



DMSO蒸气辅助退火对CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池性能的影响

梁凯博, 张羊羊, 汪琛皓, 花国鑫, 杨吴单, 金一诺, 张春虹, 陈劲添, 朱晨激, 孙伟海*

华侨大学材料科学与工程学院, 物理化学研究所, 福建省光电功能材料重点实验室, 环境友好功能材料教育部工程研究中心, 厦门 361021

* 联系人, E-mail: sunweihai@hqu.edu.cn

2022-10-27 收稿, 2023-01-07 修回, 2023-01-11 接受, 2023-01-12 网络版发表

国家自然科学基金(61804058)和华侨大学中青年教师科研提升资助计划(ZQN-706)资助

摘要 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)因其成本低廉、制备简单、能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)高等优点, 成为光伏领域的研究热点. 其中, 全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池因其良好的热稳定性、湿度稳定性和载流子传输特性在近年来受到广泛的关注. 在利用多步旋涂法制备CsPbBr₃钙钛矿薄膜的过程中, PbBr₂与CsBr的反应程度对CsPbBr₃薄膜形貌和相纯度有极大的影响, 而CsPbBr₃薄膜形貌和相纯度的改善又对提高器件的PCE和工作长期稳定性具有十分重要的意义. 基于此, 本文拟通过改善CsPbBr₃薄膜形貌、提高相纯度, 以实现电池器件性能的提升. 在多步旋涂法的基础上, 利用二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)蒸气辅助退火技术(solvent vapor-assisted annealing, SVAA), 对PbBr₂薄膜进行优化. 结果表明, 利用DMSO蒸气辅助退火技术可以促进PbBr₂薄膜形成多孔结构, 增加PbBr₂与CsBr的接触面积, 从而加速其与CsBr的反应. 在DMSO的蒸气氛围下, 对PbBr₂薄膜进行处理所形成的钙钛矿晶粒尺寸更大, 晶界更少, 缺陷态密度更低, 从而抑制了载流子的复合, 有利于提高CsPbBr₃薄膜的载流子传输效率, 最终实现了PCE从8.73%提升至9.95%.

关键词 全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池, 二甲基亚砜, 蒸气辅助退火, 多孔结构

钙钛矿太阳能电池作为光伏领域的新星, 凭借其优异的光电性能在近几年发展尤为迅速, 其中有机无机杂化钙钛矿太阳能电池在短短的十几年间, 其能量转化效率(power conversion efficiency, PCE)便从最初的3.8%^[1]提升至目前的25.7%(<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>), 几乎达到硅基太阳能电池数十年的发展水平. 但由于有机阳离子容易受到外界水、氧气以及温度的影响, 从而使器件发生不可逆的降解, 稳定性难以保障^[2,3], 因此, 湿、热稳定性较高, 成本相对低廉, 操作工艺更为简单的全无机钙钛矿太阳能电池逐渐成为当下研究的重要方向之一^[4-6].

钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)器

件结构一般包含5个部分, 分别是导电玻璃基底(fluorine-doped tin oxide, FTO或indium tin oxide, ITO)、电子传输层(electron transport layer, ETL)、钙钛矿吸光层、空穴传输层(hole transport layer, HTL)和背电极^[7]. 在全无机钙钛矿太阳能电池中, 用于制备钙钛矿吸光层的材料通常为CsPbX₃(X为I⁻、Br⁻或混合卤族元素)^[8]. 其中, 无HTL的碳基全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池因其优异的湿、热稳定性^[9]和载流子传输特性^[10]在近几年广受关注. 但由于CsPbBr₃材料的带隙(2.3 eV)相对较宽, 光谱响应范围有限(<550 nm)^[11], 且多步旋涂法制备的CsPbBr₃钙钛矿薄膜常常存在形貌不佳和相纯度不足的问题, 因此其制备工艺有待进一

引用格式: 梁凯博, 张羊羊, 汪琛皓, 等. DMSO蒸气辅助退火对CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池性能的影响. 科学通报, 2023, 68: 1689–1698

Liang K B, Zhang Y Y, Wang C H, et al. Effects of DMSO vapor-assisted annealing on the performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 1689–1698, doi: [10.1360/TB-2022-1086](https://doi.org/10.1360/TB-2022-1086)

步优化. 大量研究表明, 在多层旋涂法中, 首先形成的 PbX_2 薄膜至关重要, 其对最终钙钛矿薄膜的形貌和结晶性都起到了决定性作用^[12~17]. Liu等人^[12]在 PbBr_2 薄膜的旋涂过程中滴加反溶剂氯苯(chlorobenzene, CB), CB的加入可去除薄膜内存留的N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethyl-formamide, DMF), 从而加快 PbBr_2 成核, 提高钙钛矿薄膜的均一性, 最终器件效率由空白的6.94%提高到8.55%. Zhu等人^[13]利用高分子密胺树脂(melamine)使 PbBr_2 薄膜具有疏松的结构, 延缓了钙钛矿的结晶, 从而形成大尺度晶粒, 减少了晶界. Tang等人^[14]使用蒸气辅助退火法对 PbBr_2 薄膜进行处理, 在吡啶(pyridine, Py)的蒸气氛围下, 促成了 $\text{PbBr}_2 \cdot \text{Py}$ 中间相的生成, 抑制了 PbBr_2 结晶性, 使 PbBr_2 与CsBr的反应活化能降低, 将相转变退火温度由250°C降低至160°C. Wang等人^[15]在两步旋涂法的基础上, 使用二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)对第一步旋涂的 PbI_2 薄膜进行蒸气辅助退火, 形成了多孔的 PbI_2 晶体, 使得 PbI_2 更易于转变成大晶粒的 MAPbI_3 晶体, 从而收获了超过18%的光电转换效率.

本文基于多层旋涂法, 在DMSO蒸气氛围下对第一步形成的 PbBr_2 薄膜进行改性处理, 并通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、X射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)、稳态荧光光谱(photo-luminescence, PL)和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)等测试手段对器件钙钛矿层的薄膜形貌、晶相结构及电化学性能等进行了一系列表征与分析. 结果表明, 利用DMSO蒸气辅助退火处理所形成的钙钛矿晶粒尺寸增大, 晶界较少, 缺陷态密度降低, 这有利于提高 CsPbBr_3 薄膜的载流子传输效率, 从而改善器件的光电性能, 最终实现了将器件的PCE

从8.73%提升至9.95%.

