

文章编号: 1000-7032(2024)04-0662-09

Cs₂(Ag:Cu)BiBr₆ 双钙钛矿太阳能电池

曹士双, 王宝宁*, 李 林*

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院 光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要: 采用水热法合成了 Cu⁺ 掺杂的 Cs₂AgBiBr₆ 双钙钛矿并基于其制备了太阳能电池。通过紫外-可见光吸收光谱、荧光发射光谱、X 射线光电子能谱、单色光量子效率光谱及光电流-电压曲线等手段对其光电性能进行探究。研究发现, Cu⁺ 掺杂能够显著增强 Cs₂AgBiBr₆ 粉末样品的光学吸收, 但对于薄膜样品几乎没有效果, 这是由于 Cu 相双钙钛矿在溶于二甲基亚砷的过程中会发生分解。实验结果表明, 当 Cu⁺ 掺杂量较低时, 太阳能电池的光电转化效率显著提升, 这是由于 Cu⁺ 掺杂对 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜结晶过程的调控作用, 微量 Cu⁺ 掺杂能够显著降低钙钛矿薄膜的缺陷态密度。最终, 基于 Cu⁺ 掺杂的太阳能电池获得了最高 1.93% 的能量转化效率。

关键词: Cs₂AgBiBr₆; Cu⁺ 掺杂; 太阳能电池; 钙钛矿

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240008

Cs₂(Ag:Cu)BiBr₆ Double Perovskite Solar Cells

CAO Shishuang, WANG Baoning*, LI Lin*

(Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education,
School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: bn_wang@hrbnu.edu.cn; physics_lin@hotmail.com

Abstract: Cu⁺ doped Cs₂AgBiBr₆ double perovskite was synthesized by hydrothermal method and solar cells were fabricated based on this material. Optoelectronic properties were explored by ultraviolet-visible spectroscopy, fluorescence emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, incident photon-to-electron efficiency, photocurrent-voltage curves. We found that Cu⁺ doping can significantly enhance the optical absorption of Cs₂AgBiBr₆ powder samples, but has almost no effect on Cs₂AgBiBr₆ films, which can be attributed to the decomposition of Cu phase perovskite during the process of dissolving in dimethyl sulfoxide. The experimental results show that when the Cu⁺ doping amount is low, the photoelectric conversion efficiency of solar cells is significantly improved. This is due to the regulatory effect of Cu⁺ doping on the crystallization process of Cs₂AgBiBr₆ thin films, and the defect density of perovskite thin films can be efficiently reduced by Cu⁺ doping. In the end, solar cells based on Cu⁺ doping achieved a maximum power conversion efficiency of 1.93%.

Key words: Cs₂AgBiBr₆; Cu⁺ doped; solar cell; perovskite

1 引 言

近年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池以其优异的光电性能以及低制造成本受到了广泛关注,其最高光电转换效率已经达到 26.1%^[1],接近

晶体硅的最高光电转换效率,展现出巨大的应用前景。然而,铅元素的毒性和有机组分的不稳定性限制了其进一步的发展与商业应用^[2]。开发新的无铅钙钛矿材料是解决该问题的根本途径,其中无铅双钙钛矿具有稳定性高、无毒或低毒、载流

收稿日期: 2024-01-06; 修订日期: 2024-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(62304063, 12074095); 黑龙江省自然科学基金(LH2023F030, JQ2022A002)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62304063, 12074095); Natural Science Foundation of Heilongjiang(LH2023F030, JQ2022A002)

子扩散距离长、载流子迁移率高、载流子有效质量小、激子结合能低等优点^[3-6]。尽管已有多种双钙钛矿材料被合成出来,但其中大部分材料的光电性能都不是很理想。双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 材料由于具有优良的热稳定性和空气稳定性以及合成方法简便等优势,被认为是光电和光伏领域的备选材料之一。尽管具有以上优点, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿太阳能电池的能量转换效率与铅基钙钛矿太阳能电池相比还有较大差距,宽禁带宽度、间接带隙半导体以及成膜较为困难是限制其光电转换能力的主要因素。针对以上问题,研究者们提出了多种策略来提升 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的性能。

研究者们分别从优化薄膜质量^[7-10]、界面工程^[11-13]以及带隙工程^[14-16]等方面进行了研究。例如, Gao 等通过反溶剂技术制备了高质量的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜, 电池效率为 2.23%^[7]。Zhang 等通过在 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿中掺杂 Rb^+ 离子的方法, 使器件的光电转换效率由 1.21% 提升到 1.39%^[10]。Li 等通过调控碱金属的种类及其掺杂比例, 得到了表面无孔洞光滑的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜, 其中掺杂 Li^+ 离子的电池转化效率从 1.77% 提升到 2.57%, 薄膜带隙由 1.89 eV 减小到 1.82 eV^[16]。Zhang 等通过氢化法将氢原子掺入到 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 晶格间隙中, 氢化处理后 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的带隙从 2.18 eV 减小到 1.64 eV, 达到目前 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿太阳能电池的最高光电转换效率 6.37%^[17]。 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的宽带隙(2.06 eV)会影响光吸收, 不利于提升太阳能电池的光电性能^[18-20]。Ji 等通过将 Cu^+ 掺杂到 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末中, 吸收带边缘明显拓宽^[21]。Liu 等通过将 Fe^{2+} 掺杂到 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 单晶中, 引入了中间带, 光谱吸收范围拓宽至 1350 nm^[22]。但目前通过元素掺杂来调控双钙钛矿带隙的策略多止步于材料合成阶段, 该策略是否适用于双钙钛矿光伏器件的制备尚未可知^[23-25]。因此, 通过元素掺杂来调节 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 带隙、进而提高 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿材料的光电性能的研究工作具有重要意义。

