



论 文

前驱体溶液胶体工程调控无机CsPbI₂Br钙钛矿 结晶及光电性能

王桂强^{*}, 王东升, 陈凯飞, 常嘉润, 孟凡宁^{*}

渤海大学化学与材料学院, 锦州 121003

^{*}联系人, 王桂强, E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn; 孟凡宁, E-mail: mfn@bhu.edu.cn

收稿日期: 2024-01-18; 接受日期: 2024-04-03; 网络出版日期: 2024-08-15

国家自然科学基金(编号: 21805181)和辽宁教育厅重点项目(编号: LZ2019003)资助

摘要 由于具有优异的稳定性和合适的带隙, 无机CsPbI₂Br钙钛矿被认为是一种较理想的光伏材料. 提高CsPbI₂Br钙钛矿膜质量是进一步提高CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池光电性能的关键之一. 本文通过前驱体溶液胶体工程调控CsPbI₂Br钙钛矿的结晶过程, 从而显著提高CsPbI₂Br钙钛矿晶体膜质量. 将4-甲氧基苯硫酚加入CsPbI₂Br前驱体溶液, 4-甲氧基苯硫酚的-SH基团与前驱体中Pb²⁺间较强的配位作用促进了前驱体溶液中胶体粒子的分解, 减少了前驱体结晶成核点数量, 降低了钙钛矿结晶成核速率和晶体生长速率. 较少的晶体成核点和较低的晶体生长速率导致形成晶粒尺寸大、结晶度高、缺陷少的高质量CsPbI₂Br钙钛矿膜. 所组装的碳基无空穴传输层CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池取得14.08%的高光电转换效率. 这些结果表明调控前驱体溶液胶体性质是一种提高无机钙钛矿质量及其太阳能电池光电性能的有效方法.

关键词 胶体工程, 结晶调控, CsPbI₂Br钙钛矿, 光电性能**PACS:** 61.66.Hq, 68.55.Ac, 81.15.Rs, 89.30.Cc

1 引言

由于具有较高的热稳定性和优异的光电子性质, 无机CsPbX₃ (X=Br, I)钙钛矿材料近年来在光伏技术领域受到广泛关注^[1-4]. 其中, 无机CsPbI₃钙钛矿带隙窄, 光吸收能力强, 因此所制备的CsPbI₃钙钛矿太阳能电池已取得超过21%的光电转换效率^[5-8]. 但是CsPbI₃钙钛矿容忍因子较小(~0.81), 致使其结构稳定性较差, 在室温条件下极易转变为带隙较宽(~2.83 eV)的非钙

钛矿结构. 这严重影响了CsPbI₃钙钛矿太阳能电池的进一步发展和实际应用. 用Br部分取代I可显著提高无机CsPbX₃钙钛矿的稳定性. 因此, 具有合适带隙(~1.9 eV)和较高稳定性的无机CsPbI₂Br钙钛矿引起人们的极大兴趣. 近年来, 无机CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池得到较快发展, 其光电效率已达到17%^[9-11].

尽管CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池已取得了较高的光电效率, 但与其理论效率(约24.4%)相比还有较大的差距^[12]. 这主要是由于CsPbI₂Br前驱体在热处理结晶

引用格式: 王桂强, 王东升, 陈凯飞, 等. 前驱体溶液胶体工程调控无机CsPbI₂Br钙钛矿结晶及光电性能. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 117311
Wang G Q, Wang D S, Chen K F, et al. Colloidal engineering of the precursor solution for the crystallization control and performance enhancement of CsPbI₂Br perovskite (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 117311, doi: [10.1360/SSPMA-2024-0016](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0016)

过程中反应速率较快, 反应结晶过程难以控制, 致使CsPbI₂Br钙钛矿膜缺陷较多, 结晶不完善, 从而引起较严重的电荷复合, 在电池内造成较大的能量损失^[13,14]. 因此, 通过调控CsPbI₂Br钙钛矿的结晶过程显著提高钙钛矿膜质量, 减少钙钛矿膜缺陷, 能够进一步提升CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池光电性能. Bai等人^[15]通过调控CsPbI₂Br前驱体溶液的温度控制CsPbI₂Br钙钛矿的结晶过程, 制备了致密平整、结晶度高的CsPbI₂Br钙钛矿膜, 所组装的CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池的光电性能明显提高. Wang等人^[16]在CsPbI₂Br前驱体溶液中加入(氯亚甲基)二甲基氯化铵(CDCI)添加剂, 通过CDCI与CsPbI₂Br前驱体组份间的相互作用调控钙钛矿结晶过程, 制备了结晶度高、缺陷少的高质量CsPbI₂Br钙钛矿膜. 所组装的CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池光电效率超过16%.

显然, CsPbI₂Br前驱体溶液的物理化学性质是影响CsPbI₂Br钙钛矿结晶过程和结晶质量的一个关键因素^[17,18]. CsPbI₂Br前驱体溶液并不是真正的溶液, 而是胶体的分散体系. 因此, 调控CsPbI₂Br前驱体溶液中胶体结构和性质能够有效控制钙钛矿结晶过程. 本文在CsPbI₂Br前驱体溶液中加入4-甲氧基苯硫酚(MOBT), 通过MOBT与CsPbI₂Br前驱体组份的强相互作用调控前驱体溶液中胶体粒子的结构与尺寸, 从而调控CsPbI₂Br钙钛矿晶体成核和晶体生长过程. 制备了致密、缺陷少的高质量CsPbI₂Br钙钛矿膜. 高质量的钙钛矿膜减少了电荷复合, 促进了电荷输运. 结果, 所组装的无空穴传输层碳基CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池取得了14.08%的高效率.

