丙胺盐酸盐辅助结合气淬法制备高效宽带隙钙钛矿太阳电池*

杨静[1)#] 韩晓静[2)3)4)5)6)#] 刘冬雪[1)†] 石标[2)3)4)5)6)‡] 王鹏阳[2)3)4)5)6)]
许盛之[2)3)4)5)6)] 赵颖[2)3)4)5)6)] 张晓丹[2)3)4)5)6)††]

1) (中国长江三峡集团有限公司, 科学技术研究院, 北京 101199)

2) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300350)

3) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

4) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300350)

5) (化学科学与工程协同创新中心, 天津 300072)

6) (南开大学可再生能源转换与储存中心, 天津 300072)

(2024 年 4 月 23 日收到; 2024 年 6 月 22 日收到修改稿)

宽带隙钙钛矿与晶硅电池结合制备叠层太阳电池, 其效率可以超越单结太阳电池的理论极限. 然而, 宽带隙钙钛矿薄膜结晶速率快, 导致薄膜结晶质量差且具有大量缺陷, 严重降低电池的光电转换性能. 本文采用温和的气淬法制备宽带隙钙钛矿薄膜, 并引入丙胺盐酸盐作为添加剂改善钙钛矿薄膜的结晶质量. 丙胺阳离子与钙钛矿组分相互作用生成了二维钙钛矿相, 钙钛矿以二维相作为生长模板降低了 α 相钙钛矿的形成能, 同时辅助钙钛矿均匀成核和择优取向生长, 增大了晶粒尺寸. 使用该策略制备的带隙为 1.68 eV 的钙钛矿太阳电池实现了 21.48% 的光电转换效率. 此外, 制备的 8 cm×8 cm 的宽带隙钙钛矿薄膜具有良好的均匀性. 本工作为高效、大面积钙钛矿基的光伏器件的制备工艺提供了新的策略.

关键词: 宽带隙钙钛矿, 气淬法, 丙胺盐酸盐, 结晶

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H–, 88.40.hj **DOI:** 10.7498/aps.73.20240561

1 引 言

钙钛矿太阳电池得益于钙钛矿材料优异的光电性能实现了效率的快速提升, 目前单结钙钛矿太阳电池的最高认证效率已达 26.14%[1]. 此外, 钙钛矿材料具有带隙可调的特点, 将宽带隙钙钛矿与窄带隙半导体材料 (如晶硅) 结合制备叠层太阳电池, 能够提高对太阳光谱的利用率, 实现更高的光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE)[2,3]. 截至目前, 钙钛矿/晶硅叠层太阳电池的最高认证效率已达 34.6%[4], 提升叠层电池性能的关键在于高效宽带隙钙钛矿太阳电池的制备, 特别是未来若想实现产业化, 大面积的制备方法亟需开发.

* 中国长江三峡集团有限公司科研项目 (批准号: 202103571)、国家自然科学基金 (批准号: 62274099) 和国家自然科学基金联合基金重点项目 (批准号: U21A2072) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: liu_dongxue@ctg.com.cn

‡ 通信作者. E-mail: biaos_xiaog@163.com

†† 通信作者. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

© 2024 中国物理学会 Chinese Physical Society

制备高质量的钙钛矿有源层是实现高效器件的前提. 目前大多数实验室通过溶液旋涂法制备钙钛矿薄膜, 简单的旋涂操作结合反溶剂萃取能够促进钙钛矿薄膜的形核和生长, 获得致密、结晶质量良好、表面光滑的钙钛矿薄膜[5,6]. 但是, 反溶剂方法中反溶剂滴加窗口较窄, 因此这种方法不适合大面积钙钛矿薄膜的制备[7,8]. 研究者们引入气淬法即使用流动的气体 (氮气、氩气或者干燥空气) 代替反溶剂促进有机溶剂挥发从而调控钙钛矿薄膜的结晶过程, 减少了有毒溶剂的使用, 且有利于大面积钙钛矿薄膜的制备[9–11]. Kaczaral 等[12] 通过对比实验证明气淬法比反溶剂法制备的钙钛矿太阳电池具有更好的可重复性, 使其更有利于制备大面积钙钛矿太阳电池.

钙钛矿带隙的拓宽通常通过在 A 位掺杂铯离子 (cesium, Cs^+) 或在 X 位掺杂溴离子 (bromide, Br^-), 较多的 Cs^+和 Br^-导致钙钛矿结晶速率过快, 结晶质量较差且具有大量缺陷, 因而降低了电池的光电转换效率和稳定性[13–15]. 研究表明, 气淬法作为一种温和的处理工艺, 有利于制备宽带隙钙钛矿太阳电池. Bush 等[16] 使用气淬法制备宽带隙钙钛矿薄膜, 带隙为 1.68 eV 的太阳电池实现了 17.4% 的转换效率. 此外, 该课题组还将气淬法制备的宽带隙钙钛矿薄膜应用于两端钙钛矿/晶硅叠层太阳电池中, 实现了 25% 的光电转换效率[17]. Jiang 等[18] 通过气淬法制备了带隙为 1.75 eV 的宽带隙钙钛矿太阳电池, 延缓了富溴钙钛矿的结晶速率, 降低了钙钛矿薄膜的缺陷密度, 制备的器件获得了 1.33 V 的高开路电压和良好的运行稳定性. Wen 等[19] 使用气淬法制备了 1.8 eV 的宽带隙钙钛矿太阳电池, 通过掺杂二甲基铵阳离子 (dimethylammonium, DMA^+) 和氯离子 (chloride, Cl^-) 拓宽钙钛矿的带隙, 降低溴含量的同时减小了钙钛矿薄膜的晶格应力和缺陷密度. 此外, Szostak 等[11] 通过原位掠入射广角 X 射线散射测试揭示了气淬法制备宽带隙钙钛矿薄膜的结晶过程, 对于 $Cs_xFA_{1-x}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$ 基钙钛矿, N-甲基吡咯烷酮 (1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP) 配位溶剂适用于制备 Cs 含量低的钙钛矿薄膜, 二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 配位溶剂适用于制备 Cs 含量高的钙钛矿薄膜.

在钙钛矿薄膜结晶动力学的研究中, 烷基胺盐酸盐常被用做添加剂调控钙钛矿薄膜的结晶生长. Kim 等[20] 通过理论计算阐述了甲胺盐酸盐 (methylamine hydrochloride, MACl) 提升常规带隙 FAPbI_3 钙钛矿薄膜性能的作用机理. 而烷基链更长的丙胺盐酸盐 (propylamine hydrochloride, PACl) 和丁胺盐酸盐 (butylamine hydrochloride, BACl) 由于阳离子尺寸过大无法形成三维钙钛矿. Park 等[21] 研究了 PACl 和 BACl 添加剂对常规带隙 FAPbI_3 钙钛矿薄膜结晶的影响, 在钙钛矿前驱膜放置过程中发现有二维钙钛矿产生, 退火后二维相消失证明 PACl 和 BACl 已经挥发. 与甲胺 (Methylamine, MA^0) 相比, 丙胺 (propylamine, PA^0) 和丁胺 (butylamine, BA^0) 的沸点更高, 因此对应的氯化物挥发更加缓慢. 不同烷基胺盐酸盐对常规带隙的钙钛矿结晶过程产生不同的作用效果.