本研究采用水热合成法制备 Cu^+ 掺杂的双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 材料, 即采用溴化铜(CuBr_2)等摩尔替代溴化铋(BiBr_3), 以期获得 $\text{Cs}_2(\text{Ag}:\text{Cu})\text{BiBr}_6$ 双钙钛矿材料。进一步将合成后的材料应用于双钙钛矿太阳能电池, 以研究 Cu^+ 掺杂对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池性能的影响。采用 SEM、XRD、XPS 等

测试手段对 Cu^+ 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿进行了材料和器件光电特性表征, 并进行了分析与讨论。

2 实验

2.1 样品制备

本文 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿太阳能电池的结构为掺杂氟的 SnO_2 (FTO) 导电玻璃/致密层二氧化钛($c\text{-TiO}_2$)/介孔层二氧化钛($m\text{-TiO}_2$)/ $\text{Cs}_2(\text{Ag}:\text{Cu})\text{BiBr}_6$ /Spiro-OMeTAD/Ag 电极。FTO 导电玻璃清洗: 依次用光学透镜清洗剂、去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇分别超声清洗 15 min, 烘干后, 放置于紫外臭氧清洗机清洗 20 min。二氧化钛薄膜制备: 致密层二氧化钛前驱体溶液为体积比 1:10:100 的盐酸: 钛酸异丙酯: 乙醇溶液, 在紫外臭氧处理后的 FTO 导电玻璃上, 以 4000 r/min 的转速旋涂 30 s, 并放置于 200 °C 的加热台上退火处理 30 min, 以获得二氧化钛致密层; 介孔层二氧化钛前驱体溶液为质量比 1:7 的二氧化钛浆料: 乙醇溶液, 溶液需避光搅拌 12 h 以上, 介孔二氧化钛前驱体以 5000 r/min 的转速旋涂 30 s, 接着在马弗炉中 500 °C 烧结 60 min, 以获得二氧化钛介孔层。 $\text{Cs}_2(\text{Ag}:\text{Cu})\text{BiBr}_6$ 薄膜制备: 首先在手套箱里分别称量量比为 2:1-x:x:1 的溴化铯(CsBr): 溴化银(AgBr): 溴化铜(CuBr_2): 溴化铋粉末, 将它们装入到 50 mL 的反应釜中, 加入 10 mL 质量浓度为 40% 的氢溴酸(HBr)溶液, 放入烘箱中 120 °C 加热处理 24 h; 反应结束后, 依次经过无水乙醇清洗、离心、真空干燥流程, 获得 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ 粉末。配制浓度为 0.5 mol/L 的双钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 二甲基亚砜(DMSO)前驱体溶液, 在 70 °C 的热台上加热搅拌 3 h, 将涂有致密层二氧化钛与介孔层二氧化钛的 FTO 导电玻璃用紫外臭氧清洗机清洗 20 min, 清洗后放置于 70 °C 的热台上, 以 3000 r/min 的转速进行旋涂 30 s, 接着在 280 °C 的热台上退火 5 min, 以获得双钙钛矿薄膜。空穴传输层制备: 配置浓度为 80 mg/mL 的 2,2',7,7'-四[N,N-(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二茆(Spiro-OMeTAD) 氯苯(CB)溶液, 每毫升溶液中加入 28.4 μL 的 Li-TFSI 溶液(溶液浓度 260 mg/mL, 溶于乙腈)和 28 μL 的 4-叔丁基吡啶(TBP)作为添加剂, 以 4000 r/min 的转速在 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜上旋涂 30 s, 旋涂结束后将样品放置在防潮箱中 24 h 以上。金属电极制备: 通过高真空电阻式蒸镀设备在空穴传输层

上蒸镀 130 nm 厚的 Ag 电极(真空度 2×10^{-4}),蒸发速率为 0.05 nm/s,电极的有效面积通过掩模板控制为 0.1 cm^2 。

2.2 样品表征

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 SEM 图像由日本日立公司的 Hitachi SU70 获得,最高加速电压 30 kV,最高分辨率 0.8 nm。原始 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 和 Cu^+ 不同掺杂浓度的粉末及薄膜的 XRD 数据由日本理学公司的 D/max-2600/pc 进行测定,吸收光谱采用 Lambda 850 紫外-可见分光光度计进行测定。光致发光的激发光谱由 LabRAM HR800 共聚焦显微拉曼光谱仪测试,光谱仪焦长 800 mm,荧光光谱范围 385~1100 nm,最高分辨率 0.65 cm^{-1} 。X 射线光电子能谱(XPS)由岛津公司的 AXIS SUPRA+ 的 X 射线光电子能谱仪完成测定,光源为 Al K α 射线源。太阳能电池的伏安特性曲线测试由北京赛凡光电的太阳光模拟器模拟太阳光照搭配太阳能电池测试系统完成,并使用该公司的 7-SCSpec 太阳能电池光谱响应测试系统获得外部量子效率(EQE)相关数据。载流子迁移率以及暗电流测试由 SEMI-SHARE SCG 真空探针台搭配安捷伦 B1500A 半导体器件分析仪完成,精度为 10 pA。所有测试均