1 实验部分

1.1 原料

FTO导电玻璃($14 \Omega \text{ cm}^{-2}$)购自武汉格奥科教仪器有限公司. 溴化铯(CsBr, 99.999%)、溴化铅(PbBr_2 , 99.999%)均购自Sigma-Aldrich. 四氯化钛(TiCl_4 , 99.9%)购自阿拉丁(Aladdin). 甲醇($\geq 99.5\%$)、乙醇($\geq 99.5\%$)、二甲基亚砜(DMSO, $\geq 99.5\%$)、环己酮($\geq 99.5\%$)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, $\geq 99.5\%$)均购自上海国药集团化学试剂有限公司. 导电碳浆料(Carbon, 99%)购自上海迈拓崴有限公司. 未经特殊说明, 所有材料在使用前均未被进一步提纯.

TiCl_4 前驱液的配制: 冰浴搅拌下, 缓慢滴加9 mL TiCl_4 溶液于400 mL冰水中, 滴加完成后保持冰浴下搅拌5 min, 形成 0.2 mol mL^{-1} 的 TiCl_4 前驱液.

PbBr_2 溶液及CsBr溶液的配制: 在充满氮气的手套箱中称取7.38 g PbBr_2 于20 mL DMF中, 110°C下磁力搅拌至完全溶解, 形成 1 mol L^{-1} 的 PbBr_2 溶液; 称取0.5958 g CsBr于40 mL甲醇中, 45°C下磁力搅拌至完全溶解, 形成 0.07 mol L^{-1} 的CsBr溶液. 密封处理后备用.

1.2 器件制备

器件制备流程如图1所示, 首先将刻蚀好的FTO玻璃用清洁剂清洗, 再用无水乙醇超声清洗3次, 每次20 min. 将取出的玻璃吹干后放入紫外臭氧清洗机中清洗20 min, 接着放入等离子清洗机中清洗3 min. 将清洗完成的玻璃正面朝上放置于干净的透明玻璃培养皿中, 倒入110 mL TiCl_4 前驱液, 放入电热恒温鼓风干燥

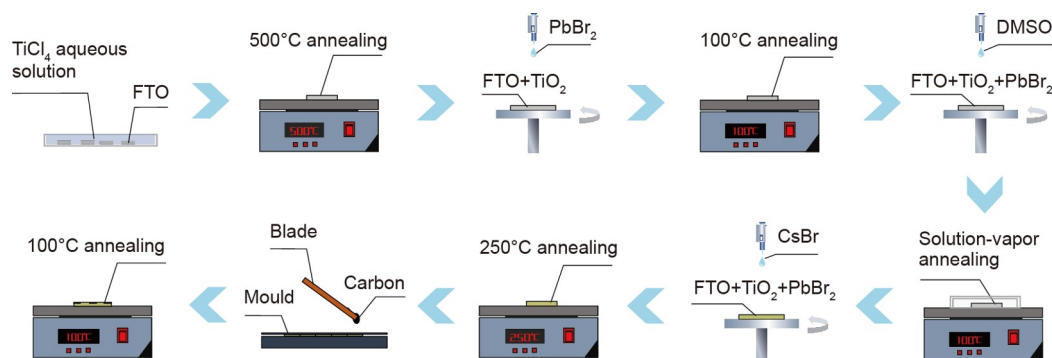


图1 (网络版彩色)器件制备流程图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the device fabrication process

箱中, 70°C下沉积50 min后取出. 分别用水和乙醇浸洗, 然后在匀胶机中甩干, 具体参数为4000 r min⁻¹、20 s, 120°C高温热台上退火5 min后将玻璃转移至马弗炉中, 500°C下煅烧1 h. 将沉积完TiO₂的玻璃臭氧处理20 min, 等离子处理6 min, 清洗完毕后开始旋涂钙钛矿层, 设置匀胶机参数为2000 r min⁻¹、30 s, 用移液枪吸取110 μL已配制的PbBr₂溶液滴加于TiO₂层之上. 对于后续的蒸气辅助退火步骤, 则需将旋涂完成后的玻璃转移至100°C的高温热台上, 在距玻璃4个角约1 cm处分别滴加50 μL的DMSO于热台上. 滴加完成后, 迅速用干净且规格为60 mm、高度为15 mm的培养皿盖住玻璃, 在DMSO蒸气氛围中退火30 min. 退火结束后, 待玻璃冷却, 设置匀胶机参数为2000 r min⁻¹、30 s, 用移液枪吸取120 μL已配制的CsBr溶液滴加于玻璃基底上, 旋涂完毕后将玻璃转移至250°C的高温热台上退火5 min, 以上过程重复9遍. 最后, 采用丝网印刷碳电极, 印刷结束后, 将电池转移至100°C的热台上干燥20 min. 至此, 电池的制备完成. 同时, 在相同条件下制备未经DMSO蒸气辅助退火处理的器件.

1.3 表征方法

在光强为100 W m⁻²的AM1.5G的模拟光源(Newport, PVIV-94043)下, 测试器件的电流密度-电压(current density-voltage, *J-V*)特性曲线, 通过Keithley-2400型数字源表记录测试结果. 使用场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)对PbBr₂薄膜和钙钛矿薄膜的表面形貌进行表征. 使用原子力显微镜(Bruker Multimode-8J German)对钙钛矿薄膜表面粗糙度进行表征. 使用X射线粉末衍射仪(Bruker D8 Advance)对钙钛矿层的晶体结构性质进行表征. 采用稳态荧光分光光谱仪(Thermo Scientific Lumina)和时间分辨光致发光光谱仪(time-resolution photoluminescence, TRPL, OmniFluo TRPL5)探究钙钛矿层的缺陷浓度和载流子非辐射复合强度. 瞬态光电流(transient photocurrent, TPC)和瞬态光电压(transient photovoltage, TPV)采用德国ZAHNER公司的Zahner型电化学工作站进行测试. 使用紫外可见光谱仪(ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 950)研究钙钛矿薄膜的吸光性能. 电化学阻抗采用德国IM6e型电化学工作站进行测试.

