



退火温度对碳基全无机钙钛矿太阳能电池性能的影响

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: 碳基全无机钙钛矿太阳能电池(carbon-based all-inorganic perovskite solar cells, C-PSCs)由于成本低、热稳定性好等优点逐渐引起人们的广泛关注,然而其效率要远低于传统的钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)。通过调控CsPbI₂Br薄膜的退火温度,改善薄膜质量。利用SEM、XRD表征分析了钙钛矿薄膜微观形貌以及物相结构,发现升高退火温度可有效提高CsPbI₂Br薄膜的结晶性从而减少其表面的孔洞。升高钙钛矿薄膜的退火温度,器件的光伏性能有显著提高,短路电流密度(J_{sc})从8.84 mA·cm⁻²提高至12.14 mA·cm⁻²,开路电压(V_{oc})从0.93 V提高至1.06 V,最终能量转换效率(PCE)从2.75%提高至7.63%。研究结果表明,优化钙钛矿太阳能电池的制备工艺可以有效提高其光伏性能。

关键词: 碳基电极;全无机钙钛矿太阳能电池;退火温度;CsPbI₂Br;无空穴层

中图分类号:O631.2

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)02-0338-04

引文格式:符祥,周凯,钱艳楠. 退火温度对碳基全无机钙钛矿太阳能电池性能的影响[J]. 材料研究与应用,2023,17(2):338-341.

FU Xiang, ZHOU Kai, QIAN Yannan. Effect of Annealing Temperature on the Performance of Carbon-Based All-Inorganic Perovskite Solar Cells[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(2): 338-341.

随着全球城市化和智能化的推进,电力的消耗迅速增加。当前,主要的电能来源为不可再生的化石燃料,化石燃料的燃烧排放大量的二氧化碳,这加剧了全球变暖。太阳能是地球的基本能源之一,可以为人类提供取之不尽的清洁能源。因此,使用太阳能电池是解决能源危机和全球变暖问题的一种可持续发展的方法目前主要的商用太阳能电池为硅(Si)太阳能电池。它具有卓越的稳定性,但是硅材料熔点高、制造成本高、重量大及脆性强等特性,限制了硅太阳能电池的进一步普及与应用。

钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)是一种很有前途的新型光伏技术。近年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池效率提升迅速,从2009年的3.8%到现在的25.5%^[1-4]。但有机-无机杂化钙钛矿材料在热、氧、水分甚至光照下稳定性较

差^[5],且传统PSCs(FTO/电子传输层/钙钛矿/有机空穴传输材料(HTMs)/金属电极)还面临着昂贵的空穴传输材料(如spiro-MeOTAD, PTAA)、金/银电极材料成本问题及金属与钙钛矿间的原子扩散问题^[6]。

碳基全无机钙钛矿太阳能电池(carbon-based all-inorganic perovskite solar cells, C-PSCs)可以很好的解决这些问题,因为全无机钙钛矿材料具有良好的热稳定性,即使超过300℃也不会发生分解^[7-9],且成本低、化学稳定、合适的费米能级(5.0 eV)的碳电极可以用来替代空穴传输材料和金属电极^[10-11]。C-PSCs的效率要远低于传统的有机-无机钙钛矿太阳能电池。而限制C-PSCs效率主要有界面、钙钛矿薄膜质量等问题。

选取CsPbI₂Br全无机钙钛矿作为C-PSCs的吸

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,博士研究生,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,副教授,研究方向为上转换材料及钙钛矿材料,Email: qianyannan@gdut.edu.cn。

光层,以 $c\text{-TiO}_2$ 、 $m\text{-TiO}_2$ 作为电子传输层,C-PSCs 结构为:FTO/ $c\text{-TiO}_2$ / $m\text{-TiO}_2$ /CsPbI₂Br/C,通过优化 CsPbI₂Br 薄膜退火温度,改善其薄膜质量,有效提高 CsPbI₂Br C-PSCs 的光伏性能,最终能量转换效率(PCE)从 2.76% 提高至 7.63%。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用试剂为碘化铯(CsI)、碘化铅(PbI₂)、溴化铅(PbBr₂)、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 器件的制备

