

文章编号:0254-0096(2018)01-0124-04

HBr 添加剂获得高质量钙钛矿薄膜

段 滨^{1,2}, 黄 阳¹, 朱 俊¹, 戴松元^{1,3}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院应用技术研究中国新型薄膜太阳能电池重点实验室, 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 合肥 230026; 3. 华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

摘 要: 以 HBr 作为添加剂, 通过传统一步法能够获得均匀致密的钙钛矿薄膜。HBr 的加入既可提高无机部分 PbI_2 分子在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的溶解度, 又能与前驱体分子和溶剂分子络合而形成中间相避免前驱体分子快速反应生成钙钛矿, 所以能获得高质量的均匀致密的薄膜。以瞬态吸收测试研究钙钛矿薄膜内部的电荷转移的动力学过程, 并对此给出理论解释。使用 HBr 作为添加剂制作的钙钛矿太阳能电池的短路电流(I_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)均有提高, 光电转换效率(PCE)从 13.05% 提高到 15.88%。

关键词: HBr 添加剂; 钙钛矿太阳能电池; 瞬态吸收; 中间相

中图分类号: TM914.4; TB383.2 **文献标识码:** A

0 引言

基于半导体材料钙钛矿^[1]优异的载流子扩散长度和迁移率以及易制作的优点, 钙钛矿型薄膜太阳能电池近年来引发了大量的研究热潮^[2]。目前有一步法和两步法 2 种溶液方法可制作高质量的钙钛矿薄膜。在典型的一步法中, 前驱体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 以 1:1 的比例溶解在 DMF 中, 然后以一定的转速旋涂在 TiO_2 上。先前的实验结果表明这种传统方法获得的钙钛矿薄膜质量较差, 有较多的树枝状晶体出现, 用这种薄膜制作的钙钛矿太阳能电池的效率较低。这起源于无机部分 PbI_2 在 DMF 中的溶解度低于 MAI 并且 PbI_2 和 MAI 反应过快无法完全覆盖基底^[3]。

目前已经有不少课题组致力于控制钙钛矿的晶体生长以及前驱液方面的研究。例如赵一新课题组选择了盐酸作为添加剂获得了无孔致密水稳定性高的钙钛矿薄膜^[4]。徐东升课题组则选择将 HCl 气体溶解在 DMF 中作为添加剂来制作钙钛矿薄膜, 获得了高效、稳定性好的太阳能电池^[5]。

本文选用 HBr 作为添加剂, 使用一步旋涂的方法, 获得致密无缺陷的钙钛矿薄膜, 将电池的效率从 13.05% 提高到 15.88%。利用瞬态吸收技术研究

钙钛矿薄膜内部的电荷转移的动力学过程, 并给出合理的解释。

1 实验

1.1 主要实验试剂

碘甲烷(MAI)、碘化铅、DMF、氢溴酸(HBr)、商品 TiO_2 、Spiro-OMeTAD 和 Au。

1.2 样品制备

1) 表征样品: 461 mg 碘化铅和 159 mg MAI 溶解在 1 mL DMF 中在 60 °C 的条件下搅拌 1 h, 然后加入一定量 HBr, 得到前驱体溶液。利用一步旋涂的方法, 3000 r/s 旋涂 30 s, 然后在 105 °C 下退火 1 h。获得的薄膜样品作为 SEM, 瞬态吸收, 紫外可见吸收, 荧光分析等测试用。2) 电池制作: TiO_2 致密层和骨架层的制作方法根据以前的文献方法制备^[3], 然后将 1) 中的前驱体溶液利用一步旋涂法旋涂到 TiO_2 骨架层上, 105 °C 退火 1 h 之后, 空穴传输材料 Spiro-OMeTAD 旋涂在钙钛矿层上面, 最后真空蒸镀 60 nm 的金层作为对电极。

1.3 性能测试

采用荷兰的 FEISirion 200 进行 SEM 测试, 采

收稿日期: 2016-12-29

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划(2016YFA0202400; 2015CB932200); 国家自然科学基金(201403247)

