

CsPbI_{3-x}Br_x钙钛矿薄膜的优化与及光电性能研究

陈亮, 胡笙, 谢剑, 许世晨, 施升志, 张军*

湖北大学物理与电子科学学院, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 湖北 武汉

Email: arien_chen@126.com, *gwen_zhang@126.com

收稿日期: 2021年4月16日; 录用日期: 2021年5月24日; 发布日期: 2021年5月31日

摘要

有机-无机杂化钙钛矿材料中的有机成分造成器件性能衰减是该类光电器件产业化应用中存在的主要挑战, 基于铯的全无机卤化物钙钛矿太阳能电池(PSCs)研究对解决这一问题具有重要意义。本文针对无机CsPbI_{3-x}Br_x钙钛矿薄膜, 通过调控卤素I、Br的成分来调节无机钙钛矿带隙和光电性能。综合考虑无机钙钛矿器件效率与稳定性后, 选取了CsPbIBr₂作为后续研究的组分, 进一步研究了前驱体浓度和钙钛矿膜的退火温度对薄膜形貌、晶相及组装电池光电性能的影响, 在基于CsPbIBr₂的无机钙钛矿太阳能电池中获得了8.14%的效率。

关键词

无机钙钛矿, 太阳能电池, 光电性能

The Optimization and Photovoltaic Properties of CsPbI_{3-x}Br_x Perovskite Thin Films

Liang Chen, Sheng Hu, Jian Xie, Shichen Xu, Shengzhi Shi, Jun Zhang*

Hubei Key Laboratory of Ferroelectric and Dielectric Materials and Devices, Faculty of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: arien_chen@126.com, *gwen_zhang@126.com

Received: Apr. 16th, 2021; accepted: May 24th, 2021; published: May 31st, 2021

*通讯作者。

文章引用: 陈亮, 胡笙, 谢剑, 许世晨, 施升志, 张军. CsPbI_{3-x}Br_x钙钛矿薄膜的优化与及光电性能研究[J]. 物理化学进展, 2021, 10(2): 20-30. DOI: 10.12677/japc.2021.102003

Abstract

For industrial application of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, the degradation of device performance caused by the organic components in perovskite is one of the main challenges. The research of all-inorganic cesium-based halide perovskite solar cells is one of the most important strategies for solving this issue. This paper focuses on inorganic $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ perovskite thin films. The band gap and photovoltaic performance of inorganic perovskite were adjusted by changing the halogen ratio of I and Br. The composition of CsPbIBr_2 was chosen for subsequent perovskite devices by considering the requirements of relatively high efficiency and suitable stability. The influence of the precursor concentration and the annealing temperature of the perovskite film on the film morphology, crystal phase and photovoltaic performance of the assembled cell was further studied. The efficiency of 8.14% was obtained in the inorganic perovskite solar cell based on CsPbIBr_2 .

Keywords

Inorganic Perovskite, Solar Cell, Photovoltaic Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 高效率 PSCs (功率转换效率(PCE) > 20%) 是基于有机-无机杂化钙钛矿材料, 经过近 10 年的发展, 有机无机杂化 PSCs 的 PCE 已达到 25.2% [1], 但是杂化钙钛矿中的有机阳离子在湿、热、光等环境下易造成钙钛矿降解, 器件长期稳定性差[2]。为解决这一问题, 基于铯离子(Cs^+)的全无机钙钛矿材料吸引了广大研究者的关注。一方面是因为全无机钙钛矿本身未含有有机组分, 即使温度达到 400°C , 组分和结构也能保持稳定, 热稳定性得到极大提升, 有望从根本上解决有机组分的分解和挥发[3] [4]。另一方面, Cs^+ 在所有可能的 A 位离子半径中显示了最合适的离子半径[5] [6], 而且用 Cs^+ 取代有机阳离子可以增强 A 位阳离子与无机 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 骨架的相互作用, 可以进一步延缓降解过程[7]。随着对 PSCs 研究的不断深入, 近几年里全无机 PSCs (如 CsPbI_3) 的 PCE 从 10% [8] 提高到 19% [9], 在太阳能电池领域表现出巨大潜力[10] [11] [12]。

据报道, 稳定的无机钙钛矿立方相结构的容忍因子(t_{eff})一般需要在 0.9~1.0 之间[13], 经计算, CsPbI_3 的 t_{eff} 为 0.807, 远小于立方相结构的理论值。在室温下, 黑相 CsPbI_3 表现出明显的不稳定性, 并迅速转变为黄相($\delta\text{-CsPbI}_3$) [14], 器件性能大打折扣。 CsPbBr_3 的 t_{eff} 为 0.824, 器件在高湿度环境(RH 90%~95%, 25°C)下 3 个月以上和高温(RH 90%~95%, 100°C)约 720 h 内均没有降解, 是迄今为止最稳定的 PSCs [15], 可能是改善相稳定性的一个很好的选择。但是, CsPbBr_3 随着制备工艺的不同带隙在 2.25~2.37 eV 之间变化[16] [17] [18] [19], 太阳光吸收光谱的覆盖范围更窄, 对可见光的吸收限制在 540 nm 以下[20] [21], 限制了光的收集转换, 进而阻碍器件的光电性能提升。通过对 X 位采用一定的卤素掺杂形成 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 无机钙钛矿, 有望获得兼顾效率和稳定性的无机钙钛矿。

在本文中, 通过溴元素来替换 CsPbI_3 晶格中的碘元素, 调控 ABX_3 钙钛矿结构的 X 位卤组分来调节无机钙钛矿的带隙, 优化组分来平衡器件效率与稳定性的需求, 选取 CsPbIBr_2 作为研究对象。在此基础

