

采用PEABr添加剂获得高效且稳定的碳基CsPbBr₃太阳能电池

仲婷婷 张晨 哈木 徐望舒 唐坤鹏 徐翔 孙文天 郝会颖 董敬敬 刘昊 邢杰

Efficient and stable carbon-based CsPbBr₃ solar cells added with PEABr additive

Zhong Ting-Ting Zhang Chen Shindume Lomboleni Hamukwaya Xu Wang-Shu Tang Kun-Peng Xu Xiang Sun Wen-Tian Hao Hui-Ying Dong Jing-Jing Liu Hao Xing Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 028101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211344

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211344>

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>

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>

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>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

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>

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>

采用 PEABr 添加剂获得高效且稳定的 碳基 CsPbBr₃ 太阳能电池*

仲婷婷[#] 张晨[#] 哈木 徐望舒 唐坤鹏 徐翔 孙文天
郝会颖[†] 董敬敬[‡] 刘昊 邢杰

(中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083)

(2021 年 7 月 22 日收到; 2021 年 9 月 28 日收到修改稿)

全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿材料因其本征稳定性好、成本低廉从而在光伏领域展现出巨大的应用潜力, 但目前 CsPbBr₃ 太阳能电池的光电转换效率仍远低于其他体系的钙钛矿太阳能电池. 本文以无空穴传输层结构的碳基 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿电池作为研究对象, 以多步旋涂法为基础, 通过在 PbBr₂(DMF) 溶液中添加 2-苯乙胺溴盐 (PEABr) 来调控 CsPbBr₃ 薄膜的结晶质量, 降低薄膜缺陷态密度, 钝化晶粒间界, 并对其中的关键工艺参数包括 CsBr 的用量 (旋涂次数)、旋涂 PbBr₂ 薄膜时的衬底预热温度以及退火温度进行了优化. 最终在大气环境下获得了兼具稳定和高效的无空穴传输层结构的碳基 CsPbBr₃ 太阳能电池, 器件的光电转换效率达到 8.25%, 并在无封装条件下保存 1500 h 仍可保持 90% 以上的效率, 对于进一步拓展 CsPbBr₃ 钙钛矿电池的优化设计思路具有重要意义.

关键词: 多步旋涂法, CsPbBr₃, PEABr, 工艺优化, 钙钛矿太阳能电池

PACS: 81.05.-t, 81.15.-z, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.71.20211344

1 引言

当前能源危机与环境污染问题十分严峻, 寻求和发展新能源已经迫在眉睫. 在众多新型可再生能源 (如风能、水能等) 中, 太阳能由于资源丰富以及十分清洁等优点成为光伏发电的重要应用, 其中钙钛矿太阳能电池因为其优异的光伏性能而备受关注^[1-5]. 最近十年间, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 从最初的 3.8%^[6] 惊人地迅速增长到 25.6%^[7]. 纵观近年来钙钛矿太阳能电池的发展趋势, 不难发现, 一方面是以优质钙钛

矿薄膜作为吸收层的太阳能电池的效率不断突破并且仍在持续发展中^[8,9]; 另一方面是钙钛矿材料的本征不稳定性严重限制了其产业化应用^[10], 例如 MAPbI₃ 在高温环境下 PbI₂ 和 MAI, 具有热不稳定性^[11]; 全无机钙钛矿材料 CsPbI₃ 会因水汽产生非钙钛矿结构等^[12,13], 这些由环境诱导的化学不稳定性或相不稳定性^[14] 问题已成为钙钛矿电池的主要发展瓶颈, 因此提升钙钛矿电池的长期稳定性势在必行.

最近, CsPbBr₃ 材料让人们看到了曙光, 这种材料的本征稳定性十分优异, 且可在大气环境下制备, 成本低廉, 展现出巨大的发展潜力. 但目前其

* 中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室开放基金 (批准号: KLSMS-1901) 和国家自然科学基金 (批准号: 21875223) 资助的课题.

[#] 同等贡献作者.

[†] 通信作者. E-mail: huiyinghaoL@cugb.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: jjdong@cugb.edu.cn

光电转换效率远低于其他体系的钙钛矿电池^[15,16]. 一方面是由于其禁带宽度为 2.3 eV, 对太阳光谱的吸收大大受限; 另一方面是由于现阶段高质量 CsPbBr₃ 薄膜的可控制备仍有待深入研究. 除了提升光吸收层的稳定性之外, 优化器件结构是提升光伏器件稳定性的另一有效途径. 钙钛矿太阳能电池通常分为正式 p-i-n 结构和反式 n-i-p 结构, 而普遍的正式结构通常为: 导电玻璃/电子传输层/吸收层/空穴传输层/电极. 其中空穴传输层通常使用成本较高的有机材料, 如 Spiro 等, 虽然其可以对器件性能有所改善, 但是他们本身也具有不稳定性, 因此会导致器件长期稳定性的降低. 于是, Wang 等^[17] 利用钙钛矿材料本身具有双极性这一特点, 研究了一种无空穴传输层 (HTL-free) 的电池, 此结构电池使用碳作为背电极. 与金属电极相比, 碳电极成本更低、稳定性更好, 并能从根本上避免钙钛矿和金属电极之间产生的离子迁移现象. 此外, 碳材料还具有耐湿保护性, 上述诸多优势使得碳基钙钛矿太阳能电池 (C-PSCs) 得到了广泛关注, 研究表明其稳定性相较于传统的钙钛矿太阳能电池确有大幅提升^[18]. 自 2013 年 C-PSCs 首次报道以来^[19], 经过研究人员对 C-PSCs 的持续研究, 目前有机-无机杂化钙钛矿体系器件已经可以达到 16% 的光电转换效率^[17].

综上, 若将 CsPbBr₃ 材料与 HTL-free 的碳基钙钛矿太阳能电池理念相结合, 无疑将有“珠联璧合”的效果, 有望获得稳定且成本低廉的钙钛矿光伏器件. 近期已有相关工作的报道, 如 Zhao 等^[20] 通过掺杂含有锂离子的非晶态 Nb₂O₅ 层将 PCE 从 5.79% 提高到 7.06%; Cao 等^[21] 通过使用 Sr 改性的二氧化钛作为电子传输层将 PCE 从 5.92% 提高到 7.22%. 但这种无空穴传输层的碳基 CsPbBr₃ 太阳能电池的光电转换效率尚处较低水平, 因此高质量 CsPbBr₃ 的可控制备, 进而获得高的光电转换效率是最为关键的科学问题.