1.2.1 $c\text{-TiO}_2$ 前驱体溶液的配制

将钛酸异丙酯(750 mL)、无水乙醇(10 mL)、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸($70\ \mu\text{L}$)相互混合,摇匀,即得到 $c\text{-TiO}_2$ (compact TiO_2)前驱体溶液。

1.2.2 $m\text{-TiO}_2$ 溶胶的配制

将 18NR-T 浆料与乙醇溶液按质量比 1:15 称取,溶解于乙醇溶剂中,混合摇匀后得到 $m\text{-TiO}_2$ (mesoporous TiO_2)溶胶。

1.2.3 CsPbI₂Br 前驱体溶液的配制

将 CsI、PbI₂、PbBr₂ 按摩尔比 1:0.5:0.5 称取,加入二甲基亚砜溶剂(DMSO)中,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 12 h,制得浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CsPbI₂Br 前驱体溶液。

1.2.4 C-PSCs 的制备

首先用洗涤剂、去离子水、丙酮、乙醇依次超声清洗 FTO 表面,晾干后用紫外灯对 FTO 表面照射 20 min,在 FTO 表面上滴加 $c\text{-TiO}_2$ 前驱体溶液,以 $3\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 30 s,接着在空气中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 60 min。待冷却至室温后,在 FTO/ $c\text{-TiO}_2$ 基底上滴加 $m\text{-TiO}_2$ 溶胶,以 $4\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 30 s,再在空

气中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 30 min。待 FTO/ $c\text{-TiO}_2$ / $m\text{-TiO}_2$ 基底冷却至室温后,用紫外灯对其表面照射 15 min,转移至氮气手套箱中,在 FTO/ $c\text{-TiO}_2$ / $m\text{-TiO}_2$ 基底上滴加 CsPbI₂Br 前驱体溶液, $3\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 45 s。旋涂结束后,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下预退火 60 s,然后分别转移至 260 和 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热台上退火 3 min,制得 CsPbI₂Br 薄膜。最后待 CsPbI₂Br 薄膜冷却室温,在其表面刮涂低温碳浆料, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 15 min 除去碳浆料中的溶剂后得到 C-PSCs。

1.3 表征与器件测试

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

2 结果与分析

图 1 为 260 和 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜 SEM 表面形貌图。从图 1 可见: $260\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜存在数量较多且面积较大的孔洞,这是由于 DMSO 溶液沸点高($189\text{ }^\circ\text{C}$)、挥发性低,且 CsPbI₂Br 薄膜沉积在 FTO/ $c\text{-TiO}_2$ / $m\text{-TiO}_2$ 基底上,基底和热台之间的传热存在差异性,相对较低的退火温度加剧 DMSO 溶剂挥发速率不一致,影响 CsPbI₂Br 薄膜的结晶性;而 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 退火由于提高了温度,改善 DMSO 溶剂的挥发不一致性,从而提高 CsPbI₂Br 薄膜的结晶性,其表面的孔

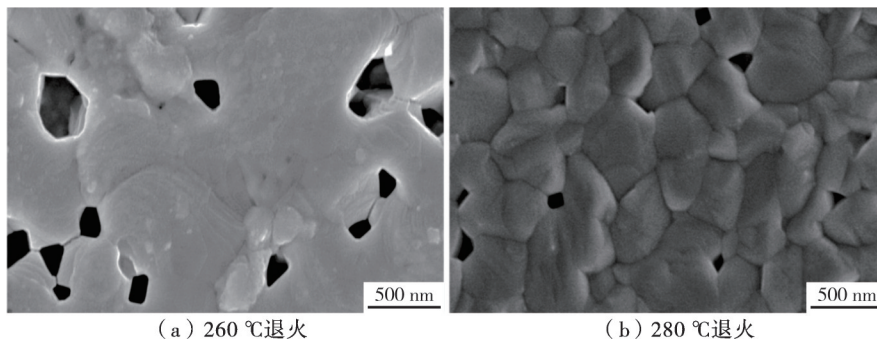


图 1 不同退火温度处理的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜 SEM 图

Figure 1 SEM images of CsPbI₂Br perovskite film annealed at different temperatures

