

文章编号: 1000-7032(2021)06-0838-11

碘化钾对两步法制备钙钛矿薄膜及其电池性能的影响

高领伟^{1,2}, 翟光美^{1,2*}, 任锦涛¹, 陈青¹, 员政宽¹, 梅伏洪^{1*},
王英民³, 余春燕^{1,4}, 许并社¹

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院 可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国电子科技集团公司 第二研究所, 山西 太原 030024;

4. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池因具有光电转化效率高和制备成本低廉等优点而备受关注。钙钛矿薄膜中的缺陷是限制钙钛矿电池性能进一步提升的重要因素, 而缺陷调控又依赖于薄膜制备方法和进步。两步法是制备钙钛矿薄膜和电池的主要方法之一, 但目前对在两步法前驱液中引入添加剂如何影响钙钛矿薄膜结晶过程和缺陷密度的认识不足。本工作致力于利用光谱、X射线衍射、扫描电镜和电学测试等技术手段研究在两步法的铅盐溶液中加入碘化钾(KI)对卤化铅溶液、钙钛矿转化、缺陷密度和电池性能的影响。实验结果表明, 适量KI的引入有利于高碘配位数碘配合物的生成, 促进卤化铅向钙钛矿相的室温转化, 并有效降低钙钛矿薄膜中的缺陷密度, 钙钛矿电池的光电转化效率从无KI时的17.49%提高到19.17%。本工作的研究结果不仅有助于加深对两步法制备钙钛矿过程中结晶规律的理解, 而且有助于进一步推动钙钛矿薄膜质量和器件性能的提升。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 碘化钾; 两步法; 缺陷钝化; 碘铅酸盐

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210040

Effect of Potassium Iodide on Film Quality and Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells Fabricated via Two-step Method

GAO Ling-wei^{1,2}, ZHAI Guang-mei^{1,2*}, REN Jin-tao¹, CHEN Qing¹,
YUN Zheng-kuan¹, MEI Fu-hong^{1*}, WANG Ying-min³, YU Chun-yan^{1,4}, XU Bing-she¹

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. The 2nd Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030024, China;

4. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Authors, E-mail: zhaiguangmei@tyut.edu.cn; jackie_mei@163.com

Abstract: Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have attracted much attention due to their high photoelectric conversion efficiency and low preparation cost. An important factor limiting the further performance improvement of perovskite solar cells is defects existed in perovskite active layers. The passivation of these defects depends on the development of perovskite preparation techniques. The two-step method is one of the most popular methods to prepare perovskite films and photovoltaic devices. In order to fabricate high-quality perovskite films and high-efficiency solar cells,

收稿日期: 2021-01-27; 修订日期: 2021-02-28

基金项目: 山西省基础研究基金(201701D221079, 201801D121101); 中国科学院可再生能源重点实验室开放基金(Y807k31001); 国家自然科学基金(61475110)资助项目

Supported by The Basic Research Project of Shanxi Province(201701D221079, 201801D121101); CAS Key Laboratory of Renewable Energy(Y807k31001); National Natural Science Foundation of China(61475110)

the modified two-step method *via* introducing additives has been developed. However, effects of additives introduced into the lead halide precursor on the crystallization process and defect density of perovskite films fabricated *via* the two-step method are not yet fully understood. In this work, the impacts of potassium iodide (KI) on colloidal properties of the lead halide precursor, perovskite transformation, film quality and cell performance were investigated by means of spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and various electrical measurements. Our results show that the introduction of appropriate amount of KI facilitates the formation of iodide-rich iodoplumbates, which is beneficial to accelerating perovskite transformation from lead halide and improving perovskite film quality. The photoelectric conversion efficiency of the solar cell incorporating appropriate KI has been increased to 19.17% from 17.49% for the control device. The results of this work not only help to deepen the understanding of the crystallization of perovskite films in the two-step preparation process, but also help to further improve perovskite film quality and device performance.

Key words: perovskite solar cells; potassium iodide; “two-step” deposition; defect passivation; iodoplumbates

1 引言

钙钛矿太阳能电池因其迅速提升的能量转换效率和低成本的溶液工艺制备方法而受到广泛关注^[1-2]。钙钛矿电池的性能主要受到钙钛矿薄膜质量的影响,而钙钛矿薄膜的质量评价标准主要包括晶粒尺寸、致密度、相纯度、缺陷密度以及光学和电学性质参数等。早期的钙钛矿电池(含薄膜制备)研究工作主要集中于优化提高以晶粒尺寸、致密度和相纯度为主要评价标准的钙钛矿薄膜质量,并借此提高钙钛矿电池效率^[3-4]。各种不同类型的钙钛矿薄膜制备方法相继出现并得到不同程度的发展,主流的制备方法为一步法^[5-7]和两步法(连续沉积方法)^[8-10]等。这些方法均已经能够制备高相纯度、高致密度和较大晶粒的钙钛矿薄膜。但是,由于钙钛矿薄膜制备温度低且成核生长过程不易控制,钙钛矿结晶过程中会产生大量的缺陷,如碘空位(V_I)、碘间隙原子(I_I)、铅空位(V_{Pb})和铅碘反位缺陷(Pb_I 和 I_{Pb})等,这些缺陷的大量存在成为限制钙钛矿电池性能进一步提高的主要因素^[11-12]。近年来,钙钛矿电池的研究重点已部分转移至钙钛矿薄膜的缺陷钝化方面。目前已出现的主要缺陷钝化方法包括添加剂方法^[13-15]和薄膜后处理方法^[16-18]等,其中添加剂方法通过向前驱液中引入添加剂来实现缺陷钝化,因其操作简单而得到快速发展。

最近,已有研究证实在一部法制备钙钛矿电池过程中引入碘离子(I^-)可有效减少钙钛矿薄

膜中的缺陷^[19],也有研究表明在一部法制备过程中加入钾(K^+)、钠(Na^+)等离子可大幅提高电池效率^[20-21]。上述引入卤素和/或碱金属离子添加剂钝化缺陷的研究工作目前主要集中于一步法制备钙钛矿薄膜过程中,但两步法和一步法制备钙钛矿在结晶过程^[22-23]和缺陷存在位置^[24]等方面存在明显区别。在两步法中加入添加剂,特别是在其中的铅盐溶液中引入卤素和/或碱金属离子添加剂会怎样影响钙钛矿的转化过程和缺陷密度?目前,这方面的研究还较少^[25-26]。基于此,本工作致力于通过在两步法的铅盐溶液中引入碘化钾(KI)来制备高质量钙钛矿薄膜和高效率电池,并研究其对钙钛矿转化和缺陷密度的影响。选择KI作钝化剂的目的是希望由其作为 I^- 离子^[19,26]和 K^+ 离子^[27]的单一来源,从而实现两者钝化效果的结合。研究结果表明,在两步法的铅盐溶液中引入适量的KI可加速钙钛矿的转化,并有效降低钙钛矿薄膜中的缺陷密度,使钙钛矿电池的效率从17.49%提高到了19.17%。