制备 CsPbBr₃ 薄膜的前驱物通常为 CsBr 和 PbBr₂, 但由于 CsBr 和 PbBr₂ 在溶剂中的溶解度差异较大, 采用常规的一步溶液法无法制备出电池所需的厚度, 并且 CsPbBr₃ 薄膜在甲醇溶液中会迅速分解为 CsBr 和 PbBr₂. 此外, 在晶体生长过程中, CsPbBr₃ 薄膜中易存在孔洞及晶界, 导致载流子复合增加, 进而影响电池效率. 因此如何调控 CsPbBr₃ 薄膜的结晶质量、相纯度, 并适度对其晶

界进行钝化是至关重要的.

针对上述问题, 本文以无空穴传输层的碳基 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿电池作为研究对象, 采用多步旋涂法^[16,22] 制备 CsPbBr₃, 系统地研究 CsBr 旋涂次数、衬底预热温度、退火温度对 CsPbBr₃ 薄膜的表面形貌、结晶性能、相纯度的影响规律. 由于引入苯乙基卤化铵 (PEA⁺) 可以有效地促进有机无机杂化钙钛矿薄膜的成膜质量^[23], 进而大大提升光伏器件的效率, 而目前在全无机碳基 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的制备中鲜有引入苯乙基卤化铵的报道^[24]. 在上述优化的基础上, 在 PbBr₂ 前驱液中添加 2-苯乙胺溴盐 (PEABr) 调控 CsPbBr₃ 薄膜的结晶质量, 并通过生成的二维钙钛矿材料对晶界进行适度钝化, 获得高质量 CsPbBr₃ 薄膜. 将优化后的 CsPbBr₃ 应用于 FTO/TiO₂/CsPbBr₃/Carbon 的无空穴传输层结构的碳基太阳能电池中, 最终光电转换效率为 8.25%, 且在大气环境中无封装条件下保存 1500 h 仍可保持 90% 以上的效率, 获得兼具高效、稳定且成本低廉的钙钛矿光伏器件.

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

文中制备的全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池以二氧化钛 (TiO₂) 为电子传输层材料, 以溴化铅 (PbBr₂) 与溴化铯 (CsBr) 为钙钛矿层的基本材料, 使用碳 (Carbon) 为背电极. 所有原材料和化学药品没有经过进一步提纯. FTO 导电玻璃刻蚀片、二氧化钛浆料 (30NR-D) 由辽宁优选新能源科技有限公司购入; 钛酸异丙酯 (95%)、无水乙醇 (无水级)、甲醇 (色谱级)、N,N'-二甲基甲酰胺 (无水级) 由阿拉丁试剂 (上海) 有限公司购入; 溴化铅 (≥ 99.9%)、溴化铯 (≥ 99.9%) 由西安宝莱特光电科技有限公司购入; 碳电极浆料 (方阻 < 30 Ω) 由上海迈拓崴化工新材料科技有限公司购入.

2.2 器件制备

首先向 300 mL 的去离子水中加入 3 mL 导电玻璃清洗液, 将 FTO 导电玻璃放入其中, 使用超声清洗 15 min. 清洗完毕后, 依次再用丙酮、异丙醇、无水乙醇、去离子水各清洗 15 min. 取出后吹干, 再放入等离子清洗机中, 以 50 W 功率处理 3 min 后取出待用.

之后取 4 mL 无水乙醇, 并在通风橱中依次加入 32 μL 浓盐酸、160 μL 钛酸异丙酯, 将混合溶液置于磁力搅拌器上充分搅拌, 以 3000 r/min (30 s) 的条件将所制备的溶液旋涂, 并进行退火和高温烧结获得二氧化钛致密层. 将二氧化钛介孔浆料和无水乙醇以 1:4 的质量比配制并搅拌, 以 5000 r/min (40 s) 的条件将溶液旋涂, 并进行退火和高温烧结以获得二氧化钛介孔层.

分别将 PbBr_2 溶液、 CsBr 溶液和 PEABr 溶液以摩尔浓度为 1 mol/L, 0.07 mol/L 和 0.5 mol/L 配制好备用, 溶剂分别为 N,N 二甲基甲酰胺 (DMF)、甲醇和 DMF. 将衬底放置在热板上以一定温度预热, 然后将其放置在匀胶机上, 迅速使用移液枪取 90 μL 温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 的 PbBr_2 溶液滴加在器件上, 以 3000 r/min (30 s) 的条件将溶液旋涂均匀后将其放置于热板上退火 30 min 获得 PbBr_2 层. 然后将旋涂好 PbBr_2 层的衬底放置在匀胶机上使用移液枪取 90 μL 的 CsBr 溶液滴加在其上, 以 3000 r/min (30 s) 的条件将溶液旋涂均匀后将其放置于热板上退火 5 min; 退火完成后在此基础上多次重复这一步骤, 直至获得 CsPbBr_3 钙钛矿层.

随后采用丝网印刷法在 CsPbBr_3 钙钛矿层上刮涂碳电极, 刮涂的碳面积控制为 0.1 cm^2 , 刮涂完成后放置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 热板退火 15 min, 完成碳背电极的制备, 最终获得全无机 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3/\text{carbon}$ 结构的钙钛矿太阳能电池器件.

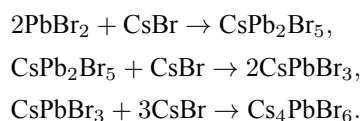
2.3 测试与表征

文中使用的太阳能电池伏安特性测量系统通常包含的组件有太阳模拟器 (光照强度: AM 1.5 G, 100 mW/cm^2)、数字源表 (IV-2400)、标准单晶硅电池 (QE-B1)、伏安特性测试软件 (IV-Software)、样品台组成. X 射线衍射仪 (XRD) 使用的是德国 Bruker 公司 D8focus 型号. 扫描电子显微镜 (SEM) 测试设备为日本 Hitachi 公司型号为 S-4800.