2 材料和方法

将0.213 g CsBr和0.46 g PbI₂溶于1 mL二甲亚砜(DMSO)中制备1 M CsPbI₂Br前驱体溶液. 然后, 在上述前驱体溶液中加入4 wt%的MOBT添加剂, 搅拌溶解.

使用FTO导电玻璃作为导电基底制备钙钛矿太阳能电池. 首先, 将FTO导电玻璃进行超声清洗. 然后, 将清洗干净的FTO导电玻璃放入UV-O₃处理仪中处理15 min. 通过旋涂将0.15 mol/L的双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯乙醇溶液沉积到处理后的FTO导电玻璃表面, 450°C下热处理30 min 形成TiO₂致密层. 通过旋涂

法在TiO₂致密层表面沉积TiO₂介孔层, 并在450°C下热处理30 min. 在2000 r/min转速下, 将CsPbI₂Br前驱体溶液沉积到TiO₂层表面, 280°C下热处理8 min形成CsPbI₂Br钙钛矿层. 最后, 通过刮涂法将碳浆涂到CsPbI₂Br钙钛矿层表面, 100°C下热处理15 min形成碳电极, 得到无空穴传输层碳基CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池.

采用密度泛函理论计算MOBT分子静电势, 利用Gaussian09软件在B3LYP/6-31G*基组水平上对MOBT分子结构进行优化. 分别用UV-3700紫外-可见分光光度计、Smartlab SE X-射线衍射仪和S-4800场发射扫描电子显微镜分析样品的光吸收、晶体结构及形貌特征. 用ESCALAB 250Xi型光电子能谱仪进行X-射线光电子能谱(XPS)分析. 分别用Perkinelmer傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪和FLS920荧光光谱仪进行红外光谱和光致发光(PL)光谱测试. 电化学分析在Solartron1287/1255电化学系统进行. 在AM1.5模拟太阳光(100 mW/cm²)照射下, 用Keithley2400数字源表记录电池的光电性能.

3 结果与讨论

将PbI₂和CsBr溶于DMSO溶剂中制备CsPbI₂Br前驱体溶液, Pb²⁺与I⁻和Br⁻的配位作用致使在前驱体溶液中形成了由[PbX_m]^{2-m} (X=Br, I)组成的胶体粒子. 一束红色激光通过CsPbI₂Br前驱体溶液, 如图1(a)所示, 在溶液中出现一条明显的光束. 这种典型的丁达尔效应表明CsPbI₂Br前驱体溶液是胶体粒子分散体系, 而不是真正的均匀溶液. 当MOBT加入CsPbI₂Br前驱体溶液后, 其丁达尔效应明显变弱. 这表明MOBT的加入使前驱体溶液中的胶体粒子结构和尺寸发生了变化. 通过动力学光散射方法分析了MOBT加入对CsPbI₂Br前驱体溶液胶体粒子尺寸及分布的影响, 结果如图1(b)所示. 由图1(b)可以看出, CsPbI₂Br前驱体溶液中胶体粒子的尺寸主要分布在1000 nm左右. 将MOBT加入前驱体溶液后, 1000 nm左右的胶体粒子基本分解消失, 主要形成尺寸1–5 nm的小尺寸胶体粒子, 及少量尺寸300 nm左右的胶体粒子. 这表明MOBT的加入使前驱体溶液中的胶体粒子发生了分解, 尺寸显著减小, 因此其丁达尔效应明显减弱. 为了分析MOBT加入导致CsPbI₂Br前驱体溶液中胶体粒子分解, 尺寸减小的原因, 首先对MOBT的分子结构特点进行

