



# 物理技术研究用碳酸二乙酯改善平面钙钛矿太阳能电池的制备及性能\*

郝亚男 张文修 刘海旭 于威 路万兵

(河北大学物理科学与技术学院新能源光电器件国家地方联合工程实验室 河北保定 071000)

(收稿日期:2019-08-21)

**摘要:**反溶剂辅助结晶(ASAC)的方法已经广泛应用于制备钙钛矿太阳能电池(PSC),常用的反溶剂氯苯(CB)、甲苯(TL)等溶剂具有高毒性,会损害人体健康并且对环境有严重危害,业界急需寻求一种低毒、环境友好型的试剂替代CB等高毒性试剂作为反溶剂。碳酸二乙酯(DEC)具有和CB类似的溶剂特性。采用DEC制备的倒置平面钙钛矿太阳能电池(PSCs),其功率转换效率(PCE)达13.8%,优于氯苯基PSCs的13.1%。与CB相比,DEC制备的钙钛矿薄膜质量更高,载流子复合率更低,器件性能更好。这为大气环境下制备钙钛矿太阳能电池的工艺提供了可能性。

**关键词:**反溶剂辅助结晶 钙钛矿太阳能电池 功率转换效率 低毒

## 1 引言

有机-无机杂化钙钛矿由于其优异的光电特性,包括强光吸收、长载流子扩散长度和寿命、可调的带隙、基于溶液的简便工艺和低廉的制造成本吸引了世界范围内研究人员的广泛关注。近年来对钙钛矿材料性质,器件结构,以及相关界面等的不断研究优化,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率从最初的3.8%提高到24.2%<sup>[1]</sup>。众所周知,钙钛矿薄膜的质量极大地决定了器件性能的好坏,目前有多种方法,如ASAC、真空蒸发、两步顺序沉积、气相辅助沉积和添加剂辅助沉积已经用于获得高质量的钙钛矿薄膜<sup>[2,3]</sup>。其中反溶剂辅助结晶法因为操作便捷而被广泛应用。然而最常用的反溶剂如CB,TL等具有细胞毒性和致癌性且污染水源和土壤,限制了钙钛矿光伏器件的商业化应用,这促使人们寻找一种低毒对环境无污染的试剂替代CB,TL等高毒性试剂作为反溶剂<sup>[4]</sup>。

现在我们报道一种绿色反溶剂DEC,它具有毒性低,对环境污染小的优点。其具有和CB相似的溶剂特性,它的沸点是126~128℃,20℃时的饱和蒸气压是1.1 kPa(CB:132.2℃,1.33 kPa),DEC

主要用作硝酸纤维素、树脂和一些药物(如红霉素)的溶剂。DEC用于制备倒置平面钙钛矿太阳能电池获得了13.8%的PCE,优于CB基PSCs的13.1%。这归功于其钙钛矿薄膜更平整的表面和更大的晶粒尺寸,更少的体缺陷态也使DEC基钙钛矿有更低的电荷复合率。

## 2 实验部分

实验所用衬底刻蚀的氟掺杂的氧化锡(FTO)玻璃( $7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ , Nippon Sheet Glass, 日本),FTO玻璃衬底依次用衬底清洗剂、丙酮、异丙醇、去离子水超声波清洗15 min,然后储存在异丙醇中备用。衬底在使用前用氮气流快速干燥,然后在臭氧清洗仪中臭氧处理15 min,去除表面有机污染物,增加表面亲水性。室温下在FTO衬底上旋涂(4 500 rpm, 30 s)聚3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(Poly 3,4-ethylenedioxythiophene/Poly styrenesulfonate, PEDOT:PSS)溶液,并在恒温鼓风干燥箱中130℃退火15 min,制得空穴传输层。制备含有FAI(1 M),PbI<sub>2</sub>(1.1 M),MABr(0.2 M)和PbBr<sub>2</sub>(0.2 M)的无水DMF:DMSO 4:1(V:V)的前体溶液,然后将预先溶解在DMSO中的1.5 M