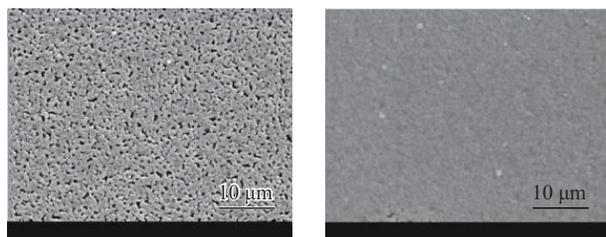
通信作者: 朱 俊(1979—), 男, 博士、研究员, 主要从事新型薄膜太阳能电池及其机理方面的研究。zhujzhu@gmail.com

用日本日立的 U-3900H 测试紫外可见吸收的光谱,采用 QM400 and Laser Strobe 进行荧光分析,采用英国应用物理公司的 LKS.80 进行瞬态吸收的测试,采用美国的 Newport 94043A 测试光电转换效率和入射单色光子-电子转化效率(IPCE)。

2 结果与讨论

2.1 SEM形貌分析

先前的研究结果中,传统一步法获得的钙钛矿薄膜质量都较差,会出现树枝状晶体,有一些明显的孔洞导致覆盖率很低,制作的电池效率低^[3]。而使用 HBr 作为添加剂之后获得的薄膜质量有较大提高,孔洞基本消失,表面非常平整致密,见图 1,对薄膜形貌的改善非常明显。均匀致密的吸光层能避免电子传输材料和空穴传输材料的接触,可有效地抑制电子空穴的复合,减少内部载流子损耗。



a. 无HBr添加剂

b. 有HBr添加剂

图1 HBr作为添加剂和未被作为添加剂制作的钙钛矿薄膜的SEM形貌

Fig. 1 The SEM images of perovskite films fabricated with and without HBr as an additive

2.2 紫外可见与荧光分析

图 2 所示为钙钛矿薄膜的光学性质的测试结果。紫外可见吸收光谱在 480 和 760 nm 处均有一个明显的吸收峰,符合报道的钙钛矿的特征吸收^[4]。从紫外可见光谱可以发现使用添加剂制得的钙钛矿薄膜的吸收在短波段有很大程度的增强,从 SEM 的结果来看这是由于薄膜的孔洞基本消失,对基底的覆盖率有很大的提升,所以能更大程度地吸收光。这个结果会反应在钙钛矿太阳能电池短路电流的提升上。

笔者还发现 HBr 作为添加剂制作的薄膜的紫外可见吸收光谱在 760 nm 处有蓝移出现。为了明确蓝移的出现,笔者又进行了荧光测试,光谱如图 2 所示,HBr 处理得到的薄膜的荧光光谱也出现了明

显的蓝移现象,这是由于 HBr 作为添加剂时,部分 Br 取代了 I 形成了 $\text{MAPBI}_{3-x}\text{Br}_x$ ^[6]。

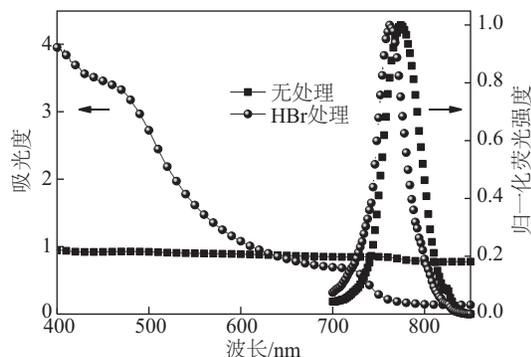


图2 钙钛矿薄膜的紫外可见和荧光光谱

Fig. 2 The UV-vis and photoluminescence spectra of perovskite films

2.3 瞬态吸收测试

从 SEM 的形貌和紫外可见光谱发现 HBr 作为添加剂能提高钙钛矿薄膜的质量,对基底的覆盖率有很大提升,导致紫外可见部分的光吸收有极大提高。为了对此给出合理的解释,研究薄膜的质量和其内部电荷转移之间的关系,笔者对钙钛矿薄膜进行了瞬态吸收测试^[7],测试结果如图 3 所示。