在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ 结构分析

图 1(a)~(d)为不同浓度 Cu^+ 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末样品的光学图片,粉末颜色随着 Cu^+ 掺杂浓度的增大而逐渐加深,表明 Cu^+ 的引入能够增强 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的光学吸收。为了对该推论进行验证,我们对上述粉末样品进行了紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)测量,测试结果如图 1(e)所示。随着掺杂浓度增大, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的吸收光谱逐渐增强,并最终延伸到近红外光区域。X 射线衍射(XRD)谱的测试结果(图 1(f))说明,通过水热法合成的粉末样品均为纯相,且 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的晶体结构未发生改变。吸收光谱增强的原因是 Cu^+ 对 Ag^+ 的取代导致了晶格变化,进而改变了其能带结构,而不是在掺杂过程中引入了其他窄带隙的中间相。图 1(g)为该 XRD 谱在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 区域的放大图像,图中衍射峰对应其(220)晶面,随着 Cu^+ 掺杂浓度增大,该衍射峰逐渐向大角度区域移动,进一步证明了半径更小的 Cu^+ 实现了对 Ag^+ 的取代。

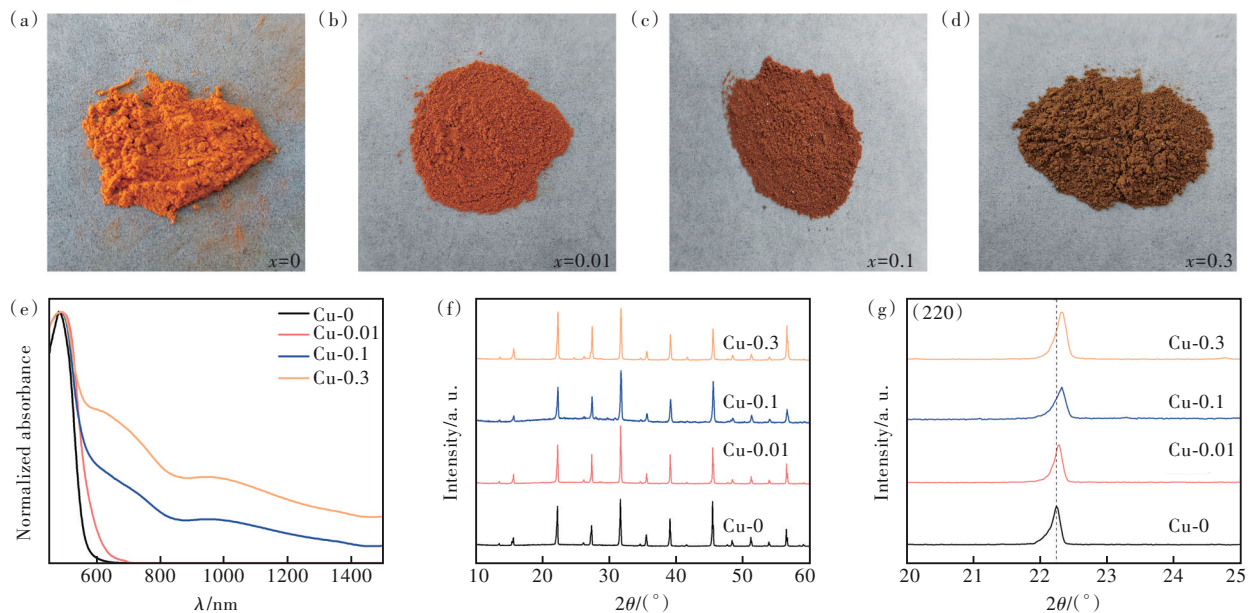


图 1 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.01, 0.1, 0.3$) 粉末样品的光学图片((a)~(d))、紫外-可见光吸收光谱(e)、X 射线衍射谱(f)、局部放大 X 射线衍射谱(g)

Fig.1 Digital photos((a)-(d)), UV-Vis spectra(e), XRD pattern(f), and enlarged XRD pattern(g) of the $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.01, 0.1, 0.3$) powder samples

3.2 器件光伏性能

为了探究不同 Cu^+ 掺杂浓度对材料光电性能的影响,我们制备了器件结构为 $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{m-}$

$\text{TiO}_2/\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.005, 0.01$) / Spiro-OMeTAD/Ag 的太阳能电池。图 2(a)是上述太阳能电池的光电流密度-电压(J - V)曲线,随着

Cu^+ 掺杂浓度的增大, 开路电压 (V_{oc}) 和能量转化效率 (PCE) 呈现出先增大后减小的趋势, 器件的短路电流密度 (J_{sc}) 呈现出持续增大的趋势。表 1 展示了不同 Cu^+ 掺杂浓度的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池冠军

器件的光伏参数, 当 Cu^+ 掺杂量为 0.5% 时, 太阳能电池具备最优的光电转换性能, 其 J_{sc} 为 $2.92 \text{ mA}/\text{cm}^2$, V_{oc} 为 1.07 V , 填充因子 (FF) 为 61.77%, PCE 为 1.93%, 与未掺杂器件相比, 效率提升了 15%。