3 结果与讨论

3.1 吸光层不同旋涂次数的影响

钙钛矿薄膜的质量是钙钛矿太阳能电池的关键所在, CsPbBr_3 在制备过程中常伴有非钙钛矿结构的衍生相, 在探究不同 CsBr 的量对 CsPbBr_3 钙钛矿形貌的影响的实验工艺中, 通过控制旋涂不同次数 $\text{CsBr}/\text{methanol}$ 溶液实现对量的控制, 如图 1 所示. CsPbBr_3 薄膜的制备过程符合下列化学反应式^[25]:



为了探究制备薄膜所需的最合适的 CsBr 用量, 进行了 XRD 测试来表征其结构变化, 如图 2 所示为旋涂次数 $N = 4, 5, 6, 7$ 次的钙钛矿薄膜的 XRD 图像. 从图 2 可以看出, 当旋涂次数较少

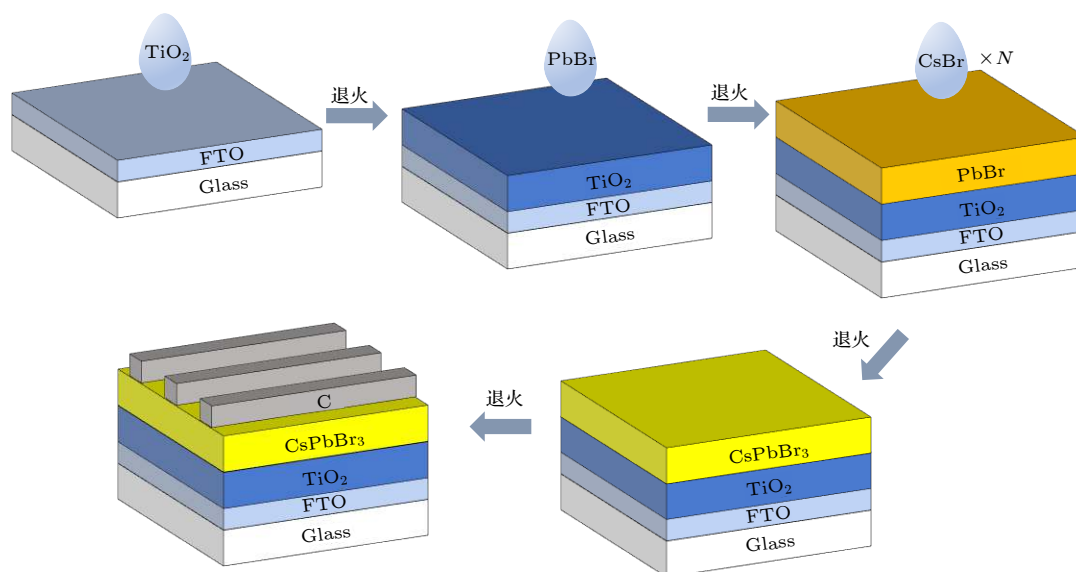


图 1 多步旋涂法制备 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3/\text{carbon}$ 结构电池流程图

Fig. 1. Schematic illustration of $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CsPbBr}_3/\text{carbon}$ structure cells prepared by multi-step spin-coating method.

时,即在 $N \leq 4$ 时,由于 CsBr 含量较少,常会生成非钙钛矿相 CsPb_2Br_5 ($2\theta = 11.7^\circ, 29.4^\circ$). 随着旋涂次数的增加, CsBr 的量也随之增加,从图 2 中可以明显地看到 CsPb_2Br_5 峰值出现不断降低的趋势,与此同时 CsPbBr_3 的峰值不断升高,表明其钙钛矿相逐渐生成且结晶质量逐渐趋优. 但是当旋涂次数在 $N = 6, 7$ 时,由于 CsBr 的过量从而生成富 CsBr 的非钙钛矿相 Cs_4PbBr_6 ^[16,26].

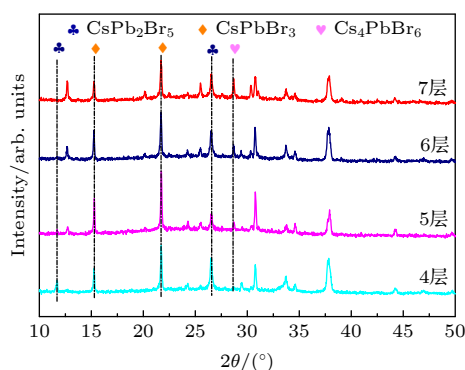


图 2 旋涂不同 CsBr 次数所制备的 CsPbBr_3 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns of CsPbBr_3 films prepared by spin-coating different times of CsBr.

为了进一步探究 CsBr 不同旋涂次数对钙钛矿薄膜的影响,进行了如图 3 所示的钙钛矿薄膜的冷场扫描电子显微镜表征,分别为旋涂次数 $N = 4, 5, 6, 7$ 的钙钛矿薄膜表面. 从图 3 中可以看出,当 $N = 4$ 时,薄膜表面覆盖率低,晶粒尺寸小且不均匀;

当 $N = 5$ 时,成膜质量大大改善,不但晶粒尺寸有所增大且孔洞数量减少,这无疑会降低由于缺陷过多而导致的载流子复合;而当 $N = 6, 7$ 时,由于 CsBr 过量导致孔洞变大和数量增多.

基于 CsBr 不同旋涂次数制备了相应的器件,图 4 给出了旋涂不同 CsBr 次数所制备的钙钛矿太阳电池的 $J-V$ 曲线,其开路电压、短路电流密度、填充因子以及光电转换效率的具体参数总结在表 1 中. 当旋涂 4 次 CsBr 时,器件的效率仅有 2.37%,结合此条件下制备的 CsPbBr_3 的 SEM 和 XRD 结果可以得出,器件效率低一方面是由于此时 CsPbBr_3 薄膜中存在大量孔洞并且晶粒尺寸不均匀,使得缺陷态增多,载流子复合增大,同时碳电极与电子传输层直接接触;另一方面是由于此条件下制备的薄膜中的 CsPb_2Br_5 杂相含量较高. 当旋涂次数为 $N = 6, 7$ 时,由于 CsBr 过量导致薄膜孔洞再次增多以及非钙钛矿相 Cs_4PbBr_6 的生成影响器件效率. 当

表 1 旋涂不同 CsBr 次数所制备太阳能电池的具体参数

Table 1. Parameters of solar cells prepared by spin-coating different times of CsBr.

旋涂次数	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	PCE/%	FF/%
4	0.85	5.0	2.37	55
5	1.06	5.8	3.58	58
6	1.10	5.6	3.41	55
7	0.99	5.4	3.16	59

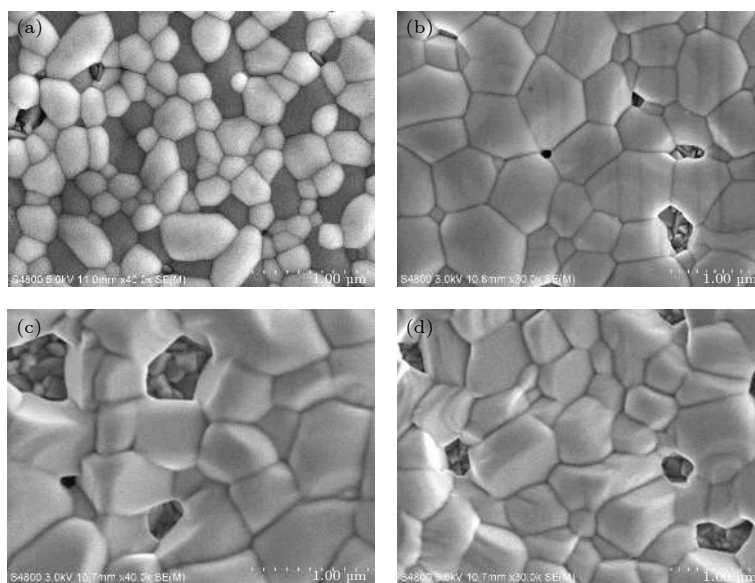


图 3 旋涂不同 CsBr 次数所制备的 CsPbBr_3 薄膜的 SEM 图 (a) 4 层; (b) 5 层; (c) 6 层; (d) 7 层

Fig. 3. SEM images of CsPbBr_3 films prepared by spin-coating different times of CsBr: (a) 4 layers; (b) 5 layers; (c) 6 layers; (d) 7 layers.

