

Cu_xO 用于调控全无机碳基 CsPbI_2Br 钙钛矿太阳能电池的界面性能

孙北 郑申申 迟文晖 陈康来 张翔 徐坤宇 陈华梅 谢亚红

Improved interface performance of all inorganic carbon based CsPbI_2Br perovskite solar cells using Cu_xO

SUN Bei, ZHENG Shenshen, CHI Wenhui, CHEN Kanglai, ZHANG Xiang, XU Kunyu, CHEN Huamei, XIE Yahong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221213.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

(PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

(PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells

复合材料学报. 2017, 34(11): 2385–2391 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170228.001>

Br-N共掺杂 TiO_2 /磁性炭复合材料的制备及其可见光催化性能

Preparation and photocatalytic performance of Br-N codoped TiO_2 /magnetic carbon composites

复合材料学报. 2017, 34(4): 890–898 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161205.002>

无机颗粒形状对高储能密度有机复合材料介电性能的影响

Effect of shape of inorganic particles on dielectric properties of polymer composites with high energy density

复合材料学报. 2020, 37(11): 2760–2768 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200728.001>

秸秆/氯氧镁水泥无机轻质复合材料制备与性能

Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride cement inorganic light mass composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 3162–3171 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180205.002>

热塑性颗粒-无机粒子协同增韧碳纤维增强环氧树脂复合材料

Synergistic toughening of thermoplastic particles-inorganic particles to carbon fiber reinforced epoxy resin composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1904–1910 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.006>

纯钛表面磷酸氢钙-羟基磷灰石膜层的化学转化及成骨细胞反应

Preparation and cytocompatibility of brushite-hydroxyapatite coating on Ti by chemical conversion

复合材料学报. 2017, 34(11): 2516–2522 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170216.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

Cu_xO 用于调控全无机碳基 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的界面性能



分享本文

孙北^{#1}, 郑申申^{#2}, 迟文晖¹, 陈康来¹, 张翔¹, 徐坤宇¹, 陈华梅¹, 谢亚红^{*1}

(1. 新疆大学 化工学院, 石油天然气精细化工教育部/自治区重点实验室, 乌鲁木齐 830046;

2. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610599)

摘要: 基于 CsPbI₂Br 的全无机碳基钙钛矿太阳能电池由于碳电极与钙钛矿层间接触性能较差和能带不匹配等问题, 导致其光电转化效率较低。本文采用简单的葡萄糖还原法结合煅烧技术制备了两种不同形貌和结构的规则八面体构型 Cu_xO, 将之作为无机空穴传输材料, 制备了结构为导电玻璃 (FTO)/SnO₂/CsPbI₂Br/Cu_xO/C 的碳基钙钛矿太阳能电池, 研究了 CuO 和 Cu₂O 的形貌、结构对光电性能的影响机制。结果显示: CuO 和 Cu₂O 皆具有良好的化学稳定性和 p 型载流子传输特性, 可有效增强 CsPbI₂Br 钙钛矿层与碳电极层之间的界面接触, 改善载流子传输性能, 减少电荷复合, 延长光电子寿命。基于 Cu₂O 和 CuO 的 CsPbI₂Br 基碳基钙钛矿太阳能电池 (C-PSC) 器件的光电转换效率最高分别为 11.62% 和 13.22%, 分别比空白对照器件的光电转化效率提高了 19.5% 和 36.0%。此外, 通过添加 Cu₂O 和 CuO, 器件在空气中的长期稳定性也得到明显改善, 该工作为提高碳基 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的光电性能提供了一种简单有效的方法。

关键词: 无机钙钛矿太阳能电池; Cu_xO; CsPbI₂Br; 转化效率; 无机空穴传输材料

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)05-2818-09

Improved interface performance of all inorganic carbon based CsPbI₂Br perovskite solar cells using Cu_xO

SUN Bei^{#1}, ZHENG Shenshen^{#2}, CHI Wenhui¹, CHEN Kanglai¹, ZHANG Xiang¹,
XU Kunyu¹, CHEN Huamei¹, XIE Yahong^{*1}

(1. Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Xinjiang 830046, China;

2. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610599, China)

Abstract: All inorganic carbon-based CsPbI₂Br perovskite solar cells (C-PSCs) have lower photoelectric conversion efficiency due to poor contact performance and mismatch of energy band between carbon electrode and perovskite layer. In this paper, two kinds of regular octahedral Cu_xO with different morphologies and structures were prepared by a simple glucose reduction method combined with calcination technology. As inorganic hole transport materials, C-PSCs with the structure of conductive glass (FTO)/SnO₂/CsPbI₂Br/CuO/C were prepared and the influence of morphologies and structures on the photoelectric performance was studied. The results show that Cu_xO has good chemical stability and p-type carrier transport characteristics, which can effectively enhance the interface contact between CsPbI₂Br and carbon electrode, improve the carrier transport performance, reduce charge recombination, and extend the photoelectron life. The highest photoelectric conversion efficiency of

收稿日期: 2022-10-19; 修回日期: 2022-11-10; 录用日期: 2022-12-01; 网络首发时间: 2022-12-14 16:42:49

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221213.002>

基金项目: 新疆大学 2021 年自治区级大学生创新训练计划项目 (20191003209); 国家自然科学基金 (52162035)

Xinjiang University's 2021 Autonomous Region Level Innovation Training Program for College Students (20191003209); National Natural Science Foundation of China (52162035)

通信作者: 谢亚红, 博士, 教授, 硕士生/博士生导师, 研究方向为光电转化与储存材料的设计合成与综合利用 E-mail: xyh0707@xju.edu.cn

共同作者: 孙北和郑申申为共同第一作者, 对本文具有同等贡献

引用格式: 孙北, 郑申申, 迟文晖, 等. Cu_xO 用于调控全无机碳基 CsPbI₂Br 钙钛矿太阳能电池的界面性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2818-2826.

