

In³⁺掺杂显著提高碳基CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池性能

符祥, 周凯, 钱艳楠*

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 碳基全无机CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池具有成本低、器件结构简单、稳定性好等优点, 是一种很有前景的光伏电池。然而, 其能量转换效率仍然过低, 主要原因在于难以获得质量良好的CsPbI₂Br薄膜。为了获得质量良好的CsPbI₂Br薄膜, 通过在CsPbI₂Br钙钛矿前驱体溶液中添加InI₃, 将In³⁺掺杂到CsPbI₂Br晶体结构中以改善钙钛矿薄膜的质量。利用SEM和XRD对钙钛矿薄膜的微观形貌及晶体结构进行表征分析, 并系统地测试了器件的光伏性能, 包括开路电压、短路电流密度、填充因子、能量转换效率、外量子效率和积分电流密度。结果表明: In³⁺掺杂可调控CsPbI₂Br晶体的生长, 通过提高其结晶性获得了致密、无孔洞的高质量钙钛矿薄膜; 同时, 通过调控InI₃的添加量, 优化了In³⁺掺杂的比例, 当InI₃添加量(质量分数)为0.5%时CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池的光伏性能提高更为显著, 其器件能量转换效率从7.59%提高至11.16%, 开路电压从1.04 V提高至1.22 V。

关键词: 碳基钙钛矿太阳能电池; In³⁺掺杂; CsPbI₂Br, 无空穴层

中图分类号: O631.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)05-0819-05

引文格式: 符祥, 周凯, 钱艳楠. In³⁺掺杂显著提高碳基CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池性能[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 819-823.

FU Xiang, ZHOU Kai, QIAN Yannan. In³⁺ Doping Significantly Improves the Performance of Carbon-Based CsPbI₂Br Perovskite Solar Cell[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(5): 819-823.

短短十几年来, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)的能量转换效率取得了惊人的增长, 从3.8%提高至25.5%^[1-3]。然而, 有机阳离子(如甲胺离子、甲酰胺离子)受热易挥发或分解的特点, 导致了有机-无机钙钛矿材料的热稳定性差^[4-6]。通过无机铯离子完全取代有机阳离子的全无机钙钛矿CsPbX₃(X=I、Br、Cl)具有优异的热稳定性及与有机-无机杂化钙钛矿类似的光电性能, 其迅速引起人们广泛的关注^[7]。在全无机钙钛矿中, CsPbBr₃的带隙宽度比较大(2.3 eV), 对太阳光吸收不理想; CsPbI₃虽具有理想的带隙1.73 eV, 但其立方结构钙钛矿相稳定性差, 常温下

易发生相转变; 而CsPbI₂Br不仅具有合适的带隙(1.92 eV), 而且立方结构钙钛矿相更稳定^[8-9]。因此, 开发高效、稳定的CsPbI₂Br PSCs的工作越来越受到重视。

为进一步降低PSCs的制造成本, 鉴于碳电极具有合适的费米能级(5.0 eV)、化学惰性及简单的制备工艺, 碳基钙钛矿太阳能电池(Carbon-Based Perovskite Solar Cells, C-PSCs)进入了人们的视野^[10-11]。然而, 相比传统的PSCs, C-PSCs能量转换效率的增长相对滞后。为制备高性能的C-PSCs, 获得表面致密、晶粒大、缺陷密度低的钙钛矿薄膜非常关键。迄今为止, 人们已经开发出多种方法来提高

收稿日期: 2022-03-23

基金项目: 广州市科技重大专项基金资助项目(201804020005); 广东省自然科学基金青年杰出人才资助项目(2015A030306041); 广东省青年拔尖科技创新人才资助项目(2015TQ01N060)

作者简介: 符祥(1992-), 男, 江西上饶人, 博士研究生, 主要研究方向为钙钛矿太阳能电池, E-mail: 1028254872@qq.com。

通信作者: 钱艳楠(1982-), 女, 广东广州人, 副教授, 主要研究方向为上转换材料及钙钛矿材料, Email: qianyannan@gdut.edu.cn。