旋涂次数 $N = 5$ 时, 所制备的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提升至 3.58%, 可归因于此条件下制备的 CsPbBr_3 薄膜杂相较少以及成膜质量的改善. 但总体而言, 器件的效率仍旧偏低.

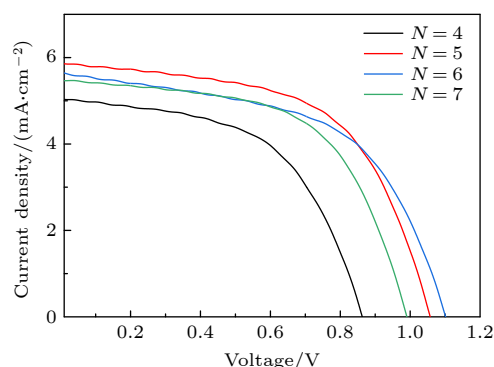


图 4 旋涂不同 CsBr 次数所制备太阳能电池的 $J-V$ 曲线
Fig. 4. $J-V$ curves of solar cells prepared by spin-coating different times of CsBr.

3.2 衬底不同预热温度的影响

在旋涂 PbBr_2 层之前, FTO 玻璃衬底的预热温度对钙钛矿的结晶质量也有着明显的影响. 为探究预热温度对 CsPbBr_3 薄膜的影响规律, 在 3.1 节工艺优化的基础上, 保持 CsBr 旋涂次数 $N = 5$ 条件不变, 将预热温度分别设定为: 不预热, 70, 80, 90 $^{\circ}\text{C}$, 同时将 PbBr_2 溶液也放在热台上, 保持和基底的预热温度一致. 所制备的 CsPbBr_3 薄膜的 SEM 照片如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 衬底不预

热时钙钛矿薄膜表面不连续, 晶粒之间出现很多大的缝隙和孔洞. 对衬底进行 70 $^{\circ}\text{C}$ 预热后, 钙钛矿薄膜的表面形貌大大改善, 不仅晶粒尺寸变大而且薄膜更加连续、致密, 孔洞明显减小. 当预热温度增加到 80 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜更加致密, 晶粒尺寸更加均匀, 这是由于合适的衬底预热温度可以促进钙钛矿薄膜的成核与结晶. 但当预热温度达到 90 $^{\circ}\text{C}$ 时, 因成核与结晶速度过快, 导致其粗糙度增大.

衬底不同预热温度条件下所制备的光伏器件的 $J-V$ 特性曲线如图 6 所示, 器件的各项性能参数如表 2 所列. 从表 2 可以看出, 当衬底不预热时, 器件效率较低, 仅为 3.6%, 主要是由于此条件下制备的 CsPbBr_3 薄膜存在大量孔洞, 载流子复合增加. 当对衬底进行预热时, 器件效率有所提升. 预热温度达到 80 $^{\circ}\text{C}$ 时, 器件性能最佳, 光电转换效率 PCE 达 4.7%, 可归因于此条件下制备的 CsPbBr_3 薄膜结晶质量及表面形貌的改善, 相较于无衬底预

表 2 在衬底不同预热温度下制备的钙钛矿电池的具体参数

Table 2. Parameters of solar cells prepared at different preheating temperatures of the substrate.

衬底温度	V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	PCE/%	FF/%
不预热	1.13	5.6	3.6	56
70 $^{\circ}\text{C}$	1.15	5.9	4.1	60
80 $^{\circ}\text{C}$	1.15	6.2	4.7	65
90 $^{\circ}\text{C}$	1.13	5.8	4.0	61

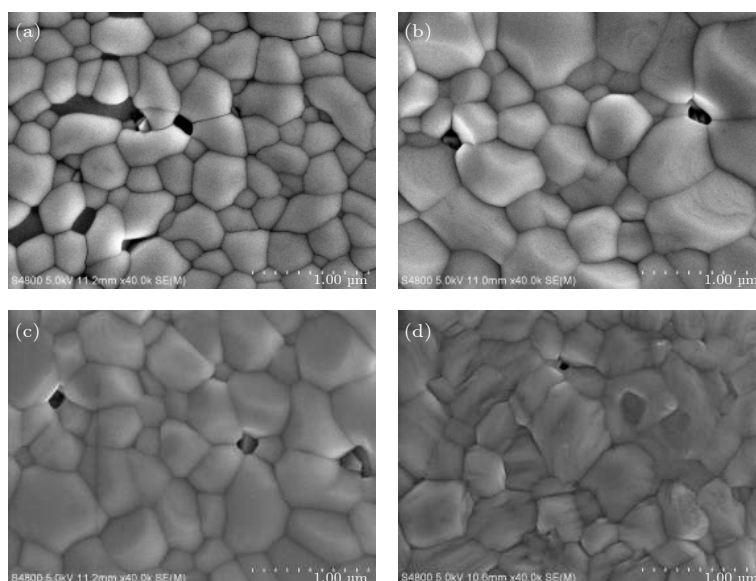


图 5 在衬底不同预热温度下制备的钙钛矿薄膜 SEM 图 (a) 不预热; (b) 70 $^{\circ}\text{C}$; (c) 80 $^{\circ}\text{C}$; (d) 90 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 5. SEM images of perovskite films prepared at different preheating temperatures of the substrate: (a) Without preheating; (b) 70 $^{\circ}\text{C}$; (c) 80 $^{\circ}\text{C}$; (d) 90 $^{\circ}\text{C}$.

热的器件, 因缺陷导致的载流子复合将大大降低, 所以电池效率提升. 但若预热温度继续增高, 则器件性能呈下降趋势, 这是由于成核过快导致 CsPbBr_3 薄膜粗糙度增加以及晶界增多.