本工作使用气淬法制备钙钛矿/晶硅叠层电池用的带隙为 1.68 eV 的钙钛矿薄膜, 同时将 PACl 作为添加剂调控该钙钛矿薄膜的结晶过程. 钙钛矿前驱膜在旋涂过程中产生二维 (two-dimensional, 2D) 钙钛矿相, 钙钛矿组分以 2D 相作为生长模板, 降低了 α 相钙钛矿的形成能垒, 诱导钙钛矿薄膜均匀成核和择优取向生长, 增大了晶粒尺寸. 采用该策略制备的小面积钙钛矿太阳电池的 PCE 由 19.38% 提升至 21.48%. 此外, 通过此方法制备了 8 cm×8 cm 的宽带隙钙钛矿薄膜, 进一步提升了旋涂法制备大面积钙钛矿薄膜的均匀性. 该策略为高效宽带隙钙钛矿电池及大面积宽带隙钙钛矿薄膜的制备工艺提供了参考, 有助于推动大面积钙钛矿基叠层太阳电池的发展.

2 实验部分

2.1 实验药品与试剂

碘化铯 (CsI, >99.9%)、甲脒氢碘酸盐 (FAI, 99.5%)、氯化铯 (CsCl, 99.9%)、碘化铅 (PbI_2, >99.9%)、溴化铅 ($PbBr_2$, >99.9%)、[6,6]-苯基 C_{61} 丁酸甲酯 ($PC_{61}BM$, 99%) 和浴铜灵 (bathocuproine, BCP, 99.5%) 购买于西安浴日光能科技有限公司; 氯化铅 ($PbCl_2$, >99.9%)、N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF, 99.8%)、异丙醇 (2-propaneol, IPA, 99.5%) 和氯苯 (chlorobenzene, CB, 99.5%) 购买于 Sigma-Aldrich 公司; [2-(9H-咔唑–9-基) 乙基] 膦酸 ([2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid, 2PACz, >99.9%) 购买

于梯希爱化成工业发展有限公司. NMP(99.9%)和 PACl(≥99.5%) 购买于阿拉丁试剂有限公司; 乙醇 (ethanol, EtOH, 99.8%), 1, 3-丙二胺氢碘酸盐 (1, 3-propanediamine hydroiodide, $PDAI_2$, ≥ 99.8%) 购买于麦克林生化科技股份有限公司.

2.2 钙钛矿有源层的制备

本工作使用组分为 $Cs_{0.22}FA_{0.78}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ 的钙钛矿作为有源层. 将 85.7 mg CsI, 201.2 mg FAI, 535.9 mg PbI_2, 123.9 mg $PbBr_2$ 溶于有机混合溶剂 (DMF: 900 μL, NMP: 115 μL), 再加入少量 $CsPbCl_3$ 作为添加剂, 然后添加 PACl制备成钙钛矿前驱液, 60 ℃ 加热搅拌 2 h 后过滤使用. 将 2 cm×2 cm 的氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 透明导电玻璃衬底分别用玻璃清洗剂、去离子水、IPA 超声清洗 30 min; 制备样品前将 ITO衬底紫外臭氧处理 20 min. 然后将钙钛矿前驱液以转速 3000 r/min, 加速度 1000 rpm/s (r/min, rpm), 时间 50 s 旋涂于 ITO 衬底, 旋转至第 20 s时, 使用氮气吹扫 10 s (氮气气刀固定在钙钛矿薄膜上方 5—10 mm 处, 气体压强为 0.18 MPa, 手套箱内温度为 20—25℃), 最后 130 ℃ 退火 20 min 得到钙钛矿薄膜. 大面积钙钛矿薄膜的制备方法同上.

2.3 钙钛矿太阳电池的制备

将 20 mg 纳米氧化镍颗粒分散在 1 mL 去离子水中, 冷水超声 10 min 后过滤使用, 以 2000 r/min, 30 s 旋涂于 ITO 衬底得到氧化镍空穴传输层. 将衬底移入手套箱中进行后续操作. 将 2PACz (1 mg/mL 溶于乙醇) 以 5000 r/min, 30 s 旋涂于衬底上, 100 ℃ 退火 10 min; 按照 2.2 节所述制备钙钛矿有源层; 在钙钛矿薄膜表面以 5000 r/min, 30 s 旋涂 $PDAI_2$ 溶液 (0.3 mg/mL 溶于 IPA) 作为表面钝化层, 100 ℃ 退火 5 min; 再将 PCBM 溶液 (20 mg/mL 溶于 CB) 以 2000 r/min, 30 s 旋涂于钙钛矿表面; 然后将 BCP 溶液 (0.5 mg/mL 溶于 IPA) 以 5000 r/min, 30 s 旋涂于样品表面; 最后蒸镀 80 nm 的 Ag 作为电极, 完成钙钛矿太阳电池的制备.

3 结果与讨论

3.1 丙胺盐酸盐对钙钛矿薄膜特性的影响

分别制备未添加 (参考组, 记为 Control) 和添加 PACl(实验组, 记为 PACl) 的钙钛矿薄膜, 探究 PACl 对钙钛矿薄膜结晶特性的影响. 图 1(a)

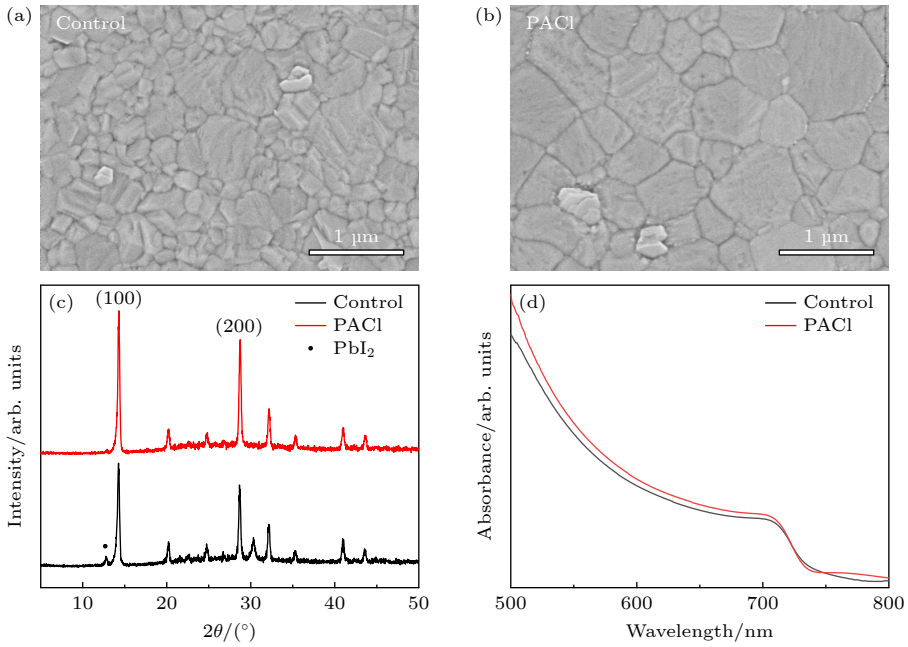

图 1 钙钛矿薄膜的结构特性表征 (a) 参考组薄膜的表面 SEM 图像; (b) 实验组薄膜的表面 SEM 图像; (c) 参考组和实验组薄膜的 XRD 图谱; (d) 参考组和实验组薄膜的 UV-vis 曲线

Fig. 1. Characterization of structural properties of perovskite films: (a) Top-view SEM image of control perovskite films; (b) top-view SEM image of PACl-treated perovskite films; (c) XRD patterns of control and PACl-treated films; (d) UV-vis curves of control and PACl-treated films.