2 实验

2.1 试剂与材料

氧化锡胶体溶液(SnO_2 , 15%)和碘化钾(KI, 98%)购买自Alfa Aesar公司,二甲基亚砜(DMSO, 99.5%)、乙腈(99.9%)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)购买自Sigma-Aldrich公司,2,2',7,7'-四[N,N-(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(Spiro-OMeTAD)、碘化铅(PbI_2)、溴化铅

(PbBr_2)、甲脒氢碘酸盐 (FAI)、甲基溴化胺 (MABr)、甲基氯化胺 (MACl)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 (Li-TFSI) 和 4-叔丁基吡啶 (t-BP, 96%) 均购买自西安宝莱特科技有限公司。

2.2 电池制备

所有的电池器件均是在氧化铟锡 (ITO) 玻璃基底上制备的。ITO 基底分别利用去污液、去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗 15 min, 并经紫外臭氧处理 15 min 后使用。在清洁的 ITO 基底上滴加 100 μL 质量分数为 2.67% 的 SnO_2 纳米晶水溶液, 以 3 000 r/min 的转速旋转 30 s, 经 150 $^\circ\text{C}$ 退火 30 min 后制得电子传输层, 再经紫外臭氧处理 15 min 后转移至氮气手套箱中以沉积钙钛矿薄膜并完成钙钛矿电池的制备。制备钙钛矿薄膜前先配制铅盐溶液和有机卤化物溶液, 其中铅盐溶液是将 PbI_2 和 PbBr_2 溶解在体积比为 95:5 的 DMF 与 DMSO 的混合溶液中 (PbI_2 和 PbBr_2 的浓度分别是 1.275 mol/L 和 0.025 mol/L), 并分别以 0, 0.001, 0.005, 0.010 mol/L 的浓度引入不同量 KI 配制得到的。有机卤化物溶液是将 FAI、MABr 和 MACl 溶解于异丙醇中得到的, 三者浓度分别为 60, 6, 6 mg/mL。钙钛矿薄膜采用两步法制备: (1) 将 30 μL 铅盐溶液滴加在 SnO_2 薄膜上, 以 1 500 r/min 的转速旋转 30 s, 然后在 70 $^\circ\text{C}$ 下加热 30 s 得到 $\text{PbI}_2/\text{PbBr}_2$ 薄膜; (2) 将 200 μL 有机卤化物溶液快速滴加到 $\text{PbI}_2/\text{PbBr}_2$ 薄膜上, 以 1 500 r/min 的转速旋转 30 s, 再于 125 $^\circ\text{C}$ 下退火 20 min 制得钙钛矿薄膜。待钙钛矿薄膜冷却至室温后, 将 30 μL Spiro-OMeTAD 前驱液滴加到钙钛矿层上, 并在 3 000 r/min 的转速下旋涂 30 s 形成空穴传输层。该前驱液由 72.3 mg Spiro-OMeTAD, 29 μL TBP 和 18 μL Li-TFSI 乙腈溶液 (浓度为 520 mg/mL) 全部溶解于 1 mL 氯苯中制得。最后, 将在电子干燥箱 ($\leq 15\%$ RH) 中过夜氧化后的样品通过热蒸发方法依次沉积约 10 nm 的 MoO_3 和 100 nm 的 Ag 背电极 (对于以 Au 为背电极的电池, 仅蒸镀约 80 nm 的 Au 电极层), 从而完成整个器件的制备。为便于后续讨论, 将具有不同含量 KI 的铅盐溶液分别命名为 Precursor-KI-0、Precursor-KI-1、Precursor-KI-5 和 Precursor-KI-10, 将利用这些铅盐溶液旋涂得到的铅盐薄膜分别表示为 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-0、 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-1、 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-5 和 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-10,

将利用它们制备的钙钛矿薄膜 (或器件) 分别表示为 KI-0、KI-1、KI-5 和 KI-10 薄膜 (或器件)。

2.3 样品表征

使用型号为 Perkin Elmer Lambda 950 的分光光度计测试铅盐溶液和钙钛矿薄膜的吸收光谱; 样品的稳态光致发光 (PL) 光谱使用 RPM 2000 荧光光谱仪进行测试; X 射线衍射图利用 Bruker D8 Advance A25 型 X 射线衍射仪在 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 辐射下进行; 利用 LYRA 3 XMH 型号的聚焦离子束/扫描电镜 (SEM) 和 MIRA3 LMH 型号的场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对钙钛矿薄膜的表面形貌进行观察; 钙钛矿太阳能电池的电流-电压 (J - V) 曲线使用 PVIV-3A 太阳能电池测试系统测试得到, 光源为经 Si 标准电池校正过的强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 AM1.5G 模拟太阳光。

3 结果与讨论

为了解不同浓度的 KI 对铅盐溶液的影响, 对 Precursor-KI-0、Precursor-KI-1、Precursor-KI-5 和 Precursor-KI-10 溶液 (稀释后) 进行了吸收光谱测试, 结果如图 1 所示。从图 1 (a) 可以看出, Precursor-KI-0 的吸收光谱在 300 ~ 500 nm 波段范围内仅有位于约 325 nm 和 370 nm 处的两个吸收峰, 它们分别为 PbI_2S_4 和 PbI_3S_3^- 的特征吸收峰 (S 代表溶剂分子)^[28]。随着 KI 的引入, 如图 1 (b) ~ (d) 所示, 在约 428 nm 处出现了一个新的吸收峰, 该吸收峰源于 $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$ 离子^[28], 并且随着 KI 添加量的增加, PbI_3S_3^- 和 $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$ 离子的光密度越来越大, 说明这两种物质的浓度在增大。上述结果表明, KI 的加入改变了铅盐溶液中碘铅酸盐配合物离子的种类及其浓度, 高碘配位数的碘铅酸盐配合物离子浓度随着 KI 加入量的增加而逐渐增大。由于铅-卤素原子八面体构成钙钛矿结构的基本骨架, 铅盐溶液中大量高碘配位数八面体碘铅酸盐配合物的存在可能会影响后续钙钛矿的结晶过程并促进钙钛矿相的形成。

