

文章编号:1673-2812(2019)01-0064-08

铜铟硫纳米粒子对钙钛矿太阳能电池性能的影响

杨成武¹, 陈文志^{1,2}

(1.厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2.泉州师范学院物理与信息工程学院, 福建 泉州 362000)

【摘要】 为克服钙钛矿太阳能电池滞后效应, 本文通过热注射法制得 CuInS₂ 纳米粒子, 将其以 0.01% (摩尔比例) 掺入甲胺/甲脒 (FAPbI₃)_x (MAPbCl₃)_{1-x} 混合钙钛矿中制备吸光层, 并组装正向平面异质结钙钛矿太阳能电池, 掺杂 CuInS₂ 器件的正向扫描光电转化效率达 15.66%, 反向扫描结果达 15.36%, 两者仅相差 1.95%; 而未经掺杂的器件正向扫描光电转化效率为 15.14%, 反向扫描结果为 13.58%, 两者相差 11.49%。结果表明, 在 (FAPbI₃)_x (MAPbCl₃)_{1-x} 混合钙钛矿吸光层中掺杂 CuInS₂ 有利于相应器件磁滞效应等各项性能的提升。

【关键词】 钙钛矿吸光层; 磁滞效应; CuInS₂ 纳米粒子

中图分类号: TM914 文献标识码: A DOI: 10.14136/j.cnki.issn 1673-2812 2019 01 012

Effect of CuInS₂ Nanoparticles on Properties of Perovskite Solar CellsYANG Chengwu¹, CHEN Wenzhi^{1,2}

(1.College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China;

2.College of Physics and Information Engineering, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

【Abstract】 In order to overcome the hysteresis effect of perovskite solar cells, CuInS₂ nanoparticles by hot injection method were doped into (FAPbI₃)_x (MAPbCl₃)_{1-x} perovskite film with the molar ratio of 0.01%. The forward-scanning (FS) PCE of the perovskite device doped by CuInS₂ was up to 15.66% with the reverse-scanning (RS) result of 15.36%, and the difference of PCE between FS and RS was only 1.95%. However, the forward-scanning PCE of the undoped device was 15.14%, with the reverse-scanning result of 13.58%, and the difference of PCE was 11.49%. The experimental results show that the addition of CuInS₂ in the (FAPbI₃)_x (MAPbCl₃)_{1-x} mixed perovskite absorber can improve the performance of the corresponding devices, including considerably reducing the hysteresis effect of the device.

【Key words】 perovskite; hysteresis effect; CuInS₂ nanoparticles

1 引言

有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池在短时间内已成为最有前景的光伏发电技术之一^[1-4], 这归功于有机/无机杂化钙钛矿材料具备优异的吸光性能、较长的载流子扩散长度和简便节能的工艺等优点^[5-8]。自 Kojima 于 2009 年组装出第一个钙钛矿型光伏器件之后, 其光电转化效率便在短短数年之间从 3.8% 提升至 22.1%^[9-11]。

然而, 钙钛矿太阳能电池的发展遭遇许多瓶颈, 如湿度影响^[12]、磁滞效应等。其中的磁滞效应就是困扰业内研究学者的主要问题之一。钙钛矿太阳能电池的磁滞效应即器件的伏安特性曲线会随着测试电压扫描方式的变化而发生不应存在的变化, 这种磁滞效应影响测量结果的可靠性^[13-14]。目前, 已进行多项研究来揭示磁滞效应的原因及影响。例如, MAPbI₃ 的电容特性被认为会促进磁滞效应^[15]。由于存在过度的极化和陷阱^[16-19], MAPbI₃ 具备的大光诱导介电常数和铁电效应

收稿日期: 2017-04-19; 修订日期: 2017-06-29

基金项目: 泉州市科技厅资助项目 (2016G056), 泉州师范学院资助项目 (2016YYKJ20), 泉州师范学院创新资助项目 (201610399087), 校人才队伍建设资助项目 (G15068), 福建省中青年骨干教师教育科研资助项目 (JAT170472)

作者简介: 杨成武 (1990-), 硕士研究生, 研究方向: 钙钛矿薄膜太阳能电池。E-mail: 1184826923@qq.com。

通讯作者: 陈文志 (1983-), 博士后, 讲师, 研究方向: 薄膜太阳能电池。E-mail: chenwenzhi12345@163.com

均被认为与磁滞效应相关^[20-23]。最近,离子迁移也被证明与磁滞效应有关^[24-27]。另外,详尽的研究也被用来解释这个物理过程^[28]。

为了解决磁滞效应带来的问题,本文尝试向钙钛矿吸光层中掺入 CuInS_2 纳米粒子的思路。将由热注射法^[29, 30]制得的 CuInS_2 纳米粒子以 0.01% (摩尔比例) 掺入甲胺/甲脒 $(\text{FAPbI}_3)_x (\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿中制备吸光层并以此组装正向平面异质结钙钛矿太阳能电池,从而解决钙钛矿太阳能电池磁滞效应的问题,同时利用 CuInS_2 直接带隙化合物半导体的高吸光系数增强钙钛矿吸光层及器件的光电性能。