SUN Bei, ZHENG Shenshen, CHI Wenhui, et al. Improved interface performance of all inorganic carbon based CsPbI₂Br perovskite solar cells using Cu_xO[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2818-2826(in Chinese).

CsPbI_2Br based C-PSCs devices based on Cu_2O and CuO is 11.62% and 13.22%, respectively, which is 19.5% and 36.0% higher than that of blank devices. In addition, by adding Cu_2O and CuO , the long-term stability of the device in the air is also significantly improved. This work has a certain significance for improving the performance of CsPbI_2Br based C-PSCs.

Keywords: inorganic perovskite solar cells; Cu_xO ; CsPbI_2Br ; conversion efficiency; inorganic hole transport material

全无机钙钛矿太阳能电池 (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{I}$ 、 Br) 展示出优异的热稳定性和可调谐带隙, 成为光伏领域非常有前途的候选材料之一^[1-3]。 CsPbX_3 的光学性能和相稳定性可随着卤素元素组成的变化而变化^[4], 其中, CsPbBr_3 在高温下仍具有良好的相稳定性, 但其光学带隙高达 2.3 eV, 无法吸收利用长波长的光, 难以获得更高的效率^[5-7]; CsPbI_3 具有最适合光伏应用的 1.73 eV 带隙及良好的光电性能, 但其相稳定性较差^[8-12], CsPbI_2Br 具有合适的带隙 (1.92 eV) 和良好的相稳定性, 但由于 CsPbI_2Br 薄膜的界面缺陷^[13-14], 在水汽环境中易发生相变失去光学活性, 导致较低的光电转化效率 (PCE), 需要进一步优化^[15]。

利用空穴传输材料改善界面性能是提升 CsPbI_2Br 薄膜太阳能电池光电效率非常有效的方法之一。与有机空穴传输材料相比, 无机空穴传输材料成本低、迁移率高、稳定性好, 非常适合于无机 CsPbI_2Br 钙钛矿太阳能电池的优化改性^[16-17]。研究者们已经开发出一些优秀的无机空穴传输材料, 如 CuSCN ^[18]、 CuI ^[19]、 NiO_x ^[20]、 Cu_xO 等^[21]。其中, Cu_xO 是一种典型的 p 型半导体, 具有高迁移率、低发热率和与钙钛矿材料的能带匹配等特点, 被认为是一种有潜力的无机空穴传输材料^[22-23], 然而其传输机制研究仍需进一步深入。本文用两种无机半导体 Cu_2O 和 CuO 作为 CsPbI_2Br 和碳电极之间的空穴传输材料, 研究了形貌、结构与光电性能的构效机制, 结果证实 CuO 对全无机钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 性能提升具有非常显著的效果。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

导电玻璃 (FTO) 购买于营口奥匹维特新能源科技有限公司; PbI_2 、 PbBr_2 、 CsI 购买于西安宝莱特光电科技有限公司; $\text{SnCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、乙酸乙酯 (99.5%)、N, N-二甲基甲酰胺 (99.8%, DMF)、二甲基亚砜 (99.9%, DMSO)、丙烯酸和氯苯 (99%) 均购买于阿拉丁股份有限公司; 导电碳浆购买于日本 JUJO 化学有限公司。

1.2 Cu_xO 氧化的制备

采用简单的葡萄糖还原法低温合成 Cu_xO : 将 15 mmol $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 去离子水, 70°C 连续搅拌 2 min 后, 加入 9 mol/L 的 NaOH 溶液 10 mL, 搅拌 5 min 后, 加入葡萄糖粉 0.6 g, 70°C 下持续搅拌 60 min 后, 离心分离得到红褐色产物, 用去离子水和乙醇反复洗涤后, 在 60°C 下进行真空干燥, 得到砖红色 Cu_xO 粉末。将粉末在空气气氛中 500°C 煅烧 1 h, 得到黑色 Cu_xO 粉末。

1.3 CsPbI_2Br 无机钙钛矿电池的制备

FTO 导电玻璃用去离子水、异丙醇、无水乙醇依次超声清洗 20 min 后, 再经紫外臭氧处理 10 min, 滴加一定量二氯化锡的乙醇溶液 ($0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 到 FTO 导电玻璃上, 以 3 000 r/min 转速旋转 30 s, 移至热板 200°C 退火 60 min, 形成氧化锡电子传输层, 再用紫外臭氧处理 10 min。按 CsPbI_2Br 的化学计量比将 CsI 、 PbI_2 和 PbBr_2 溶解在 DMSO 溶剂中形成前驱体溶液, 在 60°C 下加热 12 h。用 0.22 μm 的聚四氟乙烯针式过滤器过滤溶液后, 旋涂于 SnO_2 /FTO 基板上, 先用 500 r/min 转速旋涂 3 s, 后用 4 000 r/min 转速旋涂 30 s, 在最后 10 s 时, 加入 500 μL 乙酸乙酯。薄膜在 80°C 退火 5 min, 然后在 280°C 退火 10 min, 将均匀分散在异丙醇 (IPA) 中, 得到不同浓度的 Cu_xO 溶液 ($0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)。以 3 000 r/min 的转速旋涂在退火后的 CsPbI_2Br 薄膜上持续 30 s。在热板上以 100°C 退火 10 min 蒸发掉多余的溶剂。最后, 在 CsPbI_2Br 层上刮涂导电碳浆, 120°C 煅烧 20 min 后, 得到 FTO/ SnO_2 / CsPbI_2Br / Cu_xO /C 结构的全无机碳基 PSCs。