上, 进一步研究了前驱体浓度和钙钛矿膜的退火温度对钙钛矿形貌、物相组装成电池光电性能的影响, 获得了 8.14% 的高效率。

2. 实验部分

2.1. 材料制备

无机钙钛矿前驱体制配: 调控 PbI_2 , PbBr_2 (西安宝莱特有限公司, 99.99%), CsI (Sigma-Aldrich, 99.99%) 和 CsBr (上海麦克林生化科技有限公司, 99.5%) 之间的摩尔比例, 先后加入 DMSO (Sigma-Aldrich, 无水 99.99%) 溶剂中, 隔夜常温搅拌, 得到相应浓度的混合卤素 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 前驱体 ($X = 0, 1, 1.5, 2, 3$), CsPbI_3 前驱体: ($\text{CsI}:\text{PbI}_2 = 1:1$), CsPbI_2Br 前驱体: ($\text{CsI}:\text{PbBr}_2:\text{PbI}_2 = 2:1:1$), $\text{CsPbI}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 前驱体: ($\text{CsI}:\text{PbBr}_2:\text{PbI}_2 = 4:3:1$), CsPbIBr_2 前驱体: ($\text{CsI}:\text{PbBr}_2 = 1:1$), CsPbBr_3 前驱体: ($\text{CsBr}:\text{PbBr}_2 = 1:1$), 待溶液澄清后用 $0.22 \mu\text{m}$ 口径滤头过滤备用。

空穴传导材料配制: 称取 0.0723 g Spiro-OMeTAD (西安宝莱特有限公司, 99.5%) 粉末并滴加 1 ml 的氯苯 (Sigma-Aldrich, 无水 99.99%) 溶液, 常温搅拌。待溶液澄清透明继续向溶液中添加 $28 \mu\text{l}$ TBP 溶液、 $18 \mu\text{l}$ 的锂盐 (西安宝莱特有限公司, 99%) 溶液 (浓度为 520 mg/ml , 溶剂为乙腈 (Sigma-Aldrich, 99.8%) 溶液) 和 $30 \mu\text{l}$ 的钴盐 (西安宝莱特有限公司, 99%) 溶液 (浓度为 300 mg/mL , 溶剂为乙腈溶液), 搅拌至澄清并使用 $0.22 \mu\text{m}$ 口径滤头过滤备用。

2.2. 器件制备

首先将透明的导电玻璃 (ITO, $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) 依次使用去离子水, 丙酮, 无水乙醇浸没 ITO 并放入超声仪中各清洗导电基底 ITO 20 分钟, 结束后放入烘箱烘干。使用紫外光臭氧仪清洗处理 20 分钟, 将 SnO_2 浆料 (Alfa-aesar, 99.9%) 与去离子水之比为 $1:4$ 稀释过的 SnO_2 前驱体以 3000 转/分 , 30 秒 旋涂于 ITO 基底上, 100°C 退火 30 分钟制得 SnO_2 电子传输层, 冷却后经过紫外臭氧处理 20 分钟后转移到氮气氛围的手套箱里进行钙钛矿层制备。滴加 $40 \mu\text{l}$ 钙钛矿前驱体, 以 1500 转/分 、 15 秒 , 4000 转/分 、 45 秒 旋涂, 退火 10 分钟后制备得到钙钛矿层。冷却后, 设置旋涂仪参数为 4000 转/分 、 20 秒 , 取 $40 \mu\text{l}$ Spiro-OMeTAD 前驱体溶液均匀涂覆在钙钛矿表面进行旋涂操作, 完成空穴传输层的制备。最后在高真空 ($<10^{-4} \text{ Pa}$) 条件下, 通过真空蒸镀, 将预先固定在掩膜版的样品蒸镀厚度为 100 nm 的 Ag, 完成电极制备。

2.3. 表征测试方法

样品的形貌结构通过 JSM-7100F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征; 晶相结构通过 X 射线仪 (XRD, 德国 Bruker, D8) 测试; 样品的光吸收性能采用 UV-vis 分光光度计 (岛津, UV-3600) 测试; 电池的光电性能采用太阳电池 J-V 曲线测试系统 (美国 Newport Oriel 光源, 吉时利 2402 数据源表) 进行测试, 测试条件为标准光源 AM1.5, 强度 100 MW/cm^2 ; 入射单色光子-电子转换效率 (IPCE) 通过 CIMPS-2 型光电化学测试系统 (德国) 测试。

3. 结果与讨论

3.1. 组分对 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 薄膜微结构与光电性能的影响

图 1(a) 为 $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ (X 分别为 1, 1.5, 2, 3) 的 XRD 衍射图谱。由于黑相 CsPbI_3 在常温常压下热力学稳定性差, 而实验中由于条件限制, XRD 只能在常温常压下进行, 这里未给出黑相 CsPbI_3 的 XRD 衍射谱。实验发现, 在 X 值为 3 时, 钙钛矿薄膜 2θ 为 15.0° , 21.3° , 30.2° , 35.3° 位置的衍射峰 (100) (110) (200) (210) 晶面分别对应与于立方相 CsPbBr_3 钙钛矿的 (100) (110) (200) (210) 晶面。(100) 面和 (200) 面的衍射峰

强度相对较高,说明钙钛矿薄膜具有择优取向,晶体表现出良好结晶性。随着前驱体中 I 含量逐渐增加, CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜的 XRD 衍射峰会逐渐向低角度方向偏移[22]。由于 Br⁻的离子半径比 I⁻小,当 I 含量增加时, CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜晶体的晶胞参数增大,根据布拉格定律 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 可知,其衍射峰会向小角度方向偏移,这与图 1(a)中不同组分 CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜(100)和(200)晶面的衍射峰偏移趋势一致。在图 1(b)中给出了 X 与 CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜晶面间距 d 的对应关系, X 增大时, CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜晶面间距 d 逐渐减小。其线性趋势符合 Vegard 定律, Sharma 等人[23]的观测也发现了钙钛矿立方晶格晶面间距随元素含量为线性变化的趋势,与我们的实验结果一致。