CsPbI₂Br 无机钙钛矿薄膜的质量^[12-14]。Chen 等^[15]将乙酸乙酯作为反溶剂,获得了致密、大晶粒的 CsPbI₂Br 薄膜,基于 FTO/c-TiO₂/CsPbI₂Br/C 结构的 CsPbI₂Br C-PSCs 能量转换效率为 10%。Guo 等^[16]将铟(In³⁺)掺杂到 CsPbI₂Br 结构中,制备出 CsPbI₂Br 无机钙钛矿薄膜,基于 FTO/SnO₂/CsPbI₂Br/C 结构的 CsPbI₂Br C-PSCs 的能量转换效率为 10.45%。

通过在 CsPbI₂Br 钙钛矿前驱体溶液中加入 InI₃,将 In³⁺掺杂到 CsPbI₂Br 结构中,通过调控 InI₃ 的加入量而优化 In³⁺的掺杂浓度,制备了结构为 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₂Br/C 的 CsPbI₂Br C-PSCs。相比于未掺杂的 CsPbI₂Br C-PSCs(能量转换效率 7.59%),基于 0.5% 的 In³⁺掺杂的 CsPbI₂Br C-PSCs 的能量转换效率为 11.16%,且开路电压达到 1.22 V。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用的试剂为碘化铯(CsI)、碘化铅(PbI₂)、溴化铅(PbBr₂)、碘化铟(InI₃),以及钛酸异丙酯(Titanium isopropoxide)、无水乙醇(Ethanol)、盐酸(HCl)、二氧化钛浆料(18NR-T)、丙酮(Acetone)、二甲基亚砜(DMSO)和低温碳浆料。

1.2 钙钛矿薄膜的制备

1.2.1 CsPbI₂Br 前驱体溶液的配制

将 CsI、PbI₂ 和 PbBr₂ 按质量比 1:0.5:0.5 进行称量,然后在二甲基亚砜溶剂(DMSO)中混合,最终制得的 CsPbI₂Br 前驱体溶液的浓度为 1 mol·L⁻¹。而 0.5% InI₃-CsPbI₂Br 和 1% InI₃-CsPbI₂Br 前驱体溶液的配制,按 CsPbI₂Br 前驱体溶液的摩尔浓度比加入,即在 CsPbI₂Br 前驱溶液中分别加入 5 和 10 mmol 的 InI₃。

1.2.2 c-TiO₂ 前驱体溶液的配制

将钛酸异丙酯(750 mL)、无水乙醇(10 mL)、2 mol·L⁻¹ 的盐酸(70 μL)进行混合,摇匀,即得 c-TiO₂(compact TiO₂)前驱体溶液。

1.2.3 m-TiO₂ 溶胶的制备

将 18NR-T 浆料和乙醇溶液按质量比 1:15 进行称取,然后溶解于乙醇溶剂中,混合均匀后即得 m-TiO₂(mesoporous TiO₂)溶胶。

1.2.4 钙钛矿薄膜的制备

首先用去离子水、洗涤剂、丙酮、乙醇依次超声清洗掺杂氟的 SnO₂ 导电玻璃(SnO₂:F, FTO)表面

并吹干,使用紫外灯对 FTO 表面照射 20 min,将 c-TiO₂ 前驱体溶液滴加在 FTO 表面,以 3000 r·min⁻¹ 旋涂 30 s,接着在空气中 500 °C 下烧结 60 min,待冷却至室温后,在 FTO/c-TiO₂ 基底上滴加 m-TiO₂ 溶胶,以 4000 r·min⁻¹ 旋涂 30 s,再在空气中 450 °C 下烧结 30 min,待 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ 基底冷却至室温后,用紫外灯对其表面照射 15 min 后转移至氮气手套箱中。然后在 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ 基底上分别滴加 CsPbI₂Br、0.5% InI₃-CsPbI₂Br、1% InI₃-CsPbI₂Br 前驱体溶液,先以 1000 r·min⁻¹ 旋涂 15 s,再以 3000 r·min⁻¹ 旋涂 30 s,接着在 60 °C 下预退火 60 s,随后转移至高温热台上 280 °C 下退火 3 min。最后待 CsPbI₂Br 薄膜冷却至室温,在其表面刮涂低温碳浆料,然后 120 °C 下退火 15 min 以除去碳浆料中的溶剂。

