

动态热风辅助再结晶策略改善 CsPbI₂Br 钙钛矿在大气环境下的结晶及其光电性能*

张子发¹⁾ 袁翔¹⁾ 鹿颖申¹⁾ 何丹敏¹⁾ 严全河¹⁾ 曹浩宇¹⁾
洪峰¹⁾ 蒋最敏²⁾ 徐闰³⁾ 马忠权¹⁾ 宋宏伟¹⁾ 徐飞^{1)2)†}

1) (上海大学理学院, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

2) (复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

3) (上海大学电子信息材料系, 上海 200444)

(2024 年 1 月 22 日收到; 2024 年 2 月 19 日收到修改稿)

CsPbI₂Br 薄膜在大气环境下制备存在覆盖率低、结晶质量差和结构稳定性差等问题. 本文提出了一种动态热风辅助再结晶策略 (dynamic hot-air assisted recrystallization, DHR), 在相对湿度大于 60% (>60% RH) 的大气环境下, 制备出高覆盖率、(100) 择优取向、大尺寸晶粒、结构稳定、光电性能好的 CsPbI₂Br 薄膜. 这是由于动态热风过程能够有效提高薄膜的覆盖率和获得 (100) 择优取向的结晶, 但晶粒尺寸会显著减小 ($R_{\text{ave}} = 0.32 \mu\text{m}$) 并伴随着大量的晶界形成, 从而加剧载流子的非辐射复合 ($\tau_{\text{ave}} = 99 \text{ ns}$); 而通过再结晶过程, 可进一步提高 (100) 择优取向的结晶和显著增大晶粒尺寸 ($R_{\text{ave}} = 2.63 \mu\text{m}$), 从而提高薄膜的光致发光强度和荧光寿命 ($\tau_{\text{ave}} = 118 \text{ ns}$). 由 DHR 策略制备的未封装 CsPbI₂Br 太阳能电池具备高光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE = 17.55%)、低迟滞因子 (hysteresis index, HI = 2.34%) 和长期的储存稳定性 (air, >60% RH, 40 天, 初始 PCE 的 96%) 等特性.

关键词: CsPbI₂Br, 动态热风辅助再结晶, 大气环境, 光电性能

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 81.15.-z, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.73.20240153

1 引言

近年来, 有机无机杂化钙钛矿太阳能电池在光伏领域展现出优异的光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE), 引起了研究者的广泛关注^[1-3]. 然而, 有机无机杂化钙钛矿中的有机阳离子如甲胺基团或甲脒基团 (methylamine, MA⁺; formamidinium, FA⁺) 在高温下极易与氧或水反应, 导致钙钛矿结构最终分解为有机气体和碘化铅^[4]. 为了克服有机阳离子的不稳定性问题, 研究者转

向到耐热的全无机 CsPbX₃ (X 为 Cl, Br, I 或混合卤素) 钙钛矿的研究^[5-7]. 如混合卤化物钙钛矿 CsPbI₂Br 因其优异的热稳定以及合适的带隙 (1.90 eV), 可作为半透明太阳能电池和叠层电池中的顶电池而备受关注^[8,9]. 虽然可以通过手套箱制备高性能 CsPbI₂Br 太阳能电池^[10-13], 但这种制备方法不仅增加了成本而且制造工艺复杂, 并不适合低成本的商业化制造^[14]. 而在大气环境下制备的 CsPbI₂Br 薄膜易受湿度的影响, 存在覆盖率低、结晶质量差、孔洞多、易转变为非钙钛矿相 (δ 相) 等问题^[15,16]. 为了解决大气环境下制备 CsPbI₂Br 薄

* 国家自然科学基金 (批准号: 62350054, 12175131, 12374379) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: feixu@shu.edu.cn

膜的问题,一种可行的方法是在前驱体溶液中形成络合物来延缓结晶过程,以减少环境中水分的影响.如 Duan 等^[17]利用前驱体溶液中形成的络合物 ($\text{HCOOH}\cdot\text{Cs}^+$) 延缓了结晶过程,并保护了薄膜不受水分的影响,在相对湿度为 30% (30% RH) 的大气环境下制备出了高质量的 CsPbI_2Br 薄膜,使 CsPbI_2Br 太阳能电池的 PCE 达到 16.14%. 另一种可行的方法是在成膜过程中尽可能地减少 CsPbI_2Br 薄膜周围的水分.例如, Mali 等^[18]首次利用动态热风法 (dynamic hot-air, DHA) 在 25%—35% RH 的大气环境下制备出了致密的 CsPbI_2Br 薄膜,但是晶粒尺寸较小,使其太阳能电池的 PCE 仅达到 14.85%. 而 Xiao 等^[19]引入三水合醋酸铅 ($\text{PbAc}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 添加剂,利用 Pb^{2+} 和 Ac^- 之间的相互作用降低了形核位点从而减缓了晶体生长,弥补了动态热风法加快了溶剂的蒸发速率、导致晶粒尺寸显著减小的不足,实现了晶粒较大、致密的 CsPbI_2Br 薄膜,使其太阳能电池的 PCE 达到 17.39%,但长期稳定性有待提高.

为了能够改善动态热风法中晶体生长和长期稳定性的问题,我们提出了一种大气环境下的动态热风辅助再结晶 (dynamic hot-air assisted recrystallization, DHR) 策略,即使用高黏度系数的绿色溶剂-醋酸甲胺离子溶液 (methylamine acetate, MAAC) 对动态热风法所生成的薄膜进行再结晶处理.通过该策略,在 $>60\%$ RH 的大气环境下制备出高覆盖率、(100) 择优取向、大尺寸晶粒、表面粗糙度小、低缺陷密度、结构稳定的 CsPbI_2Br 薄膜.动态热风过程能够有效减少薄膜周围的水分并且加快溶剂的蒸发速率,使得前驱体溶液中的形核位点增加,提高了薄膜的覆盖率;可实现 (100) 择优取向 ($I_{(110)}/I_{(200)} = 0.010$),但不可避免地造成了晶粒尺寸的减小 ($R_{\text{ave}} = 0.32 \mu\text{m}$) 并伴随着大量的晶界形成,晶界处的陷阱态加剧了载流子的非辐射复合 ($\tau_{\text{ave}} = 99 \text{ ns}$).而再结晶过程能够显著增大薄膜的晶粒尺寸 ($R_{\text{ave}} = 2.63 \mu\text{m}$) 和进一步提高 (100) 择优取向 ($I_{(110)}/I_{(200)} = 0.006$),从而明显增大薄膜的光致发光强度和荧光寿命 ($\tau_{\text{ave}} = 118 \text{ ns}$).利用该策略制备出的未封装 CsPbI_2Br 钙钛矿太阳能电池展示出高的 PCE (17.55%)、低迟滞因子 (hysteresis index, $\text{HI} = 2.34\%$)、高的可重复性以及长期的储存稳定性 (air, $>60\%$ RH, 40 天,初始 PCE 的 96%) 等特性.

2 实验部分

本实验使用的化学原材料主要包括以下化学品:碘化铯 (CsI , 99.9%),碘化铅 (PbI_2 , 99.9%),溴化铅 (PbBr_2 , 99.9%),醋酸甲胺离子溶液 (MAAC, 99.9%),二甲基亚砜 (DMSO, 99.9%),N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%),金丝 (Au, 99.999%).所有化学品均按原规格使用,无需进一步纯化.