为进一步了解不同浓度 KI 对铅盐薄膜的影响, 对 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-0、 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-1、 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-5 和 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-10 薄膜进行了 SEM 和 XRD 测试, 结果如图 2 所示。从图 2 (a) ~ (d) 所示的 SEM 数据可以看出, 4 种铅盐薄膜的表面形貌不同。未添加 KI 的 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-0 薄膜表面

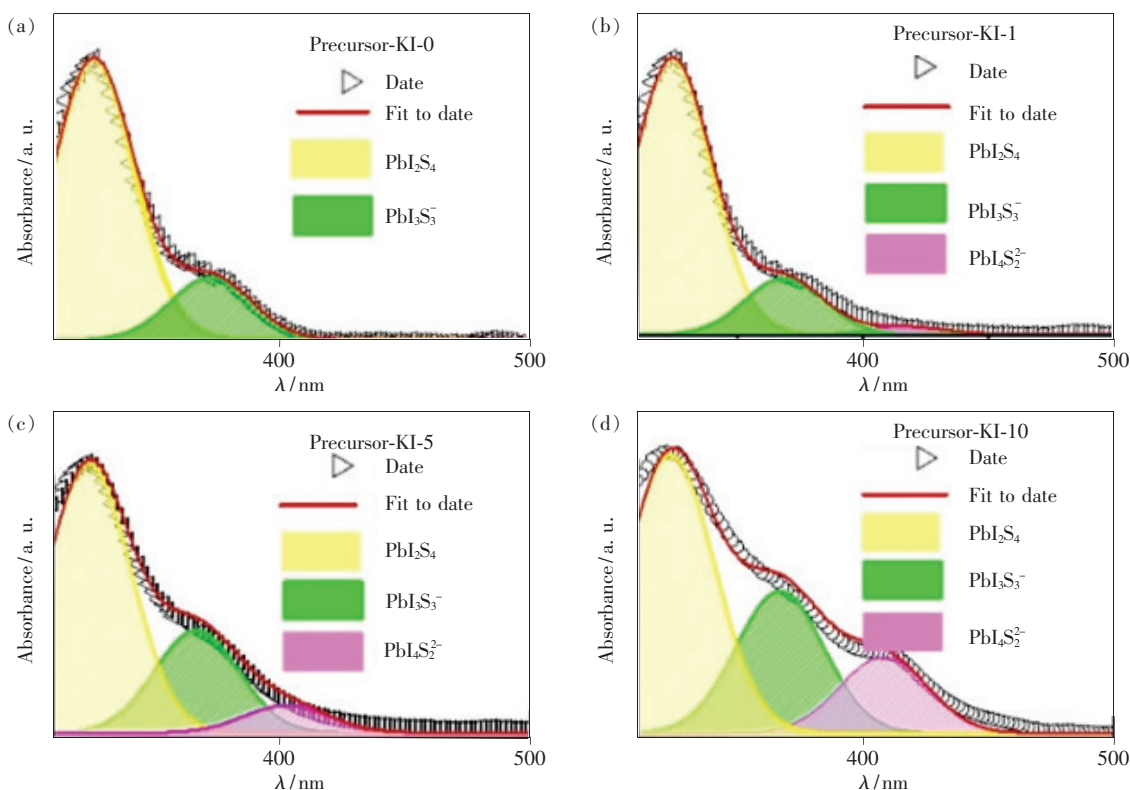


图 1 不同 KI 含量的 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ 铅盐溶液(稀释后)的紫外-可见吸收光谱及其分峰拟合结果

Fig. 1 Change in the UV-Vis absorption spectra of $\text{PbI}_2/\text{PbBr}_2$ in DMF/DMSO as the concentration of KI increased. Overlaid on the spectra are example fit functions for the main complexes(including PbI_2S_4 , PbI_3S_3^- and $\text{PbI}_4\text{S}_2^{2-}$).

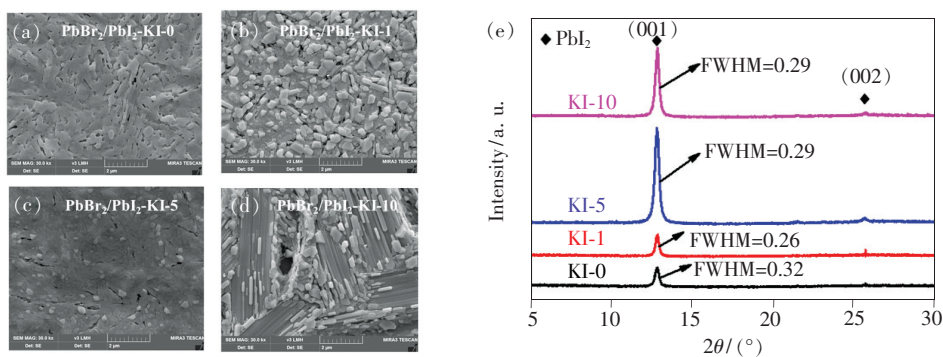


图 2 (a) ~ (d)不同 KI 含量的 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ 薄膜的扫描电镜 (SEM) 照片:(a) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-0, (b) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-1, (c) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-5, (d) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-10; (e) 不同 KI 含量的 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。

Fig. 2 (a) - (d) Scanning electron microscopy (SEM) images of the $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ films with different amounts of KI: (a) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-0, (b) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-1, (c) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-5, (d) $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-10. (e) X-ray diffraction (XRD) patterns of the $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ films with different amounts of KI.

较平整;随着 KI 的引入, $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-1 和 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-5 薄膜表面出现不规则形状的颗粒物质;而 $\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$ -KI-10 薄膜表面则出现棒状物质。这可能是由于 KI 的引入, 铅盐溶液中的碘铅酸盐配合物的组分发生变化, 使铅盐薄膜的结晶习性发生改变所致。另外, KI 可以和 PbI_2 反应生成 K_2PbI_4 等富钾相物质, 因此, 这些颗粒物质也

可能是生成的 K_2PbI_4 等物质。虽然图 2(e) 所示的 XRD 图谱中并未出现明显的 K_2PbI_4 特征衍射峰^[29], 但这可能是由于引入的 KI 量很小, 导致所生成的 K_2PbI_4 量太少而不能被 XRD 检测出。从图 2(e) 所示的 XRD 图谱中还可以看出 KI 引入后 PbI_2 的 (001) 衍射峰强度增大, 半峰宽降低, 表明适量 KI 的引入可显著提高铅盐薄膜的结晶性。