1.4 测量和表征

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, S4800, Hitachi) 观察样品的形貌特征, 通过 XRD (D8 Advance, Bruker AXS GmnH, 德国) 确定晶体结构 (Cu K_α 靶, 波长为 1.54056 nm)。用 X 射线光电子能谱分析价态和表面态 (XPS, ESCALAB 250 Xi, Thermo Fisher Scientific, 美国)。电化学阻抗谱 (EIS)、开路电压-时间 (OCVD) 衰减测试使用电化

学工作站 (CHI660 D, 上海辰华) 进行, 振幅为 5 mV、0.8 V 和 1 Hz~0.1 MHz, 通过 Z-view 软件拟合得到模拟电路图。电池的光电流密度-电压曲线 ($J-V$) 在 AM 1.5 G 模拟光照明 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下测量, 并通过北京中教金源科技有限公司的标准硅基太阳能电池 (CEL-RCCN, Beijing China Education AC Light) 进行校准, 电池的光源活度面积为 0.08 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 Cu_xO 的物理化学性能

图 1 是煅烧前后 Cu_xO 样品的 SEM 图像。从图中可以看出煅烧前 (图 1(a) 和图 1(b)), Cu_xO 样品具有完美的规则八面体构型, 表面光滑, 平均粒径约为 $1 \mu\text{m}$ 。在空气气氛中 500°C 煅烧后 (图 1(c) 和图 1(d)), 粒径尺寸和形状没有明显变化, 但表面变得粗糙, 出现褶皱和凸起, 被平均粒径约 $80\text{--}100 \text{ nm}$ 的细颗粒完全包裹, 这意味着更大的比表面积和更多的活性位点。造成这种现象的原因可能是 Cu_xO 样品在煅烧过程中产生了相变, 由一种相结构变成了另一种相结构, 产生

了新的物质。

这种相变可以通过煅烧前后 Cu_xO 样品的 XRD 图谱进一步证实 (图 2(a))。 Cu_xO 样品在煅烧前的 XRD 图谱中 2θ 值在 29.7° 、 36.5° 、 42.4° 、 52.6° 、 61.4° 、 73.6° 和 77.4° 处的衍射峰可以分别归属于 Cu_2O 相的 (110)、(111)、(200)、(211)、(220)、(311)、(222) 晶面 (PDF#05-667), 说明煅烧前样品为纯立方 Cu_2O 晶相; 500°C 空气气氛中煅烧后,

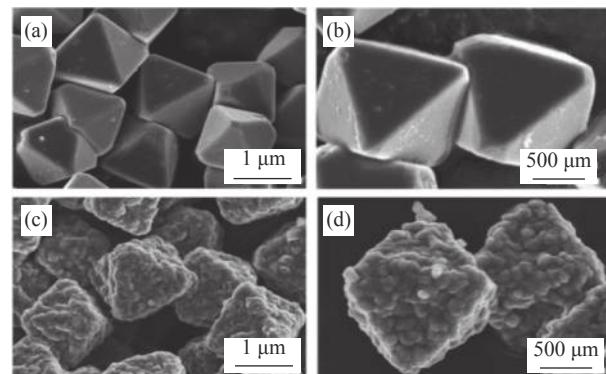


图 1 Cu_xO 在煅烧前 ((a), (b)) 和煅烧后 ((c), (d)) 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of Cu_xO before ((a), (b)) and after ((c), (d)) calcination

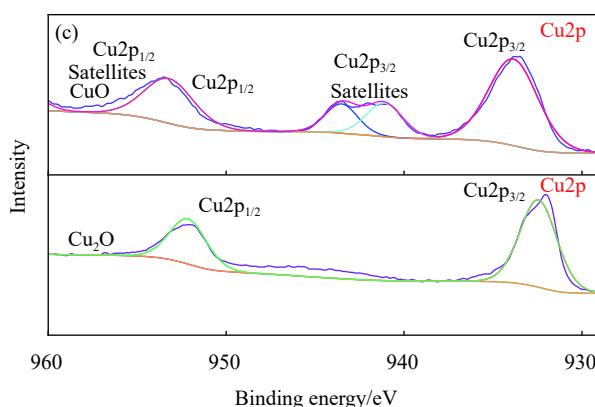
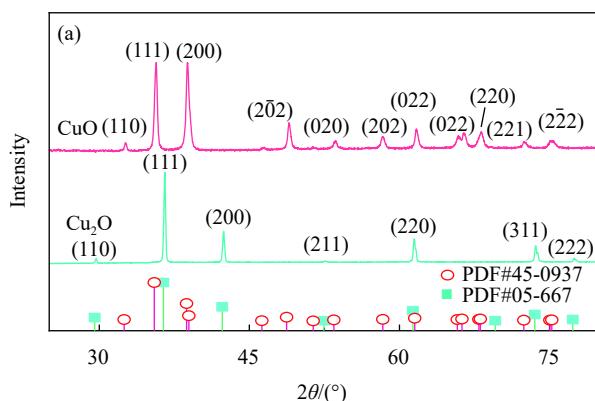