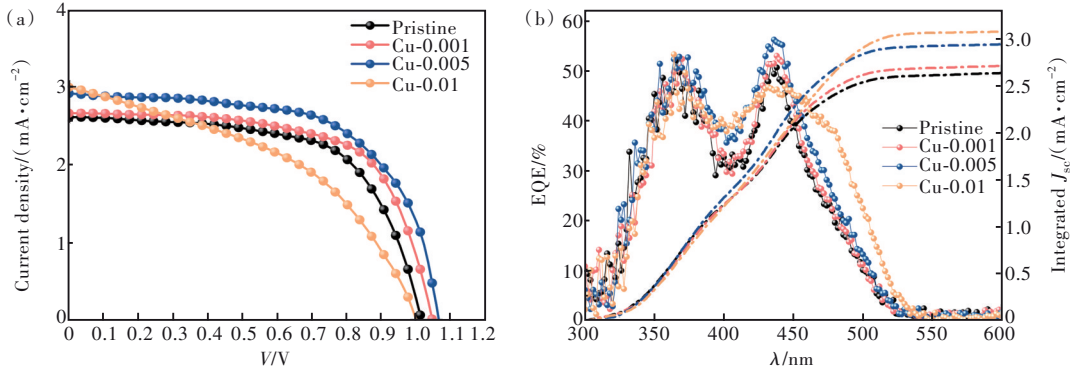


图 2 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.005, 0.01$) 太阳能电池的 J - V 曲线 (a)、EQE (实线) 和积分电流 (虚线) (b)

Fig.2 J - V curves (a), EQE (solid lines) and correlated integrated current density curves (b) of the $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.005, 0.01$)-based solar cells

表 1 Cu^+ 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 太阳能电池的光伏参数

Tab.1 Photovoltaic parameters of the Cu^+ doped $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ solar cells

	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
Pristine	2.61	1.01	63.73	1.68
Cu-0.001	2.66	1.05	65.16	1.82
Cu-0.005	2.92	1.07	61.77	1.93
Cu-0.01	3.00	1.00	44.33	1.33

为了证实太阳能电池效率提升的根本原因是引入 Cu^+ 后 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的吸收光谱得到拓宽, 进而导致器件的光电流得到提升, 我们对上述器件进行了单色量子效率测定。其中外量子效率 (EQE) 测试结果表明, 所有器件的最大光谱响应波长均为 550 nm 左右, 这说明双钙钛矿吸收光谱的提升未能转化为太阳能电池吸收光谱的提升。对 EQE 曲线进行积分获得的积分电流与通过太

阳光模拟器测得的电流数值较为吻合, 说明了测试结果的准确性。

3.3 Cu^+ 对器件吸光能力的影响

为了探究含 Cu 双钙钛矿光伏器件吸收光谱未增强的原因, 我们首先通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试来验证 Cu^+ 是否被成功掺杂到 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 中。图 3 (a) 为 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{BiBr}_6$ 粉末样品的 XPS 图像, 可以看出 Cs 、 Ag 、 Bi 、 Br 和 Cu 五种元素均有响应, 证实了 Cu^+ 被掺杂到 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 中, 其中位于 932 eV 附近的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 信号说明样品中 Cu^+ 占主导地位^[26]。图 3 (b) 为将上述粉末样品溶于 DMSO 溶剂并经过旋涂制备的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{BiBr}_6$ 薄膜的 XPS 图像, 与粉末样品相似, 薄膜样品中同样显示出铜元素信号, 说明无论是在粉末样品还是薄膜样品中, Cu^+ 均能较为稳定地存在。

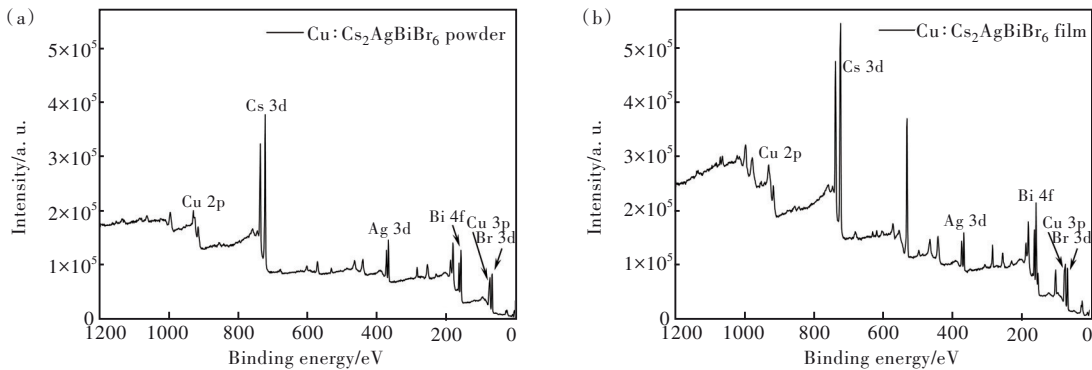


图 3 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{BiBr}_6$ 粉末 (a) 和 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{BiBr}_6$ 薄膜样品 (b) 的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{BiBr}_6$ powder (a) and $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{BiBr}_6$ film (b)

为了排除退火温度对 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ 薄膜样品中 Cu 相钙钛矿的影响,即 Cu 相钙钛矿在高温下易分解,我们对 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{BiBr}_6$ 粉末和薄膜样品进行了 UV-Vis 吸收光谱表征。图 4(a) 为粉末样品的吸收光谱,可以看出样品在经过高温退火处理之后,吸收强度降低同时吸收光谱变窄,说明高温退火是 Cu 相钙钛矿分解的原因之一。但是从 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{BiBr}_6$ 薄膜样品的吸收光谱

(图 4(b)) 中我们发现,随着退火温度升高,薄膜的吸收显著增强,其最大吸收波长略有提升。此外,可以看到即使是未经高温退火的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{BiBr}_6$ 薄膜,其最大吸收波长也仅约为 550 nm,与未掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 一致,说明含 Cu 的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末溶于 DMSO 后,其中包含的 $\text{Cs}_2\text{CuBiBr}_6$ 成分发生了分解,或后续薄膜制备过程未能达到形成 $\text{Cs}_2\text{CuBiBr}_6$ 相的条件。