进一步通过 XRD 对利用上述铅盐薄膜制备的 KI-0、KI-1、KI-5 和 KI-10 钙钛矿薄膜的转化过程进行了分析,以了解 KI 对 PbI_2 转化为钙钛矿过程的影响。图 3(a)、(b) 分别为退火前和退火 20 min 后 4 种钙钛矿薄膜的 XRD 图谱。图中位于 14.1° 和 24.2° 处的衍射峰是钙钛矿的特征衍射峰,分别对应 (110) 和 (202) 晶面^[28,30]。如图 3(a) 所示,退火前 4 种样品均在 12.6° 附近出现衍射峰,该衍射峰是 PbI_2 的特征峰,但是相比于 KI-0 样品,引入 KI 后的 KI-1、KI-5 和 KI-10 样品的 PbI_2 特征峰强度依次降低,而钙钛矿 (110) 衍射峰的强度显著增大,表明退火前 KI-1、KI-5 和 KI-10 薄膜中已有较多的 PbI_2 转化成了钙钛矿, KI 的引入促进了 PbI_2 向钙钛矿的室温转化。经 20 min 退火后,如图 3(b) 所示,4 种样品的 PbI_2 衍射峰均基本消失,说明其中的绝大部分 PbI_2 已转化为钙钛矿相,而且 KI-1、KI-5 和 KI-10 薄膜的 (110) 和 (202) 钙钛矿衍射峰均比 KI-0 薄膜的强度更大,半峰宽 (FWHM) 更低,说明 KI 的引入也提高了钙钛矿的结晶性。此外,通过比较 KI-1、

KI-5 和 KI-10 三种薄膜的 XRD 图谱还可以发现, KI-5 的钙钛矿特征衍射峰强度最大,而 KI-10 样品的钙钛矿 (202) 衍射峰强度明显降低,说明 KI 的引入量存在最优值,过量 KI 的引入会改变钙钛矿晶粒的择优取向。综上所述, KI 钝化剂一方面会加快钙钛矿薄膜的转化,另一方面可提高钙钛矿晶粒的结晶度。这可能与铅盐溶液中所含碘铅酸盐配合物离子的碘配位数增大有关。 I^- 离子与碘铅酸盐配合物中溶剂分子的置换反应为吸热反应,会使系统吉布斯自由能增大^[28]。图 1 已经表明 KI 的加入有助于铅盐溶液中高碘配位数碘铅酸盐配合物离子的形成及其浓度的增大,这可能导致了铅盐 ($\text{PbBr}_2/\text{PbI}_2$) 薄膜中碘配位数较高的碘铅酸盐配合物的存在,又由于钙钛矿结构的基本骨架为 6 个卤素离子 (如 I^- 和 Br^- 等) 配位的铅-卤素原子八面体,所以在碘铅酸盐配合物向钙钛矿转化过程中,具有较高碘配位数的碘铅酸盐配合物需要置换为卤素离子的溶剂分子数量较少,更易于转化为钙钛矿结构,且形成的钙钛矿结构更趋于完美,结晶性更高。

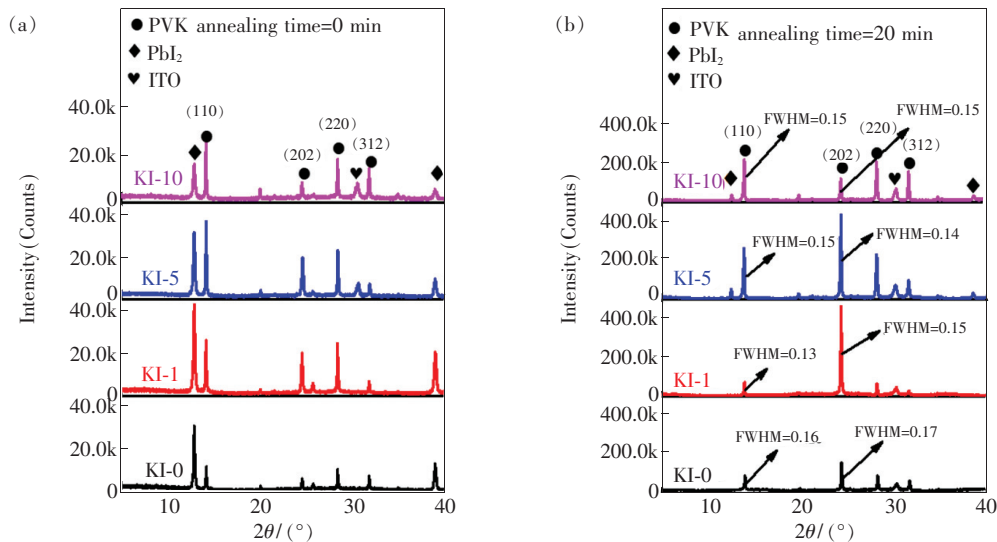


图 3 KI-0、KI-1、KI-5 和 KI-10 薄膜在不同退火时间的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。(a) 0 min; (b) 20 min。

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of the KI-0, KI-1, KI-5 and KI-10 films before (a) and after (b) 20 min of annealing.

对退火 20 min 后的 KI-0、KI-1、KI-5 和 KI-10 钙钛矿薄膜进行了 SEM 测试,如图 4 所示。从图中可以看到,所有钙钛矿薄膜的平均晶粒尺寸相差不大,说明在铅盐溶液中引入 KI 并不会显著影响钙钛矿晶粒的最终尺寸,这与文献[20]报道的一步法中引入 KI 可显著增大晶粒尺寸的结果有所不同。4 种钙钛矿薄膜的表面致密度存在较大

区别,其中 KI-5 薄膜中的晶粒排列最为致密。另外, KI-10 薄膜中的晶粒表面分布着一些细小颗粒 (如图 4(d) 中红色圆圈标注所示),这可能是由于过量 KI (或 K_2PbI_4) 在钙钛矿薄膜表面析出并附着所致。

钙钛矿薄膜的吸收光谱如图 5(a) 所示,从图中可以看出钙钛矿薄膜的吸收边随着引入 KI 浓

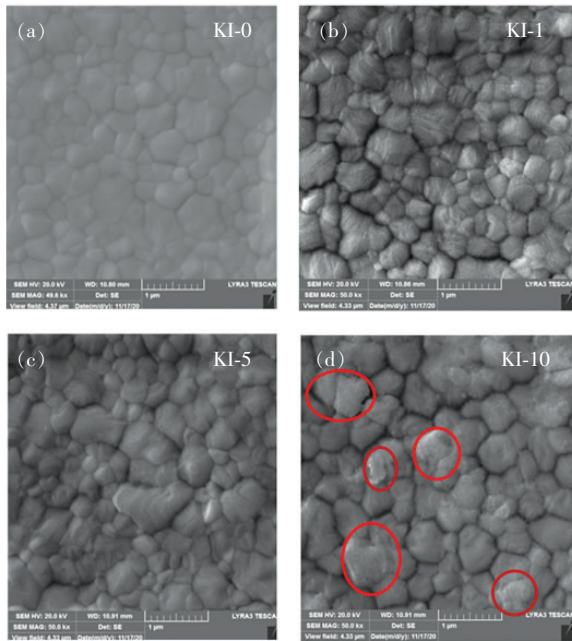


图 4 不同 KI 含量钙钛矿薄膜的扫描电镜 (SEM) 照片。(a)KI-0;(b)KI-1;(c)KI-5;(d)KI-10。

Fig. 4 Scanning electron microscopy (SEM) images of the perovskite films with different amounts of KI. (a) KI-0. (b)KI-1. (c)KI-5. (d)KI-10.