CsPbI_2Br 前驱体溶液配制如下:将 3.5 mmol 的 CsI 粉末和 1.75 mmol 的 PbI_2 粉末及 1.75 mmol 的 PbBr_2 粉末溶解在 3.68 mL DMSO 溶剂中;再加入 0.92 mL DMF 溶剂,在 60 °C 搅拌台上进行搅拌;直至完全溶解为澄清淡黄色透明溶液.二氧化锡 (SnO_2) 前驱体溶液配制如下:用去离子水稀释质量分数 15% 的 SnO_2 胶体分散液,配成质量分数 3% 的前驱体溶液. 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二苄 (Spiro-OMeTAD) 前驱体溶液配制如下:将 72.3 mg Spiro-OMeTAD, 35 μL 双 (三氟甲烷) 磺酰胺锂盐 (Li-TFSI) 原液 (260 mg Li-TFSI 溶于 1 mL 乙腈), 30 μL 4-叔丁基吡啶溶于 1 mL 氯苯中.

太阳能电池采用 nip 型器件结构,即 ITO/ SnO_2 / CsPbI_2Br /Spiro-OMeTAD/Au.首先,氧化铟锡导电玻璃 (ITO) 衬底依次在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗;将其使用氮气流吹干,再进行紫外线臭氧处理 15 min.衬底预处理后,将 SnO_2 前驱液滴在衬底上,以 4000 r/min 的转速快速旋转 30 s,再放置在 160 °C 加热台上退火 1 h.在 $>60\%$ RH 的大气环境下,将 CsPbI_2Br 前驱体溶液滴在 SnO_2 层上,先以 1000 r/min 的转速旋转 10 s,再以 2500 r/min 的转速旋转 30 s.在旋涂的最后 10 s,使用 GHG 20-63 型热风枪 (出口温度为 160 °C) 在薄膜上方 4 cm 处辅助薄膜结晶.然后将薄膜放置在 160 °C 加热台上退火 6 min.再将薄膜放置在 260 °C 加热台上,并将滴有 60 μL 的 MAAC 离子溶液的载玻片放在薄膜旁,扣上玻璃培养皿让薄膜在 MAAC 蒸汽氛围下退火 2 min.待薄膜冷却后,将 Spiro-OMeTAD 前驱体溶液滴在 CsPbI_2Br 薄膜上,以 3000 r/min 的转速旋转 30 s.最后,在 Spiro-OMeTAD 层上蒸镀 80 nm 厚的金电极,电池的有效面积为 0.1 cm^2 .为了简化描述,将未使用策略制备的 CsPbI_2Br 薄膜 (器件),

命名为对照组 (Control) 薄膜 (器件); 经过策略优化制备的 CsPbI₂Br 薄膜 (器件), 统称为优化组薄膜 (器件). 其中, 仅使用再结晶策略优化的 CsPbI₂Br 薄膜 (器件), 命名为 REC 薄膜 (器件); 仅使用动态热风辅助策略优化的 CsPbI₂Br 薄膜 (器件), 命名为 DHA 薄膜 (器件); 使用动态热风辅助再结晶策略优化的 CsPbI₂Br 薄膜 (器件), 命名为 DHR 薄膜 (器件).

使用第一性原理软件包 VASP 的 HSE06 杂化泛函计算能带结构^[20]. 采用 VHX-600 型光学显微镜 (OM) 观测钙钛矿薄膜表面形貌. 采用 Dimension Edge 型原子力显微镜 (AFM) 来表征薄膜微观区域的形貌变化, 并测量了薄膜的粗糙度. 从目前已报道的文献^[21–23]来看, 用 AFM 获得的表面形貌与扫描电子显微镜相差不大, 因此根据 AFM 表征的表面形貌统计出薄膜的平均晶粒尺寸. 采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量钙钛矿薄膜的晶体结构. 采用晶体结构建模软件 VESTA 计算 CsPbI₂Br 粉末的 XRD. 采用 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计测量钙钛矿薄膜的光吸收参数. 采用由实验室自行搭建的光电集成测量系统测量钙钛矿薄膜光致发光 (PL) 和电池的外量子效率 (EQE)^[24,25]. 采用 Fluorolog-QM 系列光谱仪测量时间分辨 PL 谱 (TRPL). 利用太阳光模拟器在标准太阳光辐照下 (AM 1.5 G, 100 mW/cm²) 测量器件的光伏性能, 测量前使用标定的晶硅电池进行校准. 为了验证器件的重复性, 每组器件采用 15 片电池.

3 结果与讨论

为了从形貌和相结构上探究不同优化策略对 CsPbI₂Br 薄膜的影响, 进行了 OM, AFM 和 XRD 测试. 如图 1(a) 所示, 由于高湿度 (>60%, RH) 大气环境中水分的影响, 对照组薄膜的覆盖率较低, 其晶粒呈岛状分布, 并且表面存在大量孔洞. 与对照组薄膜不同的是, REC 薄膜的晶粒略显聚集, 但其薄膜表面仍存在许多孔洞. 而 DHA 薄膜和 DHR 薄膜的表面形貌十分致密并且无孔洞存在, 这可能是因为动态热风过程加快了溶剂的蒸发速率, 使得前驱体溶液中的形核位点增加, 从而显著提高了薄膜的覆盖率. 进一步观察薄膜微观区域的形貌并进行晶粒尺寸统计发现 (图 1(b), (c)), 对照组薄膜

的表面粗糙度 (RMS) 和平均晶粒尺寸 (R_{ave}) 分别为 107.0 nm 和 0.96 μm , REC 薄膜的表面粗糙度有所减小 (RMS = 94.7 nm) 而 R_{ave} 略微增大 (1.02 μm). 与对照组薄膜相比, DHA 薄膜的表面粗糙度显著降低 (RMS = 18.1 nm), 但晶粒尺寸显著减小 ($R_{\text{ave}} = 0.32 \mu\text{m}$), 溶剂蒸发速率的加快不可避免地造成了晶粒尺寸的减小. 值得注意的是, 虽然 REC 薄膜与 DHR 薄膜都经过了一步再结晶过程, 但 DHR 薄膜的平均晶粒尺寸显著增大 ($R_{\text{ave}} = 2.63 \mu\text{m}$), 并且具有最低的表面粗糙度 (RMS = 17.4 nm), 这表明 DHR 策略可以利用动态热风法中薄膜高覆盖率的特点, 通过增大晶粒间的接触面积使得再结晶过程充分进行. 如图 1(d) 所示, 对照组薄膜的 XRD 呈现出 3 个主要的衍射峰, 分别对应于 α 相 CsPbI₂Br 的 (100), (110) 和 (200) 衍射面, 与计算结果保持一致. 与对照组薄膜相比, DHR 薄膜的 (100) 和 (200) 衍射峰强度明显增大, 表明 DHR 薄膜的结晶质量显著提高. 为了半定量比较出不同薄膜取向的择优性, 进一步计算 (110) 和 (200) 衍射峰强度之比 ($I_{(110)}/I_{(200)}$), 由此得出 4 组薄膜的 $I_{(110)}/I_{(200)}$ 分别为 0.143, 0.062, 0.010, 0.006. 对照组薄膜的 $I_{(110)}/I_{(200)}$ 接近粉末衍射的计算值 (0.147), 说明对照组薄膜生长不具有择优性; 而 DHR 薄膜的 $I_{(110)}/I_{(200)}$ 远小于粉末衍射的计算值, 说明其呈现出高度的 (100) 择优取向. 一般地, 利用旋涂法制备 CsPbI₂Br 薄膜的过程可分为 3 个阶段: 随着溶剂中的有机溶剂 DMF, DMSO 逐渐挥发, 前驱体溶液达到过饱和状态 (阶段 1); 当加热台提供足够的热量时, 克服了对应的吉布斯自由能, 晶胚达到临界形核半径开始形核 (阶段 2); 当薄膜中的配位溶剂开始蒸发, 晶体随之快速生长 (阶段 3). 其中, 晶体生长过程十分迅速并且易受环境中水分的影响. 虽然动态热风过程可以减少薄膜周围的水分并提高薄膜的覆盖率, 但该过程加快了溶剂的蒸发速率, 导致晶粒尺寸显著减小. 由于醋酸根 (Ac⁻) 中的碳-氧双键与 PbI₂ 之间具有强相互作用^[26], 促使 CsPbI₂Br 薄膜在再结晶过程中产生了中间相^[27], 这种中间相会由于 MAAC 的加热蒸发而迅速转变^[28]. 此外, 由于晶粒具有较高的表面能, 相邻的小尺寸晶粒会发生溶解再结晶. 因此, MAAC 不仅起到溶剂的作用, 而且作为媒介促进了 CsPbI₂Br 的快速结晶. 从而动态热风辅助再结晶策略可以显著改善晶体的生长,

