

热处理对铋基钙钛矿太阳能电池性能的影响

王星辰, 杨博, 孙振兴, K. P. Homewood, 雷丙龙*, 高云*

湖北大学, 材料科学与工程学院, 湖北 武汉

Email: *lei@hubu.edu.cn, *gaoyun@hubu.edu.cn

收稿日期: 2021年6月4日; 录用日期: 2021年6月30日; 发布日期: 2021年7月7日

摘要

铅基钙钛矿太阳能电池自发现以来, 光电转换效率急速上升, 由3.8%迅速提高到25.2%。然而, 铅基钙钛矿太阳能电池的毒性和不稳定性严重制约该类电池的商业化的发展。Cs₂AgBiBr₆双钙钛矿类电池具有良好的高温稳定性, 因此获得了科学家们的广泛关注。本研究采用溶剂热法合成Cs₂AgBiBr₆粉末, 再经由真空蒸镀, 制备了高度致密性的薄膜; 薄膜经过310℃退火处理后, 可增进薄膜结晶质量, 有利于电池性能的提升。因而, 电池器件具有较小的串联电阻R_s和较大的分流电阻R_{sh}, 电池内部能量消耗降低, 最佳器件的PCE为0.393%, 对应的J_{sc}为0.84 mA/cm², V_{oc}为0.79 V, FF为59.3%, R_s为0.09 Ω/cm², R_{sh}为3.61 Ω/cm²。

关键词

非铅铋基钙钛矿, 太阳能电池, 热处理, 分流电阻

Effect of Heat Treatment on Performance of Perovskite Solar Cells

Xingchen Wang, Bo Yang, Zhenxing Sun, K. P. Homewood, Binglong Lei*, Yun Gao*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: *lei@hubu.edu.cn, *gaoyun@hubu.edu.cn

Received: Jun. 4th, 2021; accepted: Jun. 30th, 2021; published: Jul. 7th, 2021

Abstract

Since the discovery of perovskite solar cells, the photoelectric conversion efficiency has rapidly increased from 3.8% to 25.2%. However, the toxicity and instability of lead-based perovskite solar

*通讯作者。

文章引用: 王星辰, 杨博, 孙振兴, K. P. Homewood, 雷丙龙, 高云. 热处理对铋基钙钛矿太阳能电池性能的影响[J]. 材料科学, 2021, 11(7): 801-809. DOI: 10.12677/ms.2021.117092

cells severely limit their commercialization. The $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite has attracted extensive attention due to its high temperature qualitative properties. In this paper, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ powder was synthesized by solvothermal method, and then the film with high density was prepared by vacuum evaporation method. Through the heat treatment of the thin film, it is found that when annealing at 310°C , the film has the best crystallinity. The prepared cell device based on this condition obtains smaller R_s and larger R_{sh} , and the energy consumption in the cell is minimum. The optimal PCE of the final device is 0.393%, the corresponding J_{sc} is 0.84 mA/cm^2 , V_{oc} is 0.79 V , FF is 59.3%, R_s is $0.09 \Omega/\text{cm}^2$, and R_{sh} is $3.61 \Omega/\text{cm}^2$.

Keywords

Lead-FREE Bismuth Based Perovskite, Solar Cells, Heat Treatment, Series (Parallel) Resistors

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

钙钛矿材料自 2009 年首次应用于太阳能电池以来,引起了学术界和工业界的广泛关注。钙钛矿太阳能电池作为第三代新型高效太阳能电池的代表,光电转换效率由最初的 3.8% 迅速提升到了 25.2%, 接近 Shockley-Queisser 极限 31.4% [1]。但是由于铅基钙钛矿太阳能电池的固有不稳定性和毒性,不便于大规模的推广应用[2] [3]。因此,寻找非铅无毒且稳定性高的钙钛矿材料迫在眉睫。

铋基钙钛矿材料以优异的吸光性与长期稳定性获得了大家的关注,成为最有潜力的下一代光伏材料[4] [5]。铋基钙钛矿材料具有环境友好、材料种类多样且可控性强等多方面的优势[6] [7],制备的电池器件有较高的开路电压[8] [9]。 $\text{A}_x\text{Bi}_y\text{X}_{x+3y}$ 与 A_2MBiX_6 是较有应用潜力的铋基钙钛矿构型。在 $\text{A}_x\text{Bi}_y\text{X}_{x+3y}$ 类材料中, $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 为准钙钛矿结构,具有零维电子网络;虽然 AgBiI_4 、 Ag_2BiI_5 、 Ag_3BiI_6 等材料的电子维度相对较高[10] [11],但是仍旧不具有三维电子网络结构。对于此类钙钛矿材料,载流子的分离与运输受到限制,制备的电池器件光电转换效率也不够理想。因此,如何有效实现薄膜中激子的快速分离与载流子的高效运输,将成为实现高性能电池的关键点。双钙钛矿 A_2MBiX_6 具有三维电子网络结构,形成了完整的钙钛矿结构[6]。这类钙钛矿材料可有效分离与运输产生的载流子,有利于电池器件获得较高的电流,是用于制备钙钛矿太阳能电池的理想材料。

