# 基于P3HT空穴传输层的碳基无机CsPbIBr<sub>2</sub> 钙钛矿太阳电池

张 敏<sup>1</sup>,何凤琴<sup>1,2</sup>,王冬冬<sup>1</sup>,杨 超<sup>1</sup>,樊 刚<sup>2</sup>,陈大正<sup>2</sup>

(1.青海黄河上游水电开发有限责任公司光伏产业技术分公司,青海西宁810000;2.西安电子科技大学微电子学院,陕西西安710071)

摘 要:钙钛矿太阳电池是近年来快速兴起的第三代太阳电池,其中热稳定性优异、成本低、带隙超过2.0 eV 的CsPbIBr<sub>2</sub>无机钙钛矿太阳电池效率已经突破11%,应用前景广阔。目前,大部分研究都集中在无空穴传输层的 碳基CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿太阳电池,较低的开路电压和填充因子是限制效率提升的主要原因。本文将溶液法制备的3-已基聚噻吩(P3HT)空穴传输层应用于CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿太阳电池,提高了内建电势,改善了载流子输运,减少了载 流子复合,实现了电池开路电压、填充因子的改善和能量转换效率的提升,丰富了CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿太阳电池的载流 子输运机理和效率提升途径,具有一定的推广意义。

 关键词:钙钛矿太阳电池;CsPbIBr2薄膜;P3HT空穴传输层;载流子输运

 中图分类号:TN4
 文献标志码:A

 DOI: 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.02.013

## Efficient Carbon-Based Inorganic CsPbIBr<sub>2</sub> Perovskite Solar Cells with P3HT Hole Transport Layers

ZHANG Min<sup>1</sup>, HE Fengqin<sup>1,2</sup>, WANG Dongdong<sup>1</sup>, YANG Chao<sup>1</sup>, FAN Gang<sup>2</sup>, CHEN Dazheng<sup>2</sup>

(1.Photovoltaic Industry Technology Branch, Qinghai Huanghe Hydropower Development Co., Ltd., Xining 810000, Qinghai, China; 2.School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, Shaanxi, China)

Abstract: Perovskite solar cells are the third generation solar cells having been developing rapidly in recent years, among which there are inorganic CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells. Inorganic CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells have the advantages of excellent thermal stability, low cost, and band gap over 2.0 eV, and their power conversion efficiency has reached 11%, demonstrating a broad application prospect. At present, most related studies focused on carbon-based CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells without hole transport layers, and demonstrated that the relatively low open-circuit voltage and fill factor are the main reasons for limiting the efficiency improvement. In this work, thepoly (3-hexylthiophene) (P3HT) hole transport layers prepared by the solution method are applied to CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells. The results show that the built-in potential is increased, the carrier transport capability is improved, and the carrier recombination is reduced. This method can be used to improve the open circuit voltage and fill factor of CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells, and enhance the power conversion efficiency. It enriches the carrier transport mechanism and efficiency improvement approach of CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells, and has certain popularization significance.

Key words: perovskite solar cell; CsPbIBr2 film; P3HT hole transport layer; carrier transport

收稿日期:2019-09-30;修回日期:2019-12-23

基金项目:黄河上游水电开发有限责任公司企业项目(2018-002-HHS-KJ-X)

作者简介:张 敏(1985-),女,硕士,工程师,主要研究方向为硅异质结太阳电池。

### 0 引言

随着人类社会迅速发展,对能源的需求也日益 增加,而储备十分有限的化石能源已无法满足人类 发展的需求,能源危机愈演愈烈。因此,发展可再 生清洁能源成为了世界各国政府的重要议题,也成 为了国内外的研究热点。在众多可再生清洁能源 中太阳能是最丰富的,基于半导体光生伏特效应的 太阳能直接发电技术已经成功应用于军事和民用 领域,也进入了人们的日常生活。目前,高效率砷 化镓基的太阳电池主要应用于军事和航天领域<sup>[1-2]</sup>, 民用市场方面晶硅太阳电池占据主导地位,但它们 均体现出成本高、能耗高、效率提升难度大的问题, 因而开发高效率、低成本的新型光伏材料与太阳电 池显得尤为重要。