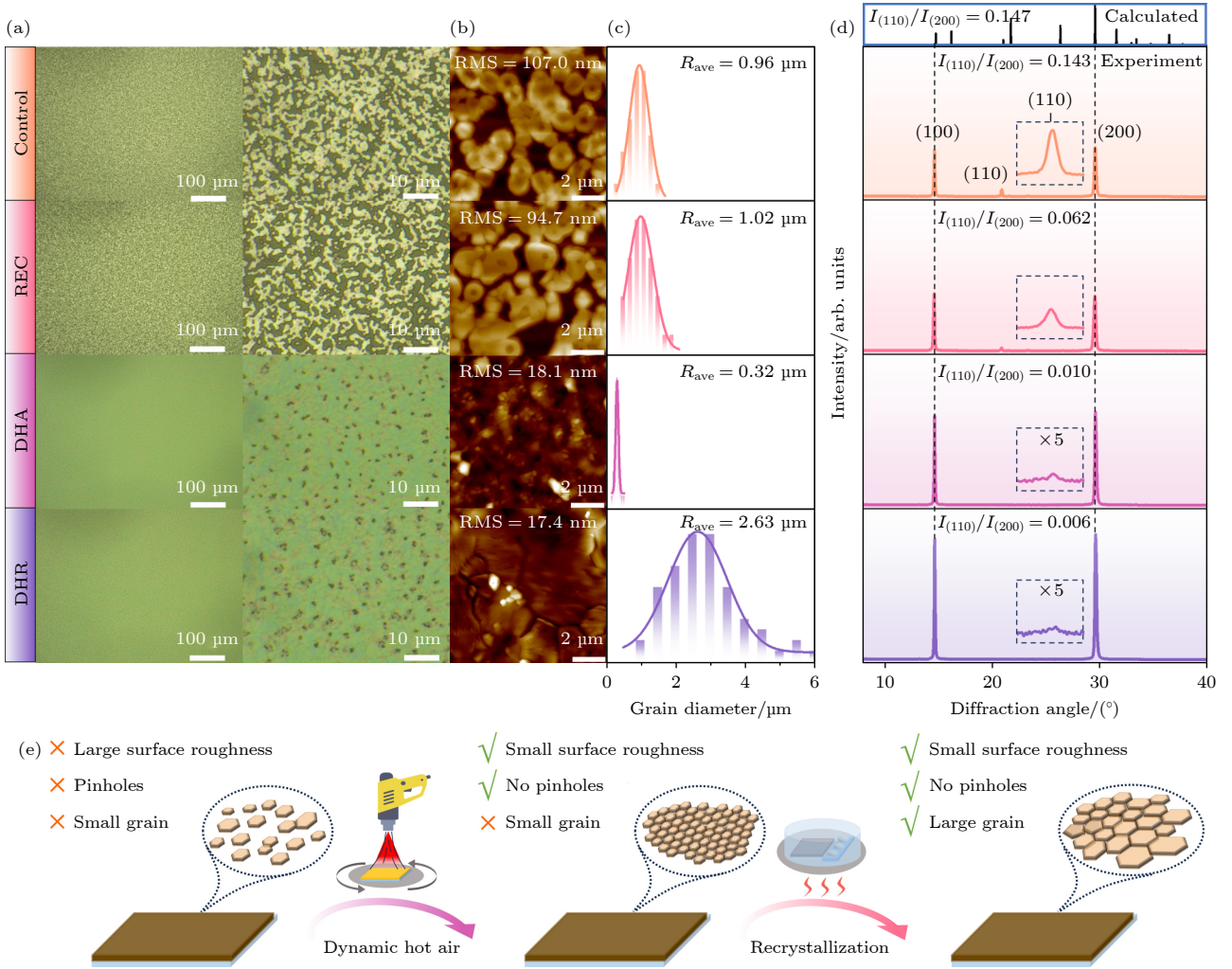


图 1 对照组和优化组薄膜的 (a) OM 表面形貌图、(b) AFM 表面形貌图、(c) 晶粒尺寸统计图、(d) XRD 图谱和 (e) 示意图

Fig. 1. The (a) OM images, (b) AFM images, (c) grain size statistics, (d) XRD patterns, and (e) schematic of the control group and optimized group thin films.

制备出晶粒大、(100) 择优取向、表面粗糙度小、无孔洞的 CsPbI₂Br 薄膜 (图 1(e)), 具有大晶粒尺寸的钙钛矿薄膜更有利于实现良好的电荷运输、器件性能和长期稳定性^[29].

为了探究 CsPbI₂Br 的电子结构, 首先对其单胞进行结构优化, 得到的晶格常数为 $a = b = 6.40 \text{ \AA}$, $c = 5.98 \text{ \AA}$ (图 2(a)). 进一步, 利用 HSE 杂化泛函计算了 CsPbI₂Br 的能带结构. 如图 2(b) 所示, 其导带底和价带顶都位于倒空间的 A 点 (0.5, 0.5, 0.5), 表明 CsPbI₂Br 是直接带隙半导体材料, 计算得到其带隙为 1.99 eV, 接近实验测试得到的光学带隙. 对于直接带隙半导体, 可以通过 Tauc 方程拟合吸收系数 α 得到材料的光学带隙 E_g ^[30], 公式为

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中 h 为普朗克常数, ν 为光频率. 进行线性拟合得到的横坐标截距为样品的 E_g , 由此得出 4 组薄膜的 E_g 分别为 1.86, 1.86, 1.88, 1.88 eV (图 2(c)). 结合 XRD 的测量结果, 表明 DHR 策略并不会改变材料的晶体结构和光学带隙. 与对照组薄膜相比, DHR 薄膜的 PL 强度得到了显著的提高, 这表明由缺陷引起的非辐射复合明显减少, 这可能与其大的晶粒尺寸和较高的结晶质量有关^[31]. 此外, 沉积在 SnO₂ 上的 DHR 薄膜表现出强的发光淬灭, 说明动态热风辅助再结晶策略有利于电子传输层抽取钙钛矿 (perovskite, PVSK) 中的电子.

