Spiro-MeOTAD 和 Ag 的厚度分别为 80, 500, 250 和 100 nm, 电池的有效面积为 0.06 cm^2 .

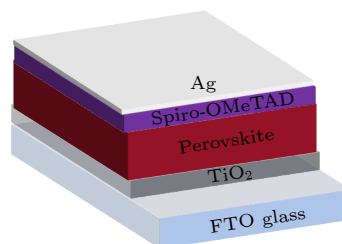


图 1 钙钛矿太阳能电池结构
Fig. 1. Structure of perovskite solar cell.

2.3 测试

扫描电子显微镜 (SEM) 照片使用 JSM-6700F (JEOL) 场发射扫描电子显微镜测量; 钙钛矿薄膜的结构通过 X 射线衍射谱 (型号 Rigaku D/Max-2400) 表征; 紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱使用 Shimadzu UV-3150 型号光谱仪测量; 稳态光致发光 (PL) 光谱使用 FlouoroMax-4 光谱仪测量, 激发波长为 467 nm; 太阳能电池 J - V 曲线使用 Keithley 2400 source meter 在一个太阳辐射 (AM 1.5G, 100 mW/cm^2) 测试.

3 结果与讨论

为了表征 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 二维钙钛矿薄膜中不同 n 值相的分布位置, 对薄膜进行正面和背面的光致发光光谱测试. 正面是光从钙钛矿薄膜一侧入射, 背面是光从 FTO 玻璃一侧入射, 如图 2 所示. 从正面照射样品时, 除了主发射峰外, 在短波处出现了明显的代表小 n 值组分的发射峰; 而从背面照射样品时, 小 n 值组分的发射峰明显减少. 这说明基于 CMA 的 2D 钙钛矿薄膜并不是纯相, 而是由不同大小 n 值组分共存的混合相, 且小 n 值组分位于薄膜的上部而大 n 值组分主要分布在薄膜底部.

图 3 为不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜 SEM 图像, 未掺杂的薄膜不致密且有棒状的凸起. 随着 CsI 掺杂浓度的增大, 薄膜晶粒变大且致密度增大. 当 CsI 掺杂浓度为 10% 时薄膜表面平整、晶粒大、致密度高. 当 CsI 掺杂浓度为 15%

时, 薄膜表面变得粗糙. 这表明适度掺杂能够改善薄膜表面形貌, 提高致密度, 有利于制备高性能的钙钛矿薄膜太阳能电池.

图 4 为不同 CsI 掺杂浓度薄膜的 XRD 图谱. 从图 4(a) 可以看出, 在 14.1° 和 28.2° 处均出现强的衍射峰, 分别对应 (111) 和 (222) 面. 这说明都形成了较好的钙钛矿薄膜, 且均沿 (111) 面择优生长. CsI 掺杂的样品没有出现新的衍射峰, 表明少量 CsI 的掺杂不会改变 2D 钙钛矿的结构. 图 4(b) 为计算得到 (111) 峰半高宽值 (FWHM), 随着掺杂浓度的增大, 半高宽减小, 增至 10% 时, 基本不再变化, 表明此时晶粒最大, 这与 SEM 结果一致. 因此低浓度的 CsI 掺杂 (低于 10%) 有利于二维钙钛矿薄膜结晶, 增大晶粒尺寸.

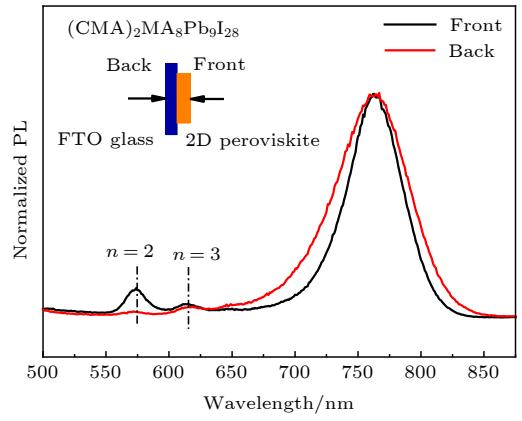


图 2 从正面和背面激发的 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜的 PL 光谱

Fig. 2. PL spectra of $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ film excited from front and back side.