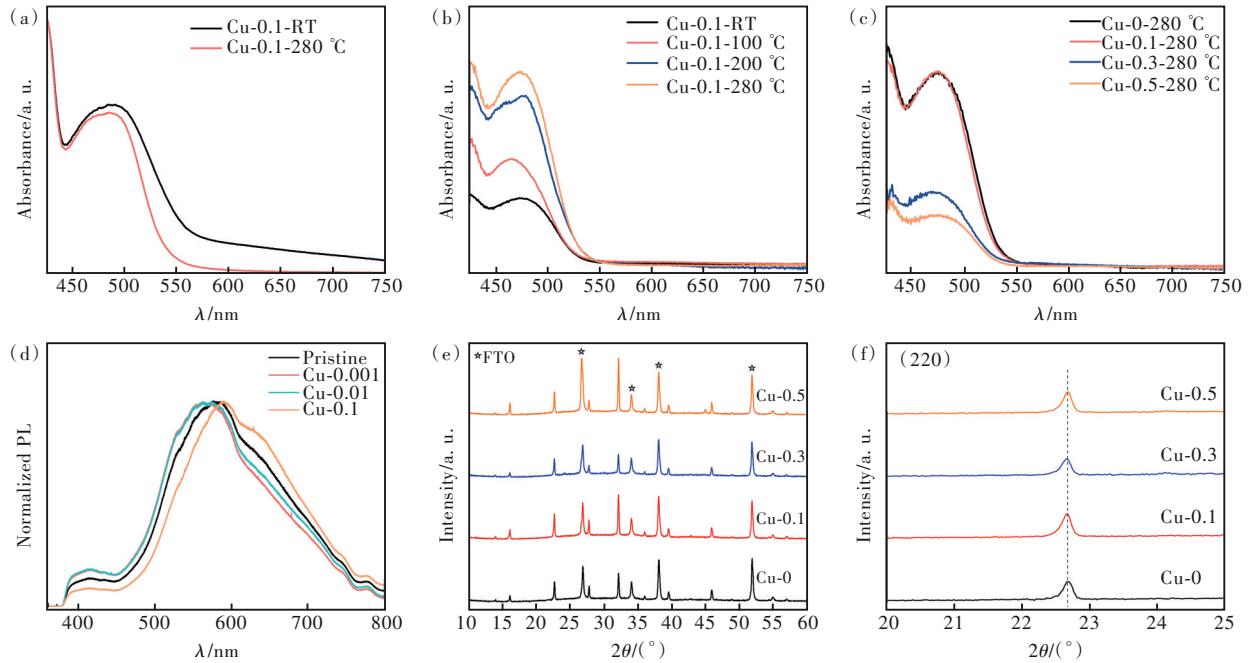


图 4 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{BiBr}_6$ 粉末 (a) 和 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{BiBr}_6$ 薄膜样品 (b) 经过不同退火温度后的 UV-Vis 光谱; (c) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 薄膜在 280 °C 退火后的 UV-Vis 光谱; (d) $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.01, 0.1$) 薄膜的归一化荧光发射光谱; $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 薄膜的 X 射线衍射谱 (e) 与局部放大 X 射线衍射谱 (g)

Fig. 4 UV-Vis spectra of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{BiBr}_6$ powder (a) and $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{BiBr}_6$ films (b) annealed on different temperature. (c) UV-Vis spectra of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) films annealed on 280 °C. (d) Normalized PL spectra of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.01, 0.1$) films. XRD pattern (e) and enlarged XRD pattern (g) of the $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) films

为了避免高度掺杂在 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜中引入过量缺陷,进而降低器件光伏性能,我们仅在样品中进行了微量掺杂 ($<1\%$),低浓度掺杂是含铜 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜吸收未增强的另一潜在原因。图 4(c) 是高掺杂浓度 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱,可以看到当 Cu 掺杂量为 10% 时,吸收光谱未发生明显变化;当继续增大掺杂浓度时,吸收光谱明显变弱,与上述推论相悖,说明低掺杂浓度并非薄膜吸收无提升的主要原因。通过溶解高掺杂浓度样品制备的薄膜的吸收降低的原因可能是样品溶解后,更多含量的 $\text{Cs}_2\text{CuBiBr}_6$ 相发生了分解,并最终形成了较多缺陷。图 4(d) 是

$\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.01, 0.1$) 薄膜的归一化荧光发射光谱 (PL),从图中可以看出,当 Cu^+ 掺杂浓度较低 ($\leq 1\%$) 时,峰位发生轻微蓝移,当 Cu^+ 掺杂浓度较高 (10%) 时,峰位发生红移。这说明只有当掺杂的 Cu^+ 达到一定含量时,才会在 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 禁带中引入缺陷能级,进而拓宽吸收光谱。图 4(e) 是 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 薄膜样品的 XRD 谱。随着掺杂浓度增大,双钙钛矿的晶相未发生明显变化,双钙钛矿为纯相,仅当 Cu 含量达 50% 时出现部分杂相信号,即超过了 Cu^+ 可掺杂量的上限。图 4(f) 为该 XRD 谱在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 区域的放大图像,图中衍射峰对应其 (220) 晶面,随着 Cu^+ 掺杂浓度增大,