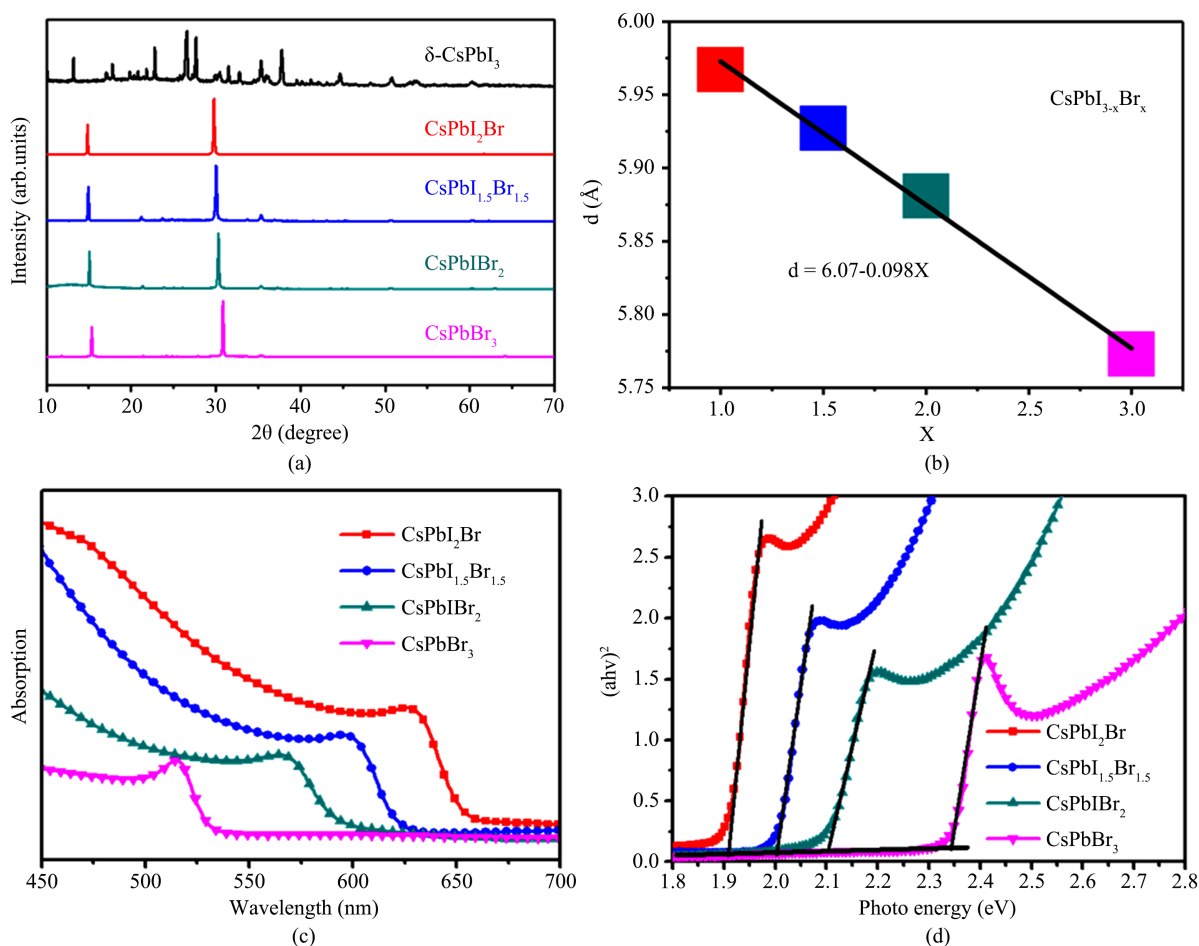


Figure 1. Crystal structure and optical properties of different components of CsPbI_{3-x}Br_x: (a) XRD pattern, (b) Correspondence between interplanar spacing *d* value and X diagram, (c) absorption spectrum diagram, (d) band gap diagram

图 1. 不同组分 CsPbI_{3-x}Br_x 的(a) XRD 图, (b) 晶面间距 *d* 值与 X 之间的对应关系图, (c) 吸收光谱图, (d) 带隙图

图 1(c)为 CsPbI_{3-x}Br_x (X 分别为 1, 1.5, 2, 3)的吸收光谱图。当 X 增大时,不同组分的钙钛矿吸收边发生蓝移,由 650 nm 向 530 nm 移动,光学带隙增大。在图 1(d)中,对实测漫反射吸收光谱进行 Kubelka-Munk 分析,计算带隙公式如下[24]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$

其中 α 为吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为光的频率, E_g 为材料的带隙, C 为与 E_g 无关的比例常数。随着 I 含量的增加, CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜的带隙变窄,逐渐靠近 Shockley-Queisser 理论薄膜太阳能电池的理

想带隙值(约在 1.4~1.7 eV 左右)。CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜的吸收光谱能较大幅度地覆盖太阳光谱,能吸收更多的光子,有利于提高光电流,从而提高无机 PSCs 器件的 PCE。此外,理论上通过改变 I、Br 成分的配比,能调控无机钙钛矿 CsPbI_{3-x}Br_x 的带隙在 1.91~2.35 eV 之间变化。这有利于无机钙钛矿钙钛矿层和与之接触的电子传输层、空穴传输层间能级匹配,从能带工程的角度提升钙钛矿光电器件的光电性能[25] [26] [27]。Martin Stollerfoht 等研究准费米能级分裂与 PSCs 开路电压(V_{oc})之间的关系,指出能级偏移对器件 V_{oc} 的影响超过了吸收层和界面缺陷复合的限制[28]。这也意味着通过能带调控让钙钛矿层能级更好的与电荷传输层相匹配,有望为无机 PSCs 光电性能提升提供一条可靠的路径。