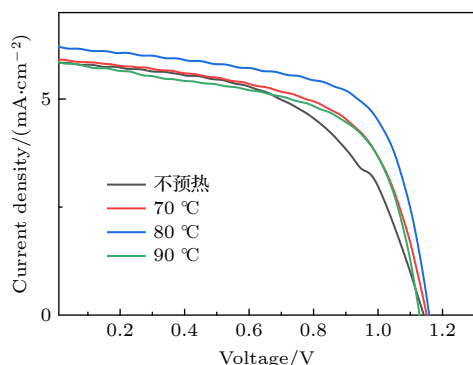


图6 在衬底不同预热温度下制备的钙钛矿电池的 J - V 曲线

Fig. 6. J - V curves of solar cells prepared at different pre-heating temperatures of the substrate.

3.3 PbBr_2 层不同退火温度的影响

除 CsBr 旋涂次数和衬底预热温度外, CsPbBr_3 薄膜的最终质量也会受 PbBr_2 层的退火温度影响. 由于 PbBr_2 层的退火温度会对 DMF 溶剂的挥发速率和晶体生长速率产生影响, 从而影响 PbBr_2 薄膜的晶界数目与晶粒尺寸, PbBr_2 层的薄膜生长质量会决定 CsPbBr_3 薄膜的最终成膜质量. 因此设置合适的 PbBr_2 退火温度对于钙钛矿成核和结晶过程具有重要的作用. 本节将探讨 PbBr_2 的退火温度对 CsPbBr_3 钙钛矿晶粒尺寸及电池光伏性能的影响. 保持 CsBr 旋涂次数 $N = 5$, 以及衬底预热温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件不变, 将 PbBr_2 的退火温度分别设置为 90 , 100 和 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 三个温度.

对不同 PbBr_2 退火温度所制备的钙钛矿薄膜

进行 XRD 测试, 比较了 PbBr_2 退火温度对钙钛矿结晶性的影响, 如图 7 所示. 从图 7 可知, 薄膜都具有典型的斜方晶系钙钛矿结构, 具有三个特征峰, 其中心分别位于 15.2° (100), 21.7° (110) 和 30.7° (200). 图 7 中显示晶体中存在少量 CsPb_2Br_5 , 表明 PbBr_2 略过量. 此外, 当 PbBr_2 的退火温度从 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, (100) 和 (110) 两个特征峰的强度增强, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时峰强达到最高; 当温度继续升高, 这两个特征峰的强度开始减弱. 这表明 PbBr_2 的退火温度影响钙钛矿薄膜的结晶性, 当温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钙钛矿薄膜的结晶性最好.

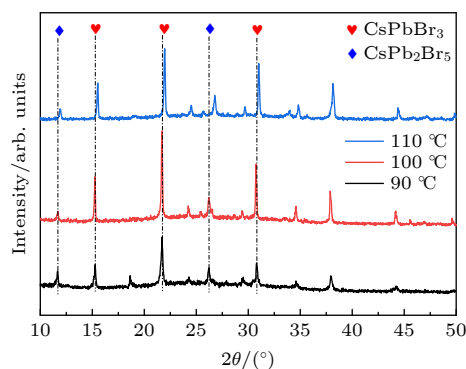


图7 PbBr_2 层不同退火温度所制备的 CsPbBr_3 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 7. XRD patterns of CsPbBr_3 films prepared by PbBr_2 layer at different annealing temperatures.

图 8 为 PbBr_2 层不同退火温度下制备的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜的 AFM 图像, 由图中可以发现随着 PbBr_2 退火温度的提高, 钙钛矿晶粒的大小和薄膜表面的粗糙度均发生变化. 随着 PbBr_2 退火温度的升高, CsPbBr_3 钙钛矿晶粒先增大后减小, 当退火温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 晶粒尺寸达到最大. 基于 PbBr_2 层不同退火温度所制备的相应器件的 J - V 特性曲线如图 9 所示, 器件的各项性能具体数值如

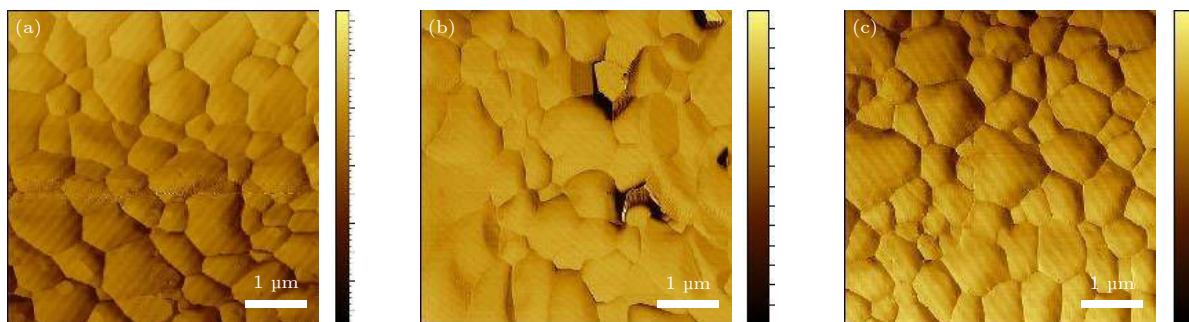


图8 PbBr_2 层不同退火温度所制备的 CsPbBr_3 薄膜的 AFM 图 (a) $90\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $100\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $110\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 8. AFM diagram of CsPbBr_3 films prepared by PbBr_2 layer at different annealing temperatures: (a) $90\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $100\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $110\text{ }^\circ\text{C}$.

表 3 所示. 退火温度为 100 °C 器件性能最佳, 参数分别为 $V_{OC} = 1.20$ V, $J_{SC} = 7.3$ mA·cm⁻², FF = 60%, 光电转化效率 PCE = 5.25%.

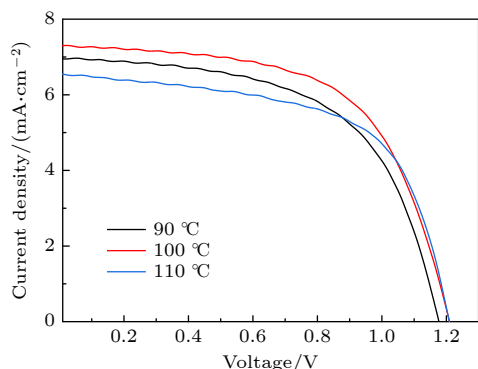


图 9 PbBr₂ 层不同退火温度所制备的 CsPbBr₃ 太阳能电池的 J - V 曲线

Fig. 9. J - V curves of solar cells prepared by PbBr₂ layer at different annealing temperatures.

表 3 PbBr₂ 层不同退火温度所制备的太阳能电池的具体参数

Table 3. Parameters of solar cells prepared by PbBr₂ layer at different annealing temperatures.