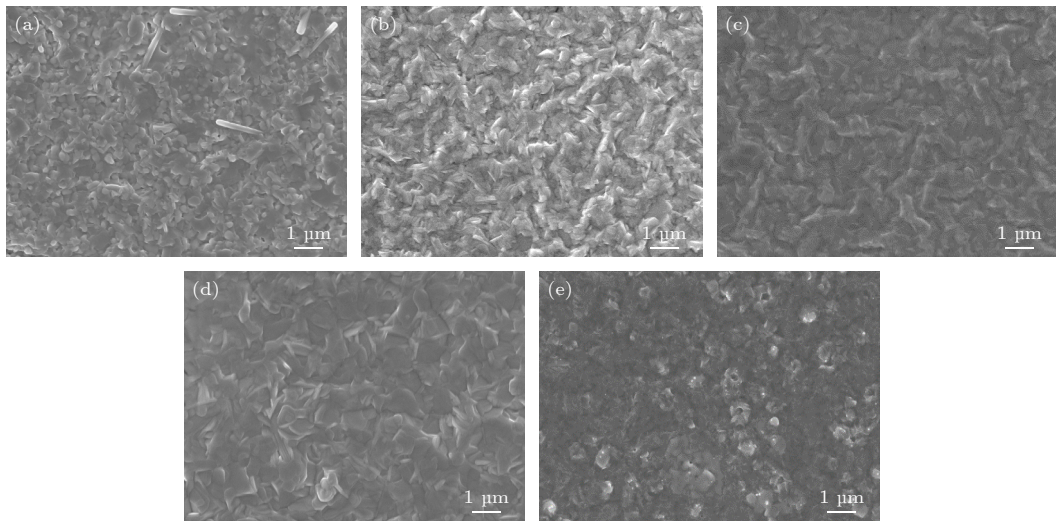


图 3 不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜的 SEM 图像 (a) $\text{Cs}_0\text{-2D}$; (b) $\text{Cs}_3\text{-2D}$; (c) $\text{Cs}_5\text{-2D}$; (d) $\text{Cs}_{10}\text{-2D}$; (e) $\text{Cs}_{15}\text{-2D}$

Fig. 3. SEM surface images of $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ perovskite films doped with different CsI content: (a) $\text{Cs}_0\text{-2D}$; (b) $\text{Cs}_3\text{-2D}$; (c) $\text{Cs}_5\text{-2D}$; (d) $\text{Cs}_{10}\text{-2D}$; (e) $\text{Cs}_{15}\text{-2D}$.

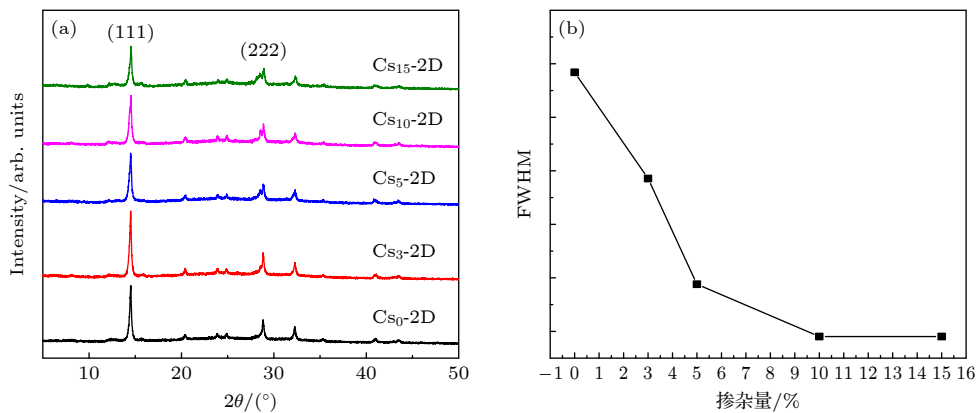


图 4 不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜 (a) XRD 谱; (b) (111) 衍射峰半高宽

Fig. 4. $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ perovskite films doped with different CsI content: (a) XRD patterns; (b) full width of half maximum at (111) peak.