\* 国家重点研发计划项目,项目编号:2018YFB1500601;国家自然科学基金,基金编号:5177051;河北省自然科学基金,基金编号:A2016201025

作者简介:郝亚男(1994-),女,在读硕士研究生,研究方向为环保型新能源材料与器件。

储备溶液的 CsI 加入到混合的钙钛矿前体中, 以获得所需的三重阳离子钙钛矿前体溶液. 该三重阳离子钙钛矿溶液通过两步旋涂程序 (10 s, 1 000 rpm, 30 s, 4 000 rpm) 旋涂, 在结束前 5 s 滴加 CB 或 DEC 作为反溶剂. 所有钙钛矿层在 100 °C 退火 1 h. 之后, 通过以 2 000 rpm 旋涂 40 s 沉积一层 PC61BM (CB 中  $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). 然后, 在 PC61BM

的顶部通过荫罩热蒸发一层约 8 nm 厚的 BCP, 最后蒸发 100 nm 厚的银电极.

### 3 结果与讨论

为简便起见, 将 DEC, TL, CB 处理的钙钛矿薄膜分别记为 DEC-P, TL-P, CB-P. 图 1 展示了反溶剂法制备钙钛矿薄膜的沉积过程.

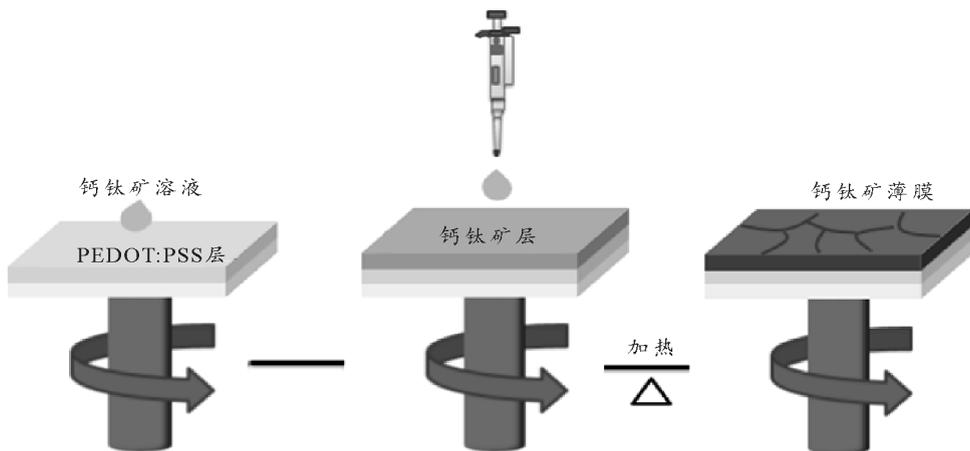


图 1 钙钛矿薄膜沉积示意图

首先将钙钛矿前体溶液滴在 PEDOT : PSS / FTO 衬底上, 将衬底加速到一定的转速<sup>[5]</sup>. 然后在旋涂过程中在钙钛矿固体沉淀之前将 CB 或 DEC 滴到湿膜表面上. 快速结晶形成均匀、致密的前体膜. 在 100 °C 下退火 60 min 后, 从前体膜获得钙钛矿膜. 如前所述, DEC 具有和 CB 相似的溶剂特性. 当将 DEC 滴在透明无色湿膜上时, 薄膜立即变成浅棕色并产生镜面状表面, 这表明 DEC 用作从 N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF) / 二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 溶剂中沉淀钙钛矿的反溶剂, 实验现象与使用 CB 作为反溶剂的情况相似.