退火温度/°C	V_{OC} /V	J_{SC} /(mA·cm ⁻²)	PCE/%	FF/%
90	1.17	6.9	4.74	58
100	1.20	7.3	5.25	60
110	1.19	6.5	4.82	62

3.4 PEABr 添加剂对电池性能的影响

研究表明, 有机卤化物盐苯乙基碘化铵 (PEAI) 的引入可以有效地促进有机无机杂化钙钛矿薄膜的成膜质量, 包括晶体结构、表面形貌、晶粒尺寸等, 进而大大提升光伏器件的效率^[23], 但苯乙基溴化铵在全无机 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜的晶体生长中的作用规律还鲜有报道^[24]. 为探究苯乙基溴化铵对 CsPbBr₃ 晶体生长的调控规律, 本文将 2-苯乙胺溴盐 (PEABr) 引入 PbBr₂ 前驱液中, 探究其对 CsPbBr₃ 薄膜与器件性能产生的影响.

为探究 PEABr 不同添加量对 CsPbBr₃ 薄膜的生长与器件性能的影响规律, 采用不添加和分别取 50, 100 和 150 μ L PEABr/DMF 溶液 (1 mol/L) 添加到 1 mL 的 PbBr₂ 前驱液中, CsPbBr₃ 薄膜的其余工艺参数均采用前述优化后的结果, 即 CsBr 旋涂次数 $N = 5$, 衬底预热温度为 80 °C, PbBr₂ 退火温度为 100 °C.

图 10 给出了 PEABr 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ 薄膜样品的 XRD 图像, 可以看出, 在所有样品的特征峰中均可观察到 15.2°, 21.7° 和 30.8° 左右的三个特征峰, 分别对应于 CsPbBr₃ 相的 (100), (110) 和 (200) 晶面, 说明钙钛矿 ABX₃ 的晶体结构整体未发生明显变化. 但就峰值强度而言, 与未加入 PEABr 的 CsPbBr₃ 相比, 加入 PEABr 后的 CsPbBr₃ 薄膜的 (100) 和 (200) 衍射峰增强, 而这两个 XRD 衍射面同属一个晶面族, 这表明引入 PEABr 后钙钛矿薄膜获得了择优生长. 说明 PEABr 的引入并不影响 CsPbBr₃ 的相纯度, 反而会在一定程度上增强特征峰强度. 当 PEABr 添加量为 100 μ L 时, CsPbBr₃ 样品的 (100) 和 (200) 晶面的衍射峰值强度最高, 这表明此时钙钛矿薄膜的结晶性最好.

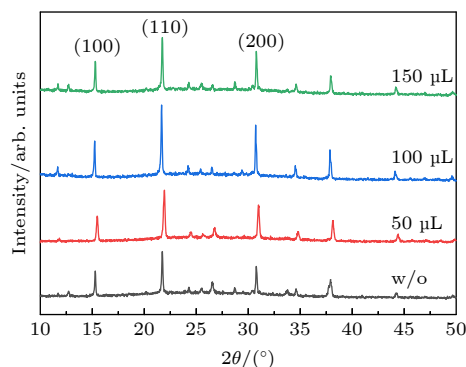


图 10 PEABr 不同添加量所制备的 CsPbBr₃ 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 10. XRD patterns of CsPbBr₃ films prepared with different amounts of PEABr.

为了进一步探究 PEABr 不同添加量对薄膜表面形貌的影响, 对其进行了 SEM 测试. 图 11 为不添加 PEABr 以及在 PbBr₂ 前驱液 (1 mol/L) 中添加 50, 100 和 150 μ L PEABr 后薄膜的 SEM 图像. 由图 11 可以看出, 不添加 PEABr 的薄膜有明显孔洞, 而添加 PEABr 后所制备的样品孔洞明显减少, 其中添加 100 μ L 的钙钛矿薄膜表面形貌均匀、致密且连续. 这可归因于钙钛矿中引入了 PEA⁺, 在钙钛矿结晶过程中产生的二维材料 (PEA)₂PbBr₄^[27] 在薄膜中起到钝化晶界和表面缺陷的作用, 但如果继续提高添加量至 150 μ L, 此时二维材料生成过多, 如图 11(j)—(l) 所示白色亮点, 其累积在薄膜表面反而抑制载流子的输运.

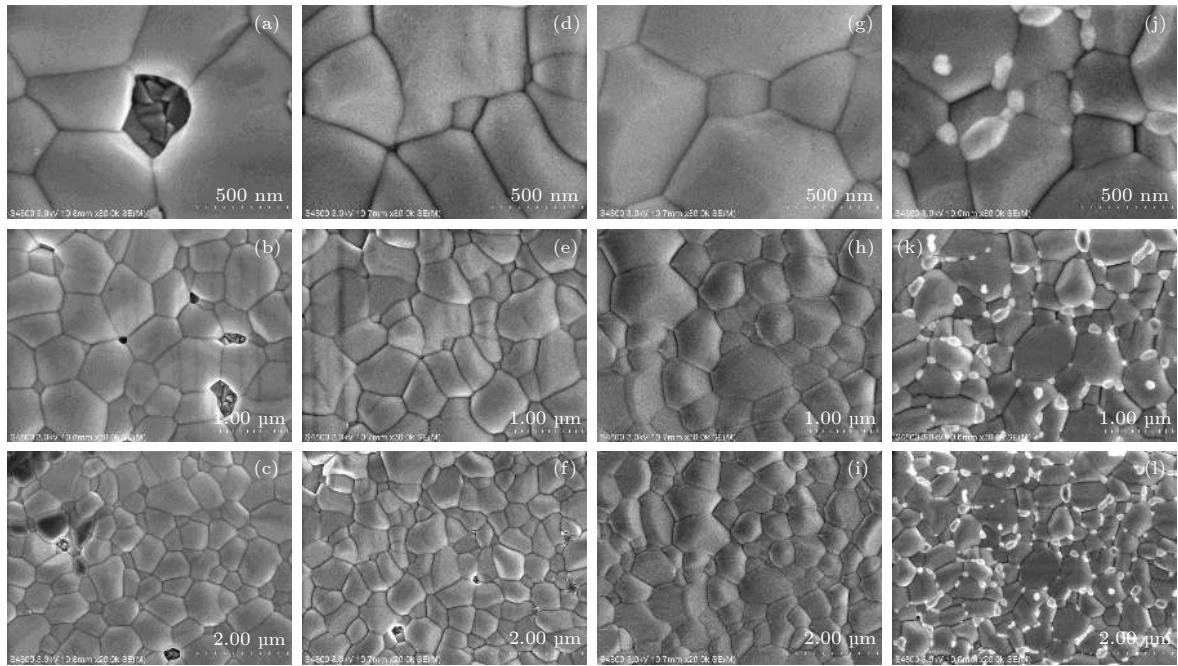


图 11 不同 PEABr 添加量在不同倍率下的 SEM 图 (a)–(c) 不添加; (d)–(f) 50 μL ; (g)–(i) 100 μL ; (j)–(l) 150 μL
Fig. 11. SEM images of different amounts of PEABr at different magnifications: (a)–(c) Without addition; (d)–(f) 50 μL ; (g)–(i) 100 μL ; (j)–(l) 150 μL .