铜铟硫 (CuInS_2) 与铜铟硒 (CuInSe_2) 类似,是一种直接带隙半导体材料,属于 I-III-VI 族三元化合物半导体,具有黄铜矿晶体结构。其禁带宽度为 1.32eV 左右,拥有很大的光吸收系数,数量级可高达 10^5cm^{-1} ,只需不到 $1 \mu\text{m}$ 厚的 CuInS_2 薄膜即可吸收大部分能量高于禁带宽度的光子。根据需要向铜铟硒 (CuInSe_2) 中引入适当比例的镓 (Ga)、硫 (S) 取代铟 (In)、硒 (Se) 形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 多元系列的多晶固溶体用以实现其禁带宽度在 1.04~1.67eV 之间的连续调节,当 (CuInSe_2) 中全部的 Se 都被 S 所取代时,便成为了 CuInS_2 。另外,该系列材料的吸光范围覆盖了太阳光谱中的大部分区域,可以充分吸收太阳光,非常适合作为太阳能电池的吸光层材料。铜铟硒系薄膜太阳能电池性能优异,引起了诸多研究者的兴趣且发展迅速,目前其最高光电转化效率已经超过 20%^[31],是新一代薄膜太阳能电池中极具前景的关键吸光材料。在其诸多的合成方法当中,最具代表性的有真空溅射后硫化法^[32-37]、真空多元共蒸发法^[38-39]、溶液法^[40]等。溅射法和共蒸法虽然工艺稳定,但是对设备条件要求严格,需要高温热处理和精细的硫化或者硫化技术工艺,成本高。

由于 CuInS_2 材料属于多元化合物多晶材料,在进行热处理过程中需要的高温 (500°C) 往往会使得其组分中低沸点 (300°C) 的硫 (S) 升华而流失,所以后硫化工艺稍有偏差便将产生成分缺陷。为了避免高温过程对 CuInS_2 吸光材料成分的破坏,同时,也为了充分利用该材料优异的吸光性能,本文通过热注射法合成具有合适禁带宽度的结晶态铜铟硫化合物半导体纳米材料 (CuInS_2),并将其掺入 $(\text{FAPbI}_3)_x (\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿之中,以此为吸收层在低温 (不超过 120°C) 条件下组装正向平面异质结钙钛矿太阳能电池,探究其对器件性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

主要试剂有:氯化亚铜、四水合三氯化铟、硫粉、油胺、乙酰丙酮、甲苯、无水乙醇,分析纯;异丙醇钛、异丙醇、碘化铅、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、氯化甲胺、碘化甲脒、碘化甲胺、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺钴、4-叔丁基吡啶、乙腈、氯苯、Spiro-OMeTAD、银,分析纯。

X 射线衍射 (XRD) 的测试由 Rigaku Ultima IV 进行;傅里叶变换红外图谱 (FT-IR) 表征由 Nicolet iS50 的全反射模式进行;场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 型号为 SUPRA 55;透射电子显微镜 (TEM) 型号为 JEM-2100;紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis) 表征由 UV-2600 紫外可见分光光度计进行;光致荧光图谱 (PL) 表征由 F-7000 荧光光度计进行;器件伏安特性曲线和外量子效率测试由 AM1.5G 太阳光模拟器进行的,光源功率为 1000W。

2.2 CuInS_2 纳米粒子的合成

采用热注射法合成铜铟硫晶态纳米粒子,先将 2mmol 氯化亚铜 (CuCl)、2mmol 四水合氯化铟 ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 与 20ml 的油胺混合在 100mL 的三口烧瓶中并利用磁力搅拌子加以搅拌使之充分混合,同时连接好活塞、温度计和冷凝管。另外,按照预定比例 (使之满足 CuInS_2 的分子计量比) 称取定量的硫粉 (S) 使之溶解于 5mL 的油胺溶剂之中备用。

将上述备好的 CuCl 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 油胺混合液在氮气气氛下边搅拌边利用加热套加热至 110°C 并保温 1h 以去除混合液中的氧气和水分。然后将体系以一定的速度升温至 260°C ,添加上述备好的 S 的油胺溶液并继续搅拌,保温 1h 后,关闭加热套,当体系随空气自然冷却至 80°C 时,向所得的粗产物中注入 20mL 甲苯,利用离心机在 6000r/min 的转速下离心 5min,弃去沉淀物,保留上清液。把 20mL 的乙醇添加到所得上清液中,并使之在 8000r/min 的转速下离心 10min 后弃掉无色上清液,将所得沉淀物重新分散到 10mL 甲苯中并超声 5min 后,继续往得到的黑色分散液添加 10mL 乙醇,6000r/min 下离心 5min 后取得沉淀物,此提纯过程重复 3 次后将最终所得的沉淀物溶解在 5mL 的甲苯中即可获得含有晶态铜铟硫 (CuInS_2) 纳米粒子的墨水,取 0.5mL 墨水经过真空干燥后进行称重测得所得的 CuInS_2 纳米粒子墨水浓度为 8mg/mL,留待后续备用。