2 结果与讨论

为了研究DMSO蒸气辅助退火对PbBr₂薄膜的影响,

对退火处理前后的PbBr₂薄膜进行了SEM测试, 如图2所示. 对比图2(a), (b)可以发现, 经DMSO蒸气辅助退火后, PbBr₂薄膜上的孔洞数量有了显著提高, 且孔洞大小较为均一, 形状规则, 均匀地分布在薄膜表面. 这种多孔结构的形成会增大PbBr₂与CsBr反应的接触面积, 从而加速其反应, 并促进扩散形成晶粒较大的CsPbBr₃晶体, 提高钙钛矿薄膜的均一性^[16]. 同时, 通过对比钙钛矿薄膜的SEM图(图2(c), (d))可以看出, 经DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜更加均匀, 晶粒尺寸更大, 晶界密度更小. 这说明DMSO蒸气辅助退火处理能够改善钙钛矿薄膜的质量, 从而减少非辐射复合现象, 使得载流子的迁移效率更高, 最终有效提高PSCs的光电性能^[17].

为了进一步探究钙钛矿薄膜粗糙度的变化, 对其进行了原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)表征. 由图3(a), (b)可知, 相较于空白器件, 经DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜的均方根粗糙度由50.4 nm降低至36.7 nm. 这说明经过DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜质量变高, 孔隙变少, 能够有效地减少载流子发生非辐射复合的现象. 同时, 粗糙度的降低能够有效地提高钙钛矿吸光层与其他功能层之间的界面匹配, 使载流子的传输效率更高^[18]. 粗糙度的降低可归因于在DMSO蒸气辅助退火过程中形成了多孔结构的PbBr₂薄膜, 这增大了其与CsBr的接触面积, 有利于加速PbBr₂与CsBr的反应, 从而形成较均一的CsPbBr₃钙钛矿薄膜.

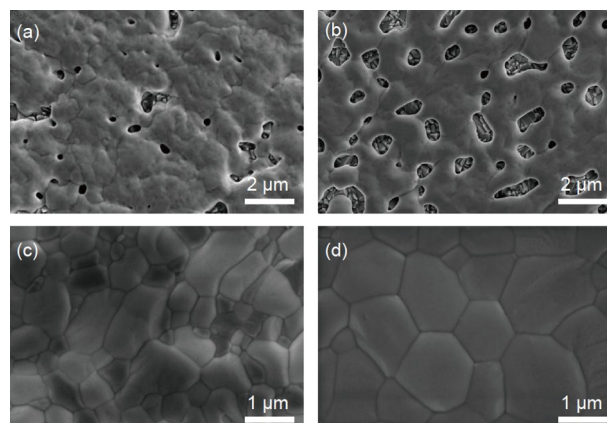


图2 SEM表面图. (a) PbBr₂薄膜; (b) 经DMSO蒸气辅助退火后的PbBr₂薄膜; (c) 钙钛矿薄膜; (d) 经DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜

Figure 2 SEM surface images. PbBr₂ films without (a) and with (b) DMSO vapor-assisted annealing; perovskite films without (c) and with (d) DMSO vapor-assisted annealing

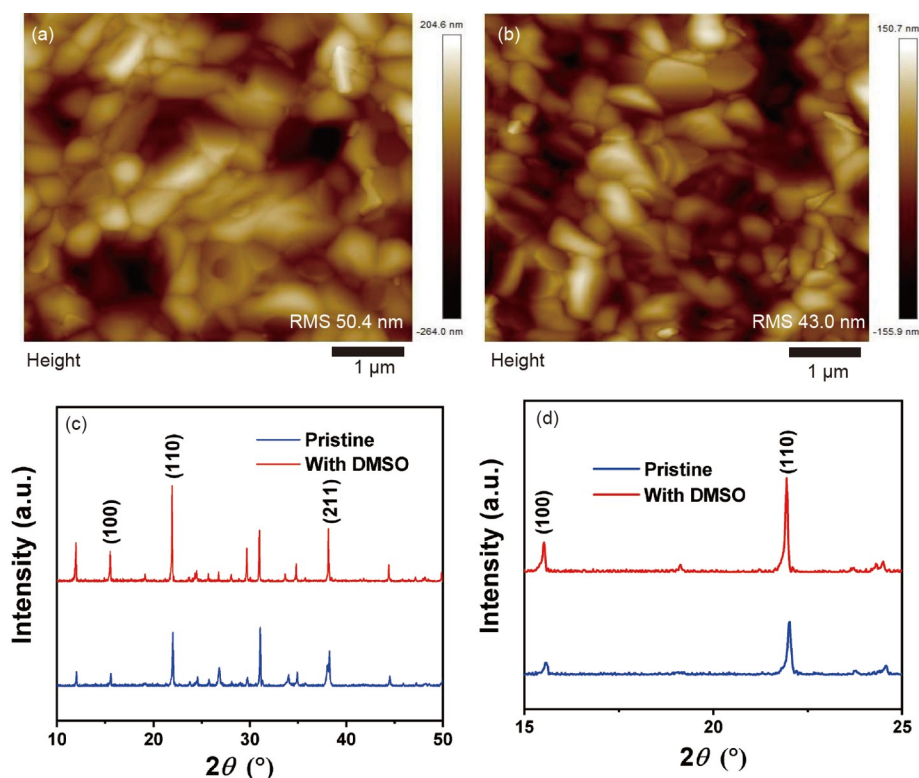


图3 钙钛矿薄膜的AFM图和XRD谱图. 钙钛矿薄膜(a)和经DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜(b)AFM图. (c) 钙钛矿薄膜与DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜的XRD谱图. (d) 局部放大的XRD谱图

Figure 3 AFM images and XRD images of perovskite films. AFM images of perovskite films without (a) and with (b) DMSO vapor-assisted annealing. (c) XRD image of perovskite films without and with DMSO vapor-assisted annealing. (d) Partially enlarged XRD image