图 12 给出了不同添加量 PEABr 的钙钛矿薄膜的光致发光光谱 (PL 谱), 可以看出与未加入 PEABr 的 CsPbBr_3 相比, 加入 PEABr 所制备的 CsPbBr_3 薄膜的 PL 谱强度明显增加, 其中随着添加量的增加 PL 谱的强度呈现先升高后降低的趋势, 100 μL 条件下的强度达到最大, 这意味着加入 PEABr 后薄膜具有更强的电子提取能力, 薄膜中存在的缺陷被钝化, 而由缺陷诱导的非辐射复合大量减少. 其原因有如下两个方面: 第一, PEABr 中的 Br^- 可以进入 CsPbBr_3 晶格中, 填充晶格中 Br 的本征空位, 进而降低因空位而引起的缺陷态密度, 同时结合 XRD 结果可知添加的 Br^- 可能只

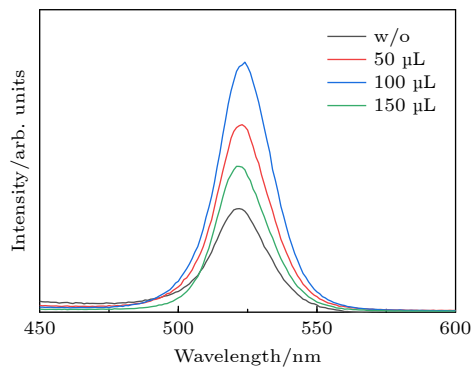


图 12 PEABr 不同添加量所制备的 CsPbBr_3 的 PL 谱
Fig. 12. Photoluminescence spectrum of CsPbBr_3 prepared with different amounts of PEABr.

会填补原本薄膜中的 Br^- 空位^[28], 并不会导致晶格的改变; 第二, 生成的 $(\text{PEA})_2\text{PbBr}_4$ 二维材料可有效钝化晶粒间界, 进而提升薄膜的输运性能.

基于 PEABr 不同添加量分别制备了对应的器件, 其 $J-V$ 特性曲线如图 13(a) 所示, 器件的各项性能参数如表 4 所列. PEABr 引入量为 100 μL 时器件性能最佳, 参数分别为 $V_{\text{OC}} = 1.31 \text{ V}$, $J_{\text{SC}} = 8.51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{FF} = 73\%$, 光电转换效率 $\text{PCE} = 8.25\%$, 并在大气环境下 1500 h 可保持 90% 以上的效率如图 13(b), 相较于未引入 PEABr 的光伏器件, 光电转换效率有了大幅上升, 这可归因于 CsPbBr_3 结晶质量的改善及表面形貌的改善, 同时二维 $(\text{PEA})_2(\text{Cs})_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$ 材料对晶界和表面缺陷的钝化使得载流子非辐射复合显著降低, 进而大大提高载流子的收集效率.

表 4 PEABr 不同添加量所制备的 CsPbBr_3 电池的具体参数

Table 4. Parameters of solar cells prepared with different amounts of PEABr.

引入量/($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	V_{OC}/V	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{PCE}/\%$	$\text{FF}/\%$
w/o	1.20	7.30	5.25	60
5	1.28	8.40	7.16	66
10	1.31	8.51	8.25	73
15	1.30	8.16	7.37	69

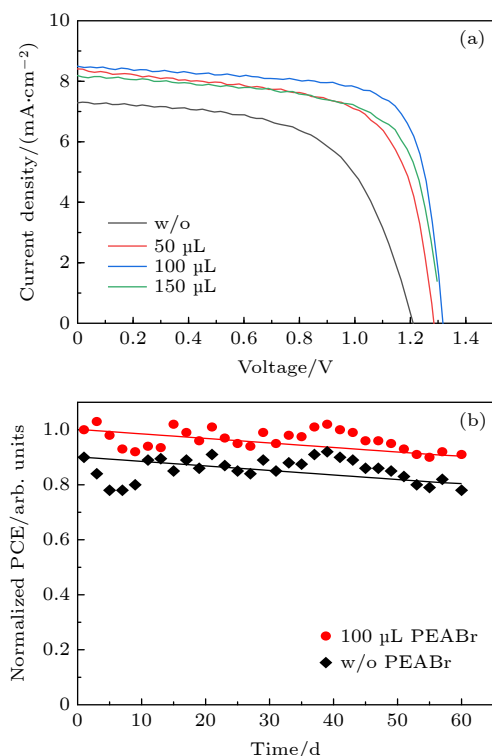


图 13 PEABr 不同添加量所制备电池的 (a) J - V 曲线; (b) 空气中稳定性

Fig. 13. Images of solar cells prepared with different amounts of PEABr: (a) J - V curves; (b) stability in air.

4 结 论

本文对 FTO/TiO₂/CsPbBr₃/carbon 无空穴传输层结构的全无机碳基 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的制备条件进行了优化. 发现当 CsBr 旋涂层数为 5 层、旋涂 PbBr₂ 层前衬底预热温度为 80 °C, PbBr₂ 层退火温度为 100 °C 时, 可以获得高质量薄膜和光伏器件. 在此基础上, 为进一步钝化薄膜缺陷、优化结晶质量, 首次在 PbBr₂ 前驱体溶液中引入 PEABr, 系统研究 PEABr 添加量对 CsPbBr₃ 结晶质量、表面形貌的调控规律. 结果表明, 添加 PEABr 后所制备的样品的表面形貌均匀、致密且连续, 并且在晶界处生成的二维 (PEA)₂PbBr₄ 钙钛矿材料可以起到钝化缺陷的作用, 进而有效抑制载流子的非辐射复合. 当 PEABr 添加量为 100 μL 时器件性能最佳, 将开路电压从 1.2 V 提高到了 1.31 V, 短路电流密度从 7.3 mA·cm⁻² 提高到了 8.51 mA·cm⁻², 光电转换效率从 5.25% 提高到了 8.25%, 并在大气环境下无封装条件下保存 1500 h 仍可保持 90% 以上的效率, 最终获得了稳定、高效且成本低廉的无空穴传输层的全无机碳基 CsPbBr₃

太阳能电池. 上述研究结果将有助于推动基于无空穴层的全无机碳基 CsPbBr₃ 钙钛矿型太阳能电池的发展, 对于进一步拓展钙钛矿电池的优化设计思路具有重要意义.