该衍射峰峰位无位移,说明样品中无 $\text{Cs}_2\text{CuBiBr}_6$ 相钙钛矿。

综上,掺杂 Cu^+ 能够增强 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿的吸收,但由于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜中不存在 $\text{Cs}_2\text{CuBiBr}_6$ 相,因此薄膜样品以及太阳能电池器件的吸收光谱未能因 Cu^+ 掺杂而获得提升。

3.4 太阳能电池电学性质

为了探究太阳能电池性能提升的原因,我们基于不同 Cu^+ 掺杂浓度的 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ 薄膜以及 FTO/NiO_x/Cs₂Ag_{1-x}Cu_xBiBr₆/Spiro-OMeTAD/Ag 器件结构,通过空间电荷限制电流 (SCLC) 方法研究了钙钛矿薄膜的缺陷态。图 5(a)~(d) 分别对应掺杂浓度为 $x=0, 0.001, 0.005, 0.01$ 的纯空穴器件的 J - V 曲线。这些曲线可以分为较为明显的三个

不同区域: Ohmic 区 (J 正比 V), trap-filled 区 (J 正比 $V^n, n>3$), Child's 区 (J 正比 V^2)^[27], 薄膜的缺陷态密度 n_{trap} 可通过如下表达式计算获得:

$$V_{\text{TFL}} = \frac{en_{\text{trap}}L^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (1)$$

其中 V_{TFL} 代表缺陷填充限制电压,其数值为 Ohmic 区到 trap-filled 区切线的交点横坐标; e 代表元素电荷; L 代表薄膜厚度; ϵ_0 代表真空介电常数; ϵ 代表相对介电常数,对于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, 其数值约为 51^[4]。对于上述薄膜,公式中参数 (e, L, ϵ_0) 可认为大致相同,因此 n_{trap} 数值正比于 V_{TFL} 数值。如图所示,当 Cu^+ 含量逐渐增加时,其 V_{TFL} 数值显著降低,此时薄膜中的缺陷态密度减小;当 Cu^+ 含量继续增大 ($x=0.1$) 时, V_{TFL} 数值骤然增大,说明 Cu^+ 过量掺杂,缺陷浓度增大。

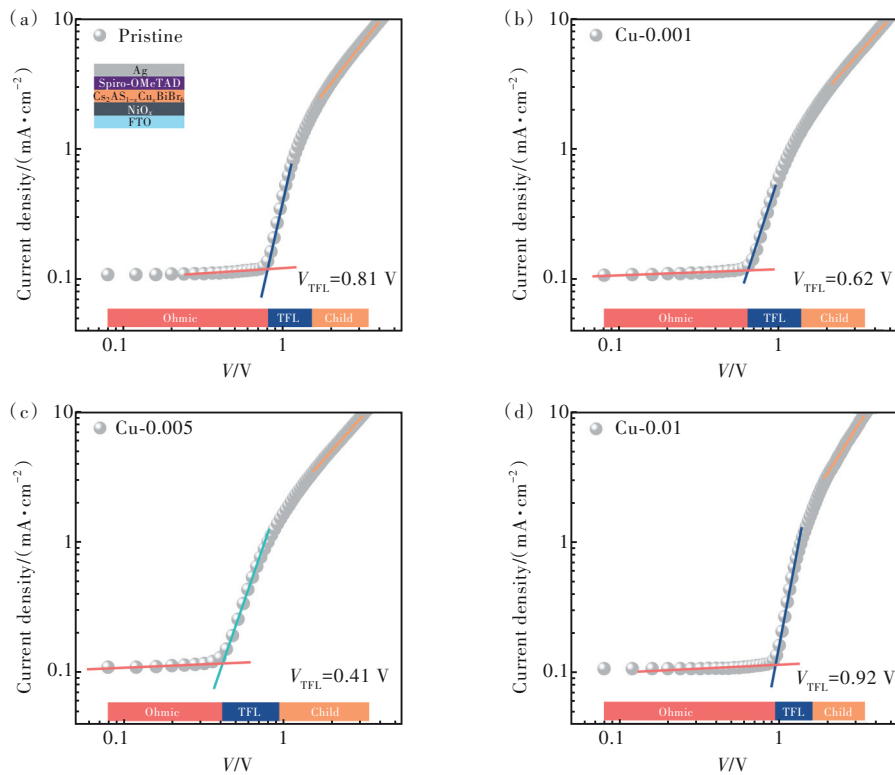


图 5 基于 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜 (a)、 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.999}\text{Cu}_{0.001}\text{BiBr}_6$ 薄膜 (b)、 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{BiBr}_6$ 薄膜 (c)、 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{BiBr}_6$ 薄膜 (d) 的纯空穴器件的 J - V 曲线

Fig.5 J - V curves of the hole-only devices based on $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film (a), $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.999}\text{Cu}_{0.001}\text{BiBr}_6$ film (b), $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{BiBr}_6$ film (c), $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{BiBr}_6$ film (d)

对 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.005, 0.01$) 薄膜进行表面扫描电子显微镜表征来探究 Cu^+ 的引入对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜结晶过程的影响。如图 6 所示, SEM 图像放大倍数为 5 000 倍,所有薄膜晶粒尺寸较为均匀。低 Cu^+ 浓度掺杂制备的双钙钛矿薄膜具有更加致密、平整的表面形貌,这有利于

降低薄膜的缺陷,而高浓度掺杂时,钙钛矿晶粒的覆盖率明显降低,晶界增多,导致缺陷显著增加,这与缺陷态测试结果相一致。

图 7 是基于上述薄膜制备的光伏器件的暗态 J - V 曲线,其中 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{BiBr}_6$ 薄膜具有最低的缺陷密度,而 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{BiBr}_6$ 薄膜的缺陷密