图 2 Cu_2O 和 CuO 的 XRD 图谱 (a) 和 Raman 图谱 (b); $\text{Cu}2\text{p}$ (c) 和 $\text{O}1\text{s}$ (d) 的 XPS 图谱

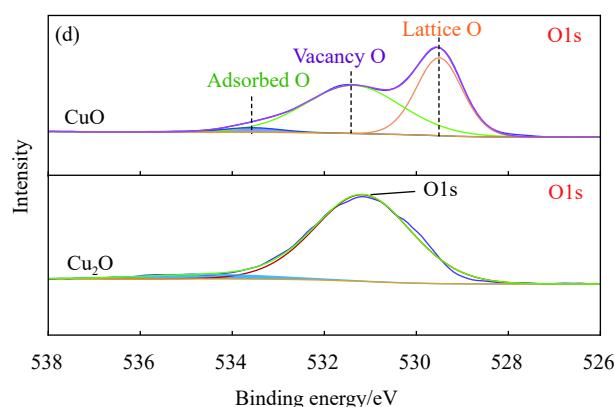
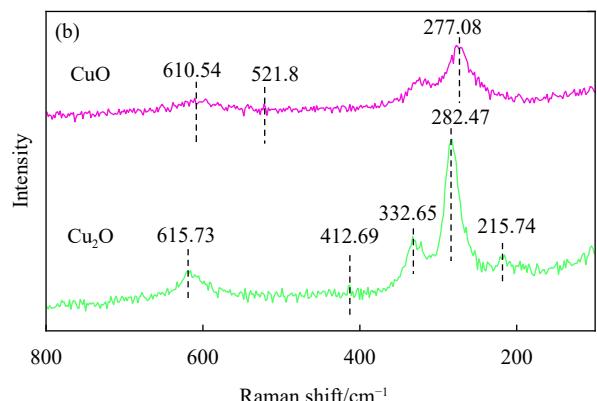


Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of Cu_2O and CuO ; XPS spectra of $\text{Cu}2\text{p}$ (c) and $\text{O}1\text{s}$ (d)

2θ 值为 32.7° 、 35.7° 、 38.9° 、 49.0° 、 53.7° 、 61.8° 、 66.5° 、 68.2° 、 72.6° 、 75.2° 处出现的衍射峰可以分别归属于 CuO 的 (110) 、 (111) 、 (200) 、 $(2\bar{0}2)$ 、 (020) 、 $(1\bar{1}3)$ 、 (022) 、 (220) 、 (221) 、 $(2\bar{2}2)$ 晶面 (PDF#45-0937)，没有出现其他杂质峰，可以观察到砖红色粉末最终变成黑色粉末，也说明了 Cu_2O 通过煅烧最终被完全氧化为 CuO 。

为了分析 Cu_2O 和 CuO 样品的更细微结构及价态，在 $100\text{~}800\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行了拉曼表征，结果如图 2(b) 所示。可以看出，煅烧前的样品在 215.74 cm^{-1} 、 282.47 cm^{-1} 、 332.65 cm^{-1} 、 412.69 cm^{-1} 和 615.73 cm^{-1} 出现了明显属于 Cu_2O 的特征峰，煅烧后样品在 277.08 cm^{-1} 、 521.80 cm^{-1} 和 610.54 cm^{-1} 处的特征峰来源于 CuO ，进一步验证了 Cu_2O 成功转化为 CuO 。图 2(c) 和图 2(d) 的 XPS 分析揭示了两种不同形貌 Cu_2O 和 CuO 样品的表面化学组成和价态。可以看出，两种样品均检测到典型 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{Cu}2\text{p}$ 的信号峰，在 932.5 eV ($\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$) 和 952.2 eV ($\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$) 处出现的特征峰表明 Cu_2O 的存在。 500°C 煅烧后 $\text{Cu}2\text{p}$ 光谱出现两个主峰，分别位于 934.1 eV 和 953.5 eV ，表明样品中 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 。此外，位于 941.3 eV 、 943.7 eV 、 962.4 eV 处明显震荡的卫星峰为元素 Cu 的二价氧化态，这与 XRD 结果相一致。图 2(d) 比较了 CuO 和 Cu_2O 的 $\text{O}1\text{s}$ 特征谱， Cu_2O 的 $\text{O}1\text{s}$ 在 531.2 eV 的特征峰为晶格氧， CuO 的 $\text{O}1\text{s}$ 特征谱被拟合成 3 个子带，分别表示吸附氧、氧空位和晶格氧。以 531.4 eV 为中的能带属于氧空位，而 531.6 eV 附近的峰归属于化学吸附氧， 529.5 eV 处的峰是晶格 $\text{Cu}-\text{O}$ 键。从图中也可以看出，与 Cu_2O 的特征光谱相比， CuO 具有更丰富的氧空位，这些氧空位有助于提升其载流子传输性能，从而提高器件的光电性能。

为了研究添加 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 对 CsPbI_2Br 薄膜性能的影响，对 CsPbI_2Br 薄膜进行了 XRD 和 XPS 分析。XRD 结果如图 3(a) 所示，3 个样品在 14.7° 、 21.0° 和 29.6° 处的衍射峰可以分别归属于 α 相钙钛矿的 (100) 、 (111) 和 (200) 衍射平面，证明 α - CsPbI_2Br 钙钛矿结构的生成。图谱中没有观测到 Cu_2O 或 CuO 的特征峰，但相对于空白对照样品， α - CsPbI_2Br 的衍射峰强度明显增强，说明 Cu_2O 和 CuO 对 CsPbI_2Br 薄膜晶型没有影响，却可增强其结晶性，这可能是由于 Cu_xO 的晶体生长对 CsPbI_2Br 结晶具有诱导和取向作用。在图 3(b)