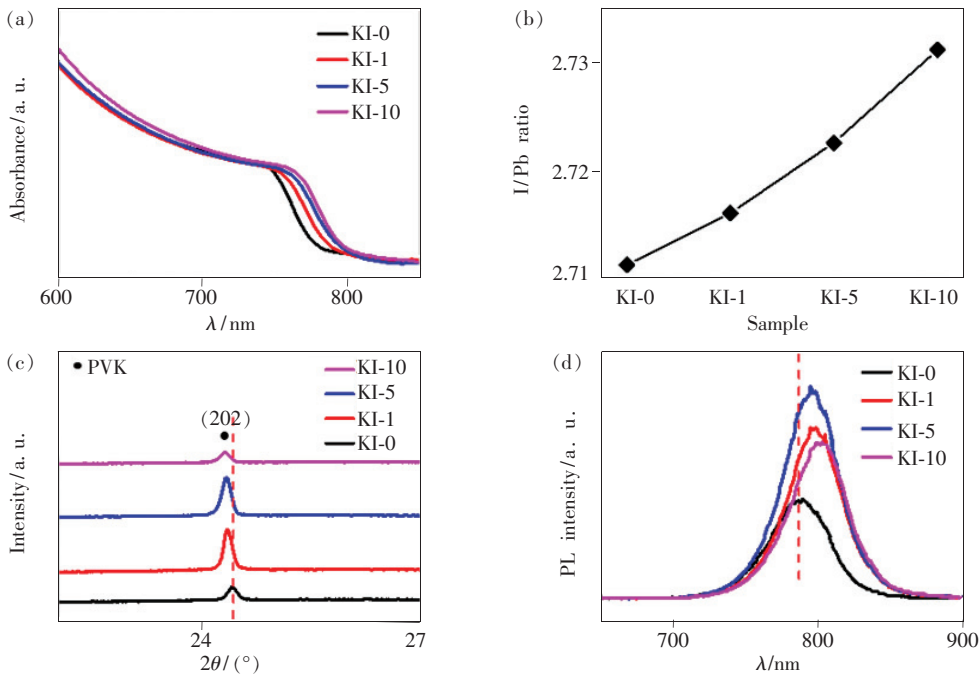


图 5 (a)不同 KI 含量钙钛矿薄膜的吸收光谱;(b)根据能量散射谱分析得到的不同 KI 含量钙钛矿薄膜的 I/Pb 原子比;(c)KI-0、KI-1、KI-5 和 KI-10 钙钛矿薄膜(202)X 射线衍射峰的放大对比图;(d)不同 KI 含量钙钛矿薄膜的稳态光致发光光谱。

Fig. 5 (a)UV-Vis absorption spectra of the perovskite films with different amounts of KI. (b)I/Pb ratios of the perovskite films with different amounts of KI(extracted from energy dispersive spectroscopy). (c)Comparison between magnified (202) diffraction peaks of KI-0, KI-1, KI-5 and KI-10 perovskite films. (d)Steady-state photoluminescence spectra of the perovskite films with different amounts of KI.

度的增大而逐渐红移,这表明钙钛矿的带隙在逐渐减小。为探究钙钛矿薄膜带隙变化的原因,利用能谱仪(EDS)对各钙钛矿薄膜中的 I/Pb 原子比进行了分析。结果如图 5(b)所示,从中可以看出,随着 KI 浓度的增加,所制备的钙钛矿薄膜中 I/Pb 原子比也在相应地提高,这表明 KI 中的部分碘离子替代了薄膜中的部分溴离子,从而造成了钙钛矿薄膜禁带宽度的减小^[13]。钙钛矿组分的变化也可以从 XRD 数据中得到证实,图 5(c)所示的是 KI-0、KI-1、KI-5 与 KI-10 样品在(202)衍射峰附近的 XRD 放大图,从图中可以看出, KI-1、KI-5 与 KI-10 的(202)衍射峰相对于 KI-0 出现了向低角度偏移的现象,说明钙钛矿晶格发生了膨胀,这应该是钙钛矿结构中的部分 Br⁻ 离子被 I⁻ 离子取代所导致的^[31]。此外, KI 中的部分 I⁻ 离子占据钙钛矿的间隙位置也可能是导致钙钛矿晶格膨胀的原因^[13,32]。图 5(d)为 4 种钙钛矿薄膜的 PL 光谱,从图中可以看出添加 KI 后钙钛矿薄膜的发光强度明显高于 KI-0,部分原因是引入 KI 后钙钛矿薄膜的结晶性变好;此外,

KI 中的部分 I^- 离子可补偿钙钛矿结构中可能存在的卤素空位^[12], K^+ 离子也可以与钙钛矿中的 Br^- 离子结合, 在钙钛矿晶界处和/或晶粒表面生成一层薄钝化层来抑制卤素间隙原子或离子所引发的非辐射复合衰减^[33-34], 从而提高了钙钛矿薄膜的发光性能。随着 KI 引入量的增大, 钙钛矿薄膜的发光强度先增大后减小, 其中 KI-5 薄膜的发光强度最高, 再次说明 KI 的引入量存在最优值。KI-5 薄膜中的 KI 含量相对比较适中, 薄膜中的缺陷态密度最小, 具有最高的辐射复合效率。过量 KI 的引入可能由于产生过多的卤素间隙原子或离子等非辐射复合中心而降低了其发光性能。另外, 含 KI 钙钛矿薄膜的发光峰明显红移, 这是