A_2MBiX_6 三维双钙钛矿材料具有弥补低维结构铋基钙钛矿材料缺点的优势,被当作光伏器件中最为理想的吸光层[3] [12]。 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿光致发光寿命在数百纳秒,理论计算的载流子有效质量与 MAPbI_3 的相近。上述优异的性能,使 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 成为了可行的铅基替代材料[13] [14]。国内外报道 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 电池器件已取得了 2.51% 的光电转换效率[15]。

本研究以 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 作为吸光层,探究了热处理对其结晶性能的影响,并将其应用于太阳能电池。我们首先采用了溶剂热法合成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末,再利用真空蒸镀技术将制备好的粉末蒸镀到基板上,形成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜;而后,探究薄膜在不同退火温度下的性能变化,以及对电池性能的影响。进一步对薄膜的厚度进行调控,从而优化电池器件性能。通过对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 钙钛矿太阳能电池的光电性能进行分析,以期对钙钛矿太阳能电池的发展与应用提供一定的研究基础。

2. 实验部分

2.1. 实验药品与试剂

本实验所涉及药品与试剂如表 1 所示, 且所有药品买回后未进行二次提纯。

Table 1. Information about experimental drugs and reagents

表 1. 实验药品与试剂相关信息

名称	纯度	生产公司
溴化铋(BiBr ₃)	99%	西格玛奥德里奇有限公司
溴化铯(CsBr)	99.99%	上海阿拉丁生化科技有限公司
溴化银(AgBr)	99.99%	上海阿拉丁生化科技有限公司
氢溴酸(HBr)	48 wt%	上海阿拉丁生化科技有限公司
导电玻璃(FTO)	—	辽宁营口优选光电科技有限公司
二甲基甲酰胺(DMF)	无水级	西格玛奥德里奇有限公司
乙醇(C ₂ H ₆ O)	99.5%	西格玛奥德里奇有限公司
4-叔丁基吡啶(TBP)	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
Spiro-OMeTAD	99.8%	西安宝莱特光电科技有限公司
氯苯(C ₆ H ₅ Cl)	无水级	西格玛奥德里奇有限公司
双三氟甲烷磺酰亚胺锂(C ₂ F ₆ LiNO ₄ S ₂)	99%	辽宁营口优选光电科技有限公司
乙腈(C ₂ H ₃ N)	无水级	西格玛奥德里奇有限公司
丙酮	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
二异丙氧基双乙酰丙酮钛(TiAcAc)	75%	西格玛奥德里奇有限公司

2.2. Cs₂AgBiBr₆ 粉末的制备

1) 在 50 mL 烧杯中加入 10 mL 氢溴酸, 再向其中依次加入 1 mmol 0.188 g AgBr、1 mmol 0.449 g BiBr₃、2 mmol 0.426 g CsBr, 用保鲜膜封好烧杯。并将烧杯置于加热台上, 在 120°C 下, 加热搅拌半小时, 使溶液完全溶解, 然后将烧杯中的溶液转移到 50 mL 反应釜中。

2) 将反应釜放入烘箱中, 由室温自然升温到 120°C, 然后保温 6 个小时, 自然冷却降温至室温。

3) 从烘箱中取出反应釜, 去除上层清液, 用乙醇清洗, 离心多次, 直到上清液变无色。

4) 将上述离心所得产物在 60°C 真空条件下干燥 3 小时, 然后密封保存备用。

2.3. Cs₂AgBiBr₆ 薄膜的制备

Cs₂AgBiBr₆ 薄膜的制备工艺流程图如图 1 所示。先称量 1 g Cs₂AgBiBr₆ 药品至于钨舟中, 在真空度为 5.4×10^{-4} Pa 下(高真空镀膜仪)加热蒸发, 蒸镀平均速率为 3 Å/s, 厚度为 300 nm。蒸镀完毕之后, 将样品置于恒温加热台上进行不同温度退火 10 min 处理, 条件分别为室温(即未退火)、160°C、190°C、220°C、250°C、280°C 和 310°C。