2.3 掺杂 CuInS_2 钙钛矿吸光层的制备

参考第2.2节所述,以油胺作为络合剂通过热注射法合成并提纯即可获得CuInS₂纳米粒子墨水,再通过适量的乙酰丙酮代替油胺大分子与CuInS₂粒子形成配位作用,控制所得的CuInS₂纳米粒子墨水浓度为8mg/mL。

将已提纯的PbI₂溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)的混合有机溶剂中,配制成1.5mol/L的前驱体溶液。将定量的CuInS₂纳米粒子墨水掺入PbI₂前驱体溶液中,控制掺杂的纳米粒子所占的摩尔比例为0.01%,置之于70℃的环境下不断搅拌。在2000r/min的转速下旋涂30μL掺杂CuInS₂的PbI₂(DMF/DMSO)溶液以制备PbI₂前驱体薄膜,静置晾干备用。

取适量的CH(NH₂)₂I、CH₃NH₃I、CH₃NH₃Cl按照0.85:0.10:0.05的比例配制成70mg/ml的异丙醇溶液。以上述的“掺杂CuInS₂纳米粒子的PbI₂薄膜”为基底,在2000r/min的转速下,旋涂60μL的CH(NH₂)₂I、CH₃NH₃I、CH₃NH₃Cl混合溶液,45s之后即可将其置于120℃的加热平台上退火1h,然后,使其随加热平台自然冷却至室温。

3 结果与讨论

3.1 CuInS₂ 纳米粒子的 XRD 分析

CuInS₂ 纳米粒子的 XRD 图谱如图 1 所示。图中可知,所得的 CuInS₂ 纳米粒子的三强衍射峰依次位于 27.68°、46.12°、54.78°(分别与(112)、(220/204)、(312/116)晶面相匹配),三强峰对应的晶面间距分别为 3.22、1.97 及 1.67Å,均与黄铜矿晶相结构的标准卡片(CuInS₂(JCPDS NO.27-0159))各晶面衍射峰的相应数据相吻合,由此证明所合成的铜铟硫纳米粒子的晶体结构为所需的黄铜矿结构。根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (D 为晶粒粒径、K 为 Scherrer 常数、λ 为 X 射线波长 0.154nm、β 为衍射峰的半高宽

(取 K=0.89、θ 为衍射角)进行分析可知,CuInS₂ 纳米粒子中与(112)晶面相匹配的衍射峰半高宽为 0.266,经计算可得,对应的晶粒大小是 106.92nm。

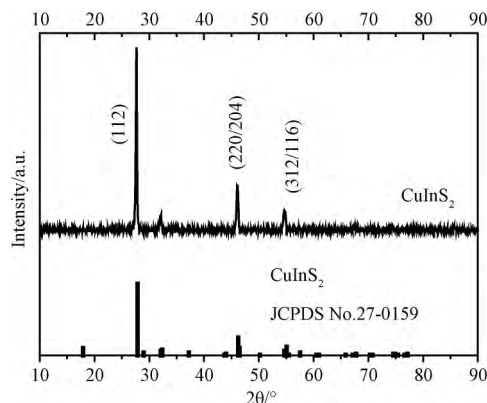


图 1 CuInS₂ 纳米粒子 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CuInS₂ nanoparticles

3.2 CuInS₂ 纳米粒子的 TEM 分析

按化学计量比合成的 CuInS₂ 纳米粒子的 TEM 检测结果见图 2。获得的 CuInS₂ 纳米粒子形态主要呈现出棱角分明的三角锥形和球形两种,粒子之间分散性良好并未出现严重的团聚现象,说明反应物中的油胺长链大分子起到了络合剂的配位作用,对纳米粒子产生了包覆效果并通过自身的长链段达到了分散的作用。另外,所得的粒径尺寸较大,主要分布在 100nm 左右。由图 2 中的选区电子衍射插图可得纳米粒子的主要晶面(112)、(220)、(312),对 TEM 图片做快速傅里叶变换处理(FFT),通过软件计算可知晶面间距 $d_{112} = 3.2 \text{ \AA}$,这些结果均与 XRD 的分析结果相吻合,这表明该产物即为黄铜矿 CuInS₂ 纳米粒子。