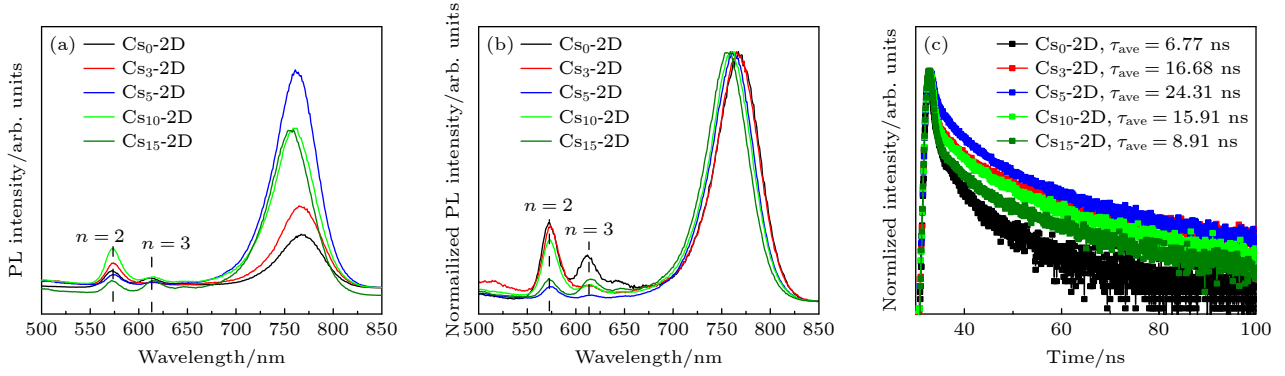


图 5 FTO 玻璃衬底上, 不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜 (a) PL 谱; (b) 归一化 PL 谱; (c) 时间分辨 PL 谱
 Fig. 5. $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ perovskite films doped with different CsI content on FTO substrates: (a) PL spectra; (b) normalization of the PL spectra; (c) time-resolved PL spectra.

图 5(a) 为不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜的 PL 谱. 可以看出, 随着掺杂浓度增大, PL 峰增强, 掺杂浓度为 5% 的薄膜 PL 峰强最强, 这说明较少的非辐射复合发生, 暗示薄膜内部缺陷较少, 而较少的缺陷有利于制备高性能的器件. 但随着 CsI 掺杂浓度的进一步增大, PL 峰强有所减弱, 说明薄膜内缺陷增加, 薄膜质量下降.

图 5(b) 是归一化后的 PL 谱, 可以发现随着 CsI 掺杂浓度增大, 其 PL 峰位逐渐蓝移, 这是由于 Cs^+ 取代了 MA^+ , 从而引起晶格常数的减小, 导致带隙增大 PL 峰蓝移. 图 5(c) 为不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜的时间分辨荧光光谱 (TRPL), CsI 掺杂浓度为 5% 时荧光曲线衰减最慢, 说明此时寿命最长. 所有 PL 衰减曲线用公式拟合:

$$Y = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2),$$

其中 τ_1 通常对应于钙钛矿膜晶界或表面缺陷引起的非辐射复合过程, τ_2 对应于钙钛矿内部的辐射复合过程. 薄膜平均寿命 (τ_{ave}) 计算表达式为

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)},$$

计算结果插入图 5(c). 从结果看出未掺杂 $(\text{CMA})_2(\text{MA})_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜的平均寿命为 6.77 ns, 而 CsI 掺杂浓度为 5% 的薄膜平均寿命增至 24.31 ns. 寿命延长是由于薄膜内缺陷少, 复合速度慢.