1.3 表征与测试

利用冷场发射扫描电镜(SEM, SU8010),对钙钛矿薄膜的微观形貌进行观察。通过 X 射线衍射仪(XRD, Ultima-IV, Cu, K α 射线, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$),对钙钛矿薄膜的物相结构进行分析。利用经标准硅电池校正的太阳光模拟器(Newport 150 Oriol 92252A)测试钙钛矿太阳能电池的光伏性能,其中光强为 100 mW·cm⁻² (AM 1.5 G)。通过数字源表(Keithley 2400)采集数据,器件有效面积为(0.09 cm²),从 1.3 V 到 -0.1 V 以反扫的方式进行测试,其中扫描速率为 200 mV·s⁻¹。利用太阳能电池量子效率测试系统(SCS 100),对器件的外量子效率进行测试。

2 结果与分析

图 1 为 CsPbI₂Br、0.5% InI₃-CsPbI₂Br 和 1% InI₃-CsPbI₂Br 薄膜的 XRD 衍射图。从图 1 可见:在 14.6 和 29.5 °处均出现了 CsPbI₂Br 立方结构的(100)晶面、(200)晶面的衍射峰^[16];随着 In³⁺掺杂浓度的提高,0.5% InI₃-CsPbI₂Br 及 1% InI₃-CsPbI₂Br 的(100)和(200)衍射峰相比于 CsPbI₂Br 都向高角度偏移,表明 In³⁺离子的掺杂可以抑制钙钛矿晶体沿(100)晶向方向生长,这可能会导致其表面形貌发生变化。

图 2 为 CsPbI₂Br、0.5% InI₃-CsPbI₂Br 和 1% InI₃-CsPbI₂Br 薄膜的 SEM 表面形貌图。从图 2 可明显看到:CsPbI₂Br 薄膜表面存在大量孔洞,这会严重降低载流子的传输效率,提高载流子的非辐射复合概率,进而导致 PSCs 能量转换效率的降低;而在 CsPbI₂Br 前驱体溶液中加入 0.5% InI₃,获得了光滑、致密的钙钛矿薄膜,0.5% InI₃-CsPbI₂Br 薄膜表

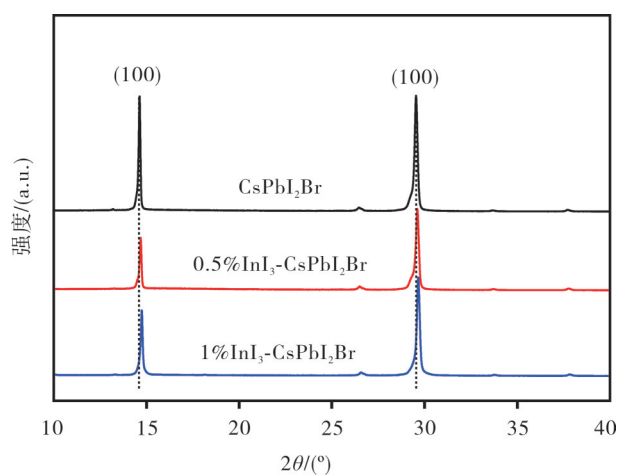


图1 CsPbI_2Br 、0.5% InI_3 - CsPbI_2Br 和 1% InI_3 - CsPbI_2Br 薄膜的XRD衍射图

Figure 1 XRD patterns of CsPbI_2Br , 0.5% InI_3 - CsPbI_2Br and 1% InI_3 - CsPbI_2Br films

面上的孔洞消失且表面更加致密,这表明了 In^{3+} 离子的掺杂能有效改善薄膜的质量;当 InI_3 在 CsPbI_2Br

前驱溶液中的加入量提高至 1% 后,1% InI_3 - CsPbI_2Br 薄膜表面出现了白色颗粒,这可能是 In^{3+} 离子的掺杂提高后在钙钛矿薄膜表面形成了 InI_3 。