2.4. 太阳能电池器件的制备

首先, 利用自来水、无水乙醇、玻璃清洗剂、无水乙醇和丙酮清洗 FTO 基片。清洗完毕干燥后, 置于紫外臭氧仪中, 处理 15 min。接着, 将配置好的 TiAcAc 前驱体钛源溶液旋涂在 FTO 基片上, 旋涂条

件为 4000 rpm/30s。将旋涂有 TiAcAc 的样品在 125℃ 下退火 10 min 后,置于马弗炉中 500℃ 保温 30 min,再自然冷却,得到 TiO₂ 致密层。其中 TiAcAc 前驱体钛源溶液是将 485 μL TiAcAc 溶于 5 mL 电子级乙醇,分散均匀得到的。TiO₂ 致密层制备完成后,将分散于电子级乙醇中的二氧化钛浆料过滤后,以 500 rpm/5s 和 5000 rpm/30s 的条件两步旋涂在致密层 TiO₂ 上,在 125℃ 退火 10 min,同样在马弗炉中 500℃ 保温 30 min,再自然冷却。然后制备钙钛矿薄膜, Cs₂AgBiBr₆ 吸光层的制备方法与前面相同,再利用将 100 mg Spiro-OMeTAD、32 μL TBP 与 19 μL 锂盐溶液充分溶解于 1 mL 氯苯溶液中得到的空穴传输层前驱体溶液,在 3000 rpm/30s 的条件下,旋涂在钙钛矿薄膜上,置于干燥盒中通氧气氧化 2 h。最后将样品传入真空热蒸发镀膜仪,在高真空条件下蒸镀金电极,厚度为 120 nm。

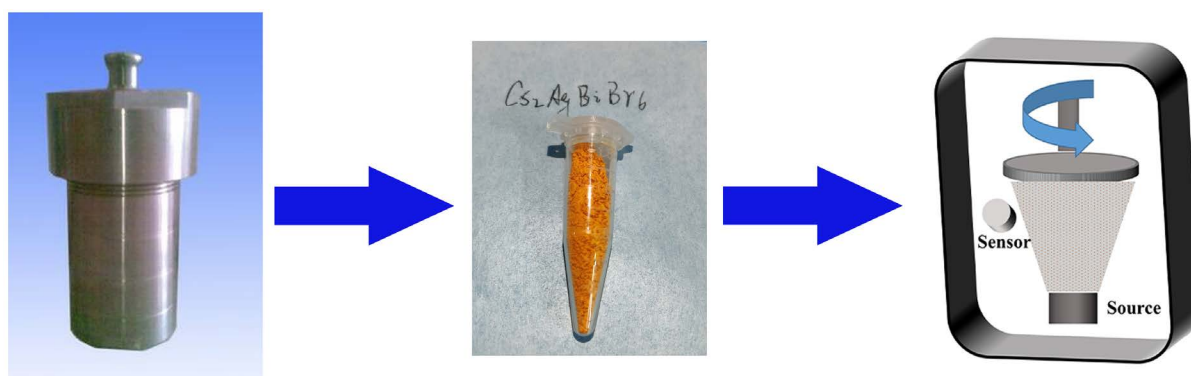


Figure 1. Flowchart of Cs₂AgBiBr₆ preparation process

图 1. Cs₂AgBiBr₆ 制备工艺流程图

2.5. 测试与表征

为了表征 Cs₂AgBiBr₆ 粉末和薄膜的相关性能,进行了一系列研究,相关的测试仪器设备信息见表 2。

Table 2. Information on instruments and equipment used for experimental testing and characterization

表 2. 实验测试与表征所用仪器设备相关信息

仪器名称	仪器型号	测试内容
场发射扫描电子显微镜	JSM7100F	样品形貌与元素分析
X 射线衍射仪	D8 Advance	X 射线衍射图谱
紫外可见分光光度计	UV-3600	紫外可见吸收光谱
稳/瞬态荧光光谱仪	Fluo Time300	荧光发射光谱和寿命