在诸多太阳电池中,新型金属卤化物钙钛矿薄 膜太阳电池凭借制备工艺简单、成本低、效率提升 快、带隙可调的优点引发了国内外研究者的广泛关 注。钙钛矿薄膜一般具有ABX<sub>3</sub>型晶体结构,其中, A为甲胺离子 $CH_3NH_3^+(MA^+)$ 或碱金属阳离子(如  $Cs^+$ )等,B为过渡金属阳离子(如 Pb<sup>2+</sup>)等,X为卤素 阴离子(如Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>),按照A位离子的不同分为有机-无机杂化钙钛矿(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)与无机钙钛矿(CsPbl<sub>3</sub>)两类。目前有机无机杂化钙钛矿太阳电池能量 转换效率已经突破25%,但存在热稳定性较差的问 题<sup>[3-7]</sup>; 而基于无机钙钛矿 CsPbI<sub>3</sub>(带隙为1.73 eV)<sup>[10-11]</sup> 、CsPbI<sub>2</sub>Br (1.90 eV)<sup>[12-14]</sup> 、CsPbIBr<sub>2</sub> (2.05 eV)<sup>[15-16]</sup>、CsPbBr<sub>3</sub>(2.3 eV)<sup>[17-18]</sup>的太阳电池效率分别 达到了18.40%、16.37%、11.53%和10.91%。其 中,拥有最平衡的带隙与稳定性的CsPbIBr<sub>2</sub>是太阳 电池的研究热点。目前,高效率的CsPbIBr<sub>2</sub>太阳电 池均采用了昂贵的2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基 苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(spiro-OMeTAD)作为空 穴传输层和金电极,这与其成本效应(cost effective) 的特点是不相符合的。因此,基于低成本碳电极的 无空穴传输层 CsPbIBr<sub>2</sub>太阳电池受到了更多的青 睐,但其较低的开路电压和填充因子是限制效率提 升的主要原因。本文选用了更低成本的3-己基聚 噻吩(P3HT)<sup>[19]</sup>空穴传输材料制备了碳基CsPbIBr, 钙钛矿太阳电池。测试结果表明,相比无空穴传输 层的碳基参考器件,P3HT的引入提高了电池的内 建电势,改善了载流子输运,减少了载流子复合,实 现了电池开路电压、填充因子的改善和能量转换效 率的提升,具有一定的推广意义。

#### 1 电池制备与表征

本文制备的CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿太阳能电池如图1 所示,自下而上依次是氟氧化锡(FTO)导电玻璃, 氧化钛(TiO<sub>2</sub>)电子传输层,CsPbIBr<sub>2</sub>吸光层,P3HT 空穴传输层,碳(Carbon)电极。其制备工艺流程如 下:1) 溶液配制。将367 mg PbBr2与260 mg CsI溶 于1mL二甲基亚砜(DMSO)中,通过搅拌2h形成 澄清的 CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿前驱体溶液;将 10 mg P3HT 溶于1 mL 氯苯(CB)中, 通过搅拌3h形成 P3HT 溶液。2) 衬底清洗。将FTO导电玻璃在去 污剂、去离子水、丙酮和无水乙醇中依次进行15 min 超声清洗,用氮气枪吹干备用。3) TiO<sub>2</sub>制备。先将 FTO导电玻璃紫外臭氧(UV)处理10min,然后以 3 500 r/min 的速度旋涂 TiO₂溶液 30 s,120 ℃预退 火10 min 后放入箱式炉进行高温退火结晶(500 ℃/ 1h)。4)钙钛矿薄膜制备。在FTO/TiO2样品上采 用两级转速旋涂钙钛矿前驱体溶液,分别为1500 r/min(20 s)和5000 r/min(60 s),然后进行280℃、 10 min 退火使钙钛矿结晶。5) P3HT 空穴传输层 制备。在FTO/TiO<sub>2</sub>/CsPbIBr<sub>2</sub>样品上以2000 r/ min(30 s)的速度旋涂 P3HT 获得空穴传输层。6) 电极制备。室温下利用丝网印刷碳电极,在热台 120 ℃退火 15 min,制得有效面积为9 mm<sup>2</sup>的 FTO/ TiO<sub>2</sub>/CsPbIBr<sub>2</sub>/P3HT/Carbon钙钛矿太阳电池。

对制备的CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿薄膜进行了表面形 貌与吸光特性表征。图2(a)为紫外-可见分光光度 计测得的光吸收谱,可知其钛矿薄膜的吸光范围大 致集中在350~600 nm之间,计算得出的光学禁带 宽度约为2.05 eV,这与CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿薄膜的带隙 吻合,证实了制备的钙钛矿薄膜为CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿 薄膜。图2(b)为CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿薄的扫描电子显 微镜照片,由其可以看出CsPbIBr<sub>2</sub>薄膜结晶程度 好,平均晶粒尺寸超过500 nm,薄膜非常致密,伴有 少量针孔<sup>[17]</sup>,反映出CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿薄膜具有良好 的结晶质量。