洞数量减少且面积变小。

利用 XRD 薄膜衍射进一步分析不同温度退火对 CsPbI₂Br 结构的影响(见图 2)。从图 2 可见: 260 和 280 °C 退火处理 3 min 后, 在 14.6 和 29.5 ° 均出现了立方结构 CsPbI₂Br 钙钛矿(100)、(200)晶面的衍射峰; 但 260 °C 退火处理制备的 CsPbI₂Br 薄膜(200)衍射峰出现了劈裂, 这可能是 260 °C 退火处理中的 DMSO 溶剂挥发速率差异性较大, 影响了 CsPbI₂Br 晶体生长。

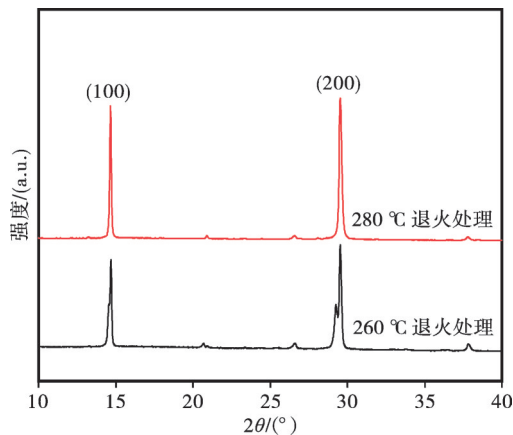


图 2 不同退火温度处理的 CsPbI₂Br 薄膜 XRD 衍射图

Figure 2 XRD patterns of CsPbI₂Br films annealed at different temperatures

基于不同退火处理的 CsPbI₂Br 钙钛矿薄膜制备了 C-PSCs, 其器件结构为 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CsPbI₂Br/C。C-PSCs 器件的电流密度-电压 (*J-V*) 曲线如图 3 所示, 其相应的光伏性能参数列于表 1。从图 3 和表 1 可见: 由于 260 °C 退火处理的 CsPbI₂Br 薄膜表面存在数量多且面积大的孔洞, 影响了载流子的传输与收集, 导致该薄膜制备的 C-PSCs 器件的光伏性能严重下降, 器件的短路电流密度 (*J_{sc}*) 为 8.84 mA·cm⁻², 填充因子 (FF) 为 33.45%, 最终 PCE 仅为 2.75%; 而 280 °C 退火制备的 C-PSCs, 由于其 CsPbI₂Br 薄膜质量的改善, *J_{sc}* 提升至 12.14 mA·cm⁻², FF 提高至 59.32%, 最终 PCE 达到 7.63%。这表明钙钛矿薄膜质量的优劣会影响器件的性能

图 4 为 280 °C 退火处理制备所得 CsPbI₂Br C-PSCs 的外量子效率 (EQE) 曲线。从图 4 可见, 通过外量子效率积分获得的 *J_{sc}* 为 11.50 mA·cm⁻², 该数值低于由 *J-V* 曲线获得的 *J_{sc}*, 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, 误差在正常范围之内。

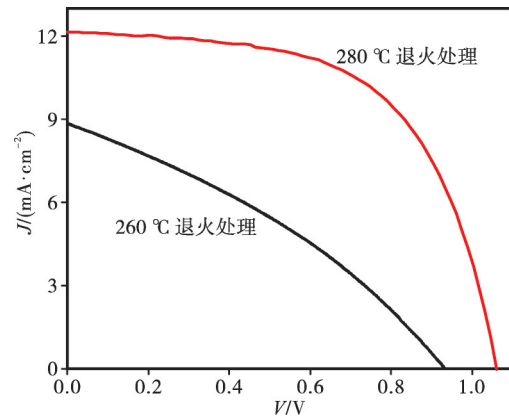


图 3 不同退火温度制备的 CsPbI₂Br C-PSCs 的 *J-V* 曲线

Figure 3 *J-V* curves of CsPbI₂Br C-PSCs prepared at different annealing temperatures

表 1 C-PSCs 光伏性能参数

退火温度/°C	<i>V_{oc}</i> /V	<i>J_{sc}</i> /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%
260	0.93	8.84	33.45	2.75
280	1.06	12.14	59.32	7.63