为了进一步探究不同组分下 CsPbI_{3-x}Br_x 钙钛矿的表面形貌,对四种组分的钙钛矿进行 SEM 测试,测试结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出 CsPbI₂Br 薄膜的钙钛矿较为平整,但是晶粒之间出现裂缝。图 2(b)为 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿薄膜致密平整,但是钙钛矿的晶粒大小差异较大,导致薄膜表面粗糙度较高。图 2(c) CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的晶粒均匀致密地覆盖在基底上。而图 2(d)为 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜,薄膜晶粒大小不一,局部区域甚至出现孔洞,这对器件性能提升有很大影响。对于 CsPbBr₃ 钙钛矿薄膜,虽然在周围环境下十分稳定[29],但是一步法制备 CsPbBr₃ 薄膜的过程中,CsPbBr₃ 在 DMSO 极性溶剂中溶解度很低,所制备出的 CsPbBr₃ 钙钛矿层出现许多针孔,造成较大的器件漏电流。

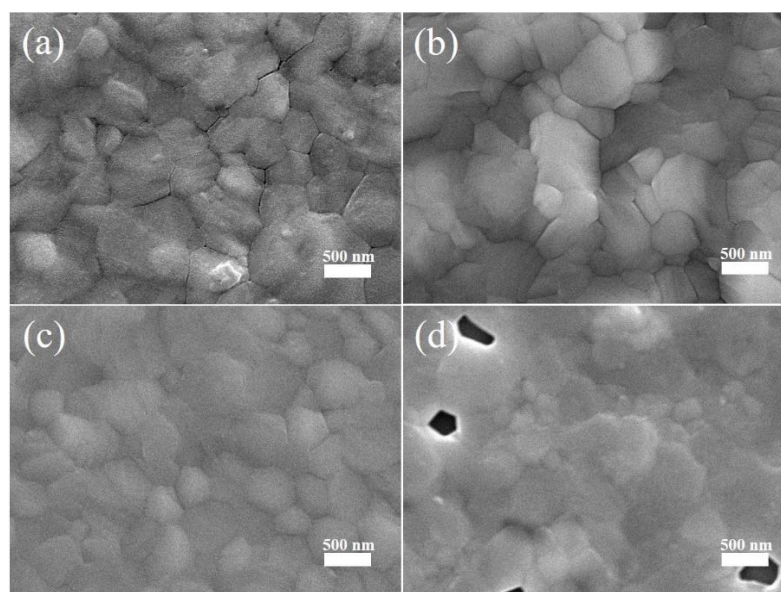


Figure 2. SEM images of different components of CsPbI_{3-x}Br_x: (a) CsPbI₂Br, (b) CsPbI_{1.5}Br_{1.5}, (c) CsPbIBr₂, (d) CsPbBr₃

图 2. 不同组分的 CsPbI_{3-x}Br_x 的 SEM 图: (a) CsPbI₂Br, (b) CsPbI_{1.5}Br_{1.5}, (c) CsPbIBr₂, (d) CsPbBr₃

图 3 给出了为 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 与 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的 J-V 的正反扫图,具体光电性能的各项参数由表 1 给出。尽管 CsPbI₃ 的带隙更接近于理想薄膜太阳能电池所需要的带隙,但电池在室温下很容易从黑相转变为黄相[30]。对于 CsPbI₂Br 钙钛矿,其本身对湿度也比较敏感。器件中所采用的空穴传输层为有机小分子 Spiro-OMeTAD,含有亲水性的 Li-TFSi,这就使得在采用 Spiro-OMeTAD 作为无机钙钛矿电池的空穴传输层时,器件的稳定性依然不理想。在近乎暴露在周围空气的测试环境下(湿度~40%),并未测试出 CsPbI₃ 与 CsPbI₂Br 的黑相的电池效率。从图 3 中看出,CsPbIBr₂ 钙钛矿的短路电流(J_{sc})低于 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿,但是其 PCE 和回滞明显优于 CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 钙钛矿。

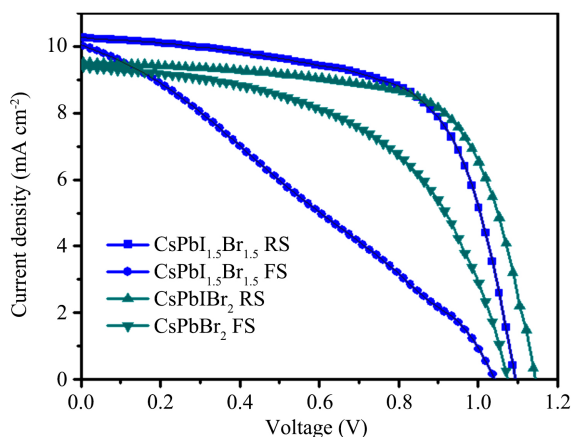


Figure 3. Forward and reverse scanning J-V curves of CsPbI_{1.5}Br_{1.5} and CsPbIBr₂ perovskite solar cells

图 3. CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 和 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的正反扫 J-V 曲线

Table 1. Forward and reverse scanning photovoltaic parameters of CsPbI_{1.5}Br_{1.5} and CsPbIBr₂ solar cells

表 1. CsPbI_{1.5}Br_{1.5} 和 CsPbIBr₂ 太阳能电池的正反扫的光伏参数

Scan direction	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
CsPbI _{1.5} Br _{1.5} RS	1.09	10.27	64.0	7.19
CsPbI _{1.5} Br _{1.5} FS	1.03	9.98	29.2	3.02
CsPbIBr ₂ RS	1.14	9.51	67.4	7.34
CsPbIBr ₂ FS	1.07	9.37	53.6	5.41

3.2. 不同退火温度对 CsPbI_{3-x}Br_x 钙钛矿薄膜微结构和光电性能的影响

对于全无机 PSCs, 核心部分是吸收光的活性层。为获得高效的 PSCs, 钙钛矿薄膜的生长和界面工程是关键环节, 而高质量的钙钛矿薄膜起着至关重要的作用。传统的无机钙钛矿制备采用的是旋涂法, 将配置前驱体进行旋涂操作, 再经过退火得到钙钛矿薄膜。但是退火过程中的晶粒生长和相转变又可能引入缺陷导致所制备的薄膜不够致密, 平整度低, 孔洞多, 吸光度差等问题。为了优化其制备过程中的退火温度, 我们选取了既有一定室温大气稳定性、又具有较好转换效率的 CsPbIBr₂ 这一组分作为研究对象。