3.3 CuInS₂ 纳米粒子的光学性能分析

CuInS₂ 纳米粒子紫外-可见吸收光谱及其禁带宽度的计算如图 3 所示。CuInS₂ 纳米粒子对 400~1100nm 波长范围内的光均有吸收。根据 Tauc's 公式可得 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$,其中: E_g 为禁带宽度, $h\nu$ (h 为普朗克常量,ν 为频率)为光子能量,A 是与导带和

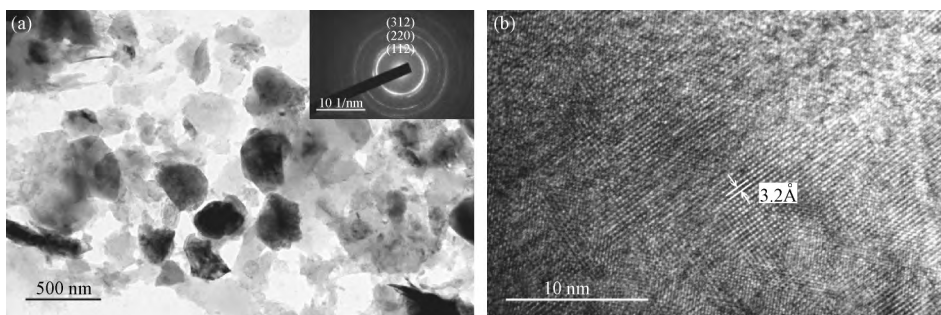


图 2 CuInS₂ 纳米粒子的 TEM 图 (a) 纳米粒子形貌以及选区电子衍射图; (b) 晶面间距

Fig.2 TEM image of CuInS₂ nanoparticles (a) surface topography and selected area electron diffraction of nanoparticles; (b) Interplanar crystal spacing

价带有关常数。以 $h\nu$ 为横坐标, $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标作曲线, 在曲线最接近直线部分作切线后, 该切线与横坐

标的截距便是对应纳米粒子的禁带宽度 E_g 。由此可得, CuInS_2 的禁带宽度为 1.32eV 。

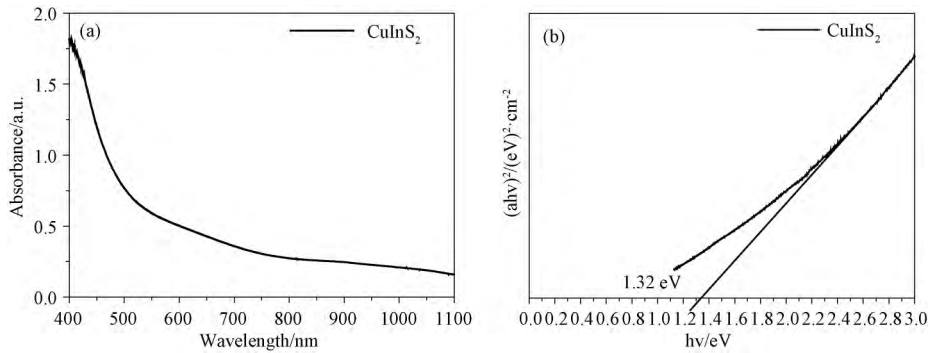


图 3 (a) CuInS_2 纳米粒子紫外-可见吸收光谱; (b) CuInS_2 纳米粒子禁带宽度

Fig.3 (a) UV-Vis absorption spectra of CuInS_2 nanoparticles; (b) Band gap width of CuInS_2 nanoparticles

3.4 掺杂 CuInS_2 钙钛矿吸光层的 UV-Vis 表征

掺杂 CuInS_2 纳米粒子的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿光活性层的 UV-Vis 光谱如图 4 所示。由图可知, 掺杂与未掺杂的钙钛矿吸收层的主要吸光波长范围均分布在 $250\sim 900\text{nm}$ 之间, 另外, 掺杂 CuInS_2 纳米粒子使 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿薄膜的光吸收强度得到显著加强。

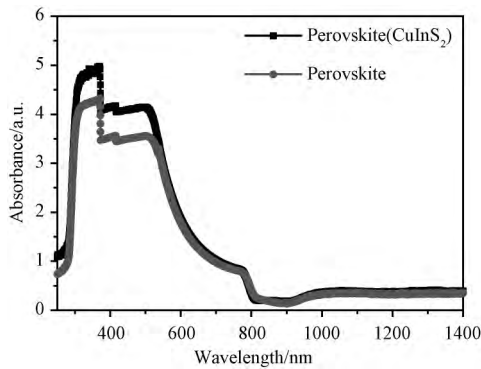


图 4 掺杂 CuInS_2 纳米粒子的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿吸收层的 UV-Vis 光谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ mixed perovskite absorption layer doped by CuInS_2 nanoparticles