和图 1(b) 分别为参考组和实验组钙钛矿薄膜的表面扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图像, 通过对比发现参考组的钙钛矿薄膜晶粒大小不一; 而添加 PACl 的钙钛矿薄膜晶粒尺寸较为均匀, 且获得了尺寸约 1 μm 的大晶粒, 薄膜结晶质量明显提高.

图 1(c) 为钙钛矿薄膜的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱. 与参考组相比, 添加 PACl 的钙钛矿薄膜的 (100) 和 (200) 衍射峰明显增强, 表现出晶体的择优取向生长; 此外, 位于 12.6°的 PbI_2 的衍射峰有所降低, 说明 PACl 促进了 PbI_2 向钙钛矿相的转换, XRD 测试结果进一步表明 PACl 能够增强钙钛矿薄膜的结晶质量, 与 SEM 测试得出的结论一致[22]. 图 1(d) 为钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱 (ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis), 与参考组相比, 添加 PACl 的钙钛矿薄膜在可见光范围内表现出更强的光吸收能力, 进一步证明了钙钛矿薄膜结晶质量的增强[23].

图 2(a) 为钙钛矿薄膜的稳态光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱, 与参考组相比, 实验组的钙钛矿薄膜具有更高的光致发光强度, 证明添加 PACl 有效降低了钙钛矿薄膜的缺陷密度, 抑制了载流子的非辐射复合[24]. 图 2(b) 为钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光 (time-resolved photoluminescence, TRPL) 光谱. 通过双指数衰减函数拟合后获得了钙钛矿薄膜的载流子寿命, 拟合公式和载流子寿命计算方法分别由 (1a) 式和 (1b) 式给出:

$$f(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \tag{1a}$$

$$\tau_{ave} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2), \tag{1b}$$

其中, τ_1 和 τ_2 分别为快衰减寿命和慢衰减寿命, τ_1 与缺陷导致的非辐射复合有关, τ_2 与载流子的辐射复合有关; A_1 和 A_2 是每个衰减分量的相对振幅分数; τ_{ave} 为载流子的平均寿命[25]. 表 1 列出了拟合的各项参数, 参考组薄膜的载流子寿命为 667.7 ns, 实验组薄膜的载流子寿命为 1077.1 ns, 进一步说明添加 PACl 后钙钛矿薄膜内部的非辐射复合受到抑制, 载流子寿命增加[26].

表 1 参考组和实验组钙钛矿薄膜的 TRPL 光谱拟合参数

Table 1. Fitting parameters of TRPL spectra of control and PACl-treated perovskite films.

Sample	τ_1/ns	τ_2/ns	A_1/%	A_2/%	τ_{ave}/ns
Control	64.9	732.3	9.69	90.31	667.7
PACl	62.8	1115.5	3.65	96.35	1077.1

3.2 丙胺盐酸盐提升钙钛矿薄膜结晶质量的机理探究

通过研究钙钛矿薄膜的结晶动力学解释 PACl 提升钙钛矿薄膜结晶质量的机理. 分别将未添加和添加 PACl 的钙钛矿前驱膜在 50, 70, 90, 130 ℃ 退火 3 min, 图 3(a), (b) 分别给出了参考组和实验组钙钛矿前驱膜在未退火和不同温度下退火的 XRD 图谱. 通过对比发现参考组的退火温度高于 50 ℃ 时, 钙钛矿中间相 ($2\theta = 8.9°$) 才能完全转变为 α 相钙钛矿 ($2\theta = 14.2°$), 而添加 PACl 的钙钛矿薄膜在 50 ℃ 退火时已经完全转变为 α 相钙钛矿, 说明 PACl 添加剂降低了钙钛矿中间相 $AX{\cdot}PbX_2{\cdot}NMP$($A = FA^+/Cs^+$; $X = I^-/Br^-/Cl^-$) 转变为 α 相钙钛矿的形成能[27].

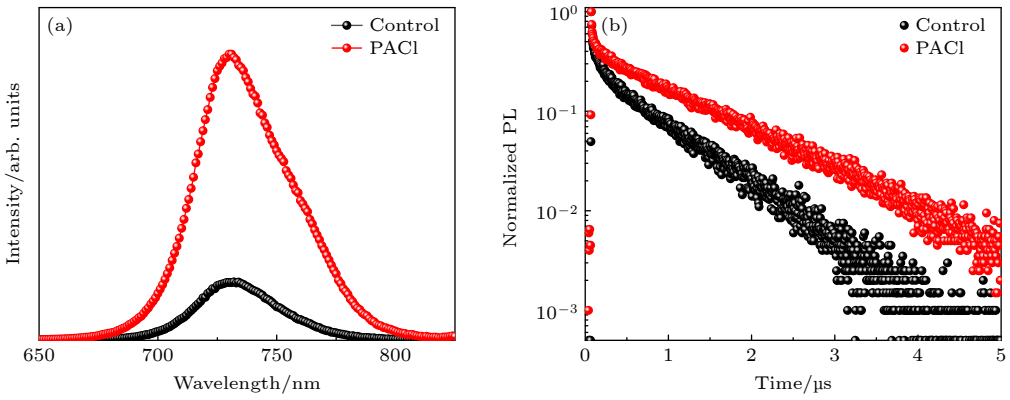

图 2 钙钛矿薄膜光电特性表征 (a) 参考组和实验组钙钛矿薄膜的 PL 光谱; (b) 参考组和实验组钙钛矿薄膜的 TRPL 光谱

Fig. 2. Characterization of optoelectronic properties of perovskite films: (a) The PL spectra of control and PACl-treated perovskite films; (b) the TRPL spectra of control and PACl-treated perovskite films.

此外, 添加 PACl 的钙钛矿前驱膜中产生了 2D 钙钛矿相, 如图 4(a) 所示, 通过对比 2D 钙钛矿薄膜与添加 PACl 的钙钛矿前驱膜的 XRD 图谱发现, 钙钛矿前驱膜中产生了 $PA_2FAPb_2X_7$ ($n = 2$; $X = I^-/Br^-/Cl^-$) 钙钛矿相 ($2\theta = 9.6°$). 由图 3(b) 可发现前驱膜 50 ℃ 退火 3 min 后, 2D 钙钛矿的衍射峰消失, 证明加热促进了 PACl 在钙钛矿薄膜内部的挥发[28]. Cl^- 的质子亲和力大于 I^- 和 Br^- 离子, 因此 PA^+Cl^- 很容易解离成脱质子的 PA^0 和 H^+Cl^-, PA^0 的沸点为 47.8 ℃, 加热后从钙钛矿薄膜内部挥发[21]. 相关研究通过第一性原理计算表明以 2D 钙钛矿相 $(Cl\text{-}PA)_2FAPb_2I_7$ 作为生长模板能够降低 α 相钙钛矿的形成能, 我们认为与其结构相似的 $(PA)_2FAPb_2I_7$ 具有类似的作用效果[28]. 图 4(b) 和图 4(c) 分别为未添加和添加 PACl 的钙钛矿前驱膜的 SEM 图像. 未添加 PACl 的样品在退火前已经产生了大小不一的钙钛矿晶粒, 说明参考组钙钛矿结晶速率过快且无序; 添加 PACl 的钙钛矿前驱膜在退火前具有均匀的表面形貌, 说明钙钛矿组分在 2D 钙钛矿模板的基础上进行了有序的成核和生长.