图 6 是不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜吸收光谱, 在短波处均出现了吸收峰 (578 和 610 nm 处), 这说明制备的 CsI 掺杂 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 的 2D 钙钛矿薄膜具有不同 n 值组分的混合相结构, 且 CsI 掺杂对 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜的吸收强度影响不大.

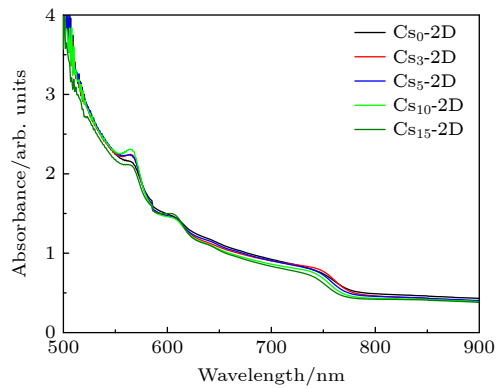


图 6 不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 的吸收谱
 Fig. 6. Absorption spectra of $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ films doped with different CsI content.

为了解 CsI 掺杂对二维钙钛矿薄膜热稳定性的影响, 对薄膜在不同温度下退火 5 min. 图 7 为不同掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 二维钙钛矿薄膜

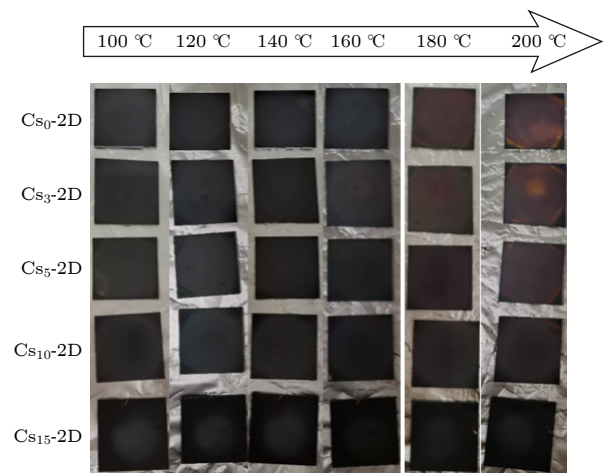


图 7 不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 薄膜在不同退火温度的照片
 Fig. 7. Photographs of different CsI content doping $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ films annealed at different temperatures.

表 1 不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿太阳能电池光伏参数
Table 1. Photovoltaic performance of $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ perovskite solar cells doped with different CsI content.

Sample	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
Cs_0 -2D	21.05	1.01	48.40	10.06 ^{a)}
	(21.33±0.28)	(1.00±0.01)	(45.67±2.73)	(9.43±0.63) ^{b)}
Cs_3 -2D	21.36	1.03	49.18	10.68 ^{a)}
	(20.74±1.29)	(1.02±0.01)	(45.66±3.52)	(9.66±1.02) ^{b)}
Cs_5 -2D	22.08	1.04	56.96	13.08 ^{a)}
	(22.62±0.54)	(1.04±0)	(49.39±7.57)	(11.56±1.52) ^{b)}
Cs_{10} -2D	23.16	1.05	60.75	14.67 ^{a)}
	(21.90±1.26)	(1.04±0.01)	(56.07±4.68)	(13.49±1.18) ^{b)}
Cs_{15} -2D	22.71	1.03	58.58	14.12 ^{a)}
	(21.59±1.12)	(1.00±0.03)	(55.20±3.38)	(12.23±1.89) ^{b)}

注: a)为最高效率; b)为平均值.

在不同退火温度下的照片. 可以看出, 当退火温度升至 180 °C 时, 未掺杂的样品变黄, 说明其开始分解. 而 Cs_{10} -2D 和 Cs_{15} -2D 样品没有明显的颜色变化, 说明其稳定性较好. 这表明 CsI 掺杂能够提高 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜的热稳定性.