3.5 掺杂 CuInS_2 钙钛矿吸光层的 PL 表征

为探讨掺杂 CuInS_2 纳米粒子对 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿薄膜光生载流子分离的影响, 本研究通过 PL 图谱分析掺杂 0.01% (摩尔比例) CuInS_2 纳米粒子的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿吸光层的相关性能。以 ITO 为基底, 制备掺杂 CuInS_2 纳米粒子的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿薄膜。同时, 以相同的旋涂工艺制备相同厚度的未经掺杂处理的钙钛矿薄膜, 分别进行 PL 表征。

掺杂 CuInS_2 纳米粒子的 $(\text{FAPbI}_3)_x$

$(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿薄膜 PL 光谱如图 5 所示。由图可知, 掺入 CuInS_2 的混合钙钛矿光活性层的 PL 谱只有一个波峰位于 844nm 左右且不受掺入的 CuInS_2 纳米粒子的影响, 但是峰的强度随着 CuInS_2 纳米粒子的掺入而产生明显的变化。分析易得, 掺杂 CuInS_2 纳米粒子的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿 PL 谱峰值比未掺杂样品的 PL 谱峰值低。与钙钛矿光活性层中光致荧光的激发紧密相关的因素主要有样品的缺陷态与载流子的复合, PL 谱峰值越大缺陷密度越大, 其光生载流子的复合就越严重。这意味着, 掺杂 CuInS_2 纳米粒子有助于钙钛矿吸光层光生载流子的分离, 从而有利于降低其复合几率。

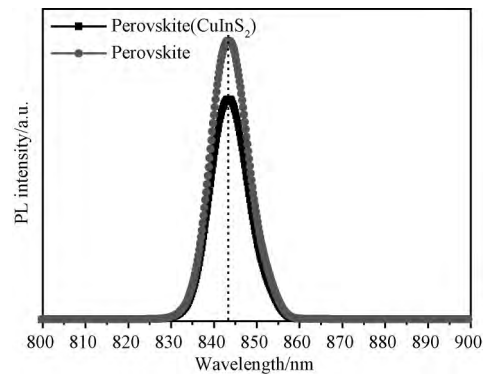


图 5 掺杂 CuInS_2 纳米粒子的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿吸光层的 PL 谱图

Fig.5 PL spectra of $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ mixed perovskite absorption layer doped by CuInS_2 nanoparticles

3.6 基于掺杂 CuInS_2 的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 钙钛矿吸光层器件的光电性能

为了研究基于掺杂 0.01% (摩尔比例) 的 CuInS_2 纳米粒子的混合钙钛矿 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 太阳能电池的性能, 本研究以 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ [0.01% (摩尔比例) CuInS_2] 为吸光层制备正向平面

异质结钙钛矿太阳能电池 (ITO/TiO₂ 纳米晶/(FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} [0.01% (摩尔比例) CuInS₂])混合钙钛矿/Spiro-OMeTAD/Ag), 其中, 电子传输层 TiO₂ 纳米晶薄膜、混合钙钛矿吸光层、spiro-OMeTAD 空穴传输层、银电极的厚度分别为 30、500、260 和 100nm, 器件截面 SEM 图详见图 6。

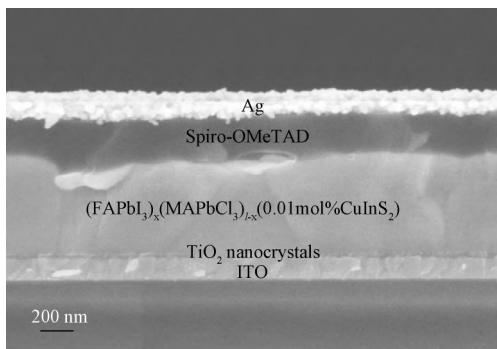


图 6 正向平面异质结钙钛矿太阳能电池截面 SEM 图
Fig.6 Cross-section SEM image of planar heterojunction perovskite solar cell

对于平面异质结钙钛矿太阳能电池来说, 与钙钛矿材料自身属性和器件结构相关的磁滞效应是个不可忽视的现象, 掺杂 CuInS₂ 纳米粒子的 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 基混合钙钛矿太阳能电池因测试电压扫描方式变化而带来的 I-V 特性曲线差异如图 7(a)所示, 作为参比, 图 7(b)中为未经掺杂的纯 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 钙钛矿器件的相应 I-V 曲线。

分析图 7 可知, 基于掺杂 CuInS₂ 的 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 混合钙钛矿太阳能电池的 I-V 性能因