为了进一步探究不同的优化策略对 CsPbI₂Br 薄膜光学性质的影响, 通过拟合吸收系数的对数形式的斜率得到薄膜的乌尔巴赫能量 (Urbach energy, E_U)^[32]:

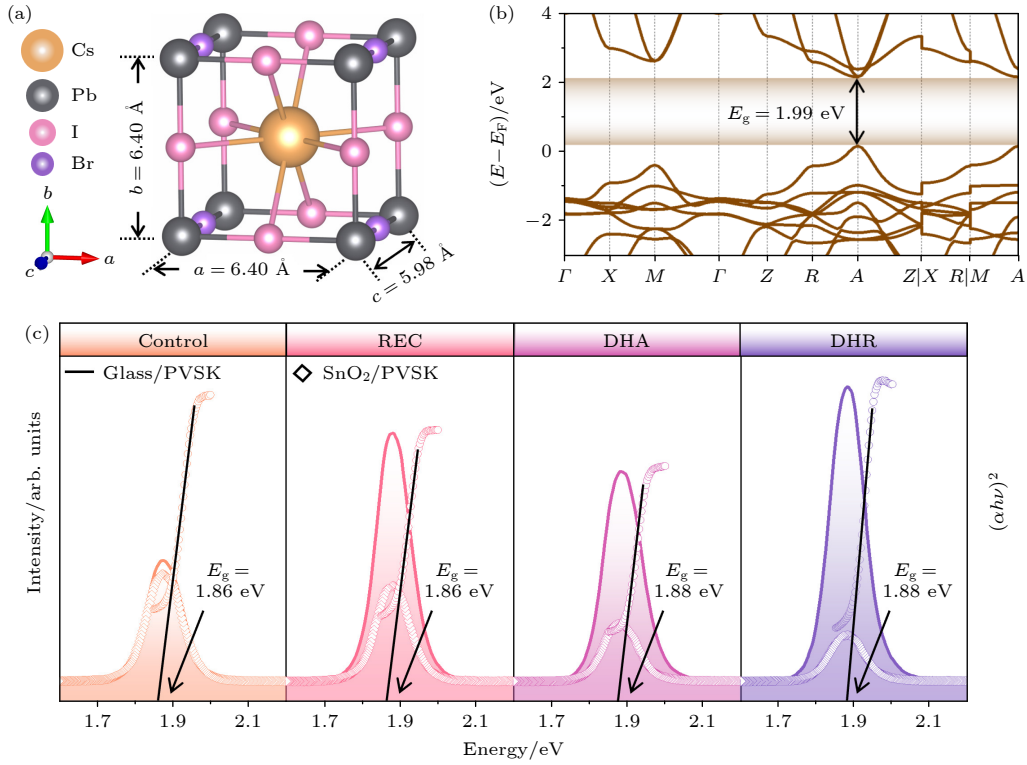


图 2 CsPbI₂Br 单胞的 (a) 晶体结构和 (b) 能带结构; 对照组和优化组薄膜的 (c) 紫外-可见吸收光谱及 PL 光谱 (实线表示玻璃基底上 PVSK 的 PL 光谱; 方块表示 SnO₂ 上 PVSK 的 PL 光谱)

Fig. 2. (a) Crystal structure and (b) band structure of CsPbI₂Br unit cell; (c) UV-vis absorption spectra and PL spectra of the control group and optimized group thin films (the solid line represents the PL spectra of PVSK on glass; the square dots represent the PL spectra of PVSK on SnO₂).

$$\ln \alpha = \frac{h\nu}{E_U} - \frac{E_g}{E_U} + \ln \alpha_0, \quad (2)$$

其中 α_0 为常数. 如图 3(a) 所示, 在 4 个样品中, DHR 薄膜具有最低的乌尔巴赫能量 ($E_U = 48.9$ meV), 表明 DHR 薄膜中的晶格更加有序, 结晶度显著提升 [32]. 此外, 从肉眼上看对照组薄膜颜色的均匀性很差, 大部分区域呈现出淡白色. 然而, DHR 薄膜则呈现出均匀的深棕色, 并且在 700—900 nm 范围内的透射率远高于对照组薄膜, 在带隙外保持高的透射率更适合应用于半透明太阳能电池和叠层电池的顶电池中. CsPbI₂Br 薄膜的 TRPL 光谱可以通过双指数函数进行拟合 [7]:

$$f(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (3)$$

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (4)$$

其中, τ_1 为快衰减分量, 表示表面复合载流子寿命; τ_2 为慢衰减分量, 表示体复合载流子寿命; A_1, A_2 分别为 τ_1 和 τ_2 的衰减振幅. 如图 3(c) 所示, DHR 薄膜的平均载流子寿命 (τ_{ave}) 最长, 其 τ_{ave} 为 118 ns. 从表 1 看出, 经过再结晶优化后, REC 薄膜的

τ_1 和 τ_2 均有提升, 使得 τ_{ave} 增至 112 ns. 然而, 仅使用动态热风法优化后, DHA 薄膜的表面复合寿命显著降低 ($\tau_1 = 2.77$ ns), 这可以归因于晶粒尺寸的减小 (即更多的晶界), 晶界处的陷阱态加剧了载流子的非辐射复合 [33]. 但 DHA 薄膜的 A_2 明显增大 ($A_2 = 0.29$), 可能与其致密性的改善有关. 值得注意的是, DHR 薄膜在 A_2 显著增大的同时 ($A_2 = 0.31$), 保持了较大的表面复合寿命 ($\tau_1 = 9.36$ ns), 这可以归因于其晶粒尺寸的增大. 为了确定对照组薄膜和优化组薄膜的稳定性, 对两组薄膜进行了长达 20 天的拍照跟踪, 并对薄膜的吸收光谱进行了连续测量 (图 3(d)—(g)). 在 >60% RH 的大气环境下, 对照组薄膜的稳定性较差, 第 20 天时样品中大部分区域的颜色已变成淡黄色; 同时, 对照组薄膜的吸收度迅速下降, 表明其已转变为 δ 相, 失去了光学活性. 与对照组薄膜类似, REC 薄膜与 DHA 薄膜都呈现出不同程度的颜色转变和吸收度的减弱. 不同的是, DHR 薄膜在大气环境中储存 20 天后仍保持深棕色, 并且其吸收度的减小可忽略不计. 由于水分子极易与钙钛矿薄膜的晶界处发生反