I^- 离子部分置换 Br^- 离子使其禁带宽度变小所引起的, 与图 5(a) 中的吸收边红移结果一致。

通过制备 ITO/SnO₂/Perovskite/Spiro-OMeTAD/M₀O₃/Ag 结构的钙钛矿太阳能电池进一步探究了 KI 对钙钛矿太阳能电池光伏性能的影响。表 1 列出了基于银电极的所有器件的短路电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)和能量转换效率(PCE)等参数值。从表 1 中的数据可以看出, KI-0 器件的性能较低, 其 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF 和 PCE 均值分别为 22.16 mA/cm²、1.01 V、61.08% 和 13.67%; 当加入 KI 后器件的各参数随着 KI 添加量的增加均大体呈现出先增大后减小的趋势, 其中 KI-5 器件的平均性能最佳, 各性能参数均明显优于 KI-0 器件。

表 1 利用不同 KI 含量钙钛矿薄膜制备的电池性能参数

Tab. 1 Summary of the photovoltaic parameters of the hybrid perovskite solar cells with different amounts of KI

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
KI-0	1.01 ± 0.02	22.16 ± 0.39	61.08 ± 1.78	13.67 ± 0.46
KI-1	1.06 ± 0.01	21.08 ± 0.10	63.32 ± 1.08	14.14 ± 0.28
KI-5	1.05 ± 0.01	23.14 ± 0.42	67.32 ± 1.77	16.33 ± 0.30
KI-10	1.04 ± 0.03	22.19 ± 0.28	59.50 ± 1.49	14.19 ± 0.40

为了进一步研究 KI 对钙钛矿器件性能的影响机制, 采用空间电荷限制电流(SCLC)方法对 KI-0 和 KI-5 钙钛矿薄膜中的陷阱态密度(n_t)和电子迁移率(μ)进行了计算分析^[30]。SCLC 方法通过测试单电子器件(结构为 ITO/SnO₂/Perovskite/PCBM/Ag)的暗态电流-电压(I - V)曲线, 并根据 n_t 和陷阱填充限制电压(V_{TFL})间的关系(公式 1)确定钙钛矿薄膜的陷阱态密度:

$$n_t = \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{TFL}}{eL^2}, \quad (1)$$

其中, e 为基本电荷, 其数值为 1.6×10^{-19} C, 钙钛矿的相对介电常数 ϵ 为 32, 真空介电常数 ϵ_0 为 8.854×10^{-12} C/(V·m), L 为钙钛矿薄膜的厚度 (~350 nm)。在双对数坐标系中(图 6), 单电子器件的暗态电流-电压曲线中的低压线性区($I \sim V^a$, $a \sim 1$)对应欧姆区, 电流随电压的增加而缓慢增大; 在中间电压区, 电流随着电压的增加而快速增长($I \sim V^a$, $a > 2$), 代表着陷阱填充和电流注入过程; 随着电压的继续增大, 电流对电压的依赖性变小($I \sim V^a$, $a \sim 2$), 进入空间电荷限制电流区(亦即 Child 区)。低压欧姆区和中间电压区的交点所对应的电压值即为 V_{TFL} , KI-0 和 KI-5 钙钛矿

薄膜单电子器件的 V_{TFL} 分别约为 0.30 V 和 0.26 V, 从而可计算得出两钙钛矿薄膜中的缺陷态密度分别为 8.7×10^{15} cm⁻³ 和 7.5×10^{15} cm⁻³。KI-5 钙钛矿薄膜相对 KI-0 薄膜陷阱态密度的降低归因于 KI 的钝化作用, 这与图 5(d) 中 PL 的测试结果一致。同时, 根据 Child 区中电子迁移率(μ)与电流密度(J)间的关系(公式 2)计算了钙钛矿薄膜中的电子迁移率^[35]:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{V^2}{L^3}, \quad (2)$$

计算结果表明, KI-0 和 KI-5 的电子迁移率分别为 3.69×10^{-3} cm²·V⁻¹·S⁻¹ 和 1.15×10^{-2} cm²·V⁻¹·S⁻¹。这表明 KI 的引入可增大钙钛矿的电子迁移率, 有助于载流子传输。

另外, V_{oc} 与光强之间的依赖关系可以反映出钙钛矿电池中光生载流子的复合机制。 V_{oc} 与光强的对数成线性关系, 如果其斜率等于 kT/q , 太阳能电池中的主要复合机制为带间直接复合; 如果斜率大于 kT/q , 则主要的复合机制为缺陷辅助复合^[36], 其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为开尔文温度, q 为基本电荷。我们通过对所制备钙钛矿电池进行变光强 J - V 测试分析了其中的复合机制。从图

6(c)中可以看到,加入 KI 后其斜率从 $1.59kT/q$ 下降到 $1.33kT/q$,说明缺陷辅助载流子复合得到了一定抑制,这有利于钙钛矿薄膜在光照条件下光生电子与空穴准费米能级的分离,并减少电子-空穴非辐射复合,从而提高了器件的 V_{oc} 和 J_{sc} [37-38]。此外,KI-5 钙钛矿薄膜相对于 KI-0 薄膜光吸收范围的增大(如图 5(a)所示)也可能部分导致了电池 J_{sc} 的增大。电池的 FF 受到器件串、并联电阻以及功能层缺陷密度等多种因素的共同影响。低串联电阻、高并联电阻和低缺陷密度均有助于电池 FF 的提高。高效的电荷提取与

传输有利于降低串联电阻,而均匀致密的功能层薄膜有利于提高并联电阻。如图 6(d)所示,与 KI-0 薄膜相比,KI-5 在 SnO_2 薄膜上的光致发光强度较低,荧光猝灭更为严重,这说明光生电子从 KI-5 薄膜转移到 SnO_2 的效率更高,表明引入适量的 KI 可有效改善钙钛矿/电荷传输层界面质量,提高电荷提取效率。此外,从前面的分析中已经得知,KI-5 薄膜的电子迁移率大于 KI-0,载流子在 KI-5 薄膜中的传输更为高效,而且 KI-5 薄膜相较于 KI-0 薄膜更为致密(图 4),且缺陷密度降低。这些因素的共同作用有效提高了 KI-5 电池的 FF。