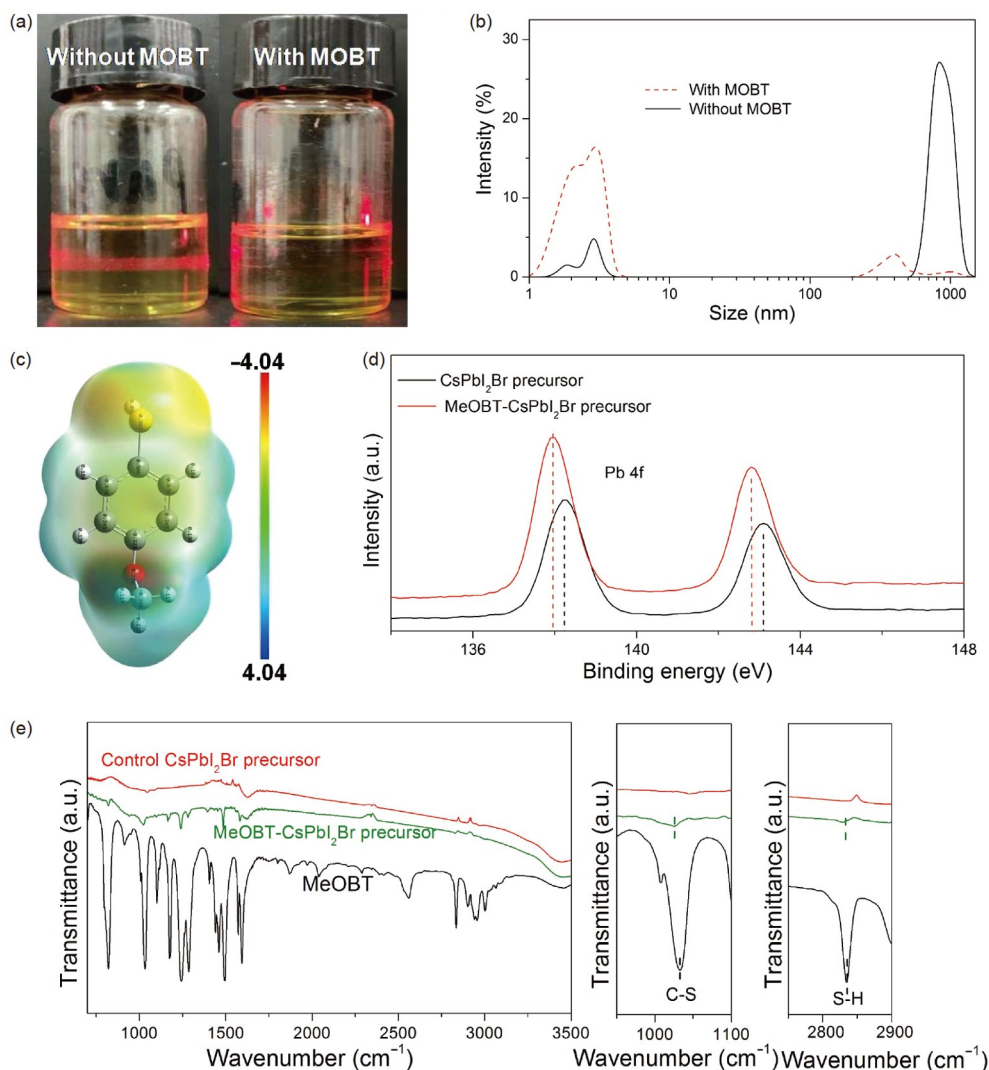


图 1 (网络版彩图) (a) 前驱体溶液丁达尔效应照片; (b) 前驱体溶液中胶体粒子尺寸分布; (c) MOBT 分子静电势; (d) CsPbI₂Br 前驱体、MOBT-CsPbI₂Br 前驱体的 XPS Pb4f 峰; (e) CsPbI₂Br 前驱体、MOBT-CsPbI₂Br 前驱体及 MOBT 的 FTIR 谱

Figure 1 (Color online) (a) Tyndall effect photographs; (b) size distribution of colloids in precursor solution; (c) electrostatic potential of MOBT molecule; (d) XPS Pb4f peaks of CsPbI₂Br precursor, MOBT-CsPbI₂Br precursor; (e) FTIR spectra of CsPbI₂Br precursor, MOBT-CsPbI₂Br precursor, and MOBT.

分析. 图1(c)是MOBT分子结构和计算的分子静电势分布图. 由静电势分布图可以看出MOBT分子中的富电子区域(负电区)主要分布在MOBT分子的-SH基团、苯环和-OCH₃基团. 由于-SH基团中S的p电子与苯环中 π 电子及-OCH₃基团中O的p电子存在p- π 共轭, 因此, MOBT分子的-SH基团具有较强的给电子能力. 当MOBT加入到前驱体溶液后, MOTB中的-SH基团能够与前驱体溶液中[PbX_m]^{2-m}胶粒具有空轨道的Pb²⁺产生较强的相互作用. CsPbI₂Br前驱体的XPS分析(图1(d))表明前驱体中加入MOBT后, XPS Pb4f峰向低结合能

发生了偏移, 这说明MOBT分子中的-SH基团与前驱体中的Pb²⁺产生了配位相互作用. 通过FTIR测量进一步证实了前驱体中这种相互作用的存在. 如图1(e)中FTIR谱所示, MOBT分子中C-S和S-H振动峰分别出现在波数为1035和2833 cm⁻¹. 当MOBT加入CsPbI₂Br前驱体中, 其C-S和S-H振动峰分别移到1026和2828 cm⁻¹. C-S和S-H振动峰向低波数移动表明MOBT分子中的S提供孤对电子, 与CsPbI₂Br前驱体中的Pb²⁺产生了较强的配位相互作用, 减弱了S-H和C-S键作用. 这种配位作用同时能够减弱前驱体溶液胶体粒子中

Pb-X的相互作用, 从而促进胶体粒子分解, 使其尺寸减小或溶解^[19]. 因此, MOBT加入CsPbI₂Br前驱体溶液后, 显著改变了其胶体性质. 钙钛矿前驱体溶液的胶体性质是影响钙钛矿的结晶过程和所形成的钙钛矿膜形貌的关键因素之一. 因此, 通过MOBT对CsPbI₂Br前驱体溶液胶体性质的改变可以调控钙钛矿的结晶过程.

将CsPbI₂Br前驱体溶液通过旋涂沉积到FTO/TiO₂表面形成CsPbI₂Br前驱体膜. 如图2(a)所示, 未加MOBT的CsPbI₂Br前驱体膜呈浅褐色, 其紫外-可见(UV-vis)吸收光谱具有明显地对应CsPbI₂Br钙钛矿相的吸收峰, 表明在旋涂沉积的CsPbI₂Br前驱体膜中已经形成了钙钛矿相结构. 而加入MOBT的CsPbI₂Br (MOBT-CsPbI₂Br)前驱体膜呈浅白色, 其UV-vis吸收光谱中没有出现对应CsPbI₂Br钙钛矿相的吸收峰, 表明MOBT的加入阻碍了钙钛矿相在前驱体膜的形成. 将驱体膜在280°C下热处理8 min, 使其转变为钙钛矿膜. 图2(b)-(d)是前驱体膜加热处理过程中颜色和对

应的X-射线衍射(XRD)曲线变化. 未加MOBT的前驱体膜在1 min内迅速变为深褐色, 图2(c)中对应的XRD谱表明280°C热处理4 min就完全转变为钙钛矿相. 而加入MOBT后, 所形成的CsPbI₂Br前驱体膜结晶速率明显变慢. 280°C热处理2 min后MOBT-CsPbI₂Br前驱体膜才明显变为褐色, 图2(d)中XRD谱表明280°C热处理8 min后才完全转变为钙钛矿. 以上结果充分表明, MOBT的加入显著降低了CsPbI₂Br前驱体的结晶速率. MOBT使CsPbI₂Br前驱体结晶变慢的原因可归结为以下两点: (1) 钙钛矿前驱体溶液中大尺寸胶粒可以作为成核点促进钙钛矿晶体成核. MOBT加入使CsPbI₂Br前驱体溶液中大尺寸胶体粒子分解, 尺寸显著减小, 这些胶粒尺寸太小(小于钙钛矿成核的临界尺寸), 在旋涂成膜过程中很难形成晶核. 因此, MOBT的加入显著减少了CsPbI₂Br钙钛矿结晶成核点, 降低了其成核速率^[20-22]. (2) 图1(e)中FTIR谱表明MOBT与CsPbI₂Br前驱体组份形成较强的相互作用, 在CsPbI₂Br前驱