为了进一步分析钙钛矿薄膜中 CsPbBr_3 相的结晶情况, 我们测试了空白钙钛矿薄膜以及经DMSO溶剂辅助退火后的钙钛矿薄膜的X射线衍射谱图. 如图3(c), (d)所示, 15.7° 、 21.5° 和 37.7° 处的衍射峰分别对应于 CsPbBr_3 晶体的(100)、(110)、(211)三个晶面^[19]. 对比图3(c)的两组曲线可以发现, 经过DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜, 其 CsPbBr_3 晶体的3个晶面所对应的衍射峰强度增大, 且更为尖锐. 图3(d)为局部放大的XRD谱图, 可以更加明显地看出, 经过DMSO蒸气辅助退火后的 CsPbBr_3 晶体在 15.7° 和 21.5° 处的衍射峰明显增强. 这说明 CsPbBr_3 的相纯度相较于空白薄膜有所提升, 结晶性也得到改善, 这与之前在SEM图像中所观察到的现象相符. 这一现象的发生说明, 经过DMSO蒸气辅助退火处理 PbBr_2 所形成的多孔结构促进了 CsBr 的扩散, 有利于 CsPbBr_3 晶体的长大, 有效提高了钙钛矿薄膜的相纯度^[15].

图4(a), (b)是结合SEM、AFM和XRD表征结果所绘制的空白组和实验组 CsPbBr_3 钙钛矿成膜过程的示

意图, 以更加直观地展示出 PbBr_2 薄膜多孔结构形成过程及其优化后形成的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜的机理. 在DMSO蒸气辅助退火过程中, DMSO蒸气会先与 PbBr_2 形成 $\text{PbBr}_2(\text{DMSO})$ 中间复合物; 随后, 在持续加热的作用下, 中间复合物会释放出DMSO, 从而形成多孔结构的 PbBr_2 薄膜, 这增大了 PbBr_2 与之后旋涂的 CsBr 接触面积, 从而促使两者充分反应. 除此之外, 多孔结构还可以提供多余的空间, 促进晶粒间的扩散, 进一步提高 CsPbBr_3 的结晶性, 最终形成晶界更少、晶粒更大、杂相更少的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜.

为了探究DMSO溶剂蒸气退火处理对钙钛矿薄膜载流子转移动力学的影响, 对DMSO溶剂蒸气退火处理前后的钙钛矿薄膜进行稳态光致发光光谱(PL)以及时间分辨光谱(TRPL)的测试. 图5(a)为空白组与实验组钙钛矿薄膜的PL谱图, 可以看出, 经过DMSO蒸气辅助退火后, 钙钛矿薄膜的荧光强度明显增大, 表明DMSO退火处理后的缺陷浓度有了显著降低, 载流子的非辐射复合得到抑制^[20]. 图5(b)是相关薄膜对应的TRPL光

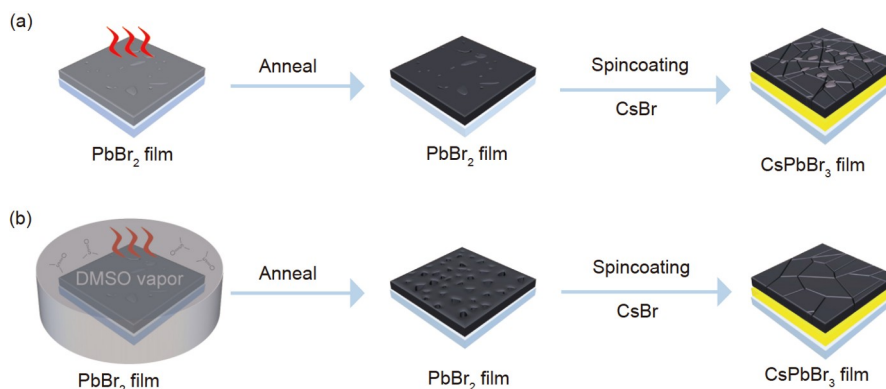


图 4 CsPbBr₃钙钛矿成膜过程示意图. (a) 空白组; (b) 实验组

Figure 4 Schematic diagram of CsPbBr₃ perovskite film-formation processes. (a) The pristine group; (b) the experimental group