图 8 为不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 为吸收层制备的钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线, 表 1 为光伏性能参数. 随着 CsI 掺杂浓度增大, 电池性能提升, 掺杂浓度为 10%, 效率最高, 掺杂浓度进一步增大时电池性能下降. 从 PL 和 TRPL 谱 (图 5) 中看出, CsI 掺杂浓度为 5% 时钙钛矿薄膜内部缺陷最少, 而掺杂浓度为 10% 电池效率最高. 这是由于掺杂浓度为 10% 的薄膜晶粒大、表面平整, 有利于和空穴传输层形成好的接触, 提升了钙钛矿电池的性能. CsI 掺杂浓度为 10% 时, 电池最高效率为 14.67%, 比未掺杂的电池效率提升 45.8%. 相应的

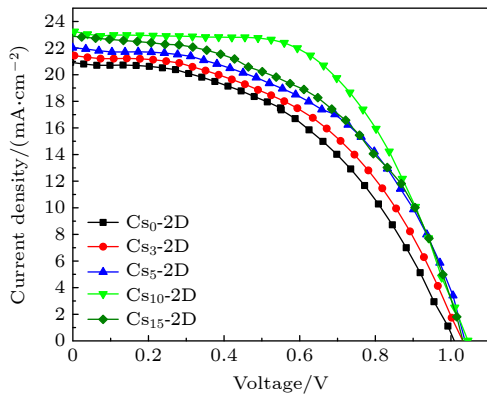


图 8 不同 CsI 掺杂浓度 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线

Fig. 8. J - V curves of $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ perovskite solar cells doped with different CsI content.

J_{sc} 从 21.05 mA/cm^2 增至 23.16 mA/cm^2 , V_{oc} 从 1.01 V 增至 1.05 V, FF 从 48.40% 增至 60.75%.

4 结 论

本文研究了 CsI 掺杂对二维 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿薄膜及太阳能电池的影响. 结果表明, 适量的 CsI 掺杂能提高薄膜的质量和稳定性, 进而提升太阳能电池的性能. SEM, XRD 和 PL 测量表明: 当 CsI 掺杂浓度为 10% 时, 薄膜表面形貌较好、晶粒增大和内部缺陷减少. 由于 Cs^+ 以替位形式掺杂到钙钛矿薄膜, 即 Cs^+ 离子取代钙钛矿中 MA^+ 离子, 增强了钙钛矿薄膜的热稳定性. 当 CsI 掺杂浓度为 10% 时, 制备的二维 $(\text{CMA})_2\text{MA}_8\text{Pb}_9\text{I}_{28}$ 钙钛矿太阳能电池的效率最高, 为 14.67%, 相比未掺杂的电池效率提升了 45.8%.

参考文献

- [1] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [2] Stranks S D, Snaith Henry J 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 391
- [3] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [4] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [5] Wang M, Tan S, Zhao Y, et al. 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2007520
- [6] Ponseca C S, Savenije T J, Abdellah M, et al. 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5189
- [7] Brenner T M, Egger D A, Kronik L, Hodes G, Cahen D 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 15007
- [8] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [9] Zhao Y, Zhu K 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 655
- [10] Wolf S D, Holovsky J, Moon S J, et al. 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1035

- [11] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photonics* **8** 489
- [12] Wu Z W, Bai S, Xiang J, Yuan Z C, Yang Y G, Cui W, Gao X Y, Liu Z, Jin Y Z, Sun B Q 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [13] Kim H S, Seo J Y, Park N G 2016 *Chem. Sus. Chem* **9** 2528
- [14] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K, Habisreutinger S N, Petrozza A, Snaith H J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500963
- [15] Jeon N, Noh J, Yang W, Kim Y, Ryu S, Seo J, Seok S 2015 *Nature* **517** 476
- [16] Tan H, Jain A, Voznyy O, et al. 2017 *Science* **355** 722
- [17] Raghavan C M, Chen T P, Li S S, et al. 2018 *Nano Lett.* **18** 3221
- [18] Wei Y, Chu H L, Tian Y Y, Chen B Q, Wu K F, Wang J H, Yang X C, Cai B, Zhang Y F, Zhao J J 2019 *Adv. Energy Mater.* **1** 900612
- [19] Wu Y H, Ding Y, Liu X Y, Ding X H, Liu X P, Pan X, Dai S Y 2020 *Sci. China Mater.* **63** 47
- [20] Chang R G, Yan Y T, Zhang J Y, Zhu Z L, Gu J H 2020 *Thin Solid Films.* **712** 138279