参考文献

- [1] Liao C S, Yu Z L, He P B, Liu B, Zeng R, Wan Q, Cai M Q 2021 *J. Colloid Interface Sci.* **597** 233
- [2] Li Q H, Ding Y F, He P B, Zeng R, Wan Q, Cai M Q 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 3809
- [3] Liao C S, Yu Z L, He P B, Zhao Y Q, Liu B, Cai M Q 2020 *J. Power Sources* **478** 229078
- [4] Yu Z L, Zhao Y Q, Wan Q, Liu B, Yang J L, Cai M Q 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 23052
- [5] Yu Z L, Zhao Y Q, He P B, Liu B, Yang J L, Cai M Q 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 065002
- [6] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [7] Jeong J, Kim M, Seo J, et al. 2021 *Nature* **592** 381
- [8] Shi L, Hao H, Dong J, Zhong T, Zhang C, Hao J, Xing J, Liu H 2019 *Nanomaterials (Basel)* **9** 915
- [9] Zhong T, Shi L, Hao H, Dong J, Tang K, Xu X, Hamukwaya S L, Liu H, Xing J 2021 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** 13010
- [10] Park B W, Seok S I 2019 *Adv. Mater.* **31** e1805337
- [11] Zhao Z, Gu F, Rao H, Ye S, Liu Z, Bian Z, Huang C 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1802671
- [12] Wang P, Zhang X, Zhou Y, Jiang Q, Ye Q, Chu Z, Li X, Yang X, Yin Z, You J 2018 *Nat. Commun.* **9** 2225
- [13] Ding X, Cai M, Liu X, Ding Y, Liu X, Wu Y, Hayat T, Alsaedi A, Dai S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 37720
- [14] Qiu Z, Li N, Huang Z, Chen Q, Zhou H 2020 *Small Methods* **4** 1900877
- [15] Duan J, Wang Y, Yang X, Tang Q 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 4391
- [16] Yuan H, Zhao Y, Duan J, Wang Y, Yang X, Tang Q 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 24324
- [17] Wang H, Liu H, Li W, Zhu L, Chen H 2020 *Nano Energy* **77** 105160
- [18] Guo Z N, Chen S, Wang Z Z, Yang Z Y, Liu F, Xu Y H, Wang J H, Yi Y, Zhang H, Liao L, Chu P K, Yu X F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703811
- [19] Ku Z, Rong Y, Xu M, Liu T, Han H 2013 *Sci. Rep.* **3** 3132
- [20] Zhao F, Guo Y, Wang X, Tao J, Li Z, Zheng D, Jiang J, Hu Z, Chu J 2020 *J. Alloys Compd.* **842** 155984
- [21] Cao X, Zhang G, Cai Y, Jiang L, Chen Y, He X, Zeng Q, Jia Y, Xing G, Wei J 2020 *Appl. Surf. Sci.* **529** 147119
- [22] Gao B, Meng J 2020 *Solar Energy* **211** 1223
- [23] Xu C, Zhang Z, Hu Y, Sheng Y, Jiang P, Han H, Zhang J 2018 *J. Energy Chem.* **27** 764
- [24] Cao X, Zhang G, Jiang L, Cai Y, Wang Y, He X, Zeng Q, Chen J, Jia Y, Wei J 2021 *Green Chem.* **23** 2104
- [25] Duan J, Zhao Y, He B, Tang Q 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 3787
- [26] Ding J, Duan J, Guo C, Tang Q 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 21999
- [27] Li M H, Yeh H H, Chiang Y H, et al. 2018 *Adv. Mater.* **30** e1801401
- [28] Chen B, Rudd P N, Yang S, Yuan Y, Huang J 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 3842

Efficient and stable carbon-based CsPbBr₃ solar cells added with PEABr additive^{*}

Zhong Ting-Ting[#] Zhang Chen[#] Shindume Lomboleni Hamukwaya

Xu Wang-Shu Tang Kun-Peng Xu Xiang Sun Wen-Tian

Hao Hui-Ying[†] Dong Jing-Jing[‡] Liu Hao Xing Jie

(School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

(Received 22 July 2021; revised manuscript received 28 September 2021)

Abstract

In recent years, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have become a research hotspot in the photovoltaic field because of their excellent power conversion efficiency. However, this hybrid perovskite material's intrinsic instability and the harsh preparation environment limit its further commercial application. All-inorganic CsPbBr₃ perovskite materials have attracted much attention because of their good stability, low cost and can be prepared in an atmospheric environment, showing great application potential. The controllable preparation and growth kinetics of CsPbBr₃ materials need to be further studied, and the conversion efficiency of photovoltaic devices is still low. Considering the instability caused by traditional organic hole transport materials and their high preparation cost, this work focuses on the systematical studies of CsPbBr₃ all-inorganic perovskite cells without a hole transport layer. Growth kinetics material of CsPbBr₃ is controlled by adding 2-phenylethylamine bromide to precursor solution. The main research contents and results are described as follows.

Based on multi-step spin-coating preparation of CsPbBr₃ perovskite films, the perovskite cell preparation method is studied, and the critical process parameters including the spin-coating PbBr₂, amount and number of spin-coating of CsBr, substrate preheating temperature, and the annealing temperature, are optimized. The optimization tests show that the optimal spin-coating of CsBr is obtained by being optimized five times and the spin-coating PbBr₂ is conducted in the atmospheric environment. The optimal preheating temperature of the substrate is 80 °C, and the optimal annealing temperature is 100 °C. The perovskite films prepared under this condition are compact, each with a continuous high phase purity and good crystallization performance.

The PbBr₂ in DMF is first adopted and the 2-phenylethylamine bromide (PEABr) solution is added to regulate the CsPbBr₃ crystalline quality of the film. The effects of PEABr on the perovskite crystallization process and device performance are systematically investigated. The results show that the introduction of PEABr can effectively optimize the CsPbBr₃. The crystalline properties of the two-dimensional perovskite materials can improve the grain boundaries and improve their transport properties. The prepared perovskite solar cell with PEABr shows the highest power conversion efficiency of 8.25%, and it can maintain the efficiency of more than 90% when being stored for 1500 h under the condition of no encapsulation. Finally, stable, efficient and low-cost all-inorganic CsPbBr₃ solar cells without a hole layer are obtained.

Keywords: multi-step spin-coating method, CsPbBr₃, PEABr, process optimization, perovskite solar cells

PACS: 81.05.-t, 81.15.-z, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.71.20211344

^{*} Project supported by the Open Fund Project of Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences (Grant No. KLSMS-1901) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21875223).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: huiyinghaoL@cugb.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jjdong@cugb.edu.cn