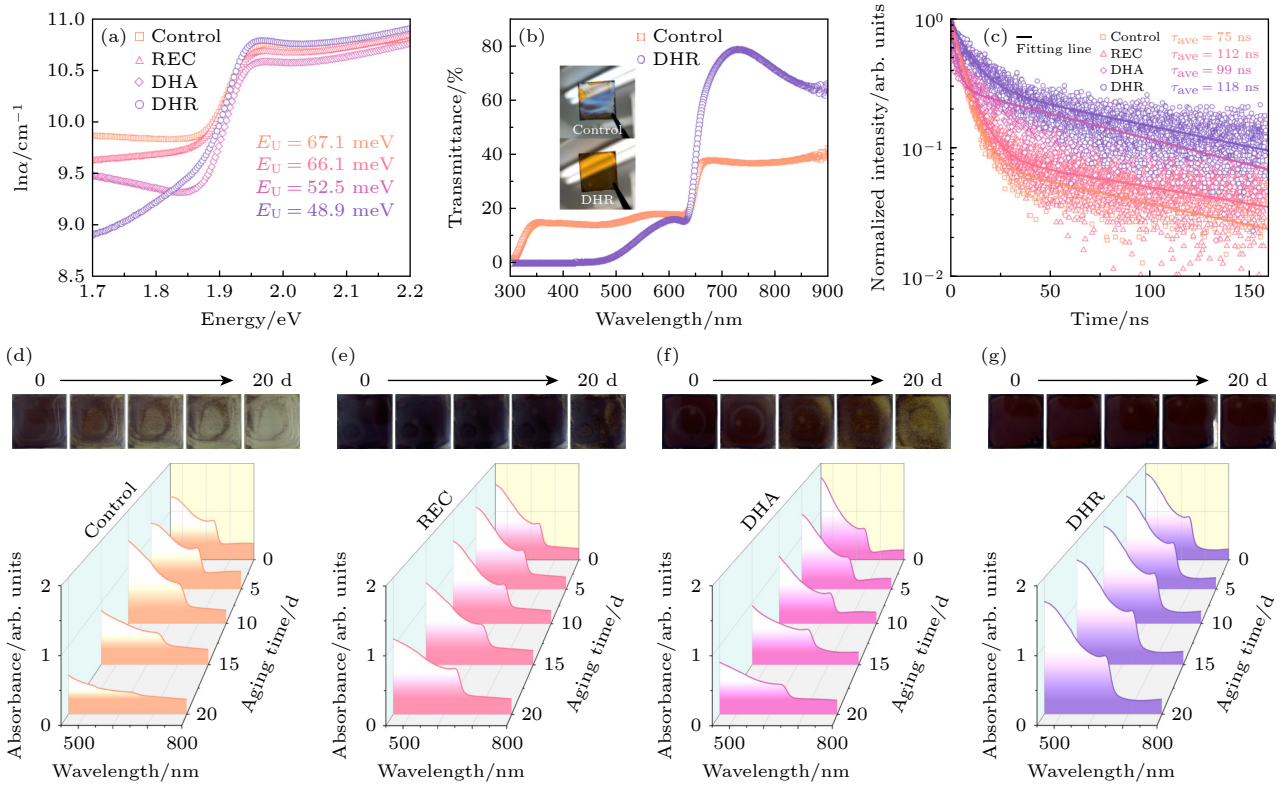


图 3 对照组和优化组薄膜的 (a) 吸收系数的对数形式与光子能量的曲线图, (b) 透射光谱, (c) TRPL 光谱, 以及 (d)–(g) 老化图像及其紫外-可见吸收光谱

Fig. 3. The (a) $\ln(\alpha)$ versus energy, (b) transmission spectra, (c) TRPL spectra, and (d)–(g) photos and UV-vis absorption spectra with aging time of the control group and optimized group thin films.

表 1 对照组与优化组 CsPbI₂Br 薄膜 TRPL 光谱的拟合参数

Table 1. Fitting parameters of TRPL spectra for the control group and optimized group CsPbI₂Br thin films.

Sample	A_1	τ_1 /ns	A_2	τ_2 /ns	τ_{ave} /ns
Control	0.92	6.45	0.08	118	75
REC	0.91	7.35	0.09	160	112
DHA	0.71	2.77	0.29	105	99
DHR	0.69	9.36	0.31	135	118

应, 形成水合物, 从而导致钙钛矿结构崩塌^[34]. 因此, DHR 薄膜的水氧稳定性可以归因于两方面. 一方面, DHR 策略可以获得高质量无孔洞的薄膜, 减小了薄膜表面与水分子的接触面积; 另一方面, DHR 策略显著增大了薄膜的晶粒尺寸, 即减少了薄膜的晶界数量.

为分析钙钛矿太阳能电池的光电性能, 制备了器件结构为 ITO/SnO₂/CsPbI₂Br/Spiro-OMeTAD/Au 的太阳能电池. 如图 4 所示, 对照组器件的开路电压 (V_{OC})、短路电流密度 (J_{SC})、填充因子 (FF) 和光电转换效率 (PCE) 分别是 1.16 V, 13.10 mA/cm², 66.1% 和 10.04%. REC 器件的 V_{OC} 增大至 1.28 V, 但由于其较低的 FF(74.1%), PCE 仅有 14.15%. DHA

器件的 FF 显著增大至 81.4%, 但其 V_{OC} 的提升并不明显 (1.22 V). 值得注意的是, DHR 器件的 V_{OC} , J_{SC} , FF, 和 PCE 分别增至 1.36 V, 15.51 mA/cm², 83.2% 和 17.55%. DHR 器件的光电参数明显高于对照组器件, 其 V_{OC} 和 FF 的显著增大可以归因于薄膜中缺陷态的减少以及更小的表面粗糙度, 更加平整的表面有利于减小层间的接触电阻. 为了评估钙钛矿电池中的迟滞效应, 迟滞因子 (HI) 的计算公式为