为了进一步确定 DEC 对钙钛矿结晶性质的影响, 我们分别进行了 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和紫外可见光分光光度计 (UV-vis) 吸收测试. 如图 2(a) 所示, 尖锐的衍射峰出现在  $14.1^\circ, 19.9^\circ, 24.5^\circ, 28.3^\circ, 31.7^\circ, 34.8^\circ, 40.5^\circ$  和  $43.0^\circ$ , 相匹配与 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220) 和 (221) 具有 0.63 nm 晶格常数的立方相钙钛矿的平面. 如图 2(b) 所示, CB-P 和 DEC-P 的重叠吸收特征表明获得了类似的膜特征 (结晶度、厚度、表面覆盖率等). 总之, DEC-P 具有与 CB-P 类似的结晶和吸收特征, 表明 DEC 具有辅助生成高质量钙钛矿薄膜的能力.

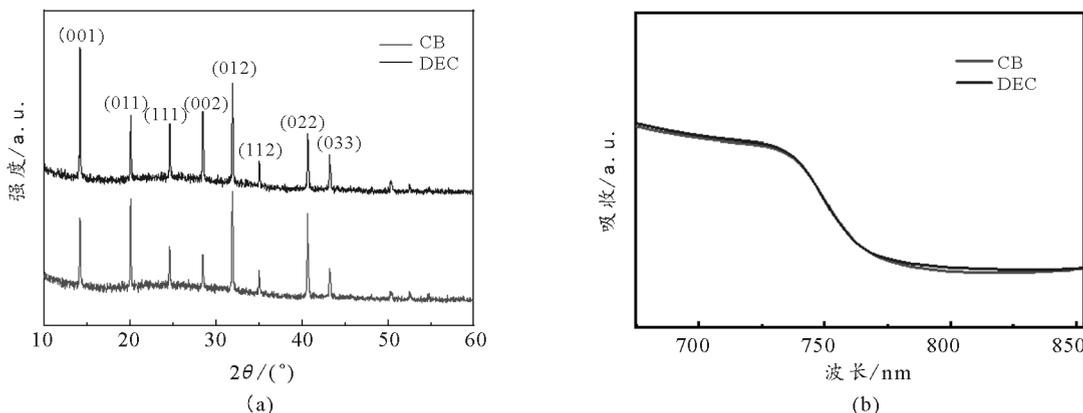


图 2 不同反溶剂制备的钙钛矿薄膜的 X 射线衍射图 (a) 和紫外可见吸收光谱 (b)

为了进一步探索这些薄膜的电子特性,测试获得了稳态光致发光(PL)光谱和时间分辨PL(TRPL)光谱. 稳态 PL 光谱所示[图 3(a)], DEC-P 膜的 PL 强度远高于 CB-P 膜的 PL 强度. 这表明当用 DEC 处理时,钙钛矿膜的质量增强. 为了

量化钙钛矿薄膜内的电荷复合,我们测量了两种薄膜的 TRPL 衰减,结果显示在图 3(b)中. 表明 DEC-P 的光生载流子的复合率更低. 这表明 DEC-P 中较少的晶界可以减少钙钛矿层中的电荷陷阱态,从而导致较慢的电荷复合.