图 5 为 PACl 添加剂对钙钛矿薄膜结晶过程进行调控的机理示意图. 在旋涂过程中, PACl 与钙钛矿组分相互作用生成了 2D 钙钛矿相, 2D 相作为生长模板促进了 α 相钙钛矿的形成, 辅助宽带隙钙钛矿均匀有序生长, 在退火时 PACl 从钙钛矿薄膜中以 PA^0 和 H^+Cl^- 的形式挥发, 增大了晶粒尺寸, 并且晶体呈现择优取向生长.

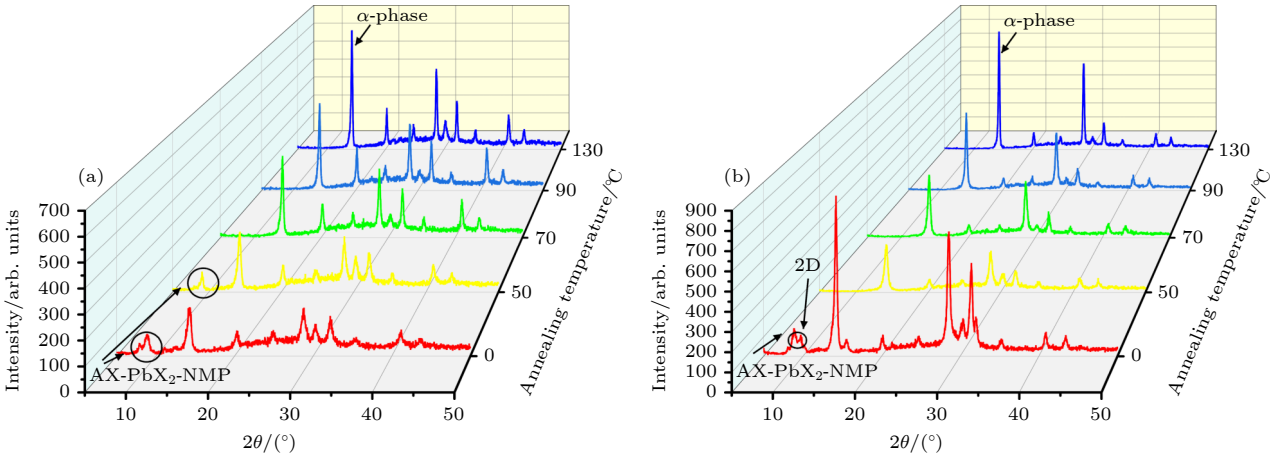

图 3 钙钛矿薄膜的结晶动力学表征 (a) 参考组钙钛矿前驱膜在不同温度下退火 3 min 的 XRD 图谱; (b) 实验组钙钛矿前驱膜在不同温度下退火 3 min 的 XRD 图谱

Fig. 3. Characterization of crystallization kinetics of perovskite films: (a) XRD patterns of control perovskite precursor films annealed at different temperatures for 3 min; (b) XRD patterns of PACl-treated perovskite precursor films annealed at different temperatures for 3 min.

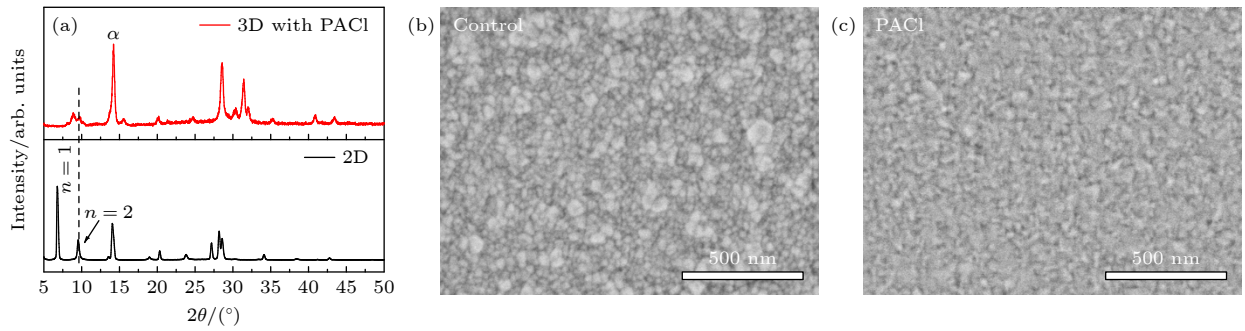

图 4 PACl 对钙钛矿薄膜的结晶调控作用 (a) 2D 钙钛矿薄膜和添加 PACl 的钙钛矿前驱膜的 XRD 图谱; (b) 参考组钙钛矿前驱膜表面 SEM 图; (c) 实验组钙钛矿前驱膜表面 SEM 图

Fig. 4. Crystalline modulation of perovskite thin films by PACl: (a) XRD patterns of 2D perovskite films and PACl-treated perovskite precursor films; (b) top-view SEM image of control perovskite precursor films; (c) top-view SEM image of PACl-treated perovskite precursor films.

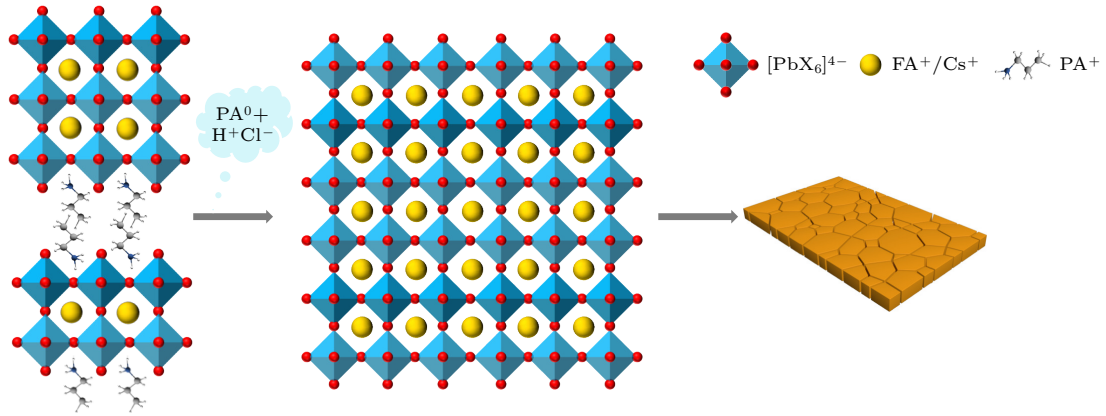

图 5 PACl 辅助钙钛矿薄膜结晶的机理示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the mechanism of PACl-assisted crystallization of perovskite films.

3.3 钙钛矿太阳电池性能表征

为了证明氮气吹扫和 PACl 添加剂对宽带隙钙钛矿太阳电池性能的提升作用, 首先制备了未经氮气吹扫且没有添加 PACl(W/O N_2&PACl)、仅有氮气吹扫 (with N_2)、仅有 PACl 添加剂 (with PACl) 和既经氮气吹扫又添加 PACl(with N_2&PACl) 4 种器件, 图 6 为不同条件下器件的最佳电流密度-电压 (current density-voltage, *J*-*V*) 曲线, 表 2 列出了器件的 *J*-*V* 性能参数, 包括开路电压 (open-circuit voltage, V_{OC})、短路电流密度 (short-circuit current density, J_{SC})、填充因子 (fill factor, FF) 和 PCE. 通过对比发现, 氮气吹扫以及 PACl 添加剂均能大大提高器件的各性能参数. 其中氮气吹扫能够促进有机溶剂挥发, 提高钙钛矿成核速率, 有利于获得致密的钙钛矿薄膜; PACl 添加剂能够促进钙钛矿均匀成核生长, 有利于获得结晶质量良好的钙钛矿薄膜.