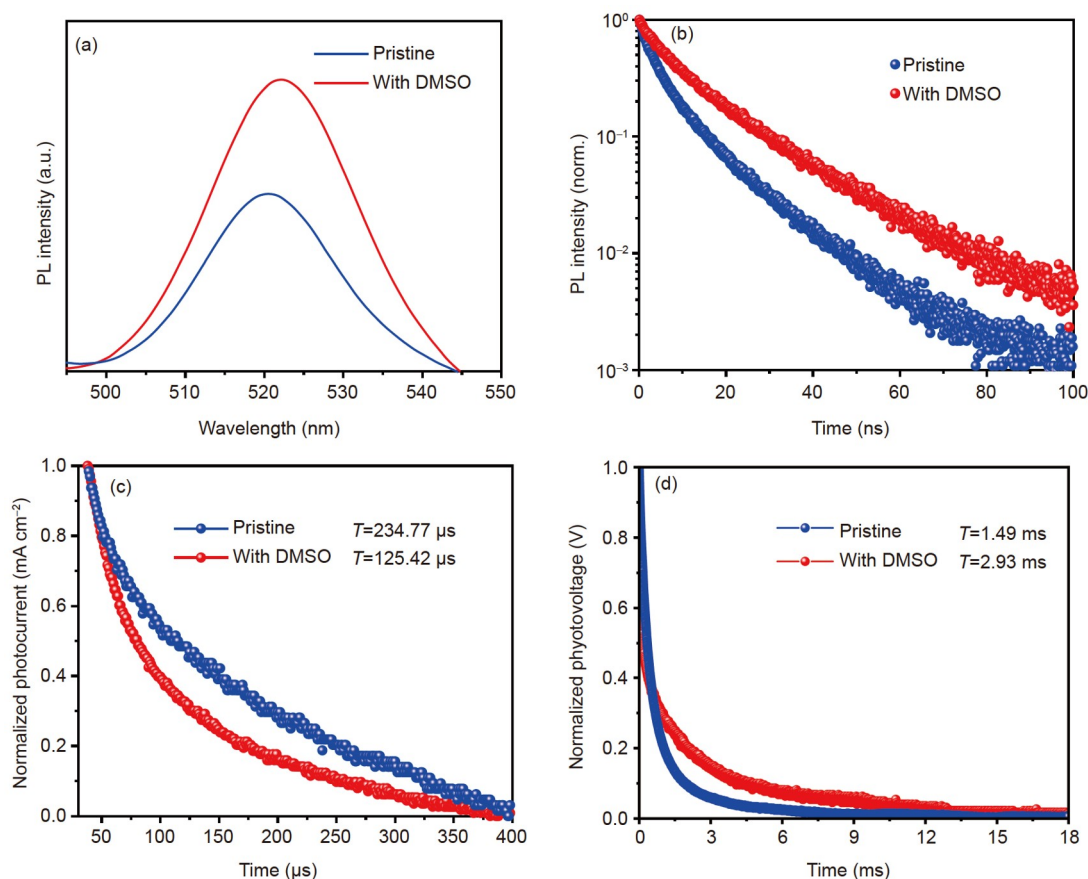


图 5 钙钛矿太阳能电池载流子传输与复合过程的研究. DMSO蒸气辅助退火和热退火处理后钙钛矿薄膜的PL(a)和TRPL(b)谱图; 相应器件的TPC(c)和TPV(d)衰减曲线

Figure 5 Study on carrier transfer and recombination process of perovskite solar cells. PL (a) and TRPL (b) spectra of perovskite films with and without DMSO vapor-assisted annealing; TPC (c) and TPV (d) attenuation curves of the corresponding devices

谱, 我们通过双指数函数对其衰减过程进行了拟合^[21]:

$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$, 其中相关参数(衰减振幅 A_1 、 A_2 , 快衰减寿命 τ_1 , 慢衰减寿命 τ_2)如表1所示. 根

据以上参数, 载流子的平均衰减寿命(τ_{ave})可以通过下式^[22]进行计算: $\tau_{ave} = A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2$. 计算结果表明, 经过DMSO蒸气辅助退火后, 钙钛矿薄膜的平均载流子寿命由10.78 ns增至16.36 ns, 说明退火处理确实能有效

表1 空白薄膜与经DMSO蒸气辅助退火钙钛矿薄膜TRPL的拟合参数

Table 1 The fitted TRPL data for perovskite films with and without DMSO vapor-assisted annealing

样品	$\tau_{\text{ave}}(\text{ns})$	$\tau_1(\text{ns})$	$A_1(\%)$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_2(\%)$
空白薄膜	10.78	14.80	62.10	4.24	37.90
钙钛矿薄膜	16.36	19.85	72.93	6.94	27.07

地降低钙钛矿薄膜的缺陷密度, 非辐射复合现象得到良好抑制, 与PL表征得出的结论一致。

同时, 我们对器件进行了瞬态光电流(TPC)和瞬态光电压(TPV)测试, 进一步研究DMSO蒸气退火对器件中载流子复合过程的影响。图5(c)为瞬态光电流谱图, 可以看出, 经DMSO蒸气辅助退火后的器件, 其载流子电荷提取寿命由234.77 μs 下降为125.42 μs , 说明经过DMSO蒸气辅助退火后, 载流子能够更为有效地被提取至电荷传输层中, 使得电荷传输速率更快。图5(d)为瞬态光电压谱图, 通过对比可以发现, 实验组的载流子电荷重组寿命为2.93 ms, 相比于空白器件的1.49 ms有显著增长, 说明DMSO蒸气辅助退火使得非辐射复合位点更少, 载流子复合速率得到了抑制, 有利于减少钙钛矿薄膜中载流子复合的现象^[23]。

为了探究经DMSO蒸气辅助退火后钙钛矿薄膜的吸光性能, 对空白以及实验组CsPbBr₃薄膜进行了紫外-可见光(UV-Vis)吸收谱图测试。如图6(a)所示, 经过DMSO蒸气辅助退火后的钙钛矿薄膜, 其在波长范围为350~520 nm处可见光的吸收系数明显大于空白钙钛矿薄膜。这说明经过DMSO蒸气辅助退火后, 钙钛矿薄膜的结晶度提高, 对可见光的吸收能力增强, 有利于器件短路电流(short-circuit current, J_{sc})的提升。

我们使用空间限制电流(space limited current, SCLC)方法测试了暗态条件下器件的 J - V 曲线, 以此来估算钙钛矿薄膜的缺陷态密度, 所采用的器件结构为FTO/TiO₂/perovskite/C。相应的计算公式为 $n_{\text{trap}} = 2\varepsilon_0\varepsilon_r V_{\text{TFL}}/ed^2$, 其中 n_{trap} 为缺陷态密度, ε_0 为真空介电常数, ε_r 为钙钛矿材料的介电常数, V_{TFL} 为陷阱极限填充