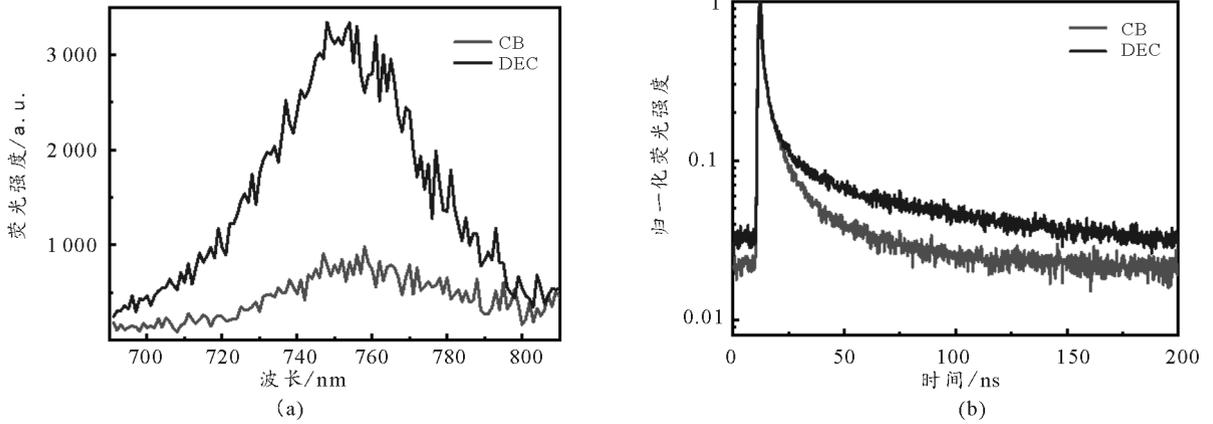


图3 通过不同的反溶剂制备的钙钛矿薄膜的稳态光致发光(PL)光谱(a)和时间分辨PL(TRPL)光谱(b)

用不同反溶剂制成的最佳器件的正向和反向偏压扫描下的电流密度-电压(J-V)曲线如图 4(a)所示. 基于 DEC-P 的 PSC 通过反向扫描显示开路电压( $V_{oc}$ )为 0.92 V,短路电流密度( $J_{sc}$ )为  $19.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,填充因子(FF)为 76.5%,产生 13.8% 的 PCE. 相应地,对于基于 CB-P 的 PSC,通过反向扫描获得了 0.87 V 的  $V_{oc}$ ,  $17.65 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的  $J_{sc}$  和 71.8% 的 FF,从而产生整体 PCE 为 13.1%. 与 CB-P PSC 相比,使用 DEC-P 光吸收剂的太阳能电池可以将所有  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  和 FF 提高到更高的值. 可以在前向扫描数据中找到相同的方案. 这些结果清楚地表明,DEC-P 可以将 PCE 提高到两个扫描方向的

较高值,并且呈现较小的 J-V 滞后,这可归因于 DEC-P 中较低的电荷复合率. 此外,更光滑的 DEC-P 表面还可以提供更好的界面接触,这可以减少接触屏障并由此增强电荷传输. 通过测试外量子效率(EQE)光谱[图 4(b)]以验证上述测量. 光谱覆盖了 300 至 800 nm 的整个可见光范围,光响应边缘为 780 nm. 正如预期的那样,EQE 高度随着反溶剂而变化,  $\text{CB} < \text{DEC}$ ,与  $J_{sc}$  值呈现相同的趋势. 最佳 DEC PSC 的积分电流密度为  $17.67 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,高于其参考电池, CB PSC 的值为  $17.21 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 所有数值都在合理的误差范围内,并与 J-V 测量值很好地匹配.