图 4(a)对应的是不同退火温度下 CsPbIBr₂ 薄膜的 XRD 图谱。在对不同退火温度下制备的 CsPbIBr₂ 薄膜进行考察时, 为了减小实验误差, 只改变退火温度, 其它制备条件均保持一致。如图 4(a)所示, 在不同的退火温度下, 均观察到立方相 CsPbIBr₂ 薄膜具有特征的(100) (110) (200) (210)衍射峰, 并且没有观察到峰位偏移。在退火温度分别为 160°C、200°C和 220°C下, 衍射峰十分尖锐, 峰强随温度的升高而升高, 晶面具有明显的取向性, 薄膜表现出良好的结晶性, 并在 220°C退火时达到最佳, 从其半高宽判断, 这也意味着 220°C退火时的产物具有最大的晶粒尺寸。

一般钙钛矿薄膜的晶体生长机理可以通过考虑用于描述成核和生长过程的 LaMer 理论来解释[31]。钙钛矿前驱体在溶剂挥发的过程中会经历平衡态和过饱和态, 然后开始形核生长。旋涂钙钛矿前驱体, 退火使残余溶剂更快地挥发, 当溶剂蒸发时溶液的浓度增加, 而新核形成增长会消耗溶质, 溶液浓度也随之下降。所以当溶质消耗量大于蒸发量时, 溶液浓度下降以致不再发生附加成核。相反溶液浓度上升, 继续成核生长。图 4(a)中 XRD 图谱也可以看出, 当退火温度在 240°C、280°C时, CsPbIBr₂ 薄膜的衍射峰

明显宽化, 峰强相对低温样品减弱, 这也说明 240°C 以上温度处理的薄膜的平均晶粒尺寸反而较小。这里猜想的是退火处理温度越高, 溶剂 DMSO 挥发速度越快, 新核不断涌现, 单位面积的成核率越高, 晶粒越小[32], 晶界相对增加, 表面也相对于大晶粒粗糙。

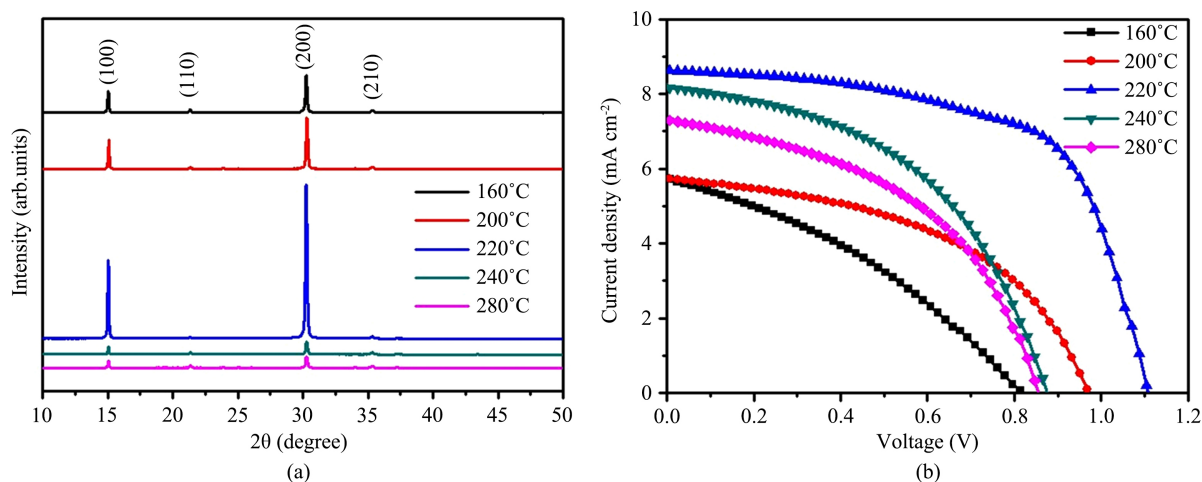


Figure 4. CsPbIBr₂ at different annealing temperatures: (a) XRD patterns, (b) J-V curves of perovskite solar cells
图 4. 不同退火温度下 CsPbIBr₂ 的(a) XRD 图, (b) 钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线图

为了验证退火温度对 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池性能的影响, 组装 CsPbIBr₂ 薄膜太阳能电池, 对比不同退火温度对电池效率的影响。

图 4(b)为 CsPbIBr₂ 薄膜太阳能电池的 J-V 曲线图。总体而言, 随着退火温度的升高, PSCs 的 PCE 呈先上升后下降的趋势, 器件的光电性能与钙钛矿的退火温度表现出明显的相关性, 在经过 220°C 退火后器件性能达到峰值。在较低退火温度时(160°C、200°C、220°C), 随着退火温度升高, 电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 和填充因子(FF)逐渐提高。说明所制备得到的无机钙钛矿薄膜的质量逐渐变好, 器件性能也相应提高。但退火温度超过 220°C, 在 240°C 以及到达更高的 280°C 时, 电池的光电性能呈下降趋势。

3.3. 前驱体浓度对 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜微结构和光电性能的影响

钙钛矿薄膜的质量除了受退火温度的影响之外, 前驱体浓度对制备高质量的钙钛矿光吸收层也尤为重要。在选取最优的退火温度后, 进一步对钙钛矿前驱体浓度进行探究。

一般而言, 钙钛矿薄膜的形貌和结晶度被认为是影响其效率的关键[33]。大尺寸、高度结晶和优先取向的钙钛矿颗粒提供了良好的表面覆盖和小的晶界面积, 有效的减少了针孔的存在和界面复合[34]。其中钙钛矿前驱体浓度在薄膜结晶过程中起重要作用, 而 PbBr₂ 和 CsI 在 DMSO 中溶解度并不高, 得到高浓度的 CsPbIBr₂ 变得十分困难。Zhu 等人[35]提出 DMSO 能够增大 PbBr₂ 的晶格, 这样更有利于插入 PbBr₂ 并形成澄清的前驱体。本论文中提出, 首先溶解 PbBr₂, 待澄清后加入 CsI, 以此获得高浓度的 CsPbIBr₂ 前驱体。