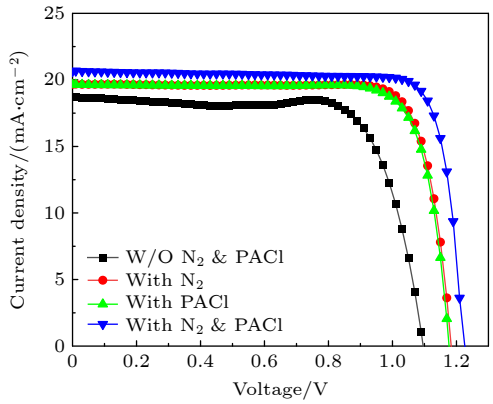

图 6 不同制备条件下钙钛矿太阳电池的 *J*-*V* 曲线

Fig. 6. *J*-*V* curves of perovskite solar cells under different preparation conditions.

表 2 不同制备条件下钙钛矿太阳电池的 *J*-*V* 性能参数

Table 2. *J*-*V* performance parameters of perovskite solar cells under different preparation conditions.

Device	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF/%	PCE/%
W/O N_2 & PACl	1.096	18.70	73.85	15.14
With N_2	1.184	19.66	81.61	18.99
With PACl	1.177	19.63	80.33	18.56
With N_2 & PACl	1.226	20.65	82.87	20.99

然后, 我们通过制备钙钛矿太阳电池进一步探究 PACl 添加剂对器件性能的影响. 图 7 为参考组和添加不同浓度 PACl 的器件的 *J*-*V* 性能参数统计图. 随着 PACl 摩尔分数的增大, 器件的 V_{OC} 和 PCE 明显提升, 添加 7% PACl 为最优条件. 图 8(a) 为参考组和实验组最佳器件的 *J*-*V* 曲线, 表 3 列出了器件的 *J*-*V* 性能参数. 参考组器件的 J_{SC} 为 20.06 mA/cm^2, V_{OC} 为 1.180 V, FF 为 81.83%, PCE 为 19.38%; 实验组器件的 J_{SC} 为 20.61 mA/cm^2, V_{OC} 为 1.246 V, FF 为 83.64%, PCE 为 21.48%. 对比发现添加 PACl 提升了钙钛矿太阳电池的各项性能参数, 这主要得益于 PACl 对钙钛矿薄膜结晶质量的改善. 薄膜内部降低的缺陷密度抑制了光生载流子的非辐射复合, 有利于获得更高的 V_{OC} 和 FF. 图 8(b) 为参考组和实验组器件的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 曲线, 对比发现添加 PACl 的器件具有更高的积分电流密度, 与 *J*-*V* 曲线得到的 *J*sc 值吻合. 图 8(c) 为参考组和实验组太阳电池的稳态功率输出 (stabilized power output, SPO) 曲线, 参考组器件具有 18.44% 的输出效率, 实验组器件具有 20.64% 的输出效率,

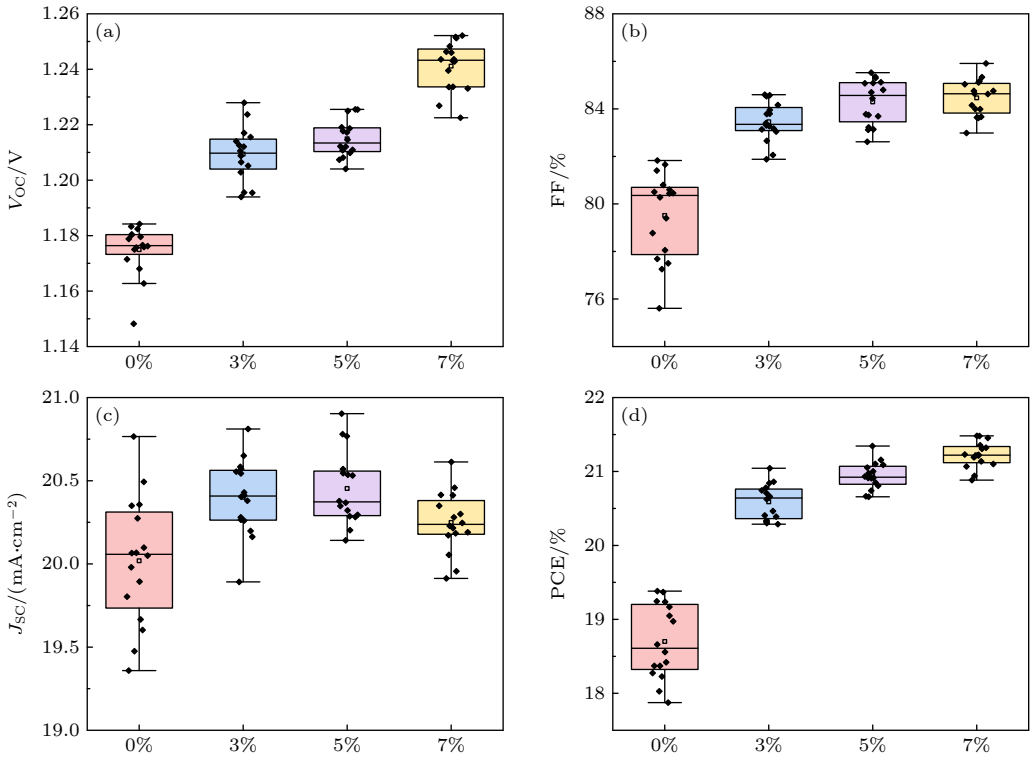

图 7 钙钛矿太阳电池的性能参数统计图 (a) V_{OC}; (b) FF; (c) J_{SC}; (d) PCE

Fig. 7. Statistical graphs of the performance parameters of perovskite solar cells: (a) V_{OC}; (b) FF; (c) J_{SC}; (d) PCE.

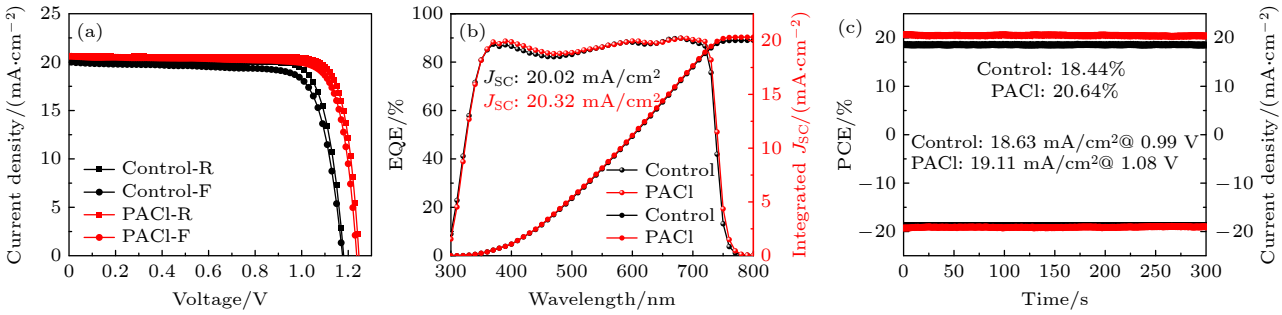

图 8 钙钛矿太阳电池的光电转换性能表征, 即参考组和实验组钙钛矿太阳电池的 (a) *J-V* 曲线、(b) EQE 曲线和 (c) SPO 曲线

Fig. 8. Characterization of photovoltaic conversion performance of perovskite solar cells: (a) *J-V* curves, (b) EQE curves, and (c) SPO curves of control and PACl-treated perovskite solar cells.