$$HI = \frac{PCE(R) - PCE(F)}{PCE(R)}, \quad (5)$$

其中 PCE(R) 和 PCE(F) 分别为反扫曲线与正扫曲线的光电转换效率. 如图 4(b) 所示, 对照组器件

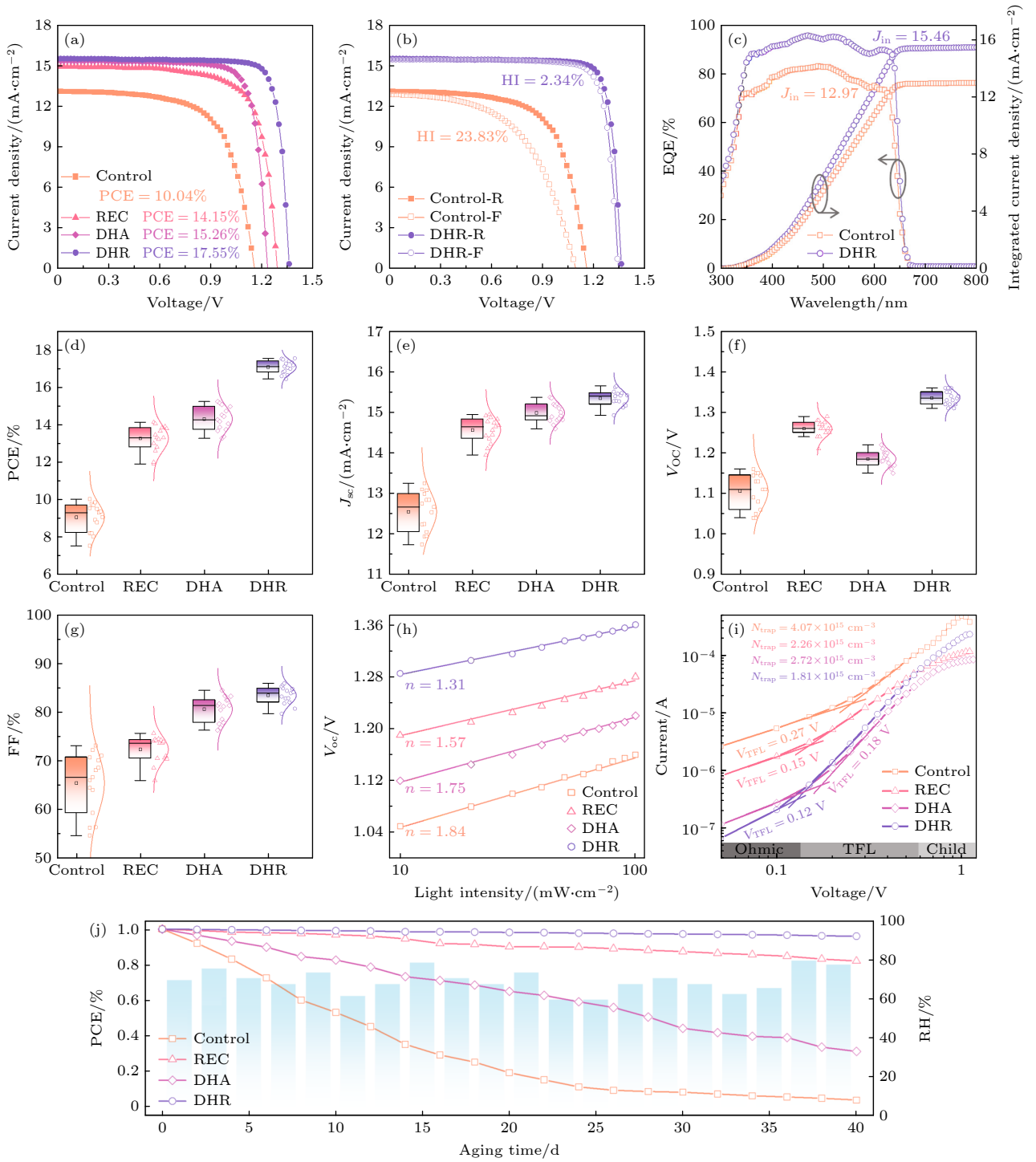


图4 对照组和优化组钙钛矿太阳能电池的 (a) 光电流密度-电压曲线, (b) 光电流密度-电压正反扫描曲线, (c) 外量子效率, (d) 转换效率统计分布图, (e) 短路电流统计分布图, (f) 开路电压统计分布图, (g) 填充因子统计分布图, (h) 开路电压随光照强度变化, (i) 电流-电压曲线, (j) 储存稳定性

Fig. 4. The (a) J - V curves, (b) hysteresis curves, (c) EQE spectra, (d) PCE statistics, (e) J_{sc} statistics, (f) V_{oc} statistics, (g) FF statistics, (h) light intensity-dependent V_{oc} variation, (i) current-voltage curves, and (j) storage stability of the control group and optimized group perovskite solar cells.

的迟滞效应显著 ($HI = 23.83\%$), 而 DHR 器件的迟滞效应可以忽略不计 ($HI = 2.34\%$). 此外, 在 350—650 nm 波长范围内, DHR 器件的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 明显高于

对照组器件, 其积分电流密度达到 $15.46 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 这与 DHR 器件的 J_{sc} 基本一致 (图 4(c)). 为了验证器件的重复性, 统计分析了 4 组器件的 PCE, J_{sc} , V_{oc} 和 FF. 如图 4(d)—(g) 所示, DHR 器件的光

表 2 采用动态热风辅助再结晶策略的 CsPbI₂Br 太阳能电池与其他 CsPbI₂Br 太阳能电池的性能比较
Table 2. Performance comparison of CsPbI₂Br solar cells via dynamic hot-air assisted recrystallization strategy with other reports.

年份	制备环境	策略	效率/%	稳定性	文献
2022	N ₂	Doping	16.20	88.6%, 42 d (air, 30% RH)	[35]
2023	N ₂	Interface engineering	17.33	88.7%, 42 d (air, 10% RH)	[36]
2023	N ₂	Doping	17.70	97%, 42 d (air, 10% RH)	[37]
2019	Air, 25%–35% RH	DHA	14.85	90%, 17 d (air, 85 °C)	[18]
2020	Air, 30% RH	Precursor engineering	16.14	93%, 35 d (air, 30% RH)	[17]
2021	Air, 35% RH	DHA+Doping	17.46	80%, 17 d (air, 30% RH)	[38]
2023	Air, —	DHA+Doping	16.74	90%, 17 d (air, 25% RH)	[39]
2023	Air, 20% RH	DHA+Doping	17.39	84%, 9 d (N ₂ , 85 °C)	[19]
2023	Air, —	Doping	17.38	90%, 42 d (air, 25% RH)	[40]
2023	Air, —	DHA+Doping	17.40	87.25%, 30 d (air, 14% RH)	[41]
2024	Air, >60% RH	DHR	17.55	96%, 40 d (air, >60% RH)	This work

伏参数分布集中, 表明 DHR 策略具有高的可重复性. 太阳能电池的 V_{OC} 对光照强度的依赖关系可以评估缺陷主导的非辐射复合过程, 公式为

$$V_{OC} = \frac{n}{q} k_B T \ln I + B, \quad (6)$$

其中 n 为理想因子, k_B 和 T 为玻尔兹曼常数和温度, I 和 q 为光照强度和基本电荷, B 为常数. 在四组器件中, DHR 器件具有最低的理想因子 ($n = 1.31$), 接近理想因子 1, 说明由缺陷主导的非辐射复合被显著抑制 (图 4(h)). 此外, 还进行了空间电荷限制电流测量, 以定量评估这些器件中的缺陷密度, 公式为

$$N_{trap} = 2V_{TFL}\epsilon_r\epsilon_0/(qL^2), \quad (7)$$

其中 N_{trap} 为缺陷密度, V_{TFL} 为缺陷填充极限电压, ϵ_r 和 ϵ_0 为相对介电常数和真空介电常数, q 为基本电荷, L 为薄膜厚度. 如图 4(i) 所示, 优化组器件的 N_{trap} 明显低于对照组器件 ($N_{trap} = 4.07 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). 其中, DHR 器件具有最小的缺陷密度 ($N_{trap} = 1.81 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 这与 PL 及 TRPL 的分析结果一致. 进一步测试了未封装的对照组器件和优化组器件的储存稳定性. 结果表明, 在 >60% RH 的大气环境下, 仅老化 20 天后, 对照组器件的 PCE 就迅速衰减到初始 PCE 的 19% (图 4(j)). REC 和 DHA 器件的衰减速率有所减缓, 在老化 40 天后, 其 PCE 分别衰减至初始 PCE 的 31% 和 82%. 而 DHR 器件表现出极佳的储存稳定性, 在老化 40 天后, 其 PCE 仅衰减至初始 PCE 的 96%. 表 2 所列为采用 DHR 策略的 CsPbI₂Br 太阳能电池与已报

道的 CsPbI₂Br 太阳能电池的性能比较 [17–19,35–41], 该数据说明了所制备的 DHR 器件在 CsPbI₂Br 太阳能电池中综合性能优异, 具有巨大的应用潜力.