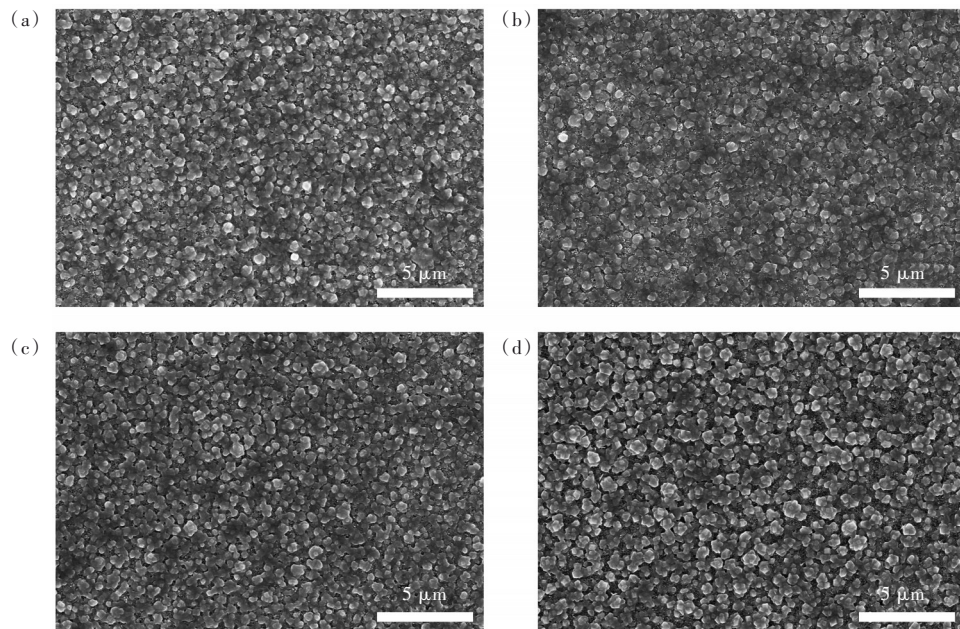


图 6 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜 (a)、 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.999}\text{Cu}_{0.001}\text{BiBr}_6$ 薄膜 (b)、 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{BiBr}_6$ 薄膜 (c)、 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{BiBr}_6$ 薄膜 (d) 的 SEM 图像

Fig.6 SEM images of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ film (a), $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.999}\text{Cu}_{0.001}\text{BiBr}_6$ film (b), $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{BiBr}_6$ film (c), $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{BiBr}_6$ film (d)

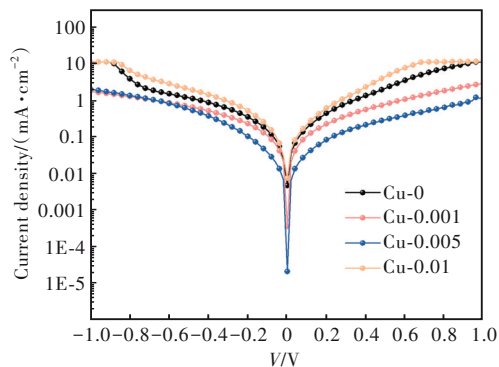


图 7 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.005, 0.01$) 双钙钛矿太阳能电池的暗态 $J-V$ 曲线

Fig.7 Dark $J-V$ curves of $\text{Cs}_2\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{BiBr}_6$ ($x=0, 0.001, 0.005, 0.01$) double perovskite solar cells

度最高,与 SCLC 和 SEM 测试结果对应较好。

基于空间电荷限制电流、表面 SEM 图像以及暗态电流密度-电压曲线的测试结果,可以得到如下结论:对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜进行低浓度的 Cu^+ 掺杂能够改善薄膜结晶质量,降低缺陷态密度,减少载流子复合,进而提升器件的光伏性能。

参 考 文 献:

- [1] NREL. Best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2023-12-10]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] WANG R, WANG J T, TAN S, *et al.* Opportunities and challenges of lead-free perovskite optoelectronic devices [J]. *Trends Chem.*, 2019, 1(4): 368-379.

4 结 论

本文基于水热法合成了吸收光谱显著提升的 Cu^+ 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 粉末。然而,实验结果表明 Cu 相 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 双钙钛矿不能以薄膜形式稳定存在,相应制备的太阳能电池的吸收光谱未能得到提升。但 Cu^+ 的引入促进了钙钛矿晶粒的生长,改善了钙钛矿薄膜的表面形貌,降低了薄膜内的缺陷态密度,制备的 Cu^+ 掺杂双钙钛矿太阳能电池的光伏性能显著提升。本研究在一定程度上为双钙钛矿太阳能电池效率的优化提供了新方法,同时,如何将 Cu^+ 掺杂增强吸收的特性稳定引入到双钙钛矿薄膜及太阳能电池中,具有更加重要的意义。本论文的研究工作对于未来实现该目标亦具有较重要的参考价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240008>.