3. 分析与讨论

3.1. Cs₂AgBiBr₆ 粉末表征

图 2 展示了溶剂热所合成粉末的 XRD 图谱和 UV-vis 图谱。其中图 2(a)为溶剂热产物的 XRD 图谱。通过图谱分析,合成产物的 XRD 衍射峰位于 22.38°、27.33°、39.14° 和 45.47°,分别对应于 Cs₂AgBiBr₆ 的(220)、(222)、(420)和(422)晶面,与 XRD 的理论计算值完全一致,证明利用溶剂热法合成的产物是 Cs₂AgBiBr₆。图 2(b)是样品的紫外-可见吸收光谱,由图可知在 500 nm 之前吸收较强,500 nm 以后吸收逐渐减弱,700 nm 以后趋于稳定,吸收带边位于 630 nm,带隙为 1.97 eV,与之前的报道相一致 [12]。

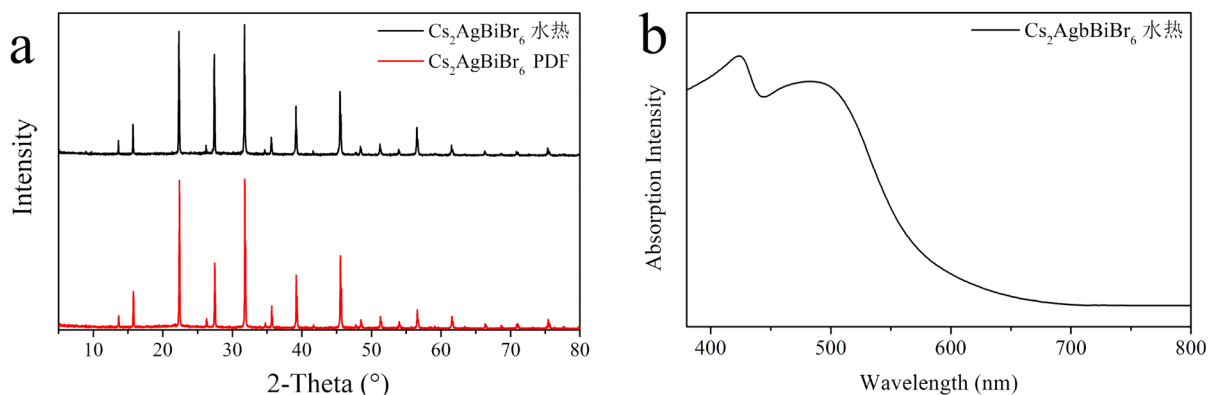


Figure 2. (a) XRD and (b) UV-Vis spectra of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ powders

图 2. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末(a) XRD 图谱和(b) UV-vis 图谱

3.2. 热处理对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜结晶性及电池性能的影响

薄膜的结晶状况受退火温度的影响较大, 不同温度退火, 制备的薄膜形貌差异显著。

我们研究了不同退火温度对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 结晶性的影响, 样品的 XRD 如图 3 所示。结果表明, 样品不退火时, 只检测出衬底的衍射峰, 这说明样品没有结晶。随着退火温度的提升, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 钙钛矿相的特征衍射峰逐渐出现, 且呈现逐渐增强趋势, 表明薄膜的结晶性逐渐增强。当退火温度升高至 160°C 时, 出现了明显的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 衍射峰, 分别位于 15.72° 、 22.38° 、 27.33° 、 31.76° 和 39.14° , 分别对应于(200)、(220)、(222)、(420)和(422)晶面, 但是在 9.04° 也发现了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的特征峰, 如图 3 中。

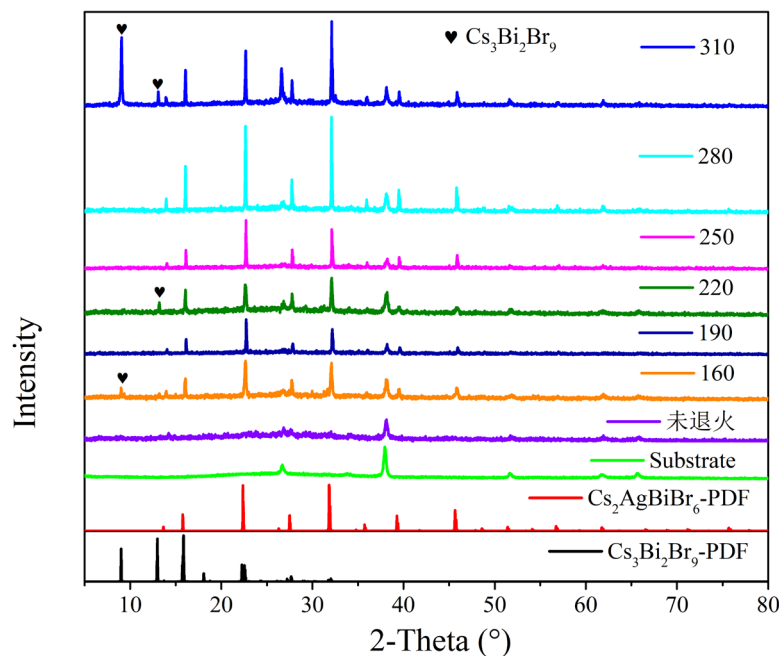


Figure 3. XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films at different annealing temperatures