为了探究不同前驱体浓度对 CsPbIBr₂ 钙钛矿的形貌影响。图 5(a)中, 即当前驱体浓度为 0.9 M 时, 所制备的薄膜出现许多孔洞。前驱体浓度为 1 M 时, 薄膜基本全覆盖整个衬底表面, 但仍未显示出明显的晶粒。随着浓度的进一步提高, 晶粒逐渐清晰饱满。当浓度达到 1.3 M 时, 如图 5(e), 虽然晶粒较大, 但是薄膜局部出现孔洞, 导致整体无机钙钛矿薄膜质量的下降。图 5(f)中为 1.2 M 浓度下的截面 SEM 图, 其中钙钛矿层的厚度大约为 260 nm, 与其它文献报道的相近[36]。

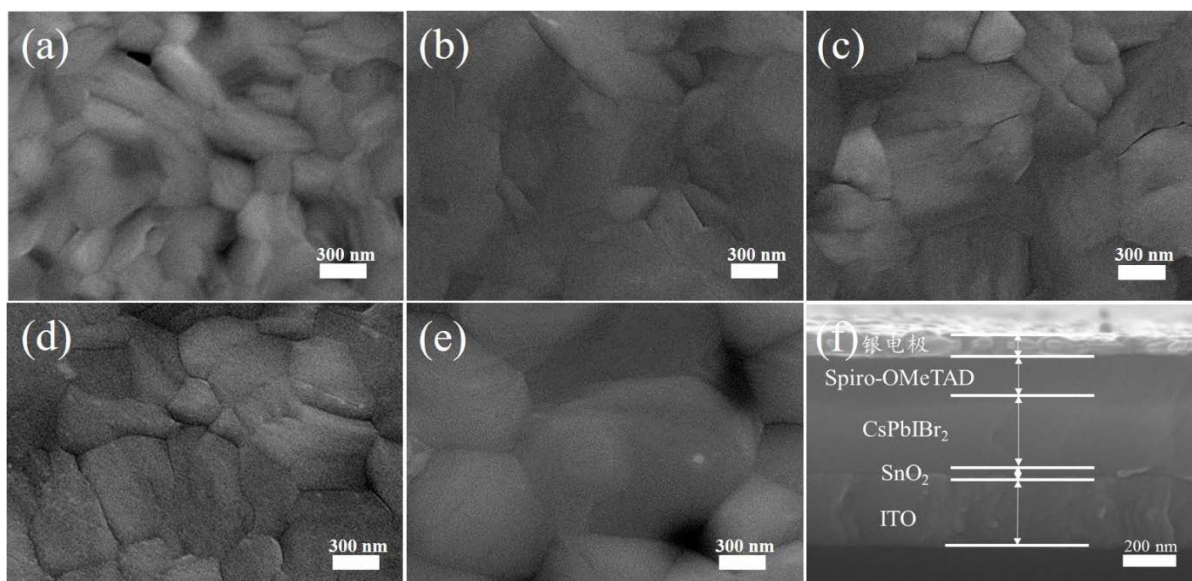


Figure 5. SEM images of perovskite films with different precursor concentrations (a) 0.9 M, (b) 1 M, (c) 1.1 M, (d) 1.2 M, (e) 1.3 M and (f) a typical cross-sectional view of perovskite solar cells with concentration of 1.2 M

图 5. 不同前驱体浓度下钙钛矿薄膜的 SEM 图像(a) 0.9 M, (b) 1 M, (c) 1.1 M, (d) 1.2 M, (e) 1.3 M, (f) 浓度为 1.2 M 钙钛矿太阳能电池的典型截面图

为了进一步探究前驱体浓度对完整 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的影响, 用不同浓度前驱体溶液制备了一系列钙钛矿太阳能电池。结果如图 6(a)和表 2 所示。当前驱体浓度从 0.9 M 到 1.2 M 时, PCE 逐步提升, 当前驱体浓度为 1.2 M 时, 效率达到 8.14%, 其中 V_{oc}、J_{sc} 和 FF 分别为 1.10 V、8.61 mA/cm² 和 62.2%, 而 PCE 的提升主要归因于 J_{sc} 和 FF 的提高。当前驱体浓度达到 1.3 M 时, PCE 略微下降。从中可以看出不同前驱体浓度 PSCs 的 PCE 的趋势与 SEM 中无机 CsPbIBr₂ 钙钛矿的形貌相关联, 进一步说明前驱体浓度对无机 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜的质量和光电性能有很大的影响。

为了验证 J_{sc} 是否能够达到 9.90 mA/cm², 图 6(b)为入射光子光电转换效率(IPCE)。从图中可以看出波长在 400 nm 到 600 nm 之间的外量子效率均超过 80%, IPCE 的积分电流与短路电流相差无几。