表 3 参考组和实验组最佳钙钛矿太阳电池的 *J-V* 性能参数

Table 3. *J-V* performance parameters of control and PACl-treated best perovskite solar cells.

Device	Scan direction	V_{OC}/V	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF/%	PCE/%
Control	Reverse	1.180	20.06	81.83	19.38
	Forward	1.175	20.02	77.52	18.24
PACl	Reverse	1.246	20.61	83.64	21.48
	Forward	1.236	20.60	81.15	20.67

证明 PACl 有效提升了钙钛矿太阳电池的光电转换性能.

图 9(a) 为钙钛矿太阳电池的暗态 *J-V* 曲线. 与参考组器件相比, 经过 PACl 处理的钙钛矿器件具有更低的暗态电流密度, 说明 PACl 降低了钙钛矿薄膜内部的缺陷密度[29]. 图 9(b) 为钙钛矿太阳电池的光强依赖测试曲线. 通过 V_{OC} 与光照强度的对数函数曲线可以得到太阳电池的理想因子 (n), 图中 k 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, q 为电子电荷, 参考组器件的 n 值为 1.74, 实验组

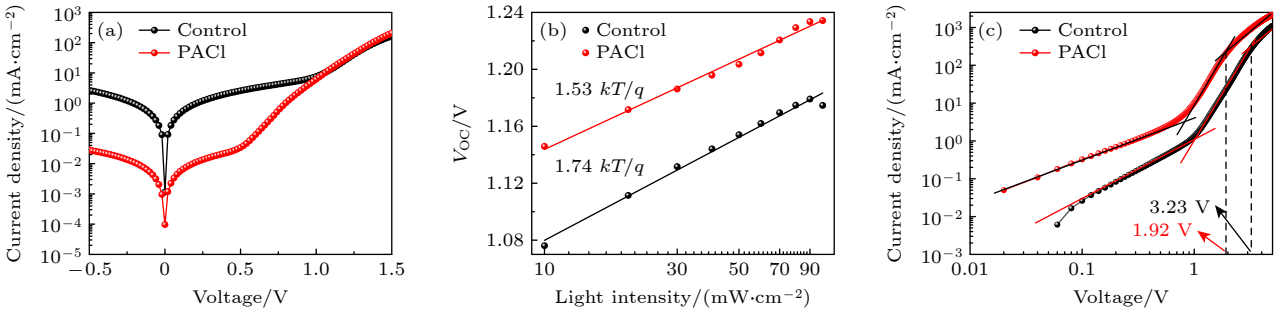

图 9 钙钛矿器件的光电性能表征, 即参考组和实验组太阳电池的 (a) 暗态 J-V 曲线、(b) V_{OC} 依赖光强测试曲线和 (c) SCLC 曲线

Fig. 9. Characterization of optoelectronic properties of perovskite devices: (a) Dark-state J-V curves, (b) V_{OC}-dependent light intensity test curves, and (c) SCLC curves of control and PACl-treated solar cells.

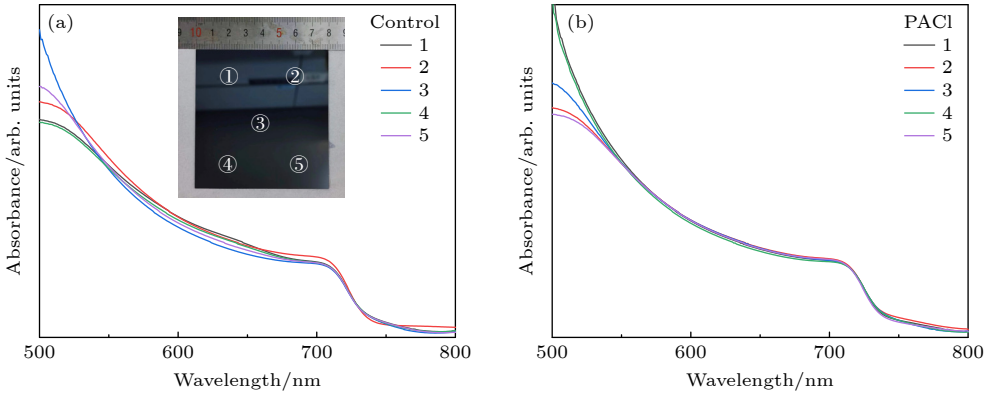

图 10 大面积钙钛矿薄膜的均匀性表征 (a) 参考组大面积钙钛矿薄膜不同位置的 UV-vis 曲线 (插图为 8 cm×8 cm 的钙钛矿薄膜实物图); (b) 实验组大面积钙钛矿薄膜不同位置的 UV-vis 曲线

Fig. 10. Homogeneity characterization of large-area perovskite films: (a) UV-vis curves of control large-area perovskite films at different positions (the inset shows a picture of a perovskite film with a size of 8 cm×8 cm); (b) UV-vis curves of PACl-treated large-area perovskite films at different positions.

器件的 n 值为 1.53, 降低的 n 值进一步证明了钙钛矿太阳电池内部缺陷的减少[30]. 图 9(c) 为钙钛矿纯电子器件 (器件结构: ITO 导电玻璃/氧化锡/钙钛矿/PCBM/Ag) 的空间电荷限制电流 (space-charge-limited current, SCLC) 曲线. 根据实验结果可以计算得到钙钛矿的缺陷密度 N_t:

$$N_t = (2\varepsilon\varepsilon_0 V_{TEL})/qL^2, \tag{2}$$

其中 ε 为钙钛矿介电常数, ε_0 为真空介电常数, V_{TFL} 为陷阱填充限制电压, q 为电子电荷, L 为钙钛矿薄膜厚度[22] ($L \approx 500$ nm). 根据 SCLC 曲线得到参考组器件的 V_{TEL} 为 3.23 V, 计算得到 N_t 为 2.97×10^{16} cm^{-3}; 添加 PACl 的器件的 V_{TEL} 为 1.92 V, N_t 为 1.77×10^{16} cm^{-3}, 测试结果证明 PACl 添加剂减小了钙钛矿薄膜的缺陷密度[31].

3.4 大面积钙钛矿薄膜的均匀性探究

使用 PACl 辅助气淬法可以制备均匀的大面积 (8 cm×8 cm) 宽带隙钙钛矿薄膜. 图 10(a), (b) 分别为未添加和添加 PACl 的大面积宽带隙钙钛矿薄膜不同位置的紫外吸收光谱; 图 10(a) 插图为大面积钙钛矿薄膜的实物图, 为了方便对比薄膜的均匀性, 在图中标注了 5 个位置. 对比发现, 参考组薄膜不同位置的吸光强度差异较大, 而实验组薄膜不同位置的吸光强度差异较小, 表明 PACl 提高了大面积宽带隙钙钛矿薄膜的均匀性.

图 11(a) 为参考组大面积钙钛矿薄膜不同位置的 SEM 图像. 对比发现, 参考组薄膜不同位置的厚度有较大差异, 同时薄膜的晶粒多为分层状态, 具有大量晶界. 图 11(b) 为实验组大面积钙钛矿薄膜不同位置的 SEM 图像, 对比发现, 薄膜不同位置的厚度相当, 且产生了纵向贯穿的大晶粒, 减少了薄膜内的晶界, 进一步证明 PACl 添加剂提高了旋涂法制备大面积钙钛矿薄膜的结晶质量和均匀性.