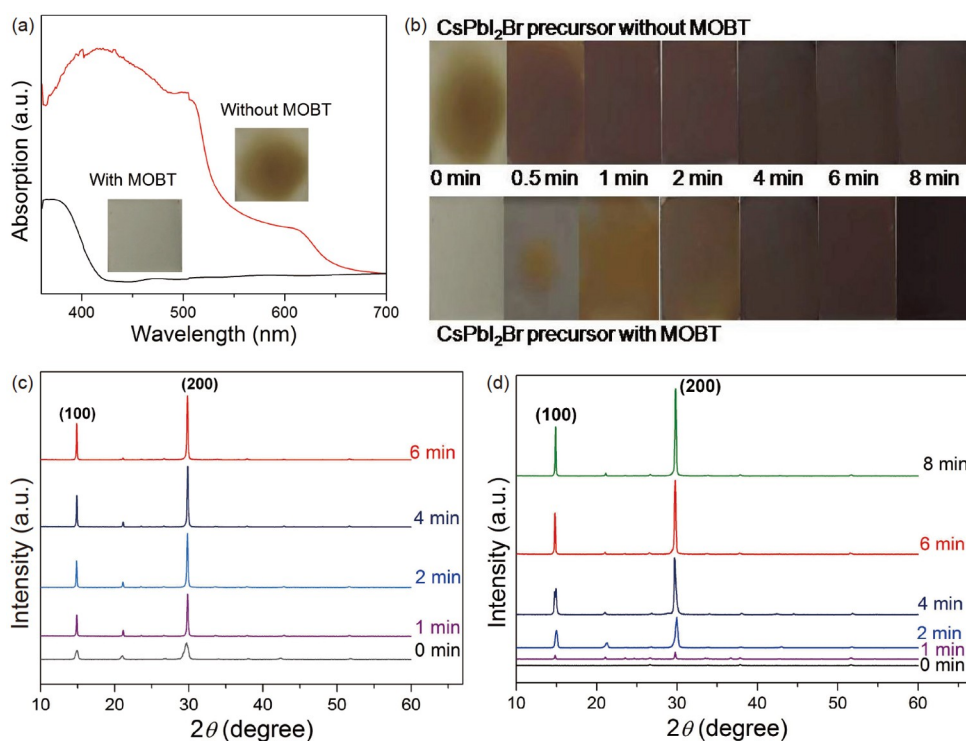


图 2 (网络版彩图) (a) 含有和未含有MOBT的CsPbI₂Br前驱体膜照片和紫外-可见吸收光谱; (b) 含有和未含有MOBT的CsPbI₂Br前驱体膜在280°C热处理过程中的照片; (c) 未含有和(d) 含有MOBT的CsPbI₂Br前驱体膜在280°C热处理过程中的XRD曲线

Figure 2 (Color online) (a) Photos and UV-vis absorption spectra of CsPbI₂Br precursor films with and without MOBT; (b) photos of CsPbI₂Br precursor films with and without MOBT during a annealing process at 280°C; XRD curves of CsPbI₂Br precursor films (c) without and (d) with MOBT during a annealing process at 280°C.

体结晶转化为钙钛矿的过程中需要额外的能量打破这种作用, 使 CsPbI_2Br 前驱体结晶转化为钙钛矿的能垒增加, 晶体生长速率降低^[23]. 结晶成核点少、晶体生长速率小有利于形成结晶度高、晶粒尺寸大的高质量 CsPbI_2Br 钙钛矿膜.

由图3(a)中的SEM照片表明, 纯 CsPbI_2Br 前驱体加热处理后形成的钙钛矿膜晶粒尺寸小(平均尺寸在600 nm左右), 晶体颗粒边界多而深, 而且有少量孔洞. 而加有MOBT的前驱体形成的 CsPbI_2Br 钙钛矿膜结构致密, 无孔洞, 晶粒尺寸大(平均晶粒尺寸大约1000 nm), 晶体颗粒边界少而浅(图3(b)). 图3(c)中的XRD曲线表明纯前驱体和加有MOBT的前驱体热处理后所形成的 CsPbI_2Br 钙钛矿膜都在 2θ 为 14.9° 和 29.8° 处出现明显的衍射峰, 这说明将MOBT加入 CsPbI_2Br 前驱体溶液中所形成的钙钛矿晶体结构几乎没有影响. 但是, 图3(c)表明MOBT前驱体所形成的 CsPbI_2Br 钙钛矿结晶度显著高于纯前驱体形成的钙钛矿. SEM照片和XRD曲线充分表明MOBT加入前驱体溶液显著提高了所制备的 CsPbI_2Br 钙钛矿膜的质量. 基于以上结果和讨论, 用图4中的示意图说明MOBT对 CsPbI_2Br