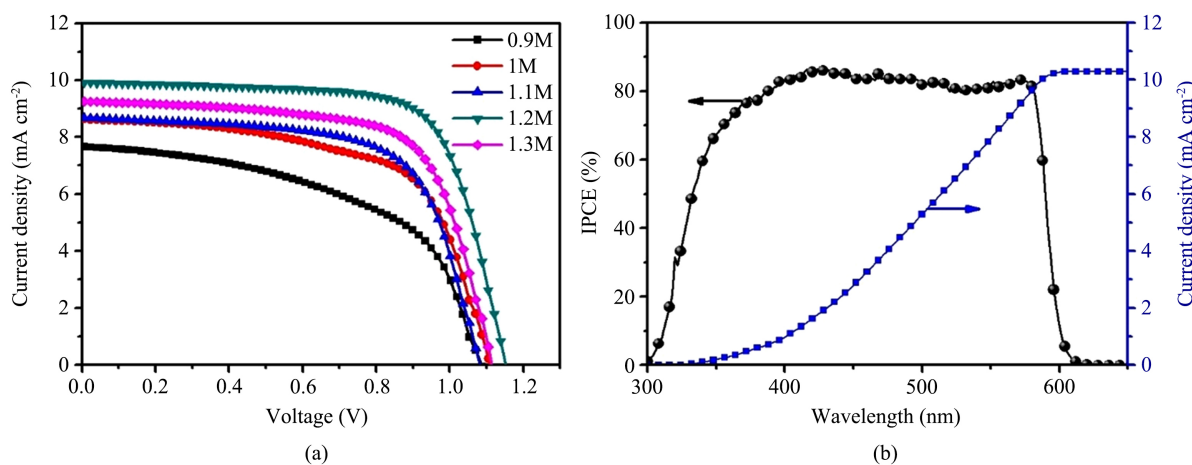


Figure 6. Performance of CsPbIBr₂ solar cells at different concentrations (a) J-V curves, (b) IPCE diagram of PSCs at 1.2 M concentration

图 6. 不同浓度下 CsPbIBr₂ 太阳能电池的(a) J-V 曲线, (b) 1.2 M 浓度下 PSCs 的 IPCE 图

Table 2. Photovoltaic parameters of CsPbIBr₂ perovskite solar cells at different concentrations
表 2. 不同浓度下 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光伏参数

浓度[M]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	PCE [%]
0.9	1.08	7.64	51.5	4.27
1	1.10	8.61	62.2	5.94
1.1	1.08	8.67	66.0	6.19
1.2	1.15	9.90	71.3	8.14
1.3	1.11	9.25	67.2	6.96

4. 结论

在本文中, 通过传统的一步旋涂法, 对 CsPbI_{3-x}Br_x 薄膜的结晶性、光吸收率、形貌、表面覆盖率等进行系统的探究。通过调控钙钛矿中 I、Br 的原子比例, 实现了对钙钛矿带隙、光吸收性能和光电性能的调控。发现 CsPbIBr₂ 钙钛矿薄膜在得到较好效率的同时也表现出更好的相稳定性和较低回滞。在确定 CsPbIBr₂ 组分后, 改变 CsPbIBr₂ 薄膜制备过程中的退火温度, 发现 220°C 时钙钛矿薄膜具有更好的结晶性, 制备器件的光电性能最佳。在此基础上, 采用分步溶解 PbBr₂ 和 CsI 的方法制备了高浓度 CsPbIBr₂ 前驱体, 通过改变 CsPbIBr₂ 前驱体的浓度, 调控了钙钛矿薄膜的质量, 获得了结晶性好、无针孔的钙钛矿薄膜。结果表明, CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池在 1.2 M 浓度下能达到 8.14% 的高效率。对 CsPbI_{3-x}Br_x 钙钛矿薄膜的组分、相变温度、前驱体浓度等相关参数优化和器件光电性能的改善对无机钙钛矿光电器件的研究和应用具有重要借鉴意义。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(11374090)、武汉市科技局应用基础前研项目(2019010701011396)资助。

参考文献

- [1] Nrel, N. (2019) Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [2] Cui, P., Wei, D., Ji, J., Song, D., *et al.* (2017) Highly Efficient Electron-Selective Layer Free Perovskite Solar Cells by Constructing Effective p-n Heterojunction. *Solar RRL*, **1**, 1600027. <https://doi.org/10.1002/solr.201600027>
- [3] Akbulatov, A.F., Luchkin, S.Y., Frolova, L.A., *et al.* (2017) Probing the Intrinsic Thermal and Photochemical Stability of Hybrid and Inorganic Lead Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 1211-1218. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b03026>
- [4] Liang, J., Liu, J. and Jin, Z. (2017) All-Inorganic Halide Perovskites for Optoelectronics: Progress and Prospects. *Solar RRL*, **1**, 1700086. <https://doi.org/10.1002/solr.201700086>
- [5] Ahmad, W., Khan, J., Niu, G., *et al.* (2017) Inorganic CsPbI₃ Perovskite-Based Solar Cells: A Choice for a Tandem Device. *Solar RRL*, **1**, 1700048. <https://doi.org/10.1002/solr.201700048>
- [6] He, X., Qiu, Y. and Yang, S. (2017) Fully-Inorganic Trihalide Perovskite Nanocrystals: A New Research Frontier of Optoelectronic Materials. *Advanced Materials*, **29**, 1700775. <https://doi.org/10.1002/adma.201700775>
- [7] Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D. and Kanatzidis, M.G. (2013) Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic chemistry*, **52**, 9019-9038. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>
- [8] Choi, H., Jeong, J., Kim, H.B., *et al.* (2014) Cesium-Doped Methylammonium Lead Iodide Perovskite Light Absorber for Hybrid Solar Cells. *Nano Energy*, **7**, 80-85. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.017>
- [9] Wang, Y., Liu, X., Zhang, T., *et al.* (2019) The Role of Dimethylammonium Iodide in CsPbI₃ Perovskite Fabrication: Additive or Dopant? *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 16691-16696. <https://doi.org/10.1002/anie.201910800>
- [10] Giustino, F. and Snaith, H.J. (2016) Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, **1**, 1233-1240.