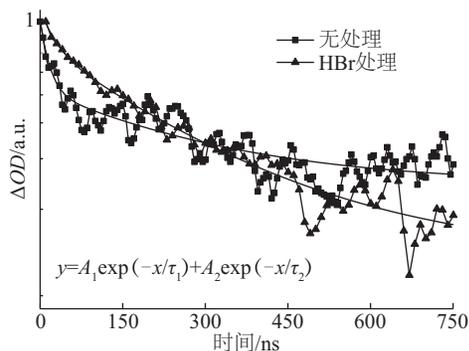


图3 钙钛矿薄膜的瞬态吸收响应

Fig. 3 The transient absorption response of perovskite films

瞬态吸收光谱是一种泵浦-探测时间分辨技术。一束探测光通过样品,一定的时间延迟后(一般在几纳秒)另一束泵浦激发光激发样品使其达到激发态,基态和激发态对探测光的吸收存在一个差值,随着激发态的衰减这个差值会越来越小。样品激发态的衰减即对应载流子的动向,可以分析其激发态电子的转移情况^[8]。对于钙钛矿薄膜,泵浦激发光选择波长为 500 nm 的激光,探测光则选择波长为 760 nm 的氙灯光^[9],因为钙钛矿薄膜在 760 nm 处有

很强的光漂白,光漂白的恢复即对应于激发态载流子的衰减,从中可以分析激发态电子的复合情况。

如图3所示,这是一个双指数的衰减过程,一般以图中所示公式拟合所得结果,式中 A 为对应复合过程的百分占比, τ 为对应的复合寿命。拟合的结果显示:对于快衰减过程, A_1 从58.2%减小到30.9%;对于慢衰减过程, A_2 从41.8%提高到69.1%。快衰减过程的复合寿命分别为16.2和31.8 ns;慢衰减过程的寿命分别为323.5和308.4 ns,与文献[7]中的时间尺度基本一致。对于2个过程的归属问题,普遍认为第1个快速的衰减过程对应着激发态电子的间接复合-缺陷复合;第2个慢衰减过程对应着直接复合-电子空穴复合^[10]。从拟合结果可知,对照组的薄膜中激发态载流子的复合以缺陷复合为主,是因为内部缺陷较多导致的。而使用HBr作为添加剂制作的薄膜中激发态载流子的复合则以电子空穴复合为主,缺陷复合明显减少,表明材料内部的缺陷减少,与SEM的结果可以互相印证。

2.4 光伏性能测试

最后使用HBr作为添加剂制做钙钛矿太阳能电池。其性能测试数据如图4所示。由于氢溴酸的加入获得了高质量的薄膜,可避免 TiO_2 和空穴传输材料的直接接触,有效抑制了电荷复合,提高了开路电压(从0.97 V提升至1.02 V)。另外一方面,高质量的钙钛矿薄膜对光吸收有一定提高,表现在电池性能上就是短路电流的提升(从 19.41 mA/cm^2 提升至 21.97 mA/cm^2),电池的光电转换效率从13.05%提高到15.88%。

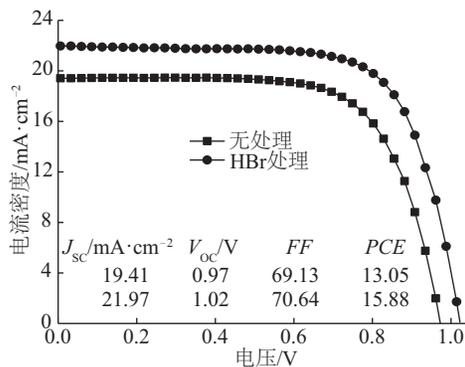


图4 钙钛矿太阳能电池的 J - V 测试曲线

Fig. 4 The J - V curves of perovskite solar cells

为了验证上述测试中的短路电流的提升效果,对上述测试过的电池进行了单色光转换效率(IPCE)测试,结果如图5所示。可以发现,HBr得到的薄膜制作的钙钛矿太阳能电池的单色光转换效率在不同的波长处均大于对照组。单色光转换效率曲线对波长的积分即可获得钙钛矿太阳能电池的短路电流密度,结果与 J - V 测试的结果相符。