图 3. 不同退火温度下 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 XRD 图谱

随着退火温度进一步增大, $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 钙钛矿相的特征峰逐渐消失, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 衍射峰强度越来越强, 说明随着退火温度升高, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的结晶性也会逐渐改善, 并且 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的杂峰也会消失, 得到纯相

的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 。但是当温度升高至 310°C 时, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的 XRD 衍射峰反而变弱了, 出现了 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的特征衍射峰, 表明温度过高不利于形成纯相的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 。因此得出, 当温度为 250°C 或者 280°C 时, 均能得到结晶状况良好的纯相 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 。

图 4(a)和图 4(b)展示了在不同退火温度下钙钛矿薄膜的紫外 - 可见光吸收(UV-vis)数据图谱和光致荧光光谱(photoluminescence, PL)。从 UV-vis 测试可以发现, 温度由室温逐渐升温至 280°C 时, 薄膜在可见光范围内吸收逐渐增强, 吸收带边先红移后趋于稳定。 310°C 时, 吸收强度较大, 出现了双吸收带边, 这是由于高温分解形成两种钙钛矿相所导致。 160°C 退火时, 由于结晶不完全, 存在双钙钛矿, 同时可见双吸收带边。随着退火温度的增加, 钙钛矿薄膜的紫外 - 可见光吸收强度先增加后趋于稳定, 这是原料未完全转变为钙钛矿所致, 与前面 XRD 的测试结果一致, 薄膜结晶性增加。

图 4(b) PL 图谱中显示, 随着温度升高, PL 强度逐渐提高, 表明薄膜中辐射复合增加, 非辐射复合减少, 缺陷减少, 薄膜的结晶性增强。在 160°C , 由于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 结晶不完全, PL 图谱中依稀可见双峰, 表明存在两种钙钛矿相, 这与 UV 图谱结果也是一致的。在 310°C 时未见明显双 PL 峰, 此时的辐射复合是由 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 中产生的激子所导致。

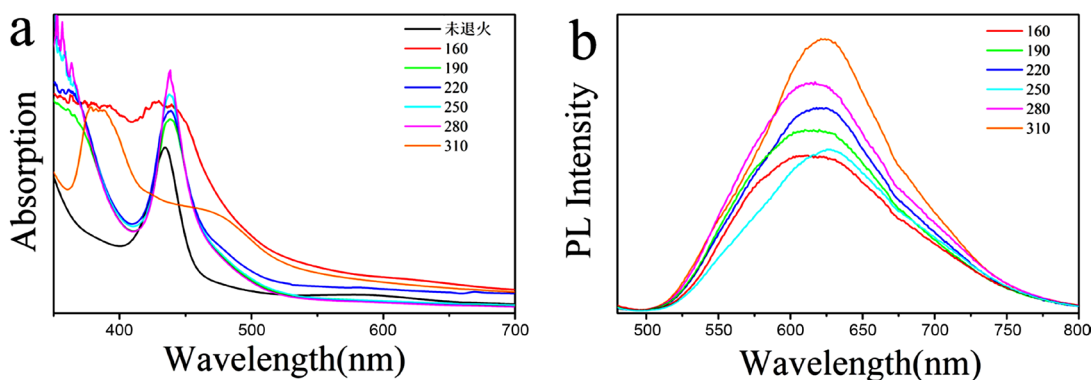


Figure 4. UV-vis (a) and PL (b) Spectra of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films at different annealing temperatures

图 4. 不同退火温度条件下(a) of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 UV-vis 图谱与(b) PL 图谱

钙钛矿薄膜的表面形貌直接影响器件的性能, 为了研究不同温度退火对薄膜形貌的影响, 我们采集了不同温度退火处理后的薄膜 SEM 图, 如图 5 所示。由此可发现, 当退火温度低于 220°C 时, 薄膜表面粗糙, 覆盖率低, 晶粒尺寸小, 如图 5(a)和图 5(b)所示, 这有可能导致器件的电流降低甚至直接短路。图 5(c)~(f)表明随着退火温度的提高, 晶粒逐渐增大, 薄膜表面覆盖率得到提高; 310°C 退火条件下, 虽然存在部分分解, 但是薄膜晶粒更大, 致密性更好。