4 结 论

在 >60% RH 的大气环境下, 通过动态热风辅助再结晶策略制备出高覆盖率、(100) 择优取向、大尺寸晶粒、表面粗糙度小、低缺陷密度、结构稳定的 CsPbI₂Br 薄膜. 动态热风过程能够有效减少薄膜周围的水分并且加快溶剂的蒸发速率, 使得前驱体溶液中的形核位点增加, 提高了薄膜的覆盖率; 可实现 (100) 择优取向 ($I_{(110)}/I_{(200)} = 0.010$), 但不可避免地造成了晶粒尺寸的减小 ($R_{ave} = 0.32 \mu\text{m}$) 并伴随着大量的晶界形成, 从而加剧载流子在晶界处的非辐射复合. 由于薄膜的高覆盖率增加了晶粒间的接触面积, 促使再结晶过程进一步提高 (100) 择优取向 ($I_{(110)}/I_{(200)} = 0.006$) 并显著增大薄膜的晶粒尺寸 ($R_{ave} = 2.63 \mu\text{m}$), 从而明显增大薄膜的光致发光强度和荧光寿命 ($\tau_{ave} = 118 \text{ ns}$). 利用该策略制备出的未封装 CsPbI₂Br 太阳能电池 (ITO/SnO₂/CsPbI₂Br/Spiro-OMeTAD/Au) 展示出高的 PCE (17.55%)、低的迟滞因子 (2.34%)、高的可重复性以及长期的储存稳定性 (air, >60% RH, 40 天, 初始 PCE 的 96%) 等特性. 这为在高湿度大气环境下获得高性能、长期稳定的 CsPbI₂Br 薄膜提供了简单而有效的方法, 有望推动钙钛矿/硅串联电池和半透明器件的商业化进程.

参考文献

- [1] Zhang H, Pfeifer L, Zakeeruddin S M, Chu J H, Grätzel M 2023 *Nat. Rev. Chem.* **7** 632
- [2] Zhang S, Ye F Y, Wang X Y, Chen R, Zhang H D, Zhan L Q, Jiang X Y, Li Y W, Ji X Y, Liu S J, Yu M J, Yu F R, Zhang Y L, Wu R H, Liu Z H, Ning Z J, Neher D, Han L Y, Lin Y Z, Tian H, Chen W, Stolterfoht M, Zhang L J, Zhu W H, Wu Y Z 2023 *Science* **380** 404
- [3] Park J, Kim J, Yun H S, Paik M J, Noh E, Mun H J, Kim M G, Shin T J, Seok S I 2023 *Nature* **616** 724
- [4] Ahn N, Kwak K, Jang M S, Yoon H, Lee B Y, Lee J K, Pikhitsa P V, Byun J, Choi M 2016 *Nat. Commun.* **7** 13422
- [5] Xu D F, Wang J A, Duan Y W, Yang S M, Zou H, Yang L, Zhang N, Zhou H, Lei X R, Wu M Z, Liu S Z, Liu Z K 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2304237
- [6] Wang J A, Che Y H, Duan Y W, Liu Z K, Yang S M, Xu D F, Fang Z M, Lei X R, Li Y, Liu S Z 2023 *Adv. Mater.* **35** 2210223
- [7] Li Y R, Zhang Y, Zhu P D, Li J B, Wu J W, Zhang J Y, Zhou X Y, Jiang Z Y, Wang X Z, Xu B M 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2309010
- [8] Zeng Q S, Zhang X Y, Feng X L, Lu S Y, Chen Z L, Yong X, Redfern S A T, Wei H T, Wang H Y, Shen H Z, Zhang W, Zheng W T, Zhang H, Tse J S, Yang B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705393
- [9] Guo Y X, Yin X T, Liu J, Wen S, Wu Y T, Que W X 2019 *Sol. RRL* **3** 1900135
- [10] Long Y, Liu K, Zhang Y L, Li W Z 2021 *Molecules* **26** 3398
- [11] Sun S Q, Xu X W, Sun Q, Yao Q, Cai Y T, Li X Y, Xu Y L, He W, Zhu M, Lv X, Lin F C R, Jen A K Y, Shi T T, Yip H L, Fung M K, Xie Y M 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2204347
- [12] Shan S Q, Xu C, Wu H T, Niu B F, Fu W F, Zuo L J, Chen H Z 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203682
- [13] Liu X Y, Lian H J, Zhou Z R, Zou C, Xie J, Zhang F, Yuan H Y, Yang S, Hou Y, Yang H G 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103933
- [14] Wang Y, Mahmoudi T, Rho W Y, Hahn Y B 2019 *Nano Energy* **64** 103964
- [15] Cheng Y H, Xu X W, Xie Y M, Li H W, Qing J, Ma C Q, Lee C S, So F, Tsang S W 2017 *Sol. RRL* **1** 1700097
- [16] Gao H, Ban C X, Li F M, Yu T, Yang J, Zhu W D, Zhou X X, Fu G, Zou Z G 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 9110
- [17] Duan C Y, Cui J, Zhang M M, Han Y, Yang S M, Zhao H, Bian H T, Yao J X, Zhao K, Liu Z K, Liu S Z 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000691
- [18] Mali S S, Patil J V, Hong C K 2019 *Nano Lett.* **19** 6213
- [19] Xiao H R, Zuo C T, Zhang L X, Zhang W H, Hao F, Yi C Y, Liu F Y, Jin H L, Ding L M 2023 *Nano Energy* **106** 108061
- [20] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [21] Yin G N, Zhao H, Jiang H, Yuan S H, Niu T Q, Zhao K, Liu Z K, Liu S Z 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803269
- [22] Wang J X, Liu Y B, Xiao X D, Bi Z N, Lu Y, Sheng G Z, Cai X S, Zhu Y Q, Xu X Q, Xu G 2021 *Sol. Energy* **216** 7
- [23] Yu F Y, Han Q J, Wang L, Yang S Z, Cai X Y, Zhang C, Ma T L 2021 *Sol. RRL* **5** 2100404
- [24] Cao R N, Xu F, Zhu J B, Ge S, Wang W Z, Xu H T, Xu R, Wu Y L, Ma Z Q, Hong F, Jiang Z M 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600814
- [25] Cao R N, Xu F, Zhu J B, Ge S, Wang W Z, Xu H T, Xu R, Wu Y L, Ma Z Q, Hong F, Jiang Z M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 188801 (in Chinese) [曹汝楠, 徐飞, 朱佳斌, 葛升, 王文贞, 徐海涛, 徐闰, 吴杨琳, 马忠权, 洪峰, 蒋最敏 2016 物理学报 **65** 188801]
- [26] Wang X J, Ran X Q, Liu X T, Gu H, Zuo S W, Hui W, Lu H, Sun B, Gao X Y, Zhang J, Xia Y D, Chen Y H, Huang W 2020 *Angew. Chem. Int. Edit.* **59** 13354
- [27] Hong F, Li Y, Xiang W, Liu X, Jiang Z M, Ma Z Q, Xu F 2021 *Chem. Lett.* **50** 1500
- [28] Chao L F, Xia Y D, Li B X, Xing G C, Chen Y H, Huang W 2019 *Chem* **5** 995
- [29] Haque M A, Troughton J, Baran D 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902762
- [30] Xu F, Wang X, Li Y, Jiang B, Dong Z R, Yang Z C, Kang J X, Shu X, Jiang Z M, Hong F, Xu R, Ma Z Q, Chen T, Xu Z, Xu H T 2022 *Adv. Opt. Mater.* **10** 2200930
- [31] Xue Q F, Bai Y, Liu M Y, Xia R X, Hu Z C, Chen Z M, Jiang X F, Huang F, Yang S H, Matsuo Y, Yip H L, Cao Y 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602333
- [32] Gau D L, Galain I, Aguiar I, Marotti R E 2023 *J. Lumines.* **257** 119765
- [33] Yang B, Dyck O, Poplawsky J, Keum J, Puzos A, Das S, Ivanov I, Rouleau C, Duscher G, Geoegegan D, Xiao K 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 9210
- [34] Zhu Z K, Shang J T, Tang G Q, Wang Z, Cui X X, Jin J J, Zhou Y, Zhang X, Zhang D, Liu X W, Tai Q D 2023 *Chem. Eng. J.* **454** 140163
- [35] Wang A L, Wang J W, Niu X B, Zuo C T, Hao F, Ding L M 2022 *InfoMat* **4** e12263
- [36] Guo Q, Dai Z, Dong C Q, Ding Y J, Jiang N Z, Wang Z B, Gao L, Duan C, Guo Q, Zhou E R 2023 *Chem. Eng. J.* **461** 142025
- [37] Jeong M J, Jeon S W, Kim S Y, Noh J H 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300698
- [38] Mali S S, Patil J V, Shinde P S, de Miguel G, Hong C K 2021 *Matter* **4** 635
- [39] Patil J V, Mali S S, Sadale S B, Hong C K 2023 *Inorg. Chem. Front.* **10** 3213
- [40] Hu Y Q, Cai L J, Xu Z, Wang Z, Zhou Y F, Sun G P, Sun T M, Qi Y B, Zhang S F, Tang Y F 2023 *Inorg. Chem.* **62** 5408
- [41] Bahadur J, Ryu J, Pandey P, Cho S W, Cho J S, Kang D W 2023 *Nanoscale* **15** 3850