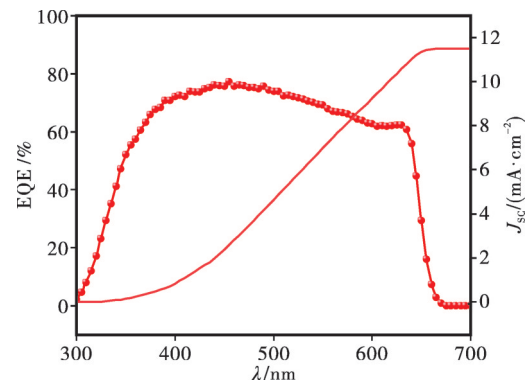


图 4 280 °C 退火 CsPbI₂Br C-PSCs 外量子效率 (EQE) 曲线

Figure 4 External quantum efficiency (EQE) curve of CsPbI₂Br C-PSCs annealed at 280 °C

3 结论

通过调控了 CsPbI₂Br 薄膜退火温度, 有效改善了其薄膜质量, 器件效率从 2.75% 提高至 7.63%。结果表明, 退火工艺的优化可以有效改善钙钛矿薄膜质量的优劣, 钙钛矿薄膜的质量优劣会影响钙钛矿电池的性能, 因此器件制备工艺的优化是提高其光伏性能的有效途径之一。

参考文献:

- [1] JEONG J, KIM M, SEO J, et al. Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. Nature, 2021, 592(7854): 381-385.
- [2] MIN H, LEE D Y, KIM J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes [J]. Nature, 2021, 598(7881): 444-450.
- [3] WANG Y D, WANG Y, SHAO J Y, et al. Defect passivation by a D-A-D type hole-transporting interfacial layer for efficient and stable perovskite solar cells [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(5): 2030-2037.
- [4] ZHU L, ZHANG X, LI M, et al. Trap state passivation by rational ligand molecule engineering toward efficient and stable perovskite solar cells exceeding 23% efficiency [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(20): 2100529.
- [5] KIM H S, SEO J Y, PARK N G. Material and device stability in perovskite solar cells [J]. Chem Sus Chem, 2016, 9(18): 2528-2540.
- [6] ZHANG H, XIAO J, SHI J, et al. Self-adhesive macroporous carbon electrodes for efficient and stable perovskite solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(39): 1802985.
- [7] SUN M, ZHU J, HE B, et al. Efficient defect passivation and charge extraction with hexamethylenetetramine interface modification for hole-transporting layers-free CsPbBr₃ perovskite solar cells [J]. Solar RRL, 2021, 5(8): 2100344.
- [8] WU X, QI F, LI F, et al. Low-temperature processed carbon electrode-based inorganic perovskite solar cells with enhanced photovoltaic performance and stability [J]. Energy & Environmental Materials, 2021, 4(1): 95-102.
- [9] XIE P F, ZHANG G Z, YANG Z C, et al. Perovskite-compatible carbon electrode improving the efficiency and stability of CsPbI₂Br solar cells [J]. Solar RRL, 2020, 4(11): 2000431.
- [10] 杨哲, 钱艳楠, 张海燕. CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的制备及光电性能研究, 材料研究与应用, 2021, 15(1): 41-46.
- [11] 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.

Effect of Annealing Temperature on the Performance of Carbon-Based All-Inorganic Perovskite Solar Cells

FU Xiang, ZHOU Kai, QIAN Yannan*

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

Abstract: Carbon-based all-inorganic perovskite solar cells (C-PSCs) have gradually been attracted due to their low cost and good thermal stability, however, their efficiency is much lower than that of traditional perovskite solar cells. In this paper, the annealing temperature of CsPbI₂Br thin films was regulated to improve the quality of the films. The microscopic morphology and phase structure of the perovskite films were characterized by SEM and XRD. It was found that the increase of annealing temperature could effectively improve the crystallinity of the CsPbI₂Br films, thereby reducing the surface pores and the non-radiative recombination rate of carriers. Increasing the annealing temperature of the perovskite thin films significantly improves the photovoltaic performance of the device, the short-circuit current density (J_{sc}) increases from 8.84 mA·cm⁻² to 12.14 mA·cm⁻², the open-circuit voltage (V_{oc}) increases from 0.93 V to 1.06 V, and the final power conversion efficiency (PCE) increased from 2.75% to 7.63%. The results show that optimizing the preparation process of perovskite solar cells can effectively improve their photovoltaic performance, which is an effective and feasible solution.

Keywords: carbon-electrode; all inorganic perovskite solar cells; annealing temperature; CsPbI₂Br; free hole transfer layer

(学术编辑:黎小辉)