XPS 图谱中， Pb 元素的 XPS 曲线在 141.28 eV 和 136.48 eV 处有两个强峰，分别对应于 $\text{Pb}4\text{f}_{5/2}$ 和 $\text{Pb}4\text{f}_{7/2}$ ；图 3(c) 中 $\text{I}3\text{d}$ 的图谱有两个以 628.58 eV 和 617.18 eV 为中的强峰，分别对应于 $\text{I}3\text{d}_{3/2}$ 和 $\text{I}3\text{d}_{5/2}$ ；图 3(d) 中 $\text{Cs}3\text{d}$ 的图谱中观察到两个以 722.88 eV 和 735.48 eV 为中的峰，表明 Cu_2O 和 CuO 的加入对 CsPbI_2Br 表面的化学成分没有影响。

2.2 Cu_xO 的电化学性能

图 4 是不同浓度的 Cu_2O 和 CuO 作为无机空

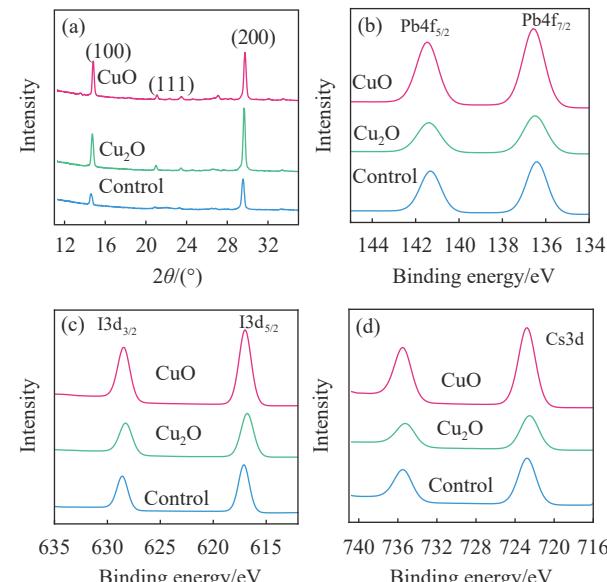


图 3 (a) CsPbI_2Br 薄膜的 XRD 图谱；Pb4f(b)、I3d(c)、Cs3d(d) 的 XPS 图谱

Fig. 3 (a) XRD patterns of CsPbI_2Br film; XPS spectra of Pb4f (b), I3d (c), Cs3d (d)

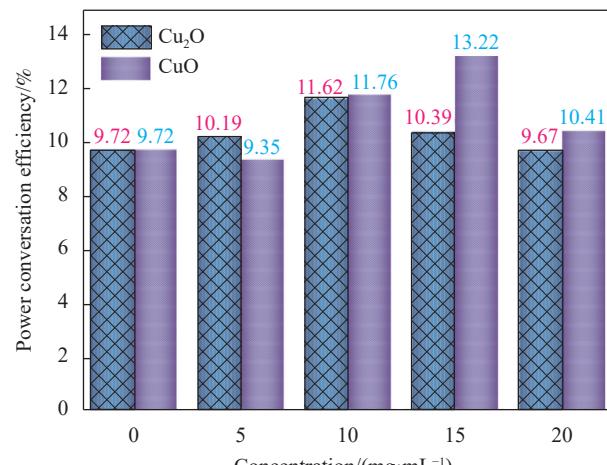


图 4 分散在异丙醇 (IPA) 中不同浓度的 Cu_2O 和 CuO 作为空穴传输层 (HTL) 的太阳能电池光电转换效率

Fig. 4 Power conversation efficiency of solar cells with Cu_2O and CuO as hole transport layer (HTL) at different concentrations in isopropyl alcohol (IPA)

穴材料的太阳能电池光电转换效率对比。可以看出，在反向扫描下，未修饰的C-PSC的PCE为9.72%，用 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Cu₂O修饰的C-PSC获得了11.62%的最佳PCE，相比于空白器件提升了19.5%。用 $15\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ CuO修饰的PSC达到了最高13.22%的PCE，比空白对照器件高36%。因此，在接下来的工作中，分别以 $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Cu₂O和 $15\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的CuO对PSC进行改性后的器件作为研究对象。

首先，为了解Cu₂O和CuO的加入对C-PSC光电性能的增强机制，对Cu₂O和CuO改性的C-PSC进行了Mott-Schottky分析，结果如图5(a)所示。Cu₂O或CuO/CsPbI₂Br接触处的内建电势(V_{bi})可以从图中线性区域的X轴截距获得。 V_{bi} 值越大，意味着光生电荷载流子的分离、传输和提取需要更大的驱动力，不利于界面上载流子的电荷复合。从图中可以看出，与原始器件(1.01V)相比，由Cu₂O和CuO改进的器件提供了更大的 V_{bi} ，分别为1.17V和1.99V。更大的 V_{bi} 值意味着CuO/CsPbI₂Br界面产生的费米能级能量差更大，光生载流子分离需要更大的驱动力，从而导致更