除了制备方法、退火温度等处理工艺对电池性能产生直接影响外, 电池内部的能量消耗也是影响器件性能的另一重要因素。图 6(a)展示了太阳能电池的等效电路图; 可以发现, 串联电阻 R_s 和分流电阻 R_{sh} 均起着消耗能量的作用, 会影响器件的性能。图 6(b)所示采用上述方法, 电池的串联电阻和分流电阻与太阳能电池的 $J-V$ 曲线。从图中可以看出, R_s 过大与 R_{sh} 过小会分别导致 J_{sc} 和 V_{oc} 降低, 进行降低电池的填充因子 FF, 进而导致器件效率降低。因此, 在制备过程中, 通过调节制备工艺以减小 R_s 和增大 R_{sh} , 从而减少电池内部的能量消耗也是提高器件效率的一种有效策略。

图 6(c)为不同退火温度处理 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜对应的电池性能图。 $J-V$ 曲线中, 电池的开路电压值变化范围不大, 在 0.7 V 至 0.8 V 之间。主要原因在于, 开路电压大小受 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的禁带宽度值影响较明显。短路电流密度 J_{sc} 的影响因素较多, 例如吸光层厚度、上下层能级匹配和薄膜的致密性等。表 3 列举了不同温度处理后电池期间的 R_s 值和 R_{sh} 值。综合分析发现, 280°C 处理后的纯相 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜电池

器件 J_{sc} 值最大，达到了 2.00 mA/cm^2 ，但是填充因子不高，为 36.01% ；对应的 R_s 为 $0.20 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ ， R_{sh} 为 $1.50 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ ，表明内部能量损失较大。在 310°C 处理后的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的电池的 R_s 最低，为 $0.092 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ ， R_{sh} 最大，为 $4.95 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ ，填充因子最大，为 59.25% ，说明电池内部能量的消耗最少，能量的利用效率最高；此时，电池的综合效率不理想，可能是由于薄膜厚度的未优化所致。

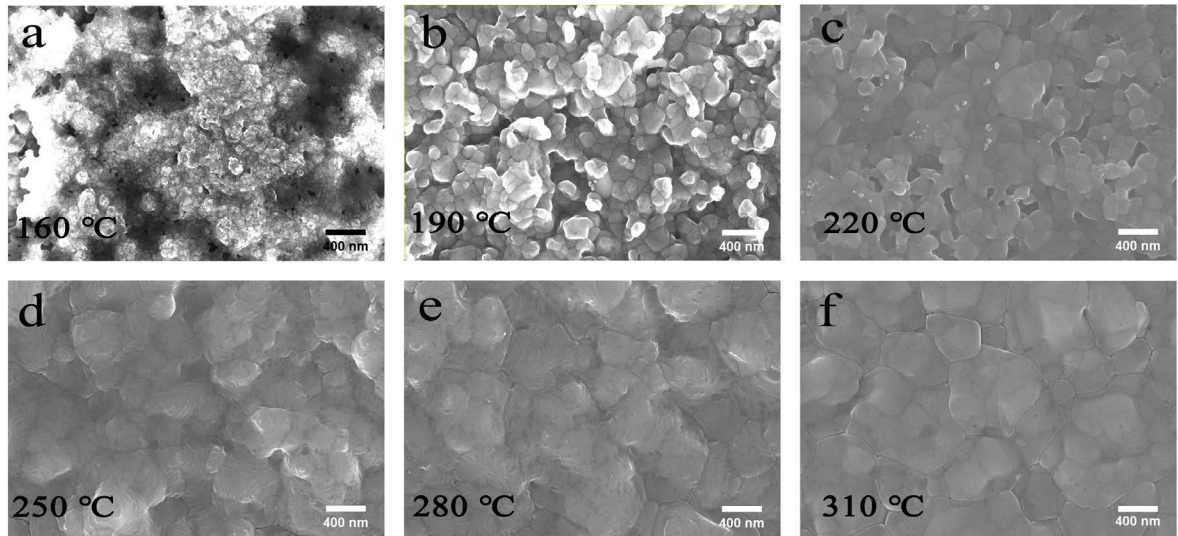


Figure 5. SEM image of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite films at different annealing temperatures
图 5. 不同退火温度下钙钛矿薄膜表面 SEM 图