测试电压扫描方式的变化而引起的波动很小, 该器件经过两种测量方式得到的曲线近乎完全重合, 而未掺杂的纯 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 钙钛矿器件对应的两条曲线差异较大。为更加直观地分析在钙钛矿吸光层中掺杂 CuInS₂ 纳米粒子对相应器件 I-V 性能带来的影响, 表 1 展示了基于掺杂 CuInS₂ 的 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 混合钙钛矿吸光层的器件在不同测试方式下测得的性能参数, 其中磁滞因子 h 是同一个器件通过正反扫两种测试方式得到的光电转化效率之差与反扫效率之间的比值, 该参数可以反应出磁滞效应的强度。观察表 1 可知, 基于掺杂 CuInS₂ 的 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 混合钙钛矿太阳能电池的开路电压和填充因子及光电转化效率均有小幅提升, 该结果与 PL 谱分析结果相一致, 说明掺入的 CuInS₂ 能够改善钙钛矿吸收层的光生载流子复合情况。此外, 基于掺杂 CuInS₂ 的 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 混合钙钛矿太阳能电池的磁滞因子小于 2%; 作为对比, 未经掺杂的纯 (FAPbI₃)_x(MAPbCl₃)_{1-x} 钙钛矿器件的磁滞因子高达 11.49%, 两者之间差距悬殊, 这说明在钙钛矿吸光层中掺杂 CuInS₂ 纳米粒子能够大幅度抑制相应器件的磁滞效应, 其测试结果更为可靠。根据文献^[41]报道, 造成以上结果的原因归纳如下: 钙钛矿太阳能电池的磁滞效应主要与耗尽区的电荷积累有关, 电荷积累得越严重, 器件的磁滞效应则越强烈, 而 CuInS₂ 的掺入有利于钙钛矿薄膜晶界的钝化, 有助于钙钛矿吸光层中光生载流子的提取从而减轻其电荷积累, 最终达到缓解器件磁滞效应的效果。

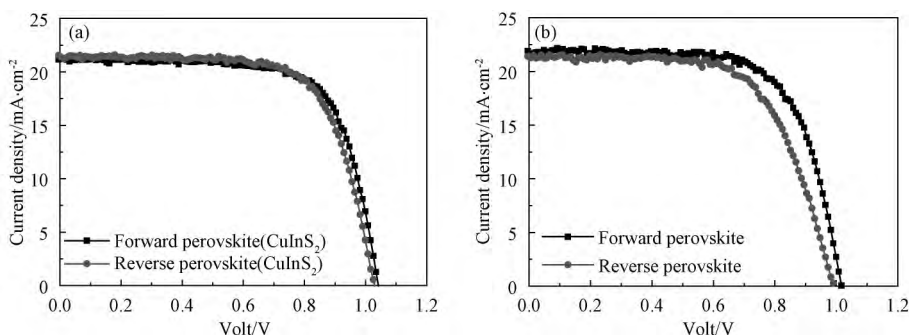


图 7 (a) 掺杂 CuInS₂ 的钙钛矿电池的正反扫 I-V 曲线; (b) 未掺杂 CuInS₂ 的钙钛矿电池的正反扫 I-V 曲线
Fig.7 (a) Difference of I-V curves of PSCs doped by CuInS₂ between forward-scanning and reverse-scanning;
(b) Difference of I-V curves of undoped PSCs between forward-scanning and reverse-scanning

表 1 不掺杂与掺杂 CuInS₂ 的钙钛矿太阳能电池在正反扫测试条件下的性能参数
(磁滞偏差 $h = [| PCE(Forward) - PCE(Reverse) | / PCE(Reverse)]$)

Table 1 Difference of electrical performance parameters of planar PSCs based on perovskite absorption layers undoped and doped by CuInS₂ between forward and reverse ($h = [| PCE(Forward) - PCE(Reverse) | / PCE(Reverse)]$)

Device	Scanning	$J_{sc} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc} / V	$FF / \%$	$PCE / \%$	Hysteresis factor $h / \%$
Doped by CuInS ₂	Forward	21.15	1.041	71.13	15.66	1.95
	Reverse	21.37	1.028	69.91	15.36	
Undoped	Forward	21.96	1.017	67.75	15.14	11.49
	Reverse	21.37	0.992	64.09	13.58	

基于掺杂 CuInS_2 的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿太阳能电池的外量子效率(IPCE)差异如图 8 所示。无论是否对钙钛矿吸光层进行掺杂,器件吸光波长的范围均分布在 $300\sim 850\text{nm}$,这表明 CuInS_2 的掺入不会改变 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿吸光层外量子效率的吸光范围,此外,在 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿吸光层中掺杂 CuInS_2 对相应器件的量子效率影响不大。将上述所得的量子效率结果通过软件进行积分计算可得基于掺杂 CuInS_2 的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿吸光层的器件的积分电流密度如表 2 所示,其与相应 I-V 特性曲线的短路电流密度之间的偏差均在误差允许范围之内。