前驱体溶液胶体结构和前驱体结晶过程的影响. 纯 CsPbI_2Br 前驱体溶液中含有大量大尺寸的胶体粒子, 这些大尺寸胶体粒子能够作为成核点促进钙钛矿成核, 从而加快了钙钛矿结晶. 较多的晶核和较快的结晶速率导致形成晶粒尺寸小、边界多、结晶度低的 CsPbI_2Br 钙钛矿膜. MOBT加入 CsPbI_2Br 前驱体溶液后, MOBT分子的 $-\text{SH}$ 基团与 Pb^{2+} 间较强的相互作用导致溶液中大尺寸胶体粒子的分解, 减少了钙钛矿膜形成过程中的晶体成核点, 降低了成核速率. 同时, MOBT与前驱体组分的相互作用也降低了钙钛矿晶体的生长速率. 较少的晶核有利于形成晶粒尺寸大的钙钛矿结晶膜, 慢的晶体生长速率有利于形成致密、结晶度高的钙钛矿膜^[24]. 因此, MOBT的加入导致形成缺陷少、质量高的 CsPbI_2Br 钙钛矿膜. 高质量的钙钛矿膜有利于减少电荷复合和能量缺失, 提高所组装钙钛矿电池的光电性能^[25].

UV-vis吸收光谱测量(图5(a))表明MOBT的加入没有影响 CsPbI_2Br 钙钛矿的带隙, 但明显提高了钙钛矿膜的光吸收能力. 同时, 通过对钙钛矿膜的PL光谱和所组装单电子器件的空间电荷限制电流(SCLC)测量

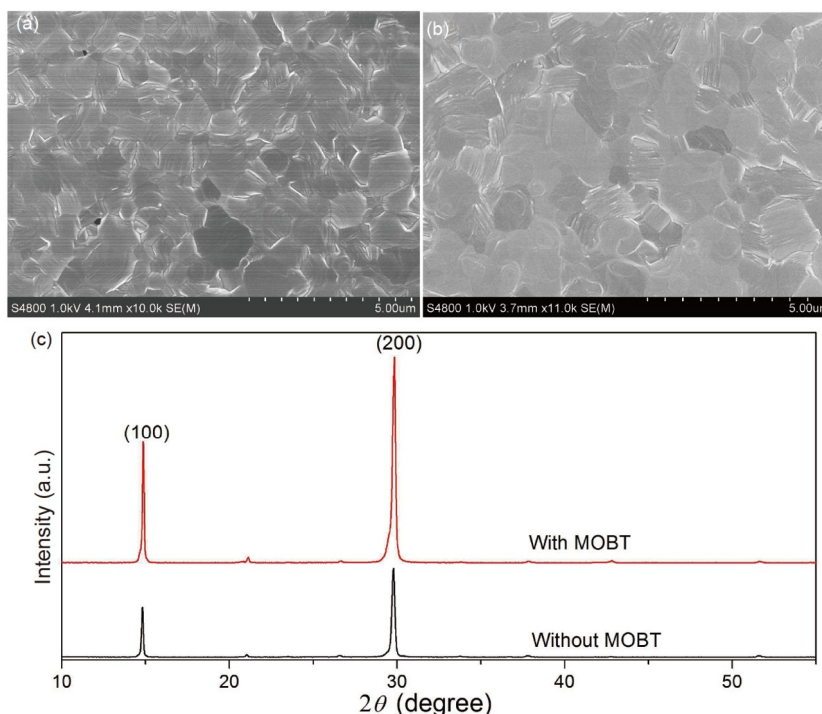


图 3 (网络版彩图) (a) 未含有和(b) 含有MOBT的 CsPbI_2Br 前驱体制备的 CsPbI_2Br 钙钛矿膜SEM照片以及(c) XRD曲线

Figure 3 (Color online) SEM images of CsPbI_2Br perovskite films obtained from the precursors (a) without and (b) with MOBT; (c) XRD curves of CsPbI_2Br perovskite films obtained from the precursors without and with MOBT.

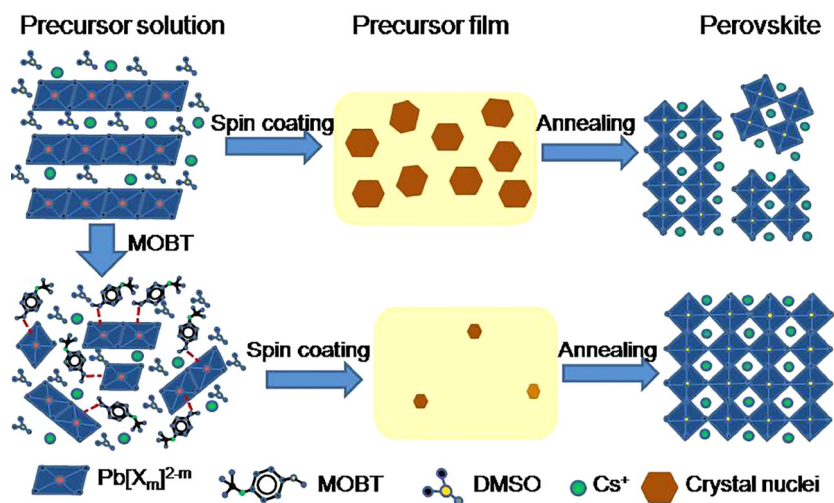


图 4 (网络版彩图) MOBT调控CsPbI₂Br前驱体溶液胶体和前驱体结晶示意图

Figure 4 (Color online) Schematic illustrations of the modulation of colloids and crystallization of CsPbI₂Br precursor induced by MOBT addition.