低的电荷复合。

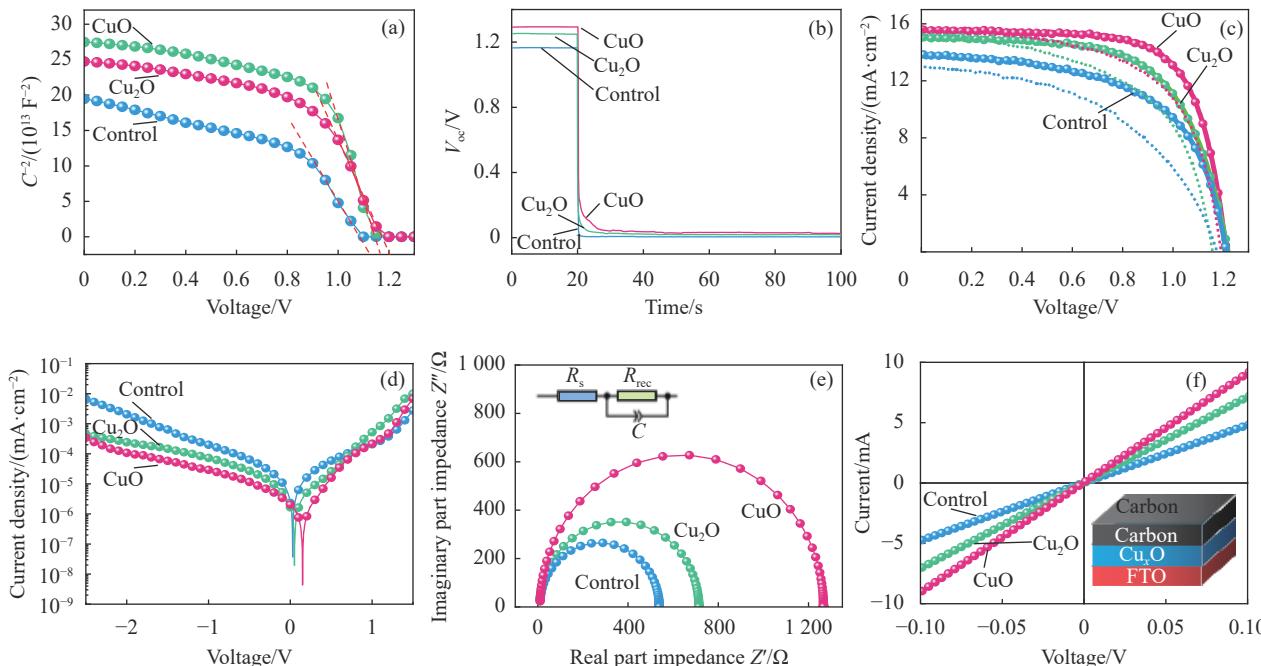
结合图5(b)的OCVD曲线，与未经修饰的器件相比，Cu₂O和CuO基器件在暗态条件下开路电压(V_{oc})衰减速率减慢，印证了电子/空穴复合过程减慢，载流子寿命更长。图5(c)显示了3种器件的正向和反向扫描J-V曲线，相应的光电参数列于表1。

空白对照器件在反向扫描下的电流密度(J_{sc})为 $13.60\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， V_{oc} 为1.21V，填充因子(FF)为0.59，PCE为9.72%。在钙钛矿层上添加Cu₂O和CuO后，电池的 J_{sc} 、 V_{oc} 和FF显着改善。更大的FF主要是由于CuO和Cu₂O的添加有效改善了钙钛矿和碳电极之间的接触性能。基于Cu₂O的PSC得到11.62%的PCE， $14.95\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 J_{sc} 和0.64的FF；基于CuO的PSC最高效率达到13.22%，比空白器件提高了36%，FF为0.70， J_{sc} 为 $15.55\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

PSCs的迟滞指数(HI)可以用下式计算：

$$HI = \frac{PCE_{RS} - PCE_{FS}}{PCE_{RS}} \quad (1)$$

式中：PCE_{RS}和PCE_{FS}分别为反扫和正扫的PCE。



V_{oc} —Open circuit voltage; R_s —Series resistance; R_{rec} —Charge recombination resistance; C —Capacitance; FTO—Conducting glass

图5 (a) 莫特-肖特基图(电容(C^2)-电压)曲线；(b) 开路电压衰减(OCVD)曲线；(c) 正反扫光电流密度-电压(J - V)曲线；(d) 暗态下的光电流密度-电压(J - V)曲线；(e) 电化学阻抗谱(EIS)曲线和电路模拟图；(f) 基于FTO/C和FTO/Cu_xO/C结构的导电率

Fig. 5 (a) Mott-Schottky plot (Capacitance (C^2)-voltage); (b) Open circuit voltage decay (OCVD) curves; (c) Forward and reverse photocurrent density voltage (J - V) measurement; (d) Photocurrent density-voltage (J - V) curves under dark condition; (e) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves and circuit simulation diagram; (f) Conductivity based on FTO/C and FTO/Cu_xO/C structure

表 1 CsPbI_2Br 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的光电性能参数Table 1 Photovoltaic parameters of CsPbI_2Br perovskite solar cells (PSCs)

| | | V_{oc}/V | $J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ | FF | PCE/% | HI |
|-----------------------|----|--------------------------|--|------|-------|------|
| Control | RS | 1.21 | 13.60 | 0.59 | 9.72 | 0.34 |
| | FS | 1.18 | 12.68 | 0.50 | 7.50 | |
| Cu_2O | RS | 1.22 | 14.95 | 0.64 | 11.62 | 0.16 |
| | FS | 1.16 | 14.90 | 0.57 | 9.80 | |
| CuO | RS | 1.21 | 15.55 | 0.70 | 13.22 | 0.15 |
| | FS | 1.19 | 15.41 | 0.61 | 11.21 | |

Notes: RS—Reverse scan; FS—Forward scan; V_{oc} —Open-circuit voltage; J_{sc} —Short-circuit current density; FF—Fill factor; PCE—Power conversation efficiency; HI—Hysteresis index.