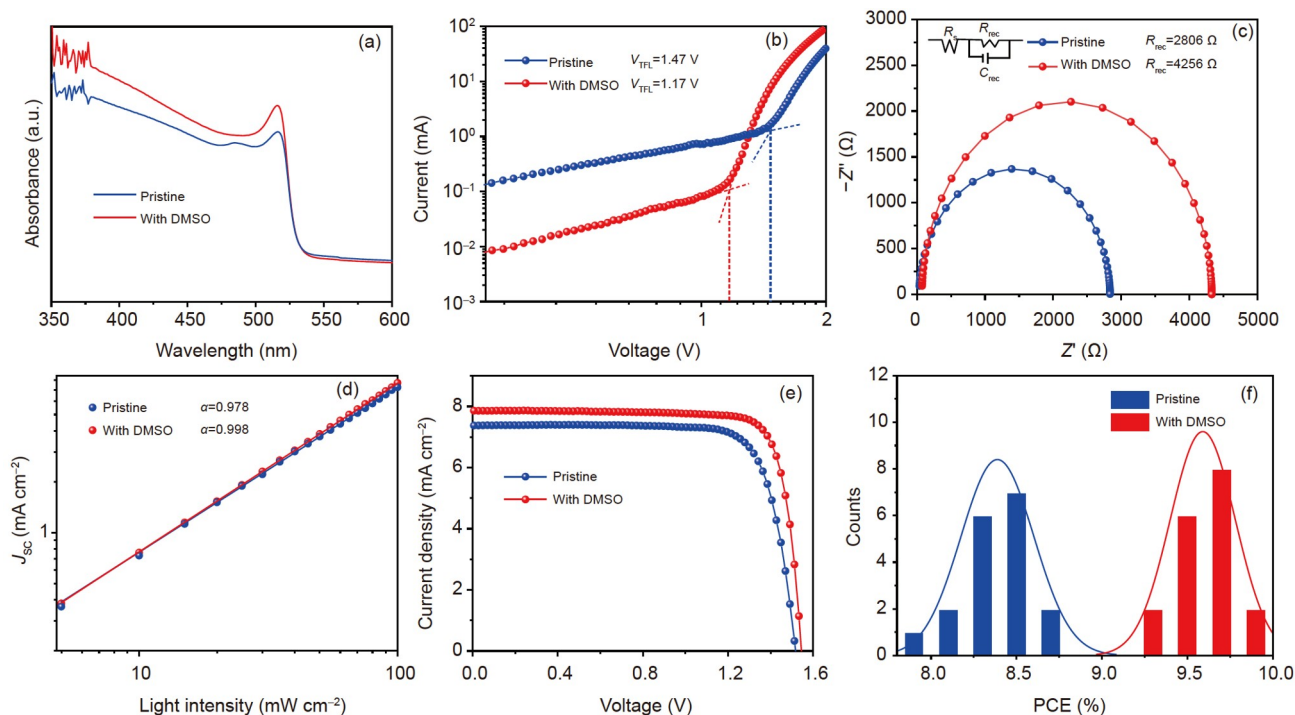


图6 钙钛矿太阳能电池性能的研究。(a) 钙钛矿薄膜的UV-Vis吸收光谱。(b) 暗态条件下不同钙钛矿器件的 J - V 曲线。(c) 暗态条件下不同钙钛矿器件的EIS图。(d) J_{sc} 与光强的关系曲线。(e) 不同退火方法的钙钛矿太阳能电池器件的 J - V 曲线。(f) 18组器件效率统计分布直方图

Figure 6 Study on the performance of perovskite solar cells. (a) UV-Vis absorption spectra of perovskite films. (b) J - V curves (b) and EIS spectra (c) of different perovskite devices in the dark state. (d) J_{sc} of the devices as a function of illumination intensity. (e) J - V curves of PSCs based on different annealing methods. (f) Device efficiency distribution histogram of 18 independent devices

电压, e 为电荷常数, d 为钙钛矿薄膜厚度^[24]。如图6(b)所示, 经过DMSO蒸气辅助退火后, V_{TFL} 由1.47 V下降至1.17 V。DMSO蒸气辅助退火后的CsPbBr₃器件的 n_{trap} 值为 $1.01 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 小于原始CsPbBr₃器件的 n_{trap} 值($1.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 说明DMSO蒸气辅助退火可以有效地降低钙钛矿薄膜的缺陷态密度。同时, 我们测量了在暗态条件下对器件加载1.4 V偏置电压的电荷阻抗谱图(EIS), 如图6(c)所示, 其中半圆的直径与器件中载流子的复合电阻 R_{rec} 有关。可以明显看出, 经DMSO蒸气辅助退火后, 钙钛矿器件的 R_{rec} (4256 Ω)明显大于空白器件的 R_{rec} (2806 Ω), 说明处理后器件内部载流子复合的阻力增大, 载流子复合更加困难。这有利于其被载流子传输层提取, 从而提高短路电流 J_{sc} 和填充因子(fill factor, FF), 进而提升器件的光电性能^[25]。为了探究 J_{sc} 对光强 I 的依赖性, 从而探究钙钛矿器件中双分子重组现象, 我们测试了两种器件在不同光强下的 J_{sc} , 如图6(d)所示。 J_{sc} 与 I 之间的关系可通过下式^[26]进行说明: $J_{\text{sc}} \propto I^{\alpha}$, 其中 α 是与双分子辐射复合有关的因子, 在图中表现为斜率, 其值越接近于1, 表明器件中的双分子复合更小。可以看出, 空白器件与经DMSO蒸气辅助退火器件的 α 值都比较接近于1。但经过DMSO蒸气辅助退火后, 器件的 α 值更接近于1, 说明经DMSO蒸气辅助退火后, 器件的缺陷辅助重组现象得到了进一步缓解^[27]。

图6(e)是空白器件与实验组器件的 J - V 曲线, 其光电性能参数列于表2中。从图6和表2可以看出, 经DMSO蒸气辅助退火后的器件, 其 V_{oc} 为1.55 V, J_{sc} 为7.87 mA cm⁻², FF为81.58%, 实验组器件的各项参数相较于空白组都有了一定的提升, 其PCE也从8.73%提升至9.95%。此外, 与同类CsPbBr₃基器件参数对比的结果如表3所示。同时, 为了

表 2 空白器件与经DMSO蒸气辅助退火后器件的光电性能参数表

Table 2 Photovoltaic parameters of devices with and without DMSO vapor-assisted annealing

样品	$V_{\text{oc}}(\text{V})$	$J_{\text{sc}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF(%)	PCE(%)
空白器件	1.52	7.38	77.99	8.73
经DMSO蒸气辅助退火后器件	1.55	7.87	81.58	9.95

验证 J - V 曲线数据的重复性, 我们统计了18组空白器件以及实验器件的光电转换效率, 并绘制成统计直方分布图, 如图6(f)所示。可以看出, 经过DMSO蒸气辅助退火后, 器件的平均转换效率都明显大于空白器件, 这与 J - V 曲线的结果相吻合, 说明通过DMSO蒸气辅助退火技术^[28]来优化钙钛矿太阳能电池器件可行性较强。