Cesium doping for improving performance of inverse-graded 2D (CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈ perovskite film and solar cells*

Wang Shi-Dong Yan Ya-Ting Wang Rui-Ying Zhu Zhi-Li Gu Jin-Hua[†]

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physics and Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 9 March 2023; revised manuscript received 7 May 2023)

Abstract

Compared with three-dimensional (3D) perovskites, two-dimensional (2D) perovskites have excellent environmental stability. However, the efficiency of 2D perovskite solar cells is still lower than that of their 3D counterparts owing to the poor carrier transport. In order to improve the efficiency of 2D perovskite solar cells, the cesium (Cs) doping 2D (CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈ films with an inverse gradient structure (small n quantum well (QW) located at the surface and large n QW at the bottom) are prepared. The inverse gradient QW structure has the advantages of being more moisture-resistant (small n QW protects the vulnerable large n QW from being attacked by water molecules) and favoring self-driven charge transport (type-II band alignment between different phases). The results show that the quality and thermal stability of 2D (CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈ film can be effectively improved by using Cs doping. The SEM images show that the film grains become larger, and the surface is smoother and more compact with CsI content increasing. When CsI increases to 15%, the surface becomes coarse. From the XRD, it can be seen that the crystallinity of perovskite is improved with CsI doping, and it reaches saturation when CsI content increases to 10%. The PL intensity of the film with 5% CsI is higher than the others', implying a relatively low non-radiative recombination loss and low defect state in that film. Therefore, the minority carrier average lifetime of film doped with 5% CsI is the longest. The absorption is almost unchanged when CsI is doped. The thermal stability of film can be effectively improved when CsI exceeds 10%. Considering the SEM images, crystallinity, PL intensity, light absorption and thermal stability of perovskite, the optimized CsI doped concentration is 10% in our work. Finally, the highest efficiency of (CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈ perovskite solar cells doped with 10% CsI content reaches to 14.67%, with a short-circuit current density (J_{SC}) of 23.16 mA/cm², an open-circuit voltage (V_{oc}) of 1.05 V and a fill factor (FF) of 60.75%. The efficiency of the undoped cells is 10.06%, which is lower than that of CsI doped cells (10%). Therefore, CsI doping is an effective method to further improve the efficiency and thermal stability of 2D perovskite solar cells.

Keywords: Cs doping, solar cells, 2D perovskite films, stability

PACS: 88.40.H-, 68.55.-a, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.72.20230357

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274375).

† Corresponding author. E-mail: gujinh@zzu.edu.cn

铯掺杂提升反梯度结构二维(CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈钙钛矿薄膜及太阳电池的性能

王仕东 闫雅婷 王瑞英 朱志立 谷锦华

Cesium doping for improving performance of inverse-graded 2D (CMA)₂MA₈Pb₉I₂₈ perovskite film and solar cells

Wang Shi-Dong Yan Ya-Ting Wang Rui-Ying Zhu Zhi-Li Gu Jin-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 138801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230357

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230357>

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

十二烷二酸修饰TiO₂电子传输层改善钙钛矿太阳电池的电流特性

Improvement of current characteristic of perovskite solar cells using dodecanedioic acid modified TiO₂ electron transporting layer

物理学报. 2018, 67(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172779>

吸收层离子掺杂提高有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

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>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

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>

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>