为了验证 In^{3+} 掺杂对 CsPbI_2Br PSCs 电池性能的影响,制备了 CsPbI_2Br C-PSCs,该器件的结构及电流密度-电压(J - V)曲线如图 3 所示,相应的光伏性能参数列于表 1。从图 3(a)可见, CsPbI_2Br C-PSCs 器件的结构为 $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{C}$ 。从图 3(b)可见:由于 CsPbI_2Br 薄膜表面存在大量的孔洞,严重降低了 CsPbI_2Br C-PSCs 的开路电压 V_{oc} (1.04 V) 和填充因子 FF (57.37%),导致其能量转换效率 PCE 仅为 7.59%;而 In^{3+} 掺杂使得 CsPbI_2Br 薄膜的孔洞消失、表面更加致密光滑,相比于 CsPbI_2Br C-PSCs 和 0.5% InI_3 - CsPbI_2Br C-PSCs,其 V_{oc} 及 FF 分别显著提高至 1.22 V 和 68.83%,器件的 PCE 为 11.16%;随着 In^{3+} 掺杂比例的升高,1% InI_3 - CsPbI_2Br C-PSCs 的性能相比于 0.5% InI_3 - CsPbI_2Br C-PSCs 有明显的下降,器件的 PCE 为 9.53%,但依然要优于 CsPbI_2Br C-PSCs。

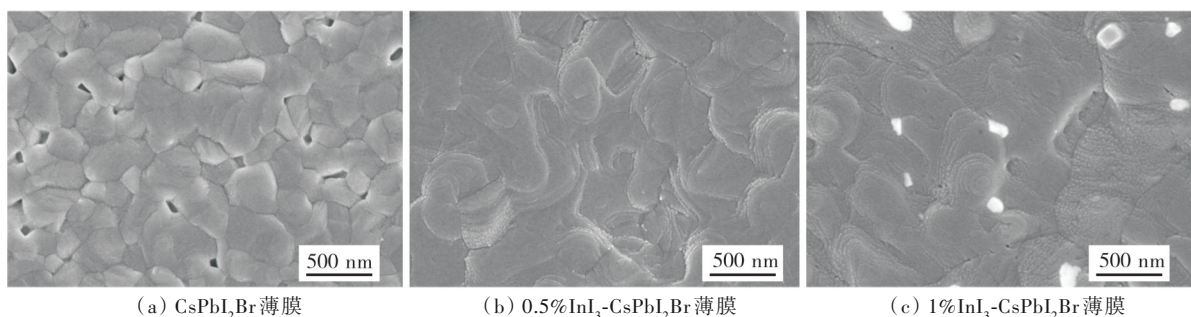
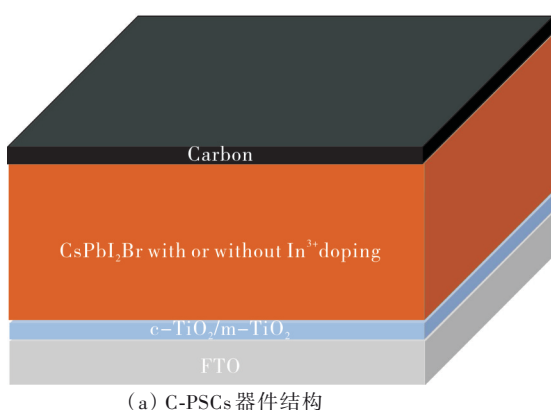
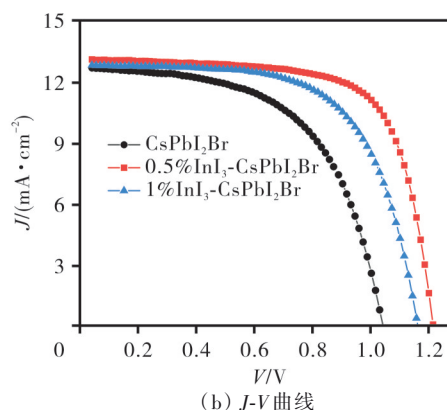