- [3] SLAVNEY A H, HU T, LINDENBERG A M, *et al.* A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(7): 2138-2141.
- [4] PAN W C, WU H D, LUO J J, *et al.* Cs₂AgBiBr₆ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit [J]. *Nat. Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [5] FENG H J, DENG W, YANG K, *et al.* Double perovskite Cs₂B₂BiX₆ (B = Ag, Cu; X = Br, Cl)/TiO₂ heterojunction: an efficient Pb-free perovskite interface for charge extraction [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(8): 4471-4480.
- [6] LI Y J, WU T, SUN L, *et al.* Lead-free and stable antimony-silver-halide double perovskite (CH₃NH₃)₂AgSbI₆ [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(56): 35175-35180.
- [7] GREUL E, PETRUS M L, BINEK A, *et al.* Highly stable, phase pure Cs₂AgBiBr₆ double perovskite thin films for optoelectronic applications [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(37): 19972-19981.
- [8] GAO W Y, RAN C X, XI J, *et al.* High-quality Cs₂AgBiBr₆ double perovskite film for lead-free inverted planar heterojunction solar cells with 2.2% efficiency [J]. *ChemPhysChem*, 2018, 19(14): 1696-1700.
- [9] IGBARI F, WANG Z K, LIAO L S. Progress of lead-free halide double perovskites [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(12): 1803150.
- [10] ZHANG Z H, WU C C, WANG D, *et al.* Improvement of Cs₂AgBiBr₆ double perovskite solar cell by rubidium doping [J]. *Org. Electron.*, 2019, 74: 204-210.
- [11] XIAO B, TAN Y, YI Z J, *et al.* Band matching strategy for all-inorganic Cs₂AgBiBr₆ double perovskite solar cells with high photovoltage [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(31): 37027-37034.
- [12] ZHANG Z H, WU C C, WANG D, *et al.* Efficient nonlead double perovskite solar cell with multiple hole transport layers [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(10): 9594-9599.
- [13] LUO T, ZHANG Y L, CHANG X M, *et al.* Dual interfacial engineering for efficient Cs₂AgBiBr₆ based solar cells [J]. *J. Energy Chem.*, 2021, 53: 372-378.
- [14] LIU Y, ZHANG L, WANG M, *et al.* Bandgap-tunable double-perovskite thin films by solution processing [J]. *Mater. Today*, 2019, 28: 25-30.
- [15] PANTALER M, OLTHOF S, MEERHOLZ K, *et al.* Bismuth-antimony mixed double perovskites Cs₂AgBi_{1-x}Sb_xBr₆ in solar cells [J]. *MRS Adv.*, 2019, 4(64): 3545-3552.
- [16] LI J B, DUAN J L, DU J, *et al.* Alkali metal ion-regulated lead-free, all-inorganic double perovskites for HTM-free, carbon-based solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(42): 47408-47415.
- [17] ZHANG Z Y, SUN Q D, LU Y, *et al.* Hydrogenated Cs₂AgBiBr₆ for significantly improved efficiency of lead-free inorganic double perovskite solar cell [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 3397.
- [18] MCCLURE E T, BALL M R, WINDL W, *et al.* Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(5): 1348-1354.
- [19] SEBASTIÁ-LUNA P, CALBO J, ALBIACH-SEBASTIÁN N, *et al.* Tuning the optical absorption of Sn-, Ge-, and Zn-substituted Cs₂AgBiBr₆ double perovskites: structural and electronic effects [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(20): 8028-8035.
- [20] FILIP M R, HILLMAN S, HAGHIGHIRAD A A, *et al.* Band gaps of the lead-free halide double perovskites Cs₂BiAgCl₆ and Cs₂BiAgBr₆ from theory and experiment [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7(13): 2579-2585.
- [21] JI F X, HUANG Y Q, WANG F, *et al.* Near-infrared light-responsive Cu-doped Cs₂AgBiBr₆ [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(51): 2005521.
- [22] LIU G H, ZHANG Z H, WU C C, *et al.* Extending absorption of Cs₂AgBiBr₆ to near-infrared region (\approx 1 350 nm) with intermediate band [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(12): 2109891.
- [23] 韩琪, 刘鹤, 国风云, 等. 基于 Cs₂AgBiBr₆ 卤化物双钙钛矿太阳能电池的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(7): 0700004.
HAN Q, LIU H, GUO F Y, *et al.* Research progress on Cs₂AgBiBr₆ halide double-perovskite solar cells [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2023, 60(7): 0700004. (in Chinese)
- [24] PAI N, LU J F, WANG M C, *et al.* Enhancement of the intrinsic light harvesting capacity of Cs₂AgBiBr₆ double perovskite *via* modification with sulphide [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(4): 2008-2020.
- [25] 张伦, 吕梅, 朱俊. Cs₂AgBiBr₆ 钙钛矿太阳能电池研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2023, 38(9): 1044-1054.

- ZHANG L, LV M, ZHU J. Research progress of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite solar cell [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2023, 38(9): 1044-1054. (in Chinese)
- [26] LI T, MO X M, PENG C Y, *et al.* Distinct green electroluminescence from lead-free CsCuBr_2 halide micro-crosses [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(31): 4554-4557.
- [27] WU H, WANG Y F, LIU A J, *et al.* Methylammonium bromide assisted crystallization for enhanced lead-free double perovskite photovoltaic performance [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(14): 2109402.



曹士双(1999-),女,黑龙江鸡西人,硕士研究生,2021年于哈尔滨师范大学获得学士学位,主要从事双钙钛矿太阳能电池材料的研究。

E-mail: 18846114152@163.com



李林(1980-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,教授,2010年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事半导体光电探测器、低成本太阳能电池等领域的研究。

E-mail: physics_lin@hotmail.com



王宝宁(1993-),男,黑龙江鹤岗人,博士,讲师,2021年于吉林大学获得博士学位,主要从事新型太阳能电池材料设计及器件制备领域的研究。

E-mail: bn_wang@hrbnu.edu.cn