Improving crystallization and photoelectric performance of CsPbI₂Br perovskite under ambient air via dynamic hot-air assisted recrystallization strategy*

Zhang Zi-Fa¹⁾ Yuan Xiang¹⁾ Lu Ying-Shen¹⁾ He Dan-Min¹⁾
 Yan Quan-He¹⁾ Cao Hao-Yu¹⁾ Hong Feng¹⁾ Jiang Zui-Min²⁾
 Xu Run³⁾ Ma Zhong-Quan¹⁾ Song Hong-Wei¹⁾ Xu Fei^{1)2)†}

1) (*Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

3) (*Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

(Received 22 January 2024; revised manuscript received 19 February 2024)

Abstract

CsPbI₂Br thin films prepared in ambient air are susceptible to humidity, resulting in low coverage, poor crystallization quality, numerous pinholes, and easy transformation into non perovskite phases. To overcome the troubles of perovskite fabrication in ambient air, a feasible way is to reduce the moisture around the films as much as possible according to dynamic hot-air assisted strategy. However, the hot air accelerates the evaporation rate of solvent, resulting in the decrease of grain size. In order to improve the crystal growth and long-term stability in dynamic hot-air assisted strategy, in this work, we present a dynamic hot-air assisted recrystallization (DHR) strategy to prepare high-quality CsPbI₂Br thin films in ambient air (i.e. the CsPbI₂Br thin films prepared via dynamic hot-air strategy are recrystallized by using a green solvent (methylamine acetate) with high viscosity coefficient). Under ambient air with high humidity (RH>60%), the CsPbI₂Br thin film with high coverage, (100) preferred orientation, large average grain size, and stable structure is prepared via DHR strategy. The dynamic hot-air process can effectively reduce the moisture around the film and increase the nucleation sites in the precursor solution, thereby improving the coverage of the film. However, this process inevitably results in the significant decrease of grain size ($R_{ave} = 0.32 \mu\text{m}$) (i.e. more grain boundaries), exacerbating non-radiative recombination of carriers associated with trap states at these boundaries. The high coverage increases the grain-to-grain contact area, facilitating complete recrystallization. Thus, the recrystallization process can significantly increase the grain size ($R_{ave} = 2.63 \mu\text{m}$) and obtain a (100) preferred orientation ($I_{(110)}/I_{(200)} = 0.006$), resulting in high photoluminescence intensity and long fluorescence lifetime (118 ns). The unencapsulated CsPbI₂Br perovskite solar cell (PSC) optimized via DHR strategy with low hysterescence factor (2.34%) and high repeatability exhibits a high power conversion efficiency (PCE = 17.55%), which is higher than those of most CsPbI₂Br PSCs prepared in ambient air and gloveboxes previously reported. Moreover, the unencapsulated CsPbI₂Br PSC possesses an excellent storage stability under ambient air with high humidity (RH > 60%), remaining 96% of the original PCE after aging 40 days. This provides a promising approach for achieving high-performance and long-term stable CsPbI₂Br films under ambient air with high humidity, which is expected to promote the commercialization process of perovskite/silicon tandem cells and semi-transparent devices.

Keywords: CsPbI₂Br, dynamic hot-air assisted recrystallization, ambient air, photoelectric performance

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 81.15.-z, 73.50.Pz

DOI: [10.7498/aps.73.20240153](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240153)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62350054, 12175131, 12374379).

† Corresponding author. E-mail: feixu@shu.edu.cn

动态热风辅助再结晶策略改善CsPbI₂Br钙钛矿在大气环境下的结晶及其光电性能

张子发 袁翔 鹿颖申 何丹敏 严全河 曹浩宇 洪峰 蒋最敏 徐闰 马忠权 宋宏伟 徐飞

Improving crystallization and photoelectric performance of CsPbI₂Br perovskite under ambient air via dynamic hot-air assisted recrystallization strategy

Zhang Zi-Fa Yuan Xiang Lu Ying-Shen He Dan-Min Yan Quan-He Cao Hao-Yu Hong Feng
Jiang Zui-Min Xu Run Ma Zhong-Quan Song Hong-Wei Xu Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 098803 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240153

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240153>

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

有机铵盐表面稳定化CsPbI₂Br全无机钙钛矿

Organic ammonium salt surface treatment stabilizing all-inorganic CsPbI₂Br perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158805 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190303>

双配体策略制备大气环境下性能稳定的CsPbIBr₂光电探测器

Air-stable CsPbIBr₂ photodetector via dual-ligand-assisted solution strategy

物理学报. 2022, 71(11): 116801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212143>

钙钛矿CsPbX₃(X=Cl, Br, I)与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) and penta-graphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246>

纳米成核点辅助结晶对钙钛矿光电探测器性能的影响

Effect of nano-nucleation sites assisted crystallization on performance of perovskite photodetector

物理学报. 2022, 71(17): 178102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220189>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

对钙钛矿CsPbX₃的X光波段外光电效应的研究

External photoelectric effect of CsPbX₃ perovskite in X-ray region

物理学报. 2021, 70(19): 197901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210651>