3 结论

本文通过DMSO溶剂蒸气辅助退火的方式优化薄膜, 即对首先形成的PbBr₂薄膜进行DMSO蒸气辅助退火, 使PbBr₂薄膜逐步转变为多孔结构, 这有利于在随后的旋涂过程中促进PbBr₂与CsBr相互作用, 从而形成较大的CsPbBr₃晶粒。结果表明, 经DMSO蒸气辅助退火后, 钙钛矿薄膜的形貌得到了一定的改善, CsPbBr₃结晶性增强, 薄膜中的缺陷密度减小且非辐射复合现象得到抑制, 从而提高了载流子传输效率, 提升了器件性能。最终, 经DMSO蒸气辅助退火后, V_{oc} 达到了1.55 V, FF达到了81.58%, 光电转换效率从8.73%提升至9.95%, 相对于空白组器件其光电性能有了很大的提升。此外, 18组器件绘制的统计分布直方图数据表明DMSO蒸气辅助退火这一工艺技术具有良好的重复性及可行性。

表 3 CsPbBr₃基器件结构及其对光伏参数影响的文献综述

Table 3 A literature review of CsPbBr₃ based device structures and the effects on photovoltaic parameters

对PbBr ₂ 薄膜处理	器件结构	$V_{\text{oc}}(\text{V})$	$J_{\text{sc}}(\text{mA cm}^{-2})$	FF(%)	PCE(%)
掺杂SnBr ₂ ^[29]	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.37	7.66	82.22	8.63
掺杂InBr ₃ ^[30]	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.38	6.52	72	6.48
掺杂PbCl ₂ ^[31]	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.571	7.47	82.93	9.73
掺杂Eu ^[32]	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.4523	6.33	79.19	7.28
掺杂HBr ^[33]	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.36	7.47	68	6.91
掺杂KBr ^[34]	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.514	7.25	78.4	8.61
掺杂苯甲醚反溶剂 ^[35]	FTO/c-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.25	7.49	68.9	6.5
DMSO蒸气辅助退火	FTO/c-TiO ₂ /CsPbBr ₃ /carbon	1.55	7.87	81.58	9.95

参考文献

- 1 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 2 Wang R, Mujahid M, Duan Y, et al. A review of perovskites solar cell stability. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808843
- 3 Niu G, Guo X, Wang L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 8970–8980
- 4 Kulbak M, Gupta S, Kedem N, et al. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 167–172
- 5 Zhang C, Liang S, Liu W, et al. Ti₁-graphene single-atom material for improved energy level alignment in perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2021, 6: 1154–1163
- 6 Tong G, Ono L K, Qi Y. Recent progress of all-bromide inorganic perovskite solar cells. *Energy Technol*, 2020, 8: 1900961
- 7 Zhao Z, Sun W, Li Y, et al. Simplification of device structures for low-cost, high-efficiency perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 4756–4773
- 8 Zou Y, Li Z, Chen H H, et al. Effect of interfacial modification for TiO₂-based planar perovskite solar cells using NaTFSI (in Chinese). *Chin J Lumin*, 2021, 42: 682–690 [邹宇, 李昭, 陈衡慧, 等. NaTFSI界面修饰对平面TiO₂基钙钛矿太阳能电池的影响. *发光学报*, 2021, 42: 682–690]
- 9 Chang X, Li W, Zhu L, et al. Carbon-based CsPbBr₃ perovskite solar cells: All-ambient processes and high thermal stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 33649–33655
- 10 Stoumpos C C, Malliakas C D, Peters J A, et al. Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr₃: A new material for high-energy radiation detection. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 2722–2727
- 11 Yuan H, Zhao Y, Duan J, et al. All-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cell with 10.26% efficiency by spectra engineering. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 24324–24329
- 12 Liu X, Liu Z, Tan X, et al. Novel antisolvent-washing strategy for highly efficient carbon-based planar CsPbBr₃ perovskite solar cells. *J Power Sources*, 2019, 439: 227092
- 13 Zhu J, He B, Gong Z, et al. Grain enlargement and defect passivation with melamine additives for high efficiency and stable CsPbBr₃ perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2020, 13: 1834–1843
- 14 Tang K C, You P, Yan F. Highly stable all-inorganic perovskite solar cells processed at low temperature. *Sol RRL*, 2018, 2: 1800075
- 15 Wang Y, Li S, Zhang P, et al. Solvent annealing of PbI₂ for the high-quality crystallization of perovskite films for solar cells with efficiencies exceeding 18%. *Nanoscale*, 2016, 8: 19654–19661
- 16 Liu J, Zhu L, Xiang S, et al. Growing high-quality CsPbBr₃ by using porous CsPb₂Br₅ as an intermediate: A promising light absorber in carbon-based perovskite solar cells. *Sustain Energy Fuels*, 2019, 3: 184–194
- 17 Liu X, Wu J, Guo Q, et al. Pyrrole: An additive for improving the efficiency and stability of perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 11764–11770
- 18 Liu H, Liang C J, Zhang H M, et al. Effects of surface morphology on the ionic capacitance and performance of perovskite solar cells. *Jpn J Appl Phys*, 2017, 56: 090305
- 19 Zhu J, He B, Yao X, et al. Phase control of Cs-Pb-Br derivatives to suppress 0D Cs₄PbBr₆ for high-efficiency and stable all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells. *Small*, 2022, 18: 2106323
- 20 Zhu W, Bao C, Lü B, et al. Dramatically promoted crystallization control of organolead triiodide perovskite film by a homogeneous cap for high efficiency planar-heterojunction solar cells. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 12535–12542
- 21 Du Y, Wu J, Zhang X, et al. Surface passivation using pyridinium iodide for highly efficient planar perovskite solar cells. *J Energy Chem*, 2021, 52: 84–91
- 22 Wu Z, Liu Z, Hu Z, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells via modification of energy levels at the perovskite/carbon electrode interface. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804284
- 23 Luo D, Su R, Zhang W, et al. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 44–60
- 24 Jiang S, Wu C C, Li F, et al. Machine learning (ML)-assisted optimization doping of KI in MAPbI₃ solar cells. *Rare Met*, 2021, 40: 1698–1707
- 25 Wang G, Dong W, Gurung A, et al. Improving photovoltaic performance of carbon-based CsPbBr₃ perovskite solar cells by interfacial engineering using P3HT interlayer. *J Power Sources*, 2019, 432: 48–54
- 26 Wang S, Cao F, Sun W, et al. A green Bi-Solvent system for processing high-quality CsPbBr₃ films in efficient all-inorganic perovskite solar cells. *Mater Today Phys*, 2022, 22: 100614
- 27 Blom P W M, Mihaileti V D, Koster L J A, et al. Device physics of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv Mater*, 2007, 19:

1551–1566

- 28 Zhong Y, Seeberger D, Herzig E M, et al. The impact of solvent vapor on the film morphology and crystallization kinetics of lead halide perovskites during annealing. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2021, 13: 45365–45374
- 29 Guo H, Pei Y, Zhang J, et al. Doping with SnBr₂ in CsPbBr₃ to enhance the efficiency of all-inorganic perovskite solar cells. [J Mater Chem C](#), 2019, 7: 11234–11243
- 30 Meng X, Chi K, Li Q, et al. Fabrication of porous lead bromide films by introducing indium tribromide for efficient inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells. [Nanomaterials](#), 2021, 11: 1253
- 31 Li X, He B, Gong Z, et al. Compositional engineering of chloride ion-doped CsPbBr₃ halides for highly efficient and stable all-inorganic perovskite solar cells. [Sol RRL](#), 2020, 4: 2000362
- 32 Karunakaran S K, Arumugam G M, Yang W, et al. Europium (II)-doped all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells with carbon electrodes. [Sol RRL](#), 2020, 4: 2000390
- 33 Han X, Wang X, Feng J, et al. Carrier mobility enhancement in (121)-oriented CsPbBr₃ perovskite films induced by the microstructure tailoring of PbBr₂ precursor films. [ACS Appl Electron Mater](#), 2021, 3: 373–384
- 34 Li Y, Duan J, Yuan H, et al. Lattice modulation of alkali metal cations doped Cs_{1-x}R_xPbBr₃ halides for inorganic perovskite solar cells. [Sol RRL](#), 2018, 2: 1800164
- 35 Liu C, Liu Z, Chen J L, et al. Photovoltaic performance improvement of all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells by antisolvent assisted crystallization. [ChemistrySelect](#), 2022, 7: e202202793

Summary for “DMSO 蒸气辅助退火对 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池性能的影响”

Effects of DMSO vapor-assisted annealing on the performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells

Kaibo Liang, Yangyang Zhang, Chenhao Wang, Guoxin Hua, Wudan Yang, Yinuo Jin, Chunhong Zhang, Shaotian Chen, Chenwei Zhu & Weihai Sun*

Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education, Fujian Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials, Institute of Materials Physical Chemistry, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

* Corresponding author, E-mail: sunweihai@hqu.edu.cn

Perovskites solar cells (PSCs) have become a research hotspot in the photovoltaic field due to their skyrocketing power conversion efficiency (PCE), low cost and simplicity in fabrication procedures. The current PSCs have attained PCE over 25%, which is very close to the efficiency of traditional silicon based solar cells. However, the stability issues stop the further commercialization processes of PSCs. The major problem lies on the ingredients of perovskite that contains versatile organic ammonium cations, leading to the deformation of as-constructed devices under continuous illumination or exposure to atmosphere.

Therefore, to improve the durability of PSCs fundamentally, the all-inorganic CsPbBr₃ perovskite and PSCs based on it have received great attention. Different from other photovoltaic perovskites, the deposition of CsPbBr₃ normally utilizes a multistep spin-coating method, leaving many uncertainties about the film quality. More precisely, the solution-processed CsPbBr₃ film often lacks homogeneity and purity with undesirable phases randomly distributed, which is detrimental for the photoelectric performance of the device. For the multistep method, the PbBr₂ film is firstly deposited, and then CsBr is spinning for several times to form the CsPbBr₃ layer. Therefore, the quality of the first deposited PbBr₂ film can exert a great influence on the morphology and crystallinity of the subsequently formed CsPbBr₃ film. Many studies following this approach tend to focus on the modulation of the PbBr₂ precursor solution, whereas few have reported post-treatment (PT) procedures implemented on the PbBr₂ film. In fact, PT is already a widely accepted proposal to the PbI₂ film, contributing to the formation of a compact, homogeneous and uniform perovskite film with large grain sizes.

In consequence, a facile PT methodology was developed to regulate the microstructure and crystallinity of the first deposited PbBr₂ film, which is inspired by the solvent vapor-assisted annealing (SVAA) technology that has been broadly applied in the PT for PbI₂. The after-spinning PbBr₂ film is transferred to an atmosphere saturated with dimethyl sulfoxide (DMSO), and the PbBr₂ crystals can further transform into a porous structure under this condition, which accelerated the reaction with CsBr subsequently. The main results and discussions are listed below.

(1) The SVAA-treated PbBr₂ film displays a higher porosity than the pristine one, providing numerous diffusion paths for the CsBr solution. According to the images of scanning electron microscope, this PbBr₂ scaffold can improve the growth kinetics of CsPbBr₃ grains, which effectively enhances the grain size and evenness of the resulted CsPbBr₃ film.

(2) A series of optical and electrochemical tests prove that the defect density within the CsPbBr₃ film can be greatly reduced through SVAA modification. This can be attributed to the decreased grain boundaries and ameliorated crystallinity of the SVAA treated CsPbBr₃ film, beneficial for the extraction, transportation and collection of photogenerated carriers and the curb on nonradiative charge-carrier recombination.

(3) As a result, PSCs with the configuration of FTO/TiO₂/CsPbBr₃/carbon are fabricated. The devices treated with SVAA can attain an optimal PCE of 9.95%, which is an obvious enhancement in reference to the initial efficiency of 8.73%. Moreover, the reproducibility of CsPbBr₃ devices without encapsulation is also investigated, where a more centralized distribution of PCEs of SVAA-PSCs is demonstrated and the average efficiency of the modified devices is much higher than the untreated one.

all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells, dimethyl sulfoxide, solvent vapor-assisted annealing, porous structure

doi: [10.1360/TB-2022-1086](https://doi.org/10.1360/TB-2022-1086)