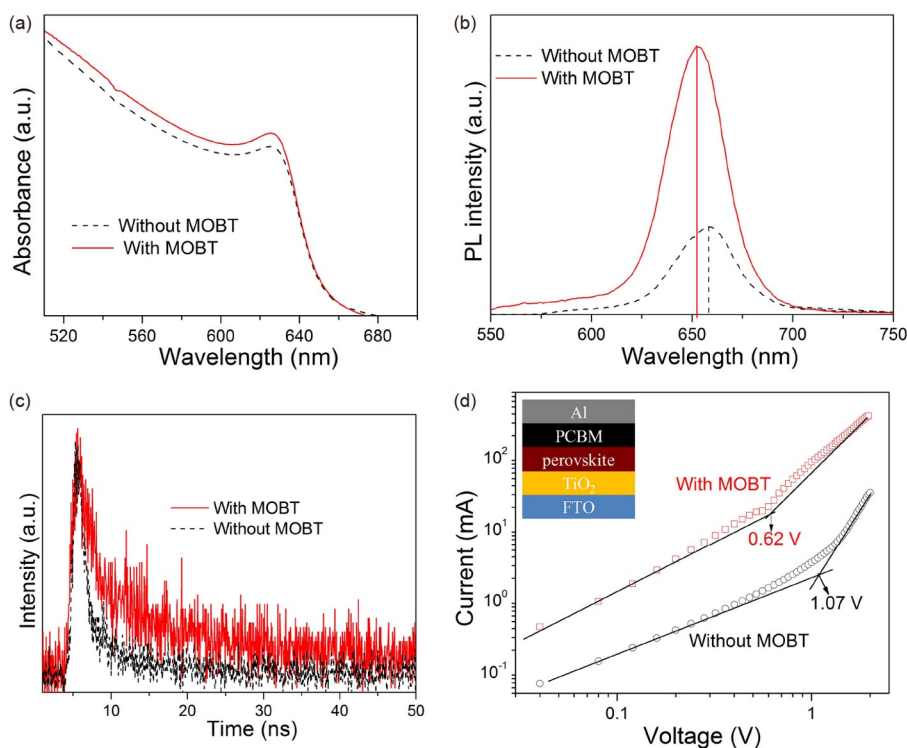


图 5 (网络版彩图)未含有和含有MOBT的CsPbI₂Br前驱体制备的CsPbI₂Br钙钛矿膜的(a) UV-vis吸收谱, (b) 稳态PL谱, (c) TRPL谱及(d) 所组装单电子器件(插图)的SCLC测量曲线

Figure 5 (Color online) (a) UV-vis adsorption spectra, (b) steady-state PL spectra, and (c) TRPL spectra of CsPbI₂Br perovskite films obtained from the precursor with and without MOBT; (d) SCLC measurements of the electron-only devices based on CsPbI₂Br perovskite films obtained from the precursor with and without MOBT.

对所制备CsPbI₂Br钙钛矿膜的缺陷进行分析。图5(b)是沉积到空白玻璃表面的钙钛矿膜的稳态PL光谱。相对

于纯CsPbI₂Br钙钛矿膜, MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜的PL峰强度明显提高, 而且峰位由658 nm移

动到低波长652 nm. 这表明MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜内的缺陷明显减少, 非辐射性复合显著降低^[26], 载流子寿命增加. 通过时间分辨PL (TRPL)谱测量对钙钛矿膜载流子寿命进行分析. 图5(c)是纯CsPbI₂Br钙钛矿膜和MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜的TRPL谱. 通过对图5(c)所示的TRPL谱进行模拟, 计算出MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜和纯CsPbI₂Br钙钛矿膜平均载流子寿命分别是58.9和14.7 ns, 进一步说明MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜内的缺陷显著减少. 钙钛矿膜的缺陷可以通过SCLC测量进行进一步分析. 将钙钛矿膜组成单电子器件(如图5(d)中插图所示), 所测得的暗态电压-电流密度曲线如图5(d)所示. 曲线中转折点对应的电压为缺陷填充极限电压 V_{TFL} . 钙钛矿膜的缺陷密度(N_t)可以通过式 $N_t = 2\epsilon_r\epsilon_0 V_{TFL}/qL^2$ 进行计算, 其中 q , ϵ_0 , ϵ_r 及 L 分别是基本电荷、真空介电常数、钙钛矿介电常数和膜厚度. 较小的 V_{TFL} 值表明较低的钙钛矿缺陷密度. 由图5(d)可以推出纯CsPbI₂Br钙钛矿膜和MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜的 V_{TFL} 分别是1.07和0.62 V. 说明MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜的缺陷明显减少. 缺陷少、质量高的CsPbI₂Br钙钛矿膜有利于组装

高效率的钙钛矿太阳能电池.

将制备的CsPbI₂Br钙钛矿膜组成结构为FTO/TiO₂/钙钛矿/碳电极的太阳能电池. 太阳能电池的光电性能在AM1.5模拟太阳光(光强100 mW/cm²)照射下进行测量. 所测得的太阳能电池的光电流密度-电压(J - V)曲线如图6(a)所示. 由光电曲线推出的太阳能电池光电参数也列于图6(a). 由图6(a)可以看出, 纯CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池光电性能较差. 开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})和填充因子(FF)分别是1.15 V, 14.36 mA cm⁻²和0.54, 光电转换效率(PCE)只有8.92%. 而由MOBT前驱体形成的CsPbI₂Br钙钛矿膜组装的太阳能电池性能明显提高, V_{oc} , J_{sc} , FF和PCE分别增加到1.27 V, 15.84 mA cm⁻², 0.70和14.08%. 电池外量子效率(EQE)测量(图6(b))表明MOBT电池的EQE值明显大于纯CsPbI₂Br钙钛矿电池. 由EQE谱积分计算的MOBT电池短路电流密度为15.37 mA cm⁻², 与 J - V 曲线结果一致. 为了进一步分析MOBT钙钛矿太阳能电池光电性能提高的原因, 对所组装电池进行了电化学阻抗谱(EIS)和Mott-Schottky测试. 图6(c)是所组装电池的Nyquist曲线, 插图是对应的等效电路. 由图6(c)中Nyquist曲线可以推出MOBT电池的界面复合电阻明