图2 薄膜表面形貌 SEM 图

Figure 2 SEM surface morphology of CsPbI_2Br thin film, 0.5% InI_3 - CsPbI_2Br thin film, and 0.1% InI_3 - CsPbI_2Br thin film



(a) C-PSCs 器件结构



(b) J - V 曲线

图3 CsPbI_2Br C-PSCs 器件的结构及其 J - V 曲线

Figure 3 Schematic diagram of C-PSCs structure, and J - V curves of CsPbI_2Br , 0.5% InI_3 - CsPbI_2Br , 1% InI_3 - CsPbI_2Br C-PSCs

表1 CsPbI₂Br、0.5%InI₃-CsPbI₂Br和1%InI₃-CsPbI₂Br的C-PSCs光伏性能参数Table 1 Photovoltaic performance parameters of CsPbI₂Br, 0.5%InI₃-CsPbI₂Br, and 1%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs

器件	V_{oc}/V	短路电流密度 $J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	$FF/\%$	$PCE/\%$
CsPbI ₂ Br C-PSCs	1.04	12.72	57.37	7.59
0.5%InI ₃ -CsPbI ₂ Br C-PSCs	1.22	13.10	68.83	11.16
1%InI ₃ -CsPbI ₂ Br C-PSCs	1.16	12.83	64.03	9.53

图4为CsPbI₂Br C-PSCs、0.5%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs和1%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs的外量子效率EQE和积分电流密度。从图4可见:由于In³⁺的掺杂改善了CsPbI₂Br薄膜的质量,所以0.5%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs和1%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs的EQE要高于CsPbI₂Br C-PSCs;对EQE曲线积分得到的CsPbI₂Br C-PSCs、0.5%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs和1%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs的 J_{sc} 分别为12.01、12.46和12.08 mA·cm⁻²,相比 J - V 曲线获得的短路电流密度 J_{sc} 要低,这是因为外量子效率测试系统所用的光源与太阳光模拟器的光源不一致导致。

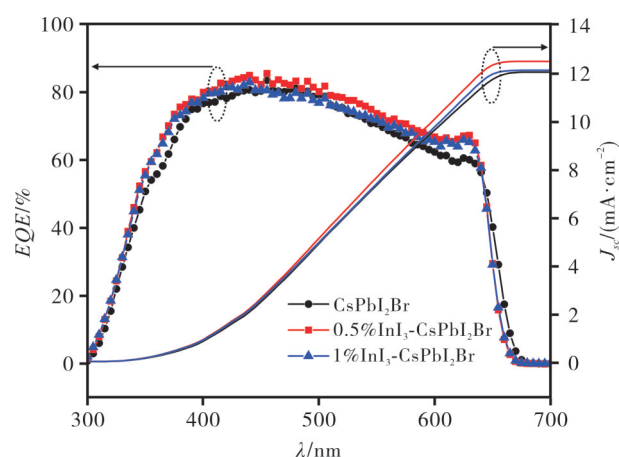


图4 CsPbI₂Br、0.5%InI₃-CsPbI₂Br和1%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs器件的外量子效率曲线及积分电流密度

Figure 4 External quantum efficiency curves and integral current density of CsPbI₂Br, 0.5%InI₃-CsPbI₂Br, and 1%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs

3 结论

CsPbI₂Br钙钛矿结构中掺杂In³⁺,可有效调控钙钛矿晶体的生长,从而消除CsPbI₂Br表面的孔洞,获得更加致密、光滑的薄膜。相比于CsPbI₂Br C-PSCs(PCE 为7.59%),In³⁺的掺杂有利于提高器件的光伏性能。通过优化In³⁺掺杂浓度,基于0.5%InI₃-CsPbI₂Br C-PSCs的 PCE 为11.16%,开路电压达到了1.22 V,表明通过In³⁺掺杂可有效地