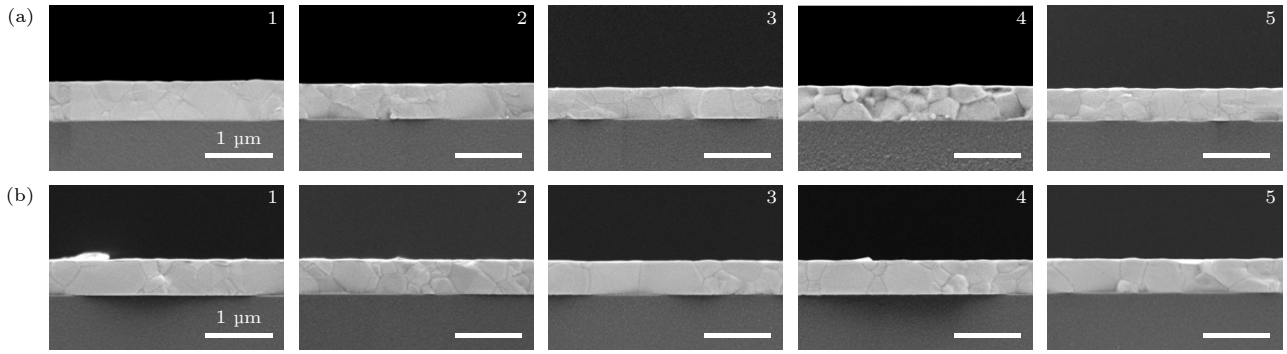

图 11 大面积钙钛矿薄膜的厚度均匀性表征 (a) 参考组大面积钙钛矿薄膜不同位置的截面 SEM 图像; (b) 实验组大面积钙钛矿薄膜不同位置的截面 SEM 图像

Fig. 11. Characterization of large-area perovskite films thickness homogeneity: (a) Cross-sectional SEM images of control large-area perovskite films at different positions; (b) cross-sectional SEM images of PACl-treated large-area perovskite films at different positions.

4 结 论

本工作采用温和的气淬法制备宽带隙钙钛矿薄膜, 并使用丙胺盐酸盐作为添加剂改善钙钛矿薄膜的结晶质量. 在结晶过程中, 丙胺阳离子促进了二维钙钛矿相的产生, 辅助钙钛矿均匀成核和生长, 提高了钙钛矿薄膜的结晶质量, 使用该策略制备的带隙为 1.68 eV 的钙钛矿太阳电池实现了 21.48% 的光电转换效率. 此外, 该策略改善了旋涂法制备大面积钙钛矿薄膜的均匀性, 获得了 8 cm×8 cm 光电性质均匀的宽带隙钙钛矿薄膜. 本工作为高效宽带隙钙钛矿电池及大面积宽带隙钙钛矿基太阳电池的制备提供了可借鉴的策略.

参考文献

[1] Chen H, Liu C, Xu J, Maxwell A, Zhou W, Yang Y, Zhou Q L, Bati A S R, Wan H Y, Wang Z W, Zeng L W, Wang J K, Serles P, Liu Y, Teale S, Liu Y J, Saidaminov M I, Li M Z, Rolston N, Hoogland S, Filleter T, MercouriG. Kanatzidis, Chen B, Ning Z J, Sargent E H 2024 *Science* **384** 189

[2] Chen B, Zheng X P, Bai Y, Padture N P, Huang J S 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602400

[3] Jošt M, Kegelmann L, Korte L, Albrecht S 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1904102

[4] LONGi https://www.longi.com/en/news/2024-snec-silicon-perovskite-tandem-solar-cells-new-world-efficiency/ [2024-6-21]

[5] Jiang Q, Tong J H, Xian Y M, Kerner R A, Dunfield S P, Xiao C X, Scheidt R A, Kuciauskas D, Wang X M, Hautzinger M P, Tirawat R, Beard M C, Fenning D P, Berry J J, Larson B W, Yan Y F, Zhu K 2022 *Nature* **611** 278

[6] Azmi R, Ugur E, Seitkhan A, Aljamaan F, Subbiah A S, Liu J, Harrison G T, Nugraha M I, Eswaran M K, Babics M, Chen Y, Xu F, Allen T G, Rehman A U, Wang C L, Anthopoulos T D, Schwingenschlögl U, Bastiani M D, Aydin E, Wolf S D 2022 *Science* **376** 73

[7] Chen C, Jiang Y, Feng Y C, Li Z X, Cao N J, Zhou G F, Liu J M, Kempa K, Feng S P, Gao J W 2021 *Mater. Today Phys.* **21** 100565

[8] Huang H H, Liu Q H, Tsai H, Shrestha S, Su L Y, Chen P T, Chen Y T, Yang T A, Lu H, Chuang C H, Lin K F, Rwei S P, Nie W, Wang L 2021 *Joule* **5** 958

[9] Yu Y, Zhang F, Hou T, Sun X, Yu H, Zhang M 2021 *Sol. RRL* **5** 2100386

[10] Zhang X, Qiu W M, Song W Y, Hawash Z, Wang Y X, Pradhan B, Zhang Y Y, Naumenko D, Amenitsch H, Moons E, Merckx T, Aguirre A, Abdulraheem Y, Aernouts T, Zhan Y Q, Kuang Y H, Hofkens J, Poortmans J 2022 *Sol. RRL* **6** 2200053

[11] Szostak R, Sanchez S, Marchezi P E, Marques A S, Silva J C, Holanda M S, Hagfeldt A, Tolentino H C N, Nogueira A F 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2007473

[12] Kaczaral S C, Morales D A, Schreiber S W, Martinez D, Conley A M, Herath R, Eperon G E, Choi J J, McGehee M D, Moore D T 2023 *APL Energy* **1** 036112

[13] Liu L, Yang Y, Du M Y, Cao Y X, Ren X D, Zhang L, Wang H, Zhao S, Wang K, Liu S Z 2022 *Adv. Energy Mate.* **13** 2202802

[14] Tong Y, Najar A, Wang L, Liu L, Du M Y, Yang J, Li J X, Wang K, Liu S Z 2022 *Adv. Sci.* **9** 2105085

[15] Nie T, Fang Z M, Ren X D, Duan Y, Liu S Z 2023 *Nano-Micro Lett.* **15** 70

[16] Bush K A, Frohna K, Prasanna R, Beal R E, Leijtens T, Swifter S A, McGehee M D 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 428

[17] Bush K A, Manzoor S, Frohna K, Yu Z J, Raiford J A, Palmstrom A F, Wang H P, Prasanna R, Bent S F, Holman Z C, McGehee M D 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2173

[18] Jiang Q, Tong J H, Scheidt R A, Wang X M, Louks A E, Xian Y M, Tirawat R, Palmstrom A F, Hautzinger M P, Harvey S P, Johnston S, Schelhas L T, Larson B W, Warren E L, Beard M C, Berry J J, Yan Y, Zhu K 2022 *Science* **378** 1295

[19] Wen J, Zhao Y C, Liu Z, Gao H, Lin R X, Wan S S, Ji C L, Xiao K, Gao Y, Tian Y X, Xie J, Brabec C J, Tan H R 2022 *Adv. Mater.* **34** 2110356

[20] Kim M J, Kim G H, Lee T K, Choi I W, Choi H W, Jo Y, Yoon Y J, Kim J W, Lee J, Huh D, Lee H, Kwak S K, Kim J Y, Kim D S 2019 *Joule* **3** 2179