对制备的钙钛矿电池进行了光电性能测试。 包括:使用Keithley 2450的光源测量单元和模拟的 AM1.5G太阳光(100 mW/cm<sup>2</sup>)测量电流密度-电压 (*J-V*)特性;采用Keithley 2636的光源测量单元进 行器件暗电流测量;使用532 nm(1 000 Hz, 3.2 ns)









脉冲激光激发系统进行瞬态光电流(TPC)测量;采 用 405 nm(50 Hz,20 ms)脉冲激光激发系统进行瞬 态光电压(TPV)测量;使用数字示波器分别用 50 和 1 M 的采样电阻记录光电流和光电压的衰减过程, 并在电化学工作站上测量电化学阻抗谱(EIS),其 振幅扰动为 10 mV,频率为 100 Hz 至 1 MHz,在同 一系统上以 5 kHz 的频率在 30 mV 的 AC 激励振幅 下记录电容-电压(C-V)曲线图。

## 2 测试结果与讨论

图 3(a) 所示为电池的 J-V 曲线,可以看出基于 P3HT 空穴传输层的器件性能明显优于无空穴传输 层的参考器件。通过对比表1中电池光伏参数可以 看出,相对于参考器件 6.59% 的能量转换效率 (PCE),添加 P3HT 传输层的器件 PCE 提升到 8.31%,其主要原因在于 58.55% 的填充因子(FF) 比参考器件的 50.88% 要高得多,同时其开路电压 和短路电流密度分别提升至 11.47 mA/cm<sup>2</sup>和 1.24 V,相比参考器件也均有提升。其暗电流测试结果 如图 3(b)所示,可以看出添加 P3HT 空穴传输层电 池的暗电流明显全面低于参考器件,表明添加空穴 传输层的电池能够抑制电池的漏电流,这对电池光 电性能的提升非常有利。

- 表1 基于 P3HT 空穴传输层和无空穴传输层的 CsPbIBr, 钙钛矿太阳电池的光伏参数
- Tab.1 Photovoltaic parameters of CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells with and without P3HT hole transport layers

电池	PCE/%	FF/%	$V_{ m oc}/{ m V}$	$J_{\rm sc}/({\rm mA}{ullet}{ m cm}^{-2})$
参考器件	6.59	50.88	1.22	10.62
P3HT传输层器件	8.31	58.55	1.24	11.47



图 3 基于 P3HT 空穴传输层和无空穴传输层 CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿电池的 J-V曲线 Fig.3 J-V curves for CsPbIBr, perovskite solar cells with and without P3HT hole transport layers

为了进一步探究两种结构电池的性能差异的 物理原因,对其进行了瞬态光电流( $C_{\rm TP}$ )和瞬态光电 压( $V_{\rm TP}$ )衰减曲线测试, $C_{\rm TP}$ 反映了载流子的提取和 输运性质, $V_{\rm TP}$ 则可以显示电池中载流子的复合特 性。从图4(a)中可以看出,无空穴传输层的参考器 件的光电流衰减平均时间 $\tau$ =1.97 µs,而基于P3HT 空穴传输层的电池有着明显更快的光电流衰减平 均时间 $\tau$ (1.46 µs),表明P3HT器件拥有着更高的载 流子输运效率。而从图 4(b)可知,相对于参考器件 347  $\mu$ s 的光电压衰减平均时间  $\tau$ ,基于 P3HT 空穴传 输层的电池有着明显更慢的光电压衰减平均时间  $\tau$ (1025  $\mu$ s),慢得多的光电压衰减时间表明 P3HT 的加入有效抑制了载流子复合,提高了载流子寿 命。因此, $C_{\rm TP}$ 和  $V_{\rm TP}$ 衰减曲线表明有 P3HT 空穴传 输层的电池体现出更好的载流子动态特性<sup>[18,20-21]</sup>,这 与其更高的 FF、 $V_{\rm Oc}$ 、 $J_{\rm Sc}$ 、PCE 结果相一致。



图 4 基于 P3HT 空穴传输层和无空穴传输层 CsPbIBr,钙钛矿电池的瞬态光电流和光电压曲线

Fig.4 Transient photocurrent and photovoltage curves for CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells with and without P3HT hole transport layers