通过计算可知, 具有 Cu_2O 和 CuO 界面层的 PSCs 的迟滞指数 (表 1) 分别为 0.16 和 0.15, 明显低于原始 PSCs 的滞后指数 0.34。因此, 可以得出结论为添加 Cu_xO 界面层可以有效降低迟滞现象。图 5(d) 是器件的暗态 J - V 曲线, 从图中可以看出 Cu_2O 和 CuO 修饰的 C-PSCs 显示出比原始器件更小的漏电流, 意味着更高的光利用率。图 5(e) 的电化学阻抗谱 (EIS) 是一种提供多层器件接触电阻等界面信息的有效方法, 可以借此了解 PSCs 的内部导电机制, 内插图显示了由外推串联电阻 (R_s)、复合电阻 (R_{rec}) 和化学电容 (C) 组成的等效模拟电路。从图中可以看出, 空白器件的 R_s 和 R_{rec} 分别为 $10.0\ \Omega$ 和 $530\ \Omega$, 基于 Cu_2O 和 CuO 的 PSC 的 R_s 分别为 $9.1\ \Omega$ 和 $8.1\ \Omega$, R_{rec} 分别为 $704.9\ \Omega$ 和 $1\,256\ \Omega$, 表明 Cu_2O 和 CuO 的界面修饰减小了器件的 R_s , 却明显增加了 R_{rec} 。 R_s 越小, 意味着更大的空穴迁移率, 即更大的 J_{sc} , 这与 J - V 分析结果一致; 而 R_{rec} 越高, 意味着复合速率较低, 载流子传输性能更好, 从而使 J_{sc} 和 FF 达到更高的水平。从图 5(f) J - V 曲线中可以看出, 基于 CuO 的 PSC 具有最高的电导率, 较高的电导率降低了界面上的电荷积累, 提高了载流子传输性能。

图 6(a) 给出了光电流密度 (J_{ph}) 和有效电压 (V_{eff}) 的依赖关系, 根据下式, 可以计算得到 J_{ph} :

$$J_{\text{ph}} = J_L - J_D \quad (2)$$

其中: J_L 和 J_D 分别是在光照和黑暗条件下测量的电流密度。 V_{eff} 由下式给出:

$$V_{\text{eff}} = V_0 - V_a \quad (3)$$

其中: V_0 为 $J_{\text{ph}}=0$ 时的电压; V_a 为外部电压; V_0 为接近于内置电势 V_{bi} 时的电压。

从图 6(b) 中可以看出, J_{ph} 随 V_{eff} 的增加呈线性增加, 最终在高 V_{eff} 区域达到饱和电流密度

(J_{sat}), 显示基于 Cu_xO - CsPbI_2Br 的器件具有更高的 J_{ph} , 意味着更高的载流子分离效率。图 6(b) 显示 J_{ph} 与 J_{sat} 的比率是 V_{eff} 的函数。可以看出, 基于 CuO 的 PSC 具有更高的 $J_{\text{ph}}/J_{\text{sat}}$ 值, 说明短路条件下的电荷复合减弱, 电荷损耗更小, 光电转换效率更高。

接下来采用稳态光电流进一步研究其在最大功率点处的输出值和 PCE 的变化特性。从图 6(c) 可以看出, 光电流密度在 150 s 内保持稳定输出。用 Cu_2O 和 CuO 修饰后的器件在最大功率点显示了稳定的 PCE 和 J_{sc} 值, 分别为 11.15% 、 $12.22\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 13.15% 、 $12.59\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 都高于空白器件的 PCE(8.95%) 和 $J_{\text{sc}}(10.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ 。