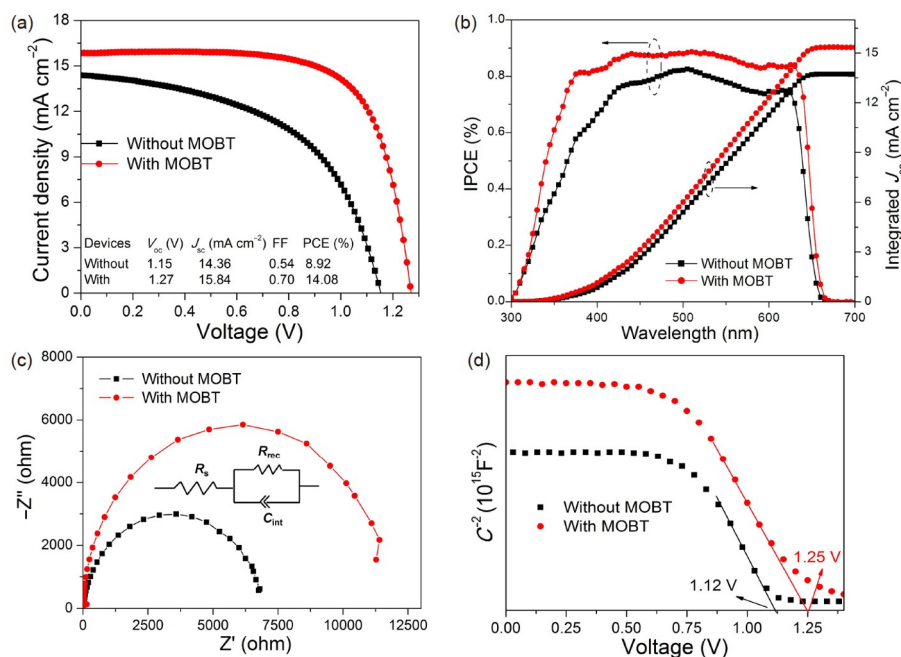


图6 (网络版彩图)未含有和含有MOBT的CsPbI₂Br前驱体制备的CsPbI₂Br钙钛矿太阳能电池的(a) J - V 曲线, (b) EQE及相应积分电流密度, (c) Nyquist图和(d) Mott-Schottky曲线

Figure 6 (Color online) (a) J - V curves, (b) EQE and integrated current density, (c) Nyquist plots, and (d) Mott-Schottky curves of the devices based on CsPbI₂Br perovskite films obtained from the precursor with and without MOBT.

显大于纯CsPbI₂Br钙钛矿电池, 表明MOBT电池具有较低的界面复合. 图6(d)是电池的Mott-Schottky曲线. 由图中曲线可以推出电池的内建电势(V_{bi}). MOBT钙钛矿太阳能电池的 V_{bi} 值达到1.25 V, 明显高于纯CsPbI₂Br钙钛矿电池的 V_{bi} 值(1.12 V). 较高的 V_{bi} 值表明电池内具有较大的驱动力促进光生电荷的分离和传输^[27,28], 减少电池内电荷复合和能量损失, 从而显著提高电池的光电性能.

4 结论

由于MOBT中-SH基团与CsPbI₂Br前驱体组份中

Pb²⁺形成较强的相互作用, 因此将MOBT加入CsPbI₂Br前驱体溶液中促进了溶液中大尺寸胶体粒子的分解, 从而减少了钙钛矿结晶成核点, 降低了成核速率. 同时, MOBT与CsPbI₂Br前驱体组份的相互作用降低了钙钛矿晶体生长速率. 较少的晶体成核点和较慢的晶体生长速率导致形成了晶粒尺寸大、结晶度高的高质量CsPbI₂Br钙钛矿膜. 所组装的碳基钙钛矿太阳能电池取得14.08%的光电转换效率, 明显高于未加MOBT形成的CsPbI₂Br钙钛矿电池效率. 这些结果表明前驱体胶体工程能够调控无机CsPbI₂Br钙钛矿的结晶过程, 是一种简便、有效提高无机钙钛矿质量及其太阳能电池光电性能的方法.

参考文献

- Montecucco R, Quadri E, Po R, et al. All-inorganic cesium-based hybrid perovskites for efficient and stable solar cells and modules. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100672
- Wang H, Li H, Cai W, et al. Challenges and strategies relating to device function layers and their integration toward high-performance inorganic perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2020, 12: 14369–14404
- Zhang X, Yu Z, Zhang D, et al. Recent progress of carbon-based inorganic perovskite solar cells: From efficiency to stability. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2201320
- Mali S S, Patil J V, Rondiya S R, et al. Terbium-doped and dual-passivated γ -CsPb(I_{1-x}Br_x)₃ inorganic perovskite solar cells with improved air thermal stability and high efficiency. *Adv Mater*, 2022, 34: 2203204
- Cui Y, Shi J, Meng F, et al. A versatile molten-salt induction strategy to achieve efficient CsPbI₃ perovskite solar cells with a high open-circuit voltage >1.2 V. *Adv Mater*, 2022, 34: 2205028
- Wang J, Che Y, Duan Y, et al. 21.15%-efficiency and stable γ -CsPbI₃ perovskite solar cells enabled by an acyloin ligand. *Adv Mater*, 2023, 35: 2210223
- Mali S S, Patil J V, Shao J Y, et al. Phase-heterojunction all-inorganic perovskite solar cells surpassing 21.5% efficiency. *Nat Energy*, 2023, 8: 989–1001
- Dehingia A, Das U, Roy A. Compositional engineering in α -CsPbI₃ toward the efficiency and stability enhancement of all inorganic perovskite solar cells. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 12099–12108
- Song J, Xie H, Lim E L, et al. Progress and perspective on inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2201854
- Pu X, Cao Q, Su J, et al. One-step construction of a perovskite/TiO₂ heterojunction toward highly stable inverted all-layer-inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells with 17.1% efficiency. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2301607
- Shan S, Xu C, Wu H, et al. Manipulating the crystallization and phase transition for high-performance CsPbI₂Br solar cells. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203682
- Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J Appl Phys*, 1961, 32: 510–519
- Patil J V, Mali S S, Hong C K. Reducing defects of all-inorganic γ -CsPbI₂Br thin films by ethylammonium bromide additives for efficient perovskite solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 25576–25583
- Mali S S, Patil J V, Steele J A, et al. Controlled crystallization and surface engineering of mixed-halide γ -CsPbI₂Br inorganic perovskites via guanidinium iodide additive in air-processed perovskite solar cells. *Mater Today*, 2023, 67: 33–45
- Bai D, Bian H, Jin Z, et al. Temperature-assisted crystallization for inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells to attain high stabilized efficiency 14.81%. *Nano Energy*, 2018, 52: 408–415
- Wang M, Cao F, Wang M, et al. Intermediate-adduct-assisted growth of stable CsPbI₂Br inorganic perovskite films for high-efficiency