事实上,由图1(b)的能带示意图<sup>[19]</sup>可知,P3HT 材料的价带顶是高于CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿薄膜的,更有 利于空穴的提取,同时其导带底高于CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛 矿薄膜的导带底,可进一步阻挡电子到达阳极与空 穴发生复合。因此,添加了P3HT空穴传输层的电 池具有更理想的空穴传输与空穴提取能带结构,起 到了更高效的空穴传输和电子阻挡作用<sup>[23]</sup>,是其性 能提升的物理原因。为了进一步验证这一点,对两 种电池进行了电容-电压(C-V)测量,并在图5(a)中 给出了1/C<sup>2</sup>-V图。由图5(a)可知,有P3HT空穴传 输层电池的内建电压 V<sub>bi</sub>约为1.55 V,略高于参考器 件的1.50 V,而更大的 V<sub>bi</sub>意味着更强的载流子运输 的驱动力,抑制载流子复合的耗尽区域越宽。此 外,还对电池进行了电化学阻抗谱测量<sup>[24-25]</sup>,以进一 步分析在工作条件下,电池中的载流子复合情况, 相应的奈奎斯特图在图5(b)中给出。从中可以明 显看出,有 P3HT 空穴传输层电池的复合电阻明显 大于参考器件,这与其显著提升的 FF 十分吻合<sup>[22]</sup>, 进一步证实了其更强的载流子复合抑制能力。





Fig.5 1/C<sup>2</sup>-V curves and Nyquist curves (impedance spectra) of CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells with and without P3HT hole transport layer

## 3 结束语

本文采用了P3HT作为空穴传输层,制备了碳 基CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿太阳电池,获得了8.31%的能量 转换效率,相比于无空穴传输层的参考器件 (6.59%)提升超过26%。两种器件的C<sub>TP</sub>、V<sub>TP</sub>、C-V、EIS(阻抗谱)的测试结果表明:添加P3HT空穴 传输层后实现了更好的钙钛矿/阳极界面能级匹 配,起到了更优的空穴传输与电子阻挡层的作用, 提升了内建电势,促进了钙钛矿/阳极界面的载流 子输运,抑制了载流子复合,从而提升了电池的填 充因子、开路电压、短路电流密度和能量转换效率。 因此,对碳基CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿太阳电池进行空穴传 输界面修饰,结合CsPbIBr<sub>2</sub>的薄膜工艺优化与后处 理,有望进一步提升CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿太阳电池的效率,本文的研究工作具有一定的推广意义。

#### 参考文献

- [1] 雷刚,曹佳晔,王艺帆.空间用太阳电池红外干涉截止 滤光技术研究[J].上海航天,2015,32(4):59-62.
- [2] 刘嘉歆,冯仕猛,雷刚,等.空间太阳能电池金属栅线极 限尺寸的理论研究[J].上海航天,2017,34(6):115-119.
- [3] ARIVUNITHI V M, REDDY S S, SREE V G, et al. Efficiency exceeding 20% in perovskite solar cells with side - chain liquid crystalline polymer-doped perovskite absorbers [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8 (30): 1801637.
- [4] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells[J]. Nature Photonics, 2019,13(7): 460-466.
- [5] MENG L, SUN C, WANG R, et al. Tailored phase conversion under conjugated polymer enables thermally stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 21% [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(49): 17255-17262.
- [6] AKIN S, ALTINTAS Y, MUTLUGUN E, et al. Cesiumlead based inorganic perovskite quantum-dots as interfacial layer for highly stable perovskite solar cells with exceeding 21% efficiency [J]. Nano Energy, 2019, 60:557-566.
- [7] TAVAKOLI M M, YADAV P, TAVAKOLI R, et al. Surface engineering of TiO<sub>2</sub> ETL for highly efficient and hysteresis-less planar perovskite solar cell (21.4%) with enhanced open circuit voltage and stability [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(23):1800794.
- [8] DING X, CAI M, LIU X, et al. Enhancing the phase stability of inorganic α-CsPbI<sub>3</sub> by the bication-conjugated organic molecule for efficient perovskite solar cells
   [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (41): 37720-37725.
- [9] ZHENG Z, LIU L, YI F, et al. Significantly improving the moisture, oxygen-and thermal-induced photoluminescence in all-inorganic halide perovskite CsPbI<sub>3</sub> crystals by coating the SiO<sub>2</sub> layer [J]. Journal of Luminescence, 2019, 216:116722.
- [10] LIU C, LI W, ZHANG C, et al. All-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with high efficiency exceeding 13% [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(11):3825-3828.
- [11] YAN L, XUE Q, LIU M, et al. Interface engineering for all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with

efficiency over 14%[J]. Advanced Materials, 2018, 30 (33): 1802509.