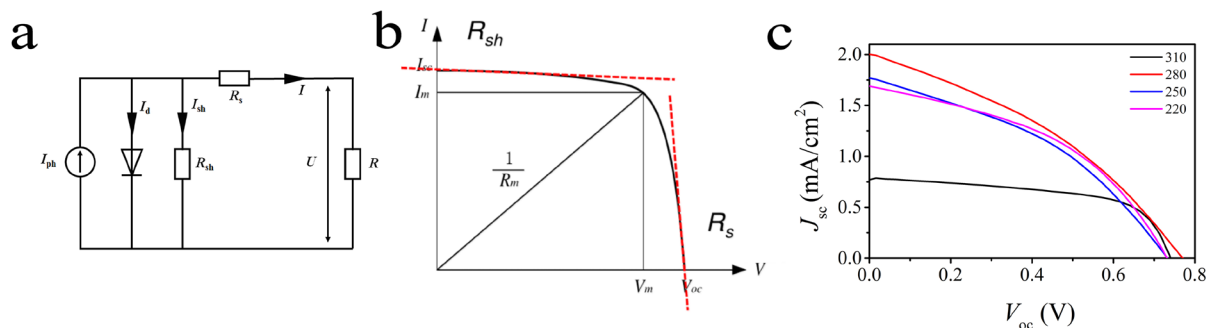


Figure 6. (a) Equivalent circuit diagram of perovskite solar cells, (b) The relationship between R_s and R_{sh} from the J - V curve and (c) J - V curves of the solar cells at different annealing temperatures
图 6. (a) 钙钛矿太阳能电池等效电路图，(b) 由 J - V 获得的 R_s 和 R_{sh} 及 (c) 不同退火温度下电池 J - V 曲线图

Table 3. Series resistance values (R_s) and parallel resistance values (R_{sh}) of solar cells devices at different annealing temperatures

表 3. 不同退火温度条件下电池器件的串联电阻(R_s)和分流电阻(R_{sh})

	310 $^\circ\text{C}$	280 $^\circ\text{C}$	250 $^\circ\text{C}$	220 $^\circ\text{C}$
$R_{sh} (\text{ }\Omega/\text{cm}^2)$	4.95	1.50	0.98	1.20
$R_s (\text{ }\Omega/\text{cm}^2)$	0.092	0.20	0.19	0.14

在上述研究的基础上，我们进一步探讨了钙钛矿薄膜厚度对电池性能的影响。图 7 展示了不同厚度 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜对应的电池的 J - V 曲线，表 4 中列举出了对应器件的性能参数。分析可知，在相同的退火温度(310°C)条件下，当 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜厚度从 200 nm 提升到 400 nm ，器件的 J_{sc} 和 PCE 也逐步增加，

而 R_s 和 R_{sh} 依旧保持较为理想的值。优化后的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 器件效率由 0.29% 提升到 0.39%，对应的 J_{sc} 也由 0.69 mA/cm^2 提升到 0.84 mA/cm^2 。薄膜的厚度会轻微影响 R_s 和 R_{sh} ，太阳能电池的性能的提升，可能主要源于光电流的增加。此时，电池的串联电阻和分流电阻依旧保持在一个较为理想的值， R_s 为 $0.090 \Omega/\text{cm}^2$ ， R_{sh} 为 $4.83 \Omega/\text{cm}^2$ 。

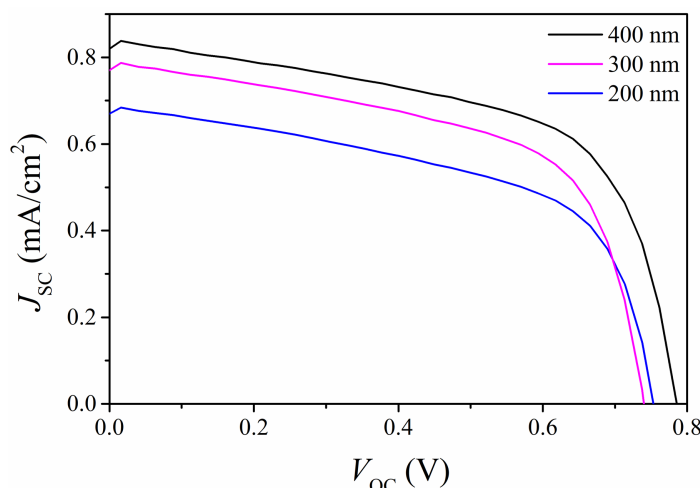


Figure 7. J - V curves of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite solar cells with different perovskite thickness
图 7. 不同 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 钙钛矿吸光层厚度器件 J - V 图谱

Table 4. Performance parameters of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite solar cells with different perovskite thickness