- <https://doi.org/10.1021/acsnenergylett.6b00499>
- [11] Wang, J., Chen, H., Wei, S.H., *et al.* (2019) Materials Design of Solar Cell Absorbers beyond Perovskites and Conventional Semiconductors via Combining Tetrahedral and Octahedral Coordination. *Advanced Materials*, **31**, 1806593. <https://doi.org/10.1002/adma.201806593>
- [12] Ning, W. and Gao, F. (2019) Structural and Functional Diversity in Lead-Free Halide Perovskite Materials. *Advanced Materials*, **31**, 1900326. <https://doi.org/10.1002/adma.201900326>
- [13] Chen, C.Y., Lin, H.Y., Chiang, K.M., *et al.* (2017) All-Vacuum-Deposited Stoichiometrically Balanced Inorganic Cesium Lead Halide Perovskite Solar Cells with Stabilized Efficiency Exceeding 11%. *Advanced Materials*, **29**, 1605290. <https://doi.org/10.1002/adma.201605290>
- [14] Xiang, S., Fu, Z., Li, W., Wei, Y., *et al.* (2018) Highly Air-Stable Carbon-Based α -CsPbI₃ Perovskite Solar Cells with a Broadened Optical Spectrum. *ACS Energy Letters*, **3**, 1824-1831. <https://doi.org/10.1021/acsnenergylett.8b00820>
- [15] Tang, K.C., You, P. and Yan, F. (2018) Highly Stable All-Inorganic Perovskite Solar Cells Processed at Low Temperature. *Solar RRL*, **2**, 1800075. <https://doi.org/10.1002/solr.201800075>
- [16] Kulbak, M., Cahen, D. and Hodes, G. (2015) How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 2452-2456. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00968>
- [17] Zhou, S., Tang, R. and Yin, L. (2017) Slow-Photon-Effect-Induced Photoelectrical-Conversion Efficiency Enhancement for Carbon-Quantum-Dot-Sensitized Inorganic CsPbBr₃ Inverse Opal Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, **29**, 1703682. <https://doi.org/10.1002/adma.201703682>
- [18] Liu, Z., Sun, B., Liu, X., *et al.* (2018) Efficient Carbon-Based CsPbBr₃ Inorganic Perovskite Solar Cells by Using Cu-Phthalocyanine as Hole Transport Material. *Nano-Micro Letters*, **10**, Article No. 34. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0187-3>
- [19] Liang, J., Wang, C., Wang, Y., *et al.* (2016) All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 15829-15832. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10227>
- [20] Duan, J., Zhao, Y., He, B. and Tang, Q. (2018) High-Purity Inorganic Perovskite Films for Solar Cells with 9.72% Efficiency. *Angewandte Chemie*, **130**, 3849-3853. <https://doi.org/10.1002/ange.201800019>
- [21] Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D., Peters, J.A., *et al.* (2013) Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor CsPbBr₃: A New Material for High-Energy Radiation Detection. *Crystal Growth & Design*, **13**, 2722-2727. <https://doi.org/10.1021/cg400645t>
- [22] Beal, R.E., Slotcavage, D.J., Leijtens, T., *et al.* (2016) Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 746-751. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00002>
- [23] Habisreutinger, S.N., McMeekin, D.P., Snaith, H.J., *et al.* (2016) Research Update: Strategies for Improving the Stability of Perovskite Solar Cells. *APL Materials*, **4**, 091503. <https://doi.org/10.1063/1.4961210>
- [24] Qiu, J., Qiu, Y., Yan, K., *et al.* (2013) All-Solid-State Hybrid Solar Cells Based on a New Organometal Halide Perovskite Sensitizer and One-Dimensional TiO₂ Nanowire Arrays. *Nanoscale*, **5**, 3245-3248. <https://doi.org/10.1039/c3nr00218g>
- [25] Schulz, P., Edri, E., Kirmayer, S., *et al.* (2014) Interface Energetics in Organo-Metal Halide Perovskite-Based Photovoltaic Cells. *Energy and Environmental Science*, **7**, 1377-1381. <https://doi.org/10.1039/c4ee00168k>
- [26] Polander, L.E., Pahnner, P., Schwarze, M., *et al.* (2014) Hole-Transport Material Variation in Fully Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells. *APL Materials*, **2**, 081503. <https://doi.org/10.1063/1.4889843>
- [27] Gelmetti, I., Montcada, N.F., Pérez-Rodríguez, A., *et al.* (2019) Energy Alignment and Recombination in Perovskite Solar Cells: Weighted Influence on the Open Circuit Voltage. *Energy and Environmental Science*, **12**, 1309-1316. <https://doi.org/10.1039/C9EE00528E>
- [28] Stolterfoht, M., Caprioglio, P., Wolff, C.M., *et al.* (2019) The Impact of Energy Alignment and Interfacial Recombination on the Internal and External Open-Circuit Voltage of Perovskite Solar Cells. *Energy and Environmental Science*, **12**, 2778-2788. <https://doi.org/10.1039/C9EE02020A>
- [29] Eperon, G.E., Paternò, G.M., Sutton, R.J., *et al.* (2015) Inorganic Caesium Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 19688-19695. <https://doi.org/10.1039/C5TA06398A>
- [30] Liang, J., Wang, C., Wang, Y., *et al.* (2016) All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 15829-15832. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10227>
- [31] Venables, J. (2000) Introduction to Surface and Thin Film Processes. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511755651>

-
- [32] Ding, B., Li, Y., Huang, S.Y., *et al.* (2017) Material Nucleation/Growth Competition Tuning towards Highly Reproducible Planar Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 20%. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 6840-6848. <https://doi.org/10.1039/C7TA00027H>
- [33] Yu, J.C., Kim, D.B., Jung, E.D., *et al.* (2016) High-Performance Perovskite Light-Emitting Diodes via Morphological Control of Perovskite Films. *Nanoscale*, **8**, 7036-7042. <https://doi.org/10.1039/C5NR05604G>
- [34] Eperon, G.E., Burlakov, V.M., Docampo, P., *et al.* (2014) Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **24**, 151-157. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302090>
- [35] Zhu, W., Zhang, Q., Zhang, C., *et al.* (2018) Aged Precursor Solution toward Low-Temperature Fabrication of Efficient Carbon-Based All-Inorganic Planar CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 4991-4997. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00972>
- [36] Guo, Z., Teo, S., Xu, Z., *et al.* (2019) Achievable High V_{oc} of Carbon Based All-Inorganic CsPbIBr₂ Perovskite Solar Cells through Interface Engineering. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 1227-1232. <https://doi.org/10.1039/C8TA09838G>