- [12] CHEN W J, CHEN H Y, XU G Y. Precise control of crystal growth for highly efficient CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells[J]. Joule, 2019, 3(1): 191-204.
- [13] ZHU W D, ZHANG Z Y, CHAI W M. Benign pinholes in CsPbIBr<sub>2</sub> absorber film enable efficient carbon-based, all-inorganic perovskite solar cells [J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(7): 5254-5262.
- [14] LI W, ROTHMANN M U, LIU A. Phase segregation enhanced ion movement in efficient inorganic CsPbIBr<sub>2</sub> solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(20): 1700946.
- [15] DUAN J, ZHAO Y, HE B, et al. High-purity inorganic perovskite films for solar cells with 9.72% efficiency [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(14): 3787-3791.
- [16] ZHAO Y, DUAN J, YUAN H, et al. Using SnO<sub>2</sub> QDs and CsMBr<sub>3</sub> (M=Sn, Bi, Cu) QDs as charge transporting materials for 10.6% -efficiency all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite solar cells with an ultrahigh opencircuit voltage of 1.610 V[J]. Solar RRL, 2019, 3(3): 1800284.
- [17] ZHU W D, ZHANG Q N, CHEN D Z. Intermolecular exchange boosts efficiency of air-stable, carbonbased all-inorganic planar CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite solar cells to over 9% [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(30): 1802080.
- [18] LI W, ROTHMANN M U, LIU A, et al. Phase segregation enhanced ion movement in efficient inorganic CsPbIBr<sub>2</sub> solar cells [J]. Advanced Energy

#### (上接第97页)

Electrical power generation in aircraft: review, challenges, and opportunities [J]. IEEE Transactions on Transportation Electrification, 2018, 4(3): 646-659.

- [8] NAIDU M, WALTERS J. A 4-kW 42-V inductionmachine-based automotive power generation system with a diode bridge rectifier and a PWM inverter [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2003, 39 (5): 1287-1293.
- [9] MAKAROV D V, KHLEBNIKOV A S, GEIST A V, et al. Generation system with variable frequency and constant amplitude [C]// Proceedings of the 2011 3rd International Youth Conference on Energetics (IYCE). 2011: 1-9.
- [10] ZHANG C, YUAN X, SHI M. A deadbeat control algorithm based on adaptive prediction theory for active

Materials, 2017, 7(20): 1700946.

- [19] JUNGE H, JEON N J, PARK E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3hexylthiophene)[J]. Nature, 2019, 567(7749): 511.
- [20] GAO L, SPANOPOULOS I, KE W, et al. Improved environmental stability and solar cell efficiency of (MA, FA) PbI<sub>3</sub> perovskite using a wide bandgap 1D thiazolium lead iodide capping layer strategy [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(7): 1763-1769.
- [21] AGRESTI A, PESCETELLI S, PALMA A L, et al. Two-dimensional material interface engineering for efficient perovskite large-area modules[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(8): 1862-1871.
- [22] WANG Q, SHAO Y, DONG Q, et al. Large fillfactor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process [J]. Energy &. Environmental Science, 2014, 7(7): 2359-2365.
- [23] SHAO Y, XIAO Z, BI C, et al. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5784.
- [24] LEEVER B J, BAILEY C A, MARKS T J, et al. In situ characterization of lifetime and morphology in operating bulk heterojunction organic photovoltaic devices by impedance spectroscopy [J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(1): 120-128.
- [25] XU W, LEI G, TAO C, et al. Precisely controlling the grain sizes with an ammonium hypophosphite additive for high-performance perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28 (33) : 1802320.

power filter [C]// 2018 2nd IEEE Conference on Energy Internet and Energy System Integration (EI2). 2018: 1-5.

- [11] TANG C, LOH P C, WANG P, et al. Generalized design of high performance shunt active power filter with output LCL filter [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2012, 59(3): 1443-1452.
- [12] RESHETNIKOV A N, KLASSEN S V. PMSM analysis in dq axis at generator mode as the part of ISG [C]// 2016 17th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM). 2016: 536-538.
- [13] 靳洋,刘世超,何小斌,等.空间核电源电力系统功率因数校正技术的研究[J].上海航天,2018,35(4): 117-122.