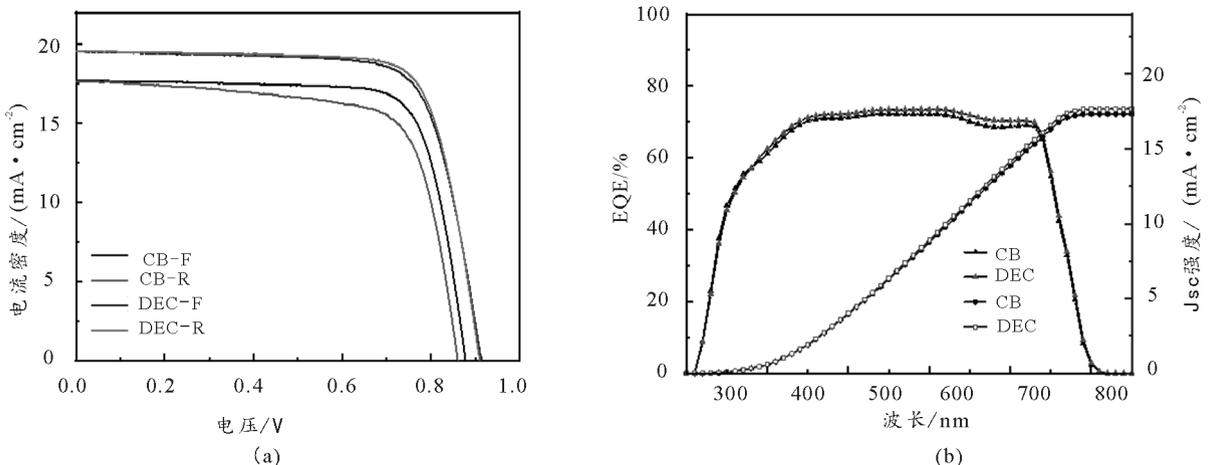


图4 CB-P PSC 和 DEC-P PSC 的在不同扫描方向上的典型 J-V 曲线(a)和 EQE 光谱(b)



# 高中物理中时间观念的形成

韩静波

(浙江省路桥中学 浙江台州 318050)

(收稿日期:2019-06-19)

**摘要:**时间是生活最基本的概念之一,在高中物理中,多次涉及时间概念,物理学科核心素养应该包含时间观念的形成.从学生在高中涉及对时间理解的困难出发,进行有意识、有计划、有组织地学习,可以形成科学的时间观念,并以相对论对时间的论述,又一次提升时间的观念.

**关键词:**时间 观念 核心素养

物理学科核心素养的物理观念主要包括:(1)物质观念;(2)运动观念;(3)相互作用观念;(4)能量观念等等.笔者认为还应该加上一个观念——时间观念.

时间是国际单位制规定的7个基本量之一,它存在于人类活动的任何一个角落,既与运动紧密关联,又似乎是游离在外的一个度量标尺.人们对于时间的概念既熟悉又陌生,不深究似乎人人知道,一深究却又讲不清,道不明.在高中物理教学中,多次涉

及到时间的概念,我们应该去面对时间这个基本而重要的概念,形成对时间正确的认识有利于物理的学习,进而形成科学的时间观念.

## 1 高中物理关于时间的困惑

困惑主要有:(1)打点计时器明明是个打点器为什么说是计时器;(2)自由落体“时间尺”不均匀的原因;(3) $v-t$ 、 $x-t$ 图像的时间轴理解;(4)运动学方程解出时间 $t$ 为负数的含义;(5)沙摆水平运动

## 4 结论

(1)XRD和UV-vis测试结果表明,DEC-P具有与CB-P类似的结晶和吸收特征,DEC具有辅助生成高质量钙钛矿薄膜的能力.

(2)PL和TRPL测试结果表明,DEC-P的质量更强,光生载流子的复合率更低. DEC-P中较少的晶界可以减少钙钛矿层中的电荷陷阱态,从而导致较慢的电荷复合.

(3)J-V和EQE测试结果表明,使用DEC-P光吸收剂的太阳能电池可以将 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 和FF提高到更高的值,并且呈现较小的J-V滞后. DEC用于制备倒置平面钙钛矿太阳电池获得了13.8%的PCE,优于CB基PSCs的13.1%.因此,DEC可以作为一种环保的反溶剂,获得高质量的钙钛矿,这对开发高效的钙钛矿光伏器件和其他光电器件具有重要意义.

## 参考文献

- Chen Y, Li N, Wang L, et al. Impacts of alkaline on the defects property and crystallization kinetics in perovskite solar cells[J]. Nature Communications, 2019, 10(1)
- Xiao, Zhengguo, Kerner, et al. Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites[J]. Nature Photonics, 2017, 11(2):108 ~ 115
- Wu Y, Xie F, Chen H, et al. Thermally Stable MAPbI<sub>3</sub>, Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm<sup>2</sup>, achieved by Additive Engineering[J]. Advanced Materials, 2017: 1701073
- Tongle Bu, Lan Wu, Xueping Liu, et al. Synergic Interface Optimization with Green Solvent Engineering in Mixed Perovskite Solar Cells[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(20):1700576
- 刘大超,崔运超,李光,等. 阳极界面修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响[J]. 光子学报, 2017, 46(2): 0223003