提高PSCs的光伏性能,为后续研究提供了可行的方向。

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [2] TAYLOR A D, SUN Q, GOETZ K P, et al. A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 1878.
- [3] YOO J J, SEO G, CHUA M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management [J]. Nature, 2021, 590: 587-593.
- [4] LEE J W, KIM D H, KIM H S, et al. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(20): 1501310.
- [5] SMECCA E, NUMATA Y, DERETZIS I, et al. Stability of solution-processed MAPbI₃ and FAPbI₃ layers [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(19): 13413-13422.
- [6] YANG J, KELLY T L. Decomposition and cell failure mechanisms in lead halide perovskite solar cells [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(1): 92-101.
- [7] TAI Q, TANG K C, YAN F. Recent progress of inorganic perovskite solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12: 2375-2405.
- [8] CHEN W, CHEN H, XU G, et al. Precise control of crystal growth for highly efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells [J]. Joule, 2019, 3(1): 191-204.
- [9] ULLAH S, WANG J, YANG P, et al. All-inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells: Recent developments and challenges [J]. Energy Technology, 2021, 9(12): 2100691.
- [10] BOGACHUK D, ZOUHAIR S, WOJCIECHOWSKI K, et al. Low-temperature carbon-based electrodes in perovskite solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 3880-3916.

- [11] MI L, ZHANG Y, CHEN T, et al. Carbon electrode engineering for high efficiency all-inorganic perovskite solar cells [J]. RSC Advances, 2020, 10(21): 12298-12303.
- [12] LI H, YIN L. Efficient bidentate molecules passivation strategy for high-performance and stable inorganic CsPbI_2Br perovskite solar cells [J]. Solar RRL, 2020, 4(10): 2000268.
- [13] LI Z, WU W, REN G, et al. Using 4-chlorobenzoic acid layer toward stable and low-cost CsPbI_2Br perovskite solar cells [J]. Solar RRL, 2021, 5(9): 2100347.
- [14] YE L, WANG H, WEI Y, et al. Acetate-based crystallization kinetics modulation of CsPbI_2Br for improved photovoltaic performance [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(1): 658-665.
- [15] DONG C, HAN X, ZHAO Y, et al. A green anti-solvent process for high performance carbon-based CsPbI_2Br all-inorganic perovskite solar cell [J]. Solar RRL, 2018, 2(9): 1800139.
- [16] GUO Z, ZHAO S, LIU A, et al. Niobium incorporation into CsPbI_2Br for stable and efficient all-inorganic perovskite solar cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(22): 19994-20003.

In^{3+} Doping Significantly Improves the Performance of Carbon-Based CsPbI_2Br Perovskite Solar Cell

FU Xiang, ZHOU Kai, QIAN Yannan*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Carbon-based all-inorganic CsPbI_2Br perovskite solar cells (C-PSCs) have the advantages of low cost, simple device structure and good stability, and are a promising photovoltaic cell. However, its energy conversion efficiency is still too low, mainly because it is difficult to obtain good quality CsPbI_2Br films. This paper investigated the possibility of doping In^{3+} into the CsPbI_2Br crystal structure to improve the quality of perovskite films by adding InI_3 to the CsPbI_2Br perovskite precursor solution. The microscopic morphology and crystal structure of the perovskite thin films were characterized by SEM and XRD, and the photovoltaic properties of the devices were systematically tested, including open-circuit voltage, short-circuit current density, fill factor, energy conversion efficiency, external quantum efficiency and integrated current density. The results show that: In^{3+} doping can control the growth of CsPbI_2Br crystals, and obtain dense, void-free high-quality perovskite films by improving its crystallinity; the photovoltaic performance of the 0.5% $\text{InI}_3\text{CsPbI}_2\text{Br}$ perovskite solar cell was improved more significantly, the device energy conversion efficiency increased from 7.59% to 11.16%, and the open circuit voltage increased from 1.04 V to 1.22 V.

Keywords: carbon-based perovskite solar cells; In^{3+} doping; CsPbI_2Br ; free-hole transfer layer

(学术编辑: 褚欣)