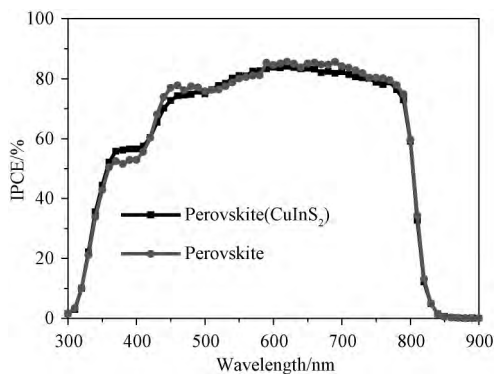


图 8 基于掺杂 CuInS_2 的钙钛矿吸光层的器件的 IPCE

Fig.8 IPCE of planar PSCs based on perovskite absorption layers doped by CuInS_2

表 2 基于掺杂 CuInS_2 的钙钛矿吸光层的器件的积分电流密度

Table 2 Integral current density of planar PSCs based on perovskite absorption layers doped by CuInS_2

Device	Integral current density/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Doped by CuInS_2	21.15
Undoped	21.42

4 结 论

将由热注射法制得的 CuInS_2 纳米粒子以 0.01% (摩尔比例) 掺入 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿制备吸光层并以此组装正向平面异质结钙钛矿太阳能电池。通过 XRD、TEM、UV-Vis、PL、I-V、IPCE 等手段分析了掺入的 CuInS_2 对 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿光活性层及其器件性能的影响。现将所得结论归纳如下:

与纯 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 钙钛矿光伏器件相比,基于掺杂 $0.01\text{ mol}\%$ CuInS_2 的 $(\text{FAPbI}_3)_x(\text{MAPbCl}_3)_{1-x}$ 混合钙钛矿太阳能电池的开路电压、填充因子和光电转化效率均略有提升,并且在很大程度

上抵消磁滞效应,相应器件正向扫描的光电转化效率高达 15.66% ,反向扫描结果达 15.36% ,两者相差 1.95% ;而未经掺杂的器件正向扫描的光电转化效率为 15.14% ,反向扫描结果为 13.58% ,两者相差 11.49% 。

参 考 文 献

- [1] Xiao J, Shi J, Li D, et al. Perovskite Thin-Film Solar Cell: Excitation in Photovoltaic Science[J]. Science China Chemistry, 2015, 58(2): 221~238.
- [2] 袁怀亮,李俊鹏,王鸣魁. 有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展[J]. 物理学报, 2015,64(3): 038405.
- [3] Cui J, Yuan H, Li J, et al. Recent Progress in Efficient Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2015, 16(3): 036004.
- [4] Xu X, Li S, Zhang H, et al. A Power Pack Based on Organometallic Perovskite Solar Cell and Supercapacitor [J]. Acs Nano, 2015, 9(2): 1782~1787.
- [5] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M, et al. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites[J]. Advanced Materials, 2014, 26(10): 1584~1589.
- [6] Kazim S, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Ahmad S. Perovskite As Light Harvester: a Game Changer in Photovoltaics [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(11): 2812~2824.
- [7] Lotsch B V. New Light on an Old Story: Perovskites Go Solar [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(3): 635~637.
- [8] Lee M M, Teuscher J, et al. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites[J]. Science, 2012, 338(6107): 643~647.
- [9] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal Halide Perovskites As Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050~6051.
- [10] Zhou H, Chen Q, Li G, et al. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells[J]. Science, 2014, 345(6196): 542~546.
- [11] Xu X, Wang M. Photocurrent Hysteresis Related to Ion Motion in Metal-Organic Perovskites [J]. Science China Chemistry, 2016, 60(3): 396~404.
- [12] 蒋佳佳,曹方旭,等. 湿度对钙钛矿太阳能电池性能及其稳定性的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(2): 181~186.
- [13] Nagaoka H, Ma F, Dequillettes D W, et al. Zr Incorporation into TiO_2 Electrodes Reduces Hysteresis and Improves Performance in Hybrid Perovskite Solar Cells while Increasing Carrier Lifetimes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(4): 669~675.
- [14] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. Solvent Engineering for High-Performance Inorganic-Organic Hybrid Perovskite Solar Cells[J]. Nature Materials, 2014, 13(9): 897~903.
- [15] Kim H-S, Park N-G. Parameters Affecting I-V Hysteresis of

- CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: Effects of Perovskite Crystal Size and Mesoporous TiO₂ Layer[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(17): 2927~2934.
- [16] Tress W, Marinova N, Moehl T, et al. Understanding The Rate-Dependent J-V Hysteresis, Slow Time Component, and Aging in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: The Role of a Compensated Electric Field [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(3): 995~1004.
- [17] Xiao Z, Yuan Y, Shao Y, et al. Giant Switchable Photovoltaic Effect in Organometal Trihalide Perovskite Devices[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(2): 193~198.
- [18] O'Regan B C, Barnes P R, et al. Optoelectronic Studies of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Mesoporous TiO₂: Separation of Electronic and Chemical Charge Storage, Understanding Two Recombination Lifetimes, and the Evolution of Band Offsets during J-V Hysteresis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15): 5087~5099.
- [19] Shao Y, Xiao Z, Bi C, et al. Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in CH₃NH₃PbI₃ Planar Heterojunction Solar Cells [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5784.
- [20] Juarez-Perez E J, Sanchez R S, Badia L, et al. Photoinduced Giant Dielectric Constant in Lead Halide Perovskite Solar Cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(13): 2390~2394.
- [21] Gottesman R, Haltzi E, Gouda L, et al. Extremely Slow Photoconductivity Response of CH₃NH₃PbI₃ Perovskites Suggesting Structural Changes under Working Conditions[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(15): 2662~2669.
- [22] Chen H-W, Sakai N, Ikegami M, et al. Emergence of Hysteresis and Transient Ferroelectric Response in Organo-lead Halide Perovskite Solar Cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 6(1): 164~169.
- [23] Meloni S, Moehl T, Tress W, et al. Ionic Polarization-Induced Current-Voltage Hysteresis in CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10334.
- [24] Zhang H, Qiao X, Shen Y, et al. Photovoltaic Behaviour of Lead Methylammonium Triiodide Perovskite Solar Cells down to 80 K[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 11762~11767.
- [25] Eames C, Frost J M, Barnes P R, et al. Ionic Transport in Hybrid Lead Iodide Perovskite Solar Cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7497.
- [26] Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, et al. Defect Migration in Methylammonium Lead Iodide and Its Role in Perovskite Solar Cell Operation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(7): 2118~2127.
- [27] Yang T Y, Gregori G, Pellet N, et al. The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(27): 8016~8021.
- [28] Unger E, Hoke E, Bailie C, et al. Hysteresis and Transient Behavior in Current-Voltage Measurements of Hybrid-Perovskite Absorber Solar Cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(11): 3690~3698.
- [29] Guo Q, Ford G M, Yang W-C, et al. Enhancing the Performance of CZTSSe Solar Cells with Ge Alloying[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 105: 132~136.
- [30] Ghorpade U, Suryawanshi M, Shin S W, et al. Towards Environmentally Benign Approaches for the Synthesis of CZTSSe Nanocrystals by a Hot Injection Method; A Status Review[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(77): 11258~11273.
- [31] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, et al. New World Record Efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells beyond 20% [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, 19(7): 894~897.
- [32] Lin Y-C, Ke J-H, Yen W-T, et al. Preparation and Characterization of Cu(In, Ga)(Se, S)₂ Films without Selenization by Co-Sputtering from Cu(In, Ga)Se₂ Quaternary and In₂S₃ Targets[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 4278~4284.
- [33] Ihlal A, Bouabid K, Soubane D, et al. Comparative Study of Sputtered and Electrodeposited CI(S, Se) and CIGSe Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15): 5852~5856.
- [34] Kuo D-H, Hsu J-P. Property Characterizations of Cu₂ZnSnSe₄ and Cu₂ZnSn(S, Se)₄ Films Prepared by Sputtering with Single Cu-Zn-Sn Target and a Subsequent Selenization or Sulfoselenization Procedure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 236: 166~171.
- [35] Zhang S, Wu L, et al. Effects of Sb-Doping on the Grain Growth of Cu(In, Ga)Se₂ Thin Films Fabricated by Means of Single-target Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 527: 137~140.
- [36] Alberts V. Band Gap Engineering in Polycrystalline Cu(In, Ga)(Se, S)₂ Chalcopyrite Thin Films[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 107(2): 139~147.
- [37] Kim S, Oh M, Kim W K. Effect of Sn-layer Addition to Precursors on Characteristics of Cu₂ZnSn(S, Se)₄ Thin-Film Solar Cell Absorber[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 549: 59~64.
- [38] Caballero R, Izquierdo-Roca V, Merino J, et al. Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Grown by Flash Evaporation and Subsequent Annealing in Ar Atmosphere[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 535: 62~66.
- [39] Jung S, Gwak J, Yun J H, et al. Cu₂ZnSnSe₄ Thin Film Solar Cells Based on a Single-Step Co-Evaporation Process[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 535: 52~56.
- [40] Liu X, Wang X, Zhou B, et al. Size-Controlled Synthesis of Cu_{2-x}E(E = S, Se) Nanocrystals with Strong Tunable Near-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance and High Conductivity in Thin Films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1256~1264.
- [41] Tsai H, Nie W, Blancon J C, et al. High-Efficiency Two-dimensional Ruddlesden-popper Perovskite Solar Cells [J].

Nature, 2016, 536: 312~316.