表 4. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 不同钙钛矿吸光层厚度器件的性能参数

编号	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω/cm^2)	R_{sh} (Ω/cm^2)
400 nm	0.84	0.79	59.3	0.39	0.090	4.83
300 nm	0.78	0.74	59.6	0.34	0.092	4.95
200 nm	0.69	0.76	55.8	0.29	0.123	4.41

4. 结论

本研究初步探讨了非铅无毒铋基钙钛矿太阳能电池制备与性能影响因素。通过调控 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的退火温度及优化薄膜的厚度，获得了较好的双钙钛矿电池，并剖析了电池的串联电阻(R_s)和分流电阻(R_{sh})对电池性能的影响。提高 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的退火温度至 310°C 时， $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的结晶性更好，薄膜更加致密，紫外 - 可见光的吸收强度更强。制备的电池器件的串联电阻 R_s 会更降低，分流电阻 R_{sh} 将明显提升，减小了电池内部的能量损耗。在此基础上，通过进一步调节钙钛矿薄膜的厚度，发现当厚度为 400 nm 时，电池在保持 R_s 和 R_{sh} 较为理想的状态下，填充因子 FF 为 59.3%， J_{sc} 由 0.78 mA/cm^2 提升至 0.84 mA/cm^2 。因此，在最佳退火温度 310°C 和最佳厚度 400 nm 的条件下，实现了 0.39% 的光电转换效率。

参考文献

- [1] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., *et al.* (2009) Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [2] Roy, P., Sinha, N.K., Tiwari, S., *et al.* (2020) A Review on Perovskite Solar Cells: Evolution of Architecture, Fabrication Techniques, Commercialization Issues and Status. *Solar Energy*, **198**, 665-688. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.080>

- [3] Murali, B., Dey, S., Abdelhady, A.L., *et al.* (2016) Surface Restructuring of Hybrid Perovskite Crystals. *ACS Energy Letters*, **1**, 1119-1126. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00517>
- [4] Zhang, L., Wang, K. and Zou, B. (2019) Bismuth Halide Perovskite-Like Materials: Current Opportunities and Challenges. *ChemSuschem*, **12**, 1612-1630. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802930>
- [5] Ganose, A.M., Butler, K.T., Walsh, A., *et al.* (2016) Relativistic Electronic Structure and Band Alignment of BiSI and BiSeI: Candidate Photovoltaic Materials. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2060-2068. <https://doi.org/10.1039/C5TA09612J>
- [6] Igbari, F., Wang, Z.K. and Liao, L.S. (2019) Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites. *Advanced Energy Materials*, **9**, 1-32. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803150>
- [7] Slavney, A.H., Hu, T., Lindenberg, A.M., *et al.* (2016) A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 2138-2141. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13294>
- [8] Yin, W.J., Yang, J.H., Kang, J., *et al.* (2015) Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 8926-8942. <https://doi.org/10.1039/C4TA05033A>
- [9] Wang, F., Jiang, X., Chen, H., *et al.* (2018) 2D-Quasi-2D-3D Hierarchy Structure for Tin Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Stability. *Joule*, **2**, 2732-2743. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.09.012>
- [10] Oldag, T., Aussieker, T., Keller, H.L., *et al.* (2005) Solvothermal Synthesis and Crystal Structure Determination of AgBiI₄ and Ag₃BiI₆. *ChemInform*, **631**, 677-682. <https://doi.org/10.1002/chin.200523007>
- [11] Lu, C., Zhang, J., Sun, H., *et al.* (2018) Inorganic and Lead-Free AgBiI₄ Rudorffite for Stable Solar Cell Applications. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 4485-4492. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01202>
- [12] Yin, Y.F., Tian, W.M., Leng, J., *et al.* (2020) Carrier Transport Limited by Trap State in Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskites. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 6956-6963. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01817>
- [13] We, F., Deng, Z., Sun, S., *et al.* (2017) Synthesis and Properties of a Lead-Free Hybrid Double Perovskite: (CH₃NH₃)₂AgBiBr₆. *Chemistry of Materials*, **29**, 1089-1094. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03944>
- [14] Filip, M.R., *et al.* (2016) Band Gaps of the Lead-Free Halide Double Perovskites Cs₂AgBiCl₆ and Cs₂AgBiBr₆ from Theory and Experiment. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 2579-2585.
- [15] Igbari, F., Wang, R., Wang, Z.K., *et al.* (2019) Composition Stoichiometry of Cs₂AgBiBr₆ Films for Highly Efficient Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Nano Letters*, **19**, 2066-2073. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00238>