[21] 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

[22] Li F Z, Deng X, Shi Z S, Wu S F, Zeng Z X, Wang D, Li Y, Qi F, Zhang Z M, Yang Z B, Jang S H, Lin F R, Tsang S W, Chen X K, Jen A K Y 2023 *Nat. Photonics* **17** 478
[23] Yao Q, Xie Y M, Zhou Y Z, Xue Q F, Xu X, Gao Y J, Niu T Q, Chu L H, Zhou Z S, Lin F R, Jen A K Y, Shi T T, Yip H L, Cao Y 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2212599
[24] Qiao L, Ye T S, Wang P S, Wang T, Zhang L, Sun R T, Kong W Y, Yang X D 2023 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2308908
[25] Zhang X P, Li X Y, Tao L, Zhang Z M, Ling H, Fu X, Wang S B, Ko M J, Luo J S, Chen J Z, Li Y L 2023 *Small* **19** 2208289
[26] Yao Q, Xue Q F, Li Z C, Zhang K C, Zhang T, Li N, Yang S H, Brabec C J, Yip H L, Cao Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000571
[27] Bu T L, Ono L K, Li J, Su J, Tong G Q, Zhang W, Liu Y Q, Zhang J H, Chang J J, Kazaoui S, Huang F Z, Cheng Y B, Qi Y B 2022 *Nature Energy* **7** 528
[28] Huang Y, Liang J H, Zhang Z F, Zheng Y T, Wu X Y, Tian C C, Zhou Z, Wang J L, Yang Y J, Sun A X, Liu Y, Tang C, Chen Z H, Chen C C 2022 *Small Methods* **6** 2200933
[29] Yan N, Gao Y, Yang J J, Fang Z M, Feng J S, Wu X J, Chen T, Liu S Z 2023 *Angew. Chem. Int. Edit.* **62** e202216668
[30] He R, Yi Z J, Luo Y, Luo J C, Wei Q, Lai H G, Huang H, Zou B S, Cui G Y, Wang W W, Xiao C X, Ren S Q, Chen C, Wang C L, Xing G H, Fu F, Zhao D W 2022 *Adv. Sci.* **9** 2203210
[31] Le Corre V M, Duijnstee E A, El Tambouli O, Ball J M, Snaith H J, Lim J, Koster L J A 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 1087

Preparation of wide-bandgap perovskite thin films by propylamine hydrochloride assisted gas quenching method*

Yang Jing [1)#] Han Xiao-Jing [2)3)4)5)6)#] Liu Dong-Xue [1)†] Shi Biao [2)3)4)5)6)‡]
Wang Peng-Yang [2)3)4)5)6)] Xu Sheng-Zhi [2)3)4)5)6)] Zhao Ying [2)3)4)5)6)]
Zhang Xiao-Dan [2)3)4)5)6)††]

1) (*Institute of Science and Technology, China Three Gorges Corporation, Beijing* 101199, *China*)
2) (*Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin* 300350, *China*)
3) (*Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin* 300350, *China*)
4) (*Engineering Research Center of Thin Film Photoelectronic Technology of Ministry of Education, Tianjin* 300350, *China*)
5) (*Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering* (*Tianjin*), *Tianjin* 300072, *China*)
6) (*Renewable Energy Conversion and Storage Center, Nankai University, Tianjin* 300072, *China*)

(Received 23 April 2024; revised manuscript received 22 June 2024)

Abstract

Perovskite is a material with excellent photovoltaic properties, and the efficiency of perovskite solar cells has increased rapidly in recent years. By utilizing the adjustable bandgap characteristics of perovskite materials, wide-bandgap perovskite solar cells can be combined with narrow-bandgap solar cells to make tandem solar cells. Tandem devices can improve the utilization of the solar spectra and achieve higher power conversion efficiency. An important prerequisite for preparing efficient photovoltaic devices is to fabricate high-quality perovskite active layers. Antisolvent-assisted spin-coating is currently a commonly used method for preparing high-quality perovskite films in the laboratory. However, the low solubility of inorganic cesium and bromine salts in the preparation of wide-bandgap perovskite thin films leads to a fast crystallization rate, poor crystallization quality and a large number of defects, seriously reducing the photovoltaic performance of the

* Project supported by the Scientific Research Project of China Three Gorges Corporation (Grant No. 202103571), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62274099), and the Key Program of the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U21A2072).

# These authors contributed equally.
† Corresponding author. E-mail: liu_dongxue@ctg.com.cn
‡ Corresponding author. E-mail: biaos_xiaog@163.com
†† Corresponding author. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

devices. In addition, the antisolvent has a narrow working window, which is not conducive to the preparation of large-area perovskite films. In this work, a mild gas quenching process is used to assist the spin-coating method in preparing wide-bandgap perovskite films, and propylamine hydrochloride is introduced as an additive to improve the crystallization quality and uniformity of large-area preparation of perovskite film. The interaction between the propylamine cation and the perovskite component produces a two-dimensional perovskite phase. Two-dimensional phase is used as the growth template for perovskite composition in order to reduce the formation energy of α-phase perovskite, which is beneficial to uniform nucleation and preferential orientation growth of perovskite, the increase of grain size and the decrease of grain boundaries within the film. The improvement of the crystalline quality of the perovskite film can reduce the defect density inside the film and suppress the non-radiative recombination of the photogenerated carriers. The perovskite solar cell with a bandgap of 1.68 eV, prepared by using this strategy, achieves a power conversion efficiency of 21.48%. In addition, the 8 cm×8 cm wide-bandgap perovskite films prepared by this method exhibit good uniformity. This work provides a strategy for developing the process of efficient and large-area perovskite photovoltaic devices.

Keywords: wide-bandgap perovskite, gas quenching, propylamine hydrochloride, crystallization

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H–, 88.40.hj **DOI:** 10.7498/aps.73.20240561

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

丙胺盐酸盐辅助结合气淬法制备高效宽带隙钙钛矿太阳电池

杨静 韩晓静 刘冬雪 石标 王鹏阳 许盛之 赵颖 张晓丹

Preparation of wide-bandgap perovskite thin films by propylamine hydrochloride assisted gas quenching method

Yang Jing Han Xiao-Jing Liu Dong-Xue Shi Biao Wang Peng-Yang Xu Sheng-Zhi Zhao Ying Zhang Xiao-Dan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 73, 158401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240561
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.73.20240561
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

宽带隙钙钛矿材料及太阳电池的研究进展
Research progress of wide bandgap perovskite materials and solar cells
物理学报. 2020, 69(20): 207401 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200822

迈向效率大于30%的钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池技术的研究进展
Research progress of perovskite/crystalline silicon tandem solar cells with efficiency of over 30%
物理学报. 2023, 72(5): 058801 https://doi.org/10.7498/aps.72.20222019

EDTA/SnO_2双层复合电子传输层在钙钛矿电池中的应用
Application of EDTA/SnO_2 double-layer composite electron transport layer to perovskite solar cells
物理学报. 2022, 71(13): 137201 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220074

快速加压引起的硒熔体结晶行为
Mechanism of rapid compression-induced melt crystallization in selenium
物理学报. 2021, 70(15): 156201 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210253

新型高效率和高稳定性钙钛矿/有机集成太阳电池光伏性能研究
Photovoltaic performance of novel Perovskite/organic integrated solar cells with high efficiency and high stability
物理学报. 2023, 72(1): 018802 https://doi.org/10.7498/aps.72.20221120

锂掺杂提高硫氰酸亚铜的电学特性及在钙钛矿太阳电池中的应用
Improved electrical properties of cuprous thiocyanate by lithium doping and its application in perovskite solar cells
物理学报. 2022, 71(21): 217801 https://doi.org/10.7498/aps.71.20221222