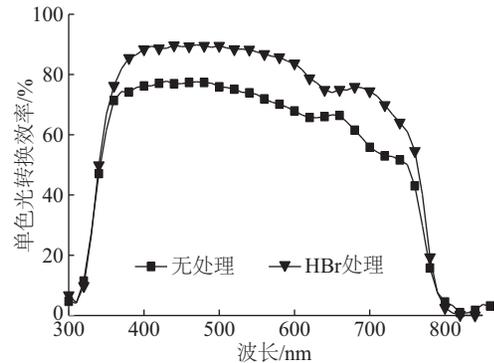


图5 钙钛矿太阳能电池的IPCE曲线

Fig. 5 The incident-photo-current conversion efficiency spectra of perovskite solar cells

3 结 论

通过使用HBr作为添加剂,制得均匀致密的高质量钙钛矿薄膜,紫外可见部分的光吸收有较大提高。主要归因于卤素离子的加入能增加卤化物 PbI_2 的溶解度,以及Pb能够和引入的卤素配位避免前驱体分子之间的快速反应生成钙钛矿,提高钙钛矿薄膜对基底的覆盖率。制作的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从13.05%提高到15.88%。利用瞬态吸收光谱分析发现其激发态载流子复合的主要以电子空穴复合为主,缺陷复合大大减少,表明薄膜缺陷减少,和SEM的结果相吻合。

[参考文献]

- [1] Kojima A, Teshima K, Miyasaka T, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of American Chemistry Society, 2009, 131(17): 6050—6051.
- [2] Zhao Yixin, Zhu Kai. Solution chemistry engineering toward high-efficiency perovskite solar cells [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 5(23): 4175—4186.
- [3] Huang Fuzhi, Dkhissi Y, Cheng Yibing, et al. Gas-

- assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells [J]. *Nano Energy*, 2014, 10: 10—14.
- [4] Li Ge, Zhao Yixin. Hydrochloric acid accelerated formation of planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite with high humidity tolerance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 39(3): 19674—19678.
- [5] Pan Jinlong, Mu Cheng, Xu Dongsheng, et al. Room-temperature, hydrochloride-assisted, one-step deposition for highly efficient and air-stable perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 (37) : 8309—8314.
- [6] Jun N, Sang I, Jin H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Letters*, 2013, 13 (4): 1764—1769.
- [7] Shen Qing, Ogomi Yuhei, Chang Jin, et al. Charge transfer and recombination at the metaloxide/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2/\text{spiro-OMeTAD}$ interfaces: Uncovering the detailed mechanism behind high efficiency solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16 (37): 19984—19992.
- [8] Sum T C, Mathews N, Xing Guichuan, et al. Spectral features and charge dynamics of lead halide perovskites: origins and interpretations [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(2): 294—302.
- [9] Kim Hui-Seon, Lee Chang-Ryul, Im J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(8): 591.
- [10] Samuel S, Giles E, Henry S, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341—344.

HIGH QUALITY PEROVSKITE FILMS OBTAINED BY ADDING HYDROBROMIC ACID AS ADDITIVE

Duan Bin^{1,2}, Huang Yang¹, Zhu Jun¹, Dai Songyuan^{1,3}

(1. Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, Institute of Applied Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. Beijing Key Laboratory of Novel Thin-Film Solar Cells, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: Hydrobromic (HBr) acid is used as additive in traditional one step spin-coated method to obtain high quality perovskite films. The solubility of PbI_2 in DMF can be improved and the formation of intermediate can facilitate crystallization. Through charge transfer dynamics based on transient absorption, we discuss the kinetic of charge carriers and give some reasonable interpretations. Added with HBr as additive, the short-circuit density, open-circuit voltage and fill factor of perovskite solar cells are improved distinctly, the photo conversion efficiency is increased from 13.05% to 15.88%.

Keywords: hydrobromic acid; perovskite solar cells; transient absorption; intermediate