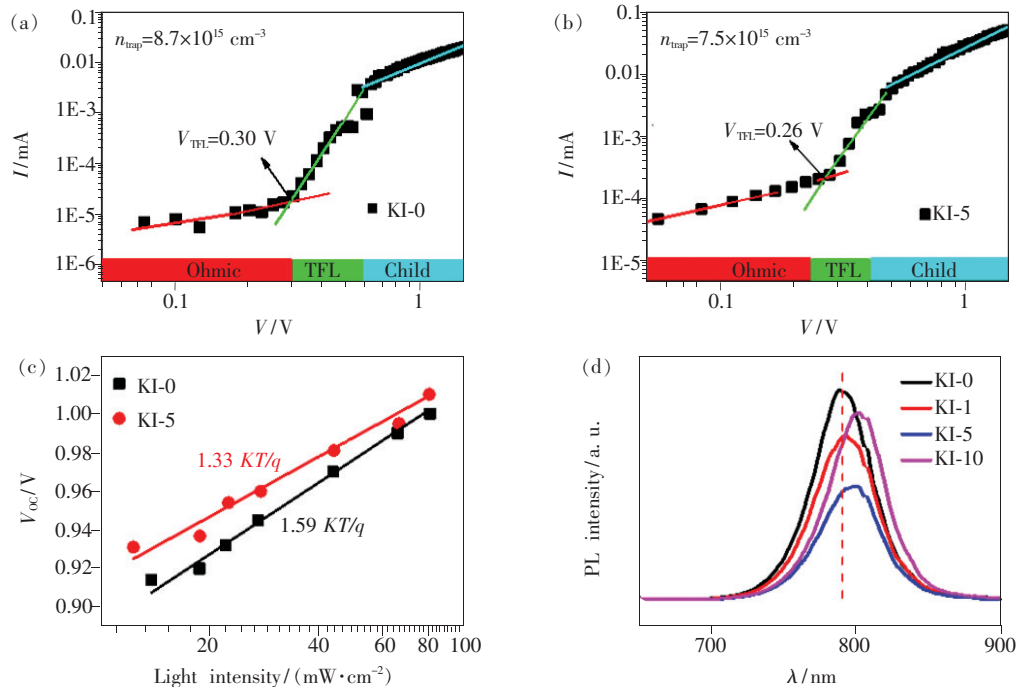


图 6 (a)ITO/ SnO_2 /KI-0/PCBM/Ag 单电子器件的电流-电压关系;(b)ITO/ SnO_2 /KI-5/PCBM/Ag 单电子器件的电流-电压关系;(c)基于 KI-0 和 KI-5 钙钛矿电池的开路电压(V_{oc})与光强(I)间的半对数特性;(d) SnO_2 /钙钛矿薄膜(含不同浓度 KI)的稳态光致发光光谱。

Fig. 6 Space-charge-limited current *versus* voltage of electron-only devices (ITO/ SnO_2 /perovskite/PCBM/Ag) based on KI-0 (a) and KI-5 (b) perovskite films. (c) Semilogarithmic open circuit voltage-light intensity (V_{oc} - I) characteristics extracted from the KI-0 and KI-5 cells. (d) Steady-state photoluminescence spectra of the perovskite films with different amounts of KI deposited on SnO_2 electron transport layers.

基于 KI-0 和 KI-5 薄膜的代表性电池(以银为背电极) J - V 曲线如图 7(a)所示,PCE 从 KI-0 的 13.36% 提高到了 KI-5 的 16.33%。值得一提的是,当利用金作背电极时,基于 KI-5 薄膜的钙钛矿电池 PCE 达到了 19.17%,也明显高于 KI-0 电池 17.49% 的效率(如图 7(b)所示),再次表明适量 KI 的引入对器件的光电转化效率具有明显的提升作用。

上述结果表明,在铅盐溶液中加入适量的 KI 可以促进高碘配位数碘铅酸盐配合物的生成,有助于提高钙钛矿的转化速度和钝化钙钛矿薄膜中的缺陷;所制备的低缺陷态密度钙钛矿薄膜有助于光生电子和空穴准费米能级的分离、界面电荷的高效转移和提取,可全面提高钙钛矿电池的短路电流密度、开路电压和填充因子,得到了能量转换效率超过 19% 的钙钛矿电池。

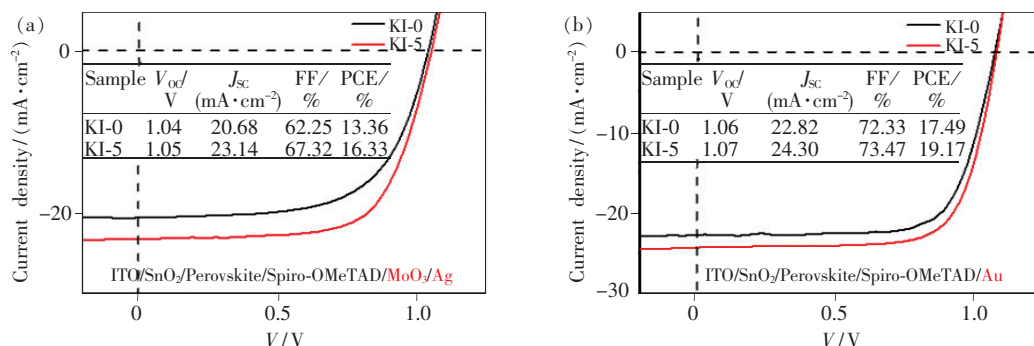


图 7 基于 KI-0 和 KI-5 钙钛矿薄膜的代表性电池的电流密度-电压(J - V)曲线对比图。(a)以银作背电极;(b)以金作背电极。

Fig. 7 Current density-voltage(J - V) curves of the typical photovoltaic devices based on KI-0 and KI-5 perovskite films. (a) Ag electrode. (b) Au electrode.

4 结 论

本工作研究了在铅盐溶液中加入 KI 对卤化铅溶液、钙钛矿转化、薄膜缺陷密度以及电池性能的影响。结果表明,适量 KI 的引入可以促进高碘配位数碘铅酸盐配合物的生成,加快钙钛矿的室温转化并有效降低钙钛矿薄膜中的缺陷密度;当

KI 的浓度为 0.005 mol/L 时,所制备钙钛矿电池的短路电流密度、开路电压和填充因子得到了全面提高,光电转换效率达到 19.17%,明显高于无 KI 添加时所制得电池的 17.49%。该研究结果不仅有助于加深对两步法制备钙钛矿过程中结晶规律的理解,而且有助于进一步推动钙钛矿薄膜质量和器件性能的提升。

参 考 文 献:

- [1] SEOK S I, GRÄTZEL M, PARK N G. Methodologies toward highly efficient perovskite solar cells [J]. *Small*, 2018, 14(20):1704177.
- [2] MA C Q, PARK N G. A realistic methodology for 30% efficient perovskite solar cells [J]. *Chem*, 2020, 6(6):1254-1264.
- [3] 李志成, 王亚凌, 杨银, 等. 利用吡啶添加剂提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能 [J]. *发光学报*, 2017, 38(11):1503-1509.
LI Z C, WANG Y L, YANG Y, *et al.*. Improvement of the performance of planar heterojunction perovskite solar cells by using pyridine as additive [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(11):1503-1509. (in Chinese)
- [4] 薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 等. 钙钛矿太阳能电池研究进展:薄膜形貌控制与界面工程 [J]. *化学学报*, 2015, 73(3):179-192.
XUE Q F, SUN C, HU Z C, *et al.*. Recent advances in perovskite solar cells: morphology control and interfacial engineering [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2015, 73(3):179-192. (in Chinese)
- [5] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.*. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240):1234-1237.
- [6] XIAO M, HUANG F Z, HUANG W C, *et al.*. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(37):9898-9903.
- [7] ZHANG C F, ZHAI G M, ZHANG Y, *et al.*. Enhanced device performance and stability of perovskite solar cells with low-temperature ZnO/TiO₂ bilayered electron transport layers [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(41):23019-23026.
- [8] WU Y Z, ISLAM A, YANG X D, *et al.*. Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells *via* sequential deposition [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(9):2934-2938.
- [9] ZHANG J T, ZHAI G M, GAO W H, *et al.*. Accelerated formation and improved performance of CH₃NH₃PbI₃-based perovskite solar cells *via* solvent coordination and anti-solvent extraction [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(8):4190-4198.

- [10] BURSCSKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.*. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458):316-319.
- [11] QI W J, ZHOU X, LI J L, *et al.*. Inorganic material passivation of defects toward efficient perovskite solar cells [J]. *Sci. Bull.*, 2020, 65(23):2022-2032.
- [12] YIN W J, SHI T T, YAN Y F. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(6):063903-1-4.
- [13] ZHANG M, BING J M, CHO Y, *et al.*. Synergistic effect of potassium and iodine from potassium triiodide complex additive on gas-quenched perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2019, 63:103853.
- [14] SI H N, XU C Z, QU Y, *et al.*. Dual-passivation of ionic defects for highly crystalline perovskite [J]. *Nano Energy*, 2010, 68:104320.
- [15] MA Z, XIAO Z, ZHOU W Y, *et al.*. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SeCN})_x$ perovskite solar cells with improved crystallization and defect passivation [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 822:153539.
- [16] WANG Y B, WU T H, BARBAUD J, *et al.*. Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors [J]. *Science*, 2019, 365(6454):687-691.
- [17] ZHU H W, LIU Y H, EICKEMEYER F T, *et al.*. Tailored amphiphilic molecular mitigators for stable perovskite solar cells with 23.5% efficiency [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(12):1907757-1-8.
- [18] LIANG L S, LUO H T, HU J J, *et al.*. Efficient perovskite solar cells by reducing interface-mediated recombination: a bulky amine approach [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(14):2000197.
- [19] WANG F Y, YANG M F, YANG S, *et al.*. Iodine-assisted antisolvent engineering for stable perovskite solar cells with efficiency >21.3% [J]. *Nano Energy*, 2020, 67:104224.
- [20] BU T L, LIU X P, ZHOU Y, *et al.*. A novel quadruple-cation absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10(12):2509-2515.
- [21] ZHAO W G, YAO Z, YU F Y, *et al.*. Alkali metal doping for improved $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(2):1700131-1-7.
- [22] CHEN S S, XIAO X, CHEN B, *et al.*. Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: upward or downward? [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(4):eabb2412-1-8.
- [23] UMMADISINGU A, GRÄTZEL M. Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation [J]. *Sci. Adv.*, 2018, 4(2):e1701402-1-9.
- [24] KEARNEY K, SEO G, MATSUSHIMA T, *et al.*. Computational analysis of the interplay between deep level traps and perovskite solar cell efficiency [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(46):15655-15660.
- [25] LONG C Y, HE M S, HUANG K Q, *et al.*. Two-step processed efficient potassium and cesium-alloyed quaternary cations perovskite solar cells [J]. *Synth. Met.*, 2020, 269:116564.
- [26] YANG W S, PARK B W, JUNG E H, *et al.*. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells [J]. *Science*, 2017, 356(6345):1376-1379.
- [27] QIN P L, ZHANG J L, YANG G, *et al.*. Potassium-intercalated rubrene as a dual-functional passivation agent for high efficiency perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(4):1824-1834.
- [28] RAHIMNEJAD S, KOVALENKO A, FORÉS S M, *et al.*. Coordination chemistry dictates the structural defects in lead halide perovskites [J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(18):2795-2798.
- [29] KUAI L, WANG Y S, ZHANG Z X, *et al.*. Passivating crystal boundaries with potassium-rich phase in organic halide perovskite [J]. *Solar RRL*, 2019, 3(5):1900053-1-9.
- [30] ZHANG Y, ZHAI G M, GAO L W, *et al.*. Improving performance of perovskite solar cells based on ZnO nanorods *via* rod-length control and sulfidation treatment [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2020, 117:105205.
- [31] NOH J H, IM S H, HEO J H, *et al.*. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(4):1764-1769.
- [32] LI C, GUERRERO A, ZHONG Y, *et al.*. Origins and mechanisms of hysteresis in organometal halide perovskites [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, 29(19):193001-1-47.
- [33] ABDI-JALEBI M, ANDAJI-GARMAROUZI Z, CACOVICH S, *et al.*. Maximizing and stabilizing luminescence from halide

- perovskites with potassium passivation [J]. *Nature*, 2018, 555(7697):497-501.
- [34] ABDI-JALEBI M, ANDAJI-GARMAROUZI Z, PEARSON A J, *et al.*. Potassium- and rubidium-passivated alloyed perovskite films: optoelectronic properties and moisture stability [J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(11):2671-2678.
- [35] KOKIL A, YANG K, KUMAR J. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors [J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2012, 50(15):1130-1144.
- [36] WETZELAER G J A H, SCHEEPERS M, SEMPERE A M, *et al.*. Trap-assisted non-radiative recombination in organic-inorganic perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(11):1837-1841.
- [37] IP A H, THON S M, HOOGLAND S, *et al.*. Hybrid passivated colloidal quantum dot solids [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(9):577-582.
- [38] SHAO Z M, ZHAI G M, ZHENG L L, *et al.*. Tailoring perovskite conversion and grain growth by *in situ* solvent assisted crystallization and compositional variation for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Org. Electron.*, 2019, 69:208-215.



高领伟(1994 -),女,内蒙古赤峰人,硕士研究生,2017年于内蒙古师范大学获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池器件制备及性能的研究。

E-mail: 851093681@qq.com



梅伏洪(1983 -),男,安徽合肥人,博士,讲师,硕士研究生导师,2013年于北京大学获得博士学位,从事二维光电材料与器件的研究。

Email: jackie_mei@163.com



翟光美(1981 -),男,山东肥城人,博士,讲师,硕士研究生导师,2012年于华中科技大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件的研究。

E-mail: zhaiguangmei@tyut.edu.cn