- semitransparent solar cells. [Adv Mater](#), 2021, 33: 2006745
- 17 Duan C, Cui J, Zhang M, et al. Precursor engineering for ambient-compatible antisolvent-free fabrication of high-efficiency CsPbI₂Br perovskite solar cells. [Adv Energy Mater](#), 2020, 10: 2000691
- 18 Zhang X, Fei C, Shen L, et al. Manipulating nucleation and crystal growth of inorganic perovskite solar cells. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2023, 15: 38522–38529
- 19 Tan S, Shi J, Yu B, et al. Inorganic ammonium halide additive strategy for highly efficient and stable CsPbI₃ perovskite solar cells. [Adv Funct Mater](#), 2021, 31: 2010813
- 20 McMeekin D P, Wang Z, Rehman W, et al. Crystallization kinetics and morphology control of formamidinium-cesium mixed-cation lead mixed-halide perovskite via tunability of the colloidal precursor solution. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1607039
- 21 Yan K, Long M, Zhang T, et al. Hybrid halide perovskite solar cell precursors: colloidal chemistry and coordination engineering behind device processing for high efficiency. [J Am Chem Soc](#), 2015, 137: 4460–4468
- 22 Yan F, Duan J, Guo Q, et al. Solution microcrystal enables a high-quality CsPbI₂Br film to minimize intragranular charge recombination for air-stable, carbon-based photovoltaics. [Sci China Mater](#), 2023, 66: 485–492
- 23 Xu C, Zhang Z, Zhang S, et al. Manipulation of perovskite crystallization kinetics via Lewis base additives. [Adv Funct Mater](#), 2021, 31: 2009425
- 24 Chen W, Li X, Li Y, et al. A review: Crystal growth for high-performance all-inorganic perovskite solar cells. [Energy Environ Sci](#), 2020, 13: 1971–1996
- 25 Peng B G, Kong W Y, Wang T, et al. Room temperature crystallization and stability of halide perovskite thin films (in Chinese). *Sci China-Phys Mech Astron*, 2022, 52: 296811 [彭丙国, 孔维瑜, 王涛, 等. 卤化物钙钛矿薄膜的室温结晶和稳定性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 296811]
- 26 De Quilettes D W, Vorpahl S M, Stranks S D, et al. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. [Science](#), 2015, 348: 683–686
- 27 Almora O, Cho K T, Aghazada S, et al. Discerning recombination mechanisms and ideality factors through impedance analysis of high-efficiency perovskite solar cells. [Nano Energy](#), 2018, 48: 63–72
- 28 Jung E H, Jeon N J, Park E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). [Nature](#), 2019, 567: 511–515

Colloidal engineering of the precursor solution for the crystallization control and performance enhancement of CsPbI₂Br perovskite

WANG GuiQiang^{*}, WANG DongSheng, CHEN KaiFei, CHANG JiaRun & MENG FanNing^{*}

School of Chemistry and Materials, Bohai University, Jinzhou 121003, China

**Corresponding authors (WANG GuiQiang, email: wgqiang@bhu.edu.cn; MENG FanNing, email: mfn@bhu.edu.cn)*

Inorganic CsPbI₂Br perovskite has been considered as a promising light-harvesting material for applying in photovoltaic devices due to its high thermal stability and suitable bandgap. The high-quality CsPbI₂Br perovskite films are the key factors for fabricating high-performance CsPbI₂Br perovskite solar cells. Herein, a high-quality CsPbI₂Br perovskite film is fabricated by controlling the crystallization process of CsPbI₂Br perovskite by engineering the colloidal clusters of the precursor solution. Due to the strong coordinated interaction between the –SH group of 4-methoxybenzenethiol (MOBT) and the CsPbI₂Br precursor component, MOBT introduction triggers the disassembly of the large colloidal clusters that can act as the crystal nuclei to promote perovskite crystallization, which therefore reduces the nucleation rate and retards the crystal growth of CsPbI₂Br perovskite. As a result, a high-quality CsPbI₂Br perovskite film with large grains, high crystallinity, and few defects is obtained. The as-assembled carbon-based CsPbI₂Br perovskite solar cell without hole-transport layer delivers a high power conversion efficiency of 14.08%. These results demonstrate that the colloidal engineering of the precursor solution is a promising strategy for promoting the quality of inorganic perovskite and the performance of the resulting PSCs.

colloidal engineering, crystallization modulation, CsPbI₂Br perovskite, photovoltaic performance

PACS: 61.66.Hq, 68.55.Ac, 81.15.Rs, 89.30.Cc

doi: [10.1360/SSPMA-2024-0016](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2024-0016)