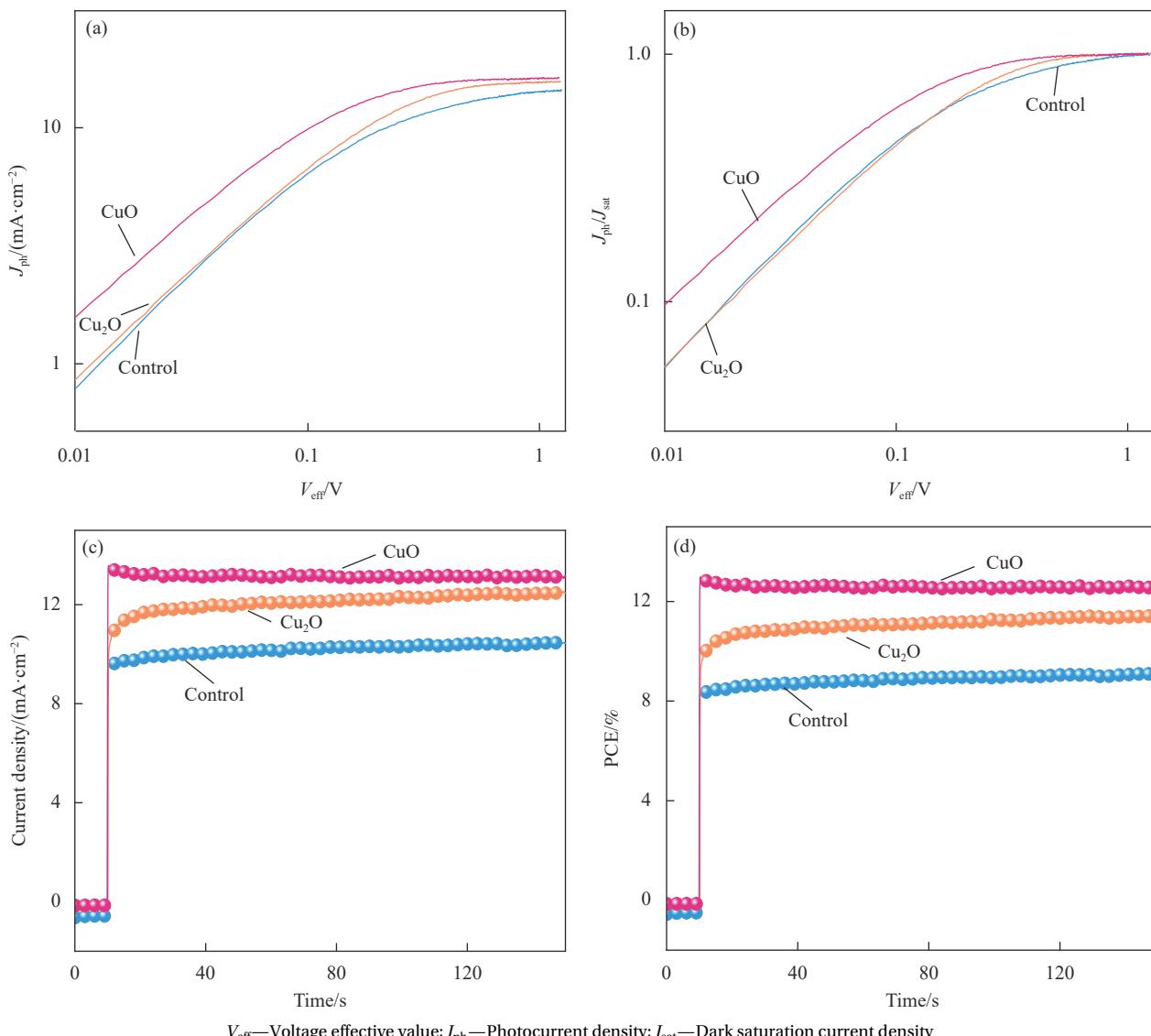
为了准确评估 Cu_2O 或 CuO 层对 CsPbI_2Br /碳界面缺陷态密度 (N_{trap}) 的影响, 制备了基于 FTO/ $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{Cu}_x\text{O}$ (有或没有)/碳的器件进行空间限制电流 (SCLC) 分析, 如图 7(a)~7(c) 所示。 N_{trap} 可以通过下式计算:

$$N_{\text{trap}} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r V_{\text{TFL}}}{qL^2} \quad (4)$$

式中: L 、 ϵ_0 、 ϵ_r 、 q 和 V_{TFL} 分别为钙钛矿薄膜厚度、真空介电常数、相对介电常数、元素电荷和陷阱填充极限电压。

根据与曲线的拐点对应的 x 轴坐标, 基于 Cu_2O 和 CuO 的 PSCs 的 V_{TFL} 值分别为 1.595 V 和 1.337 V , 两者的 V_{TFL} 均低于对照组。相应地, 计算出的电子阱态密度 N_{trap} 分别是 $1.04\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 和 $8.71\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$, 分别低于对照组的 $1.11\times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$, 这表明 Cu_xO 可以有效降低器件的缺陷密度, 而缺陷密度的降低更有利提高 PSCs 的性能。

为了评估 PSC 的长期稳定性, 在空气环境相



V_{eff}—Voltage effective value; J_{ph}—Photocurrent density; J_{sat}—Dark saturation current density

图 6 (a) 光电流密度 (J_{ph}) 曲线; (b) CsPbI_2Br PSC 的 $J_{\text{ph}}/J_{\text{sat}}$ 曲线; (c) 器件的稳态电流密度输出; (d) 稳态 PCE 输出曲线

Fig. 6 (a) Photocurrent density J_{ph} curves; (b) $J_{\text{ph}}/J_{\text{sat}}$ plots of CsPbI_2Br PSC; (c) Current density of steady-state output; (d) Steady-state PCE output

对湿度约为 20%~30% 的室温下监测了未封装器件的 PCE 变化, 结果如图 7(d) 所示。这 3 个器件在环境大气中表现出一定的 PCE 衰变, 但是基于 Cu_2O 和 CuO 器件衰减更小, 15 天以后分别保留了初始 PCE 值的 90% 和 92%, 均高于对照组的 82%, 这表明 Cu_2O 和 CuO 的加入在改善器件长期稳定性方面也具有较好的效果。

3 结论

(1) 采用简单的葡萄糖还原法在低温下制备了具有规则八面体构型的 Cu_2O , 通过煅烧工艺将其变为表面被纳米颗粒覆盖、具有丰富活性位点的 CuO 规则八面体。

(2) 将制备得到的两种氧化物作为无机空穴传输材料添加到结构为导电玻璃 (FTO)/ $\text{SnO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{Cu}_x\text{O}/\text{C}$ 的 C-钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 器件中。 Cu_2O 和 CuO 均具有良好的化学稳定性和 p 型载流子传输特性, 可有效提高器件的光电性能。

(3) 添加 Cu_2O 和 CuO 不仅促进了电子注入和电荷分离, 而且提高了碳电极与钙钛矿之间的电导率。基于 Cu_2O 和 CuO 掺杂的 CsPbI_2Br 基 C-PSCs 器件的光电转换效率最高分别相对于空白器件增加了 19.5% 和 36.0%。

(4) 添加 Cu_2O 和 CuO , 器件在空气中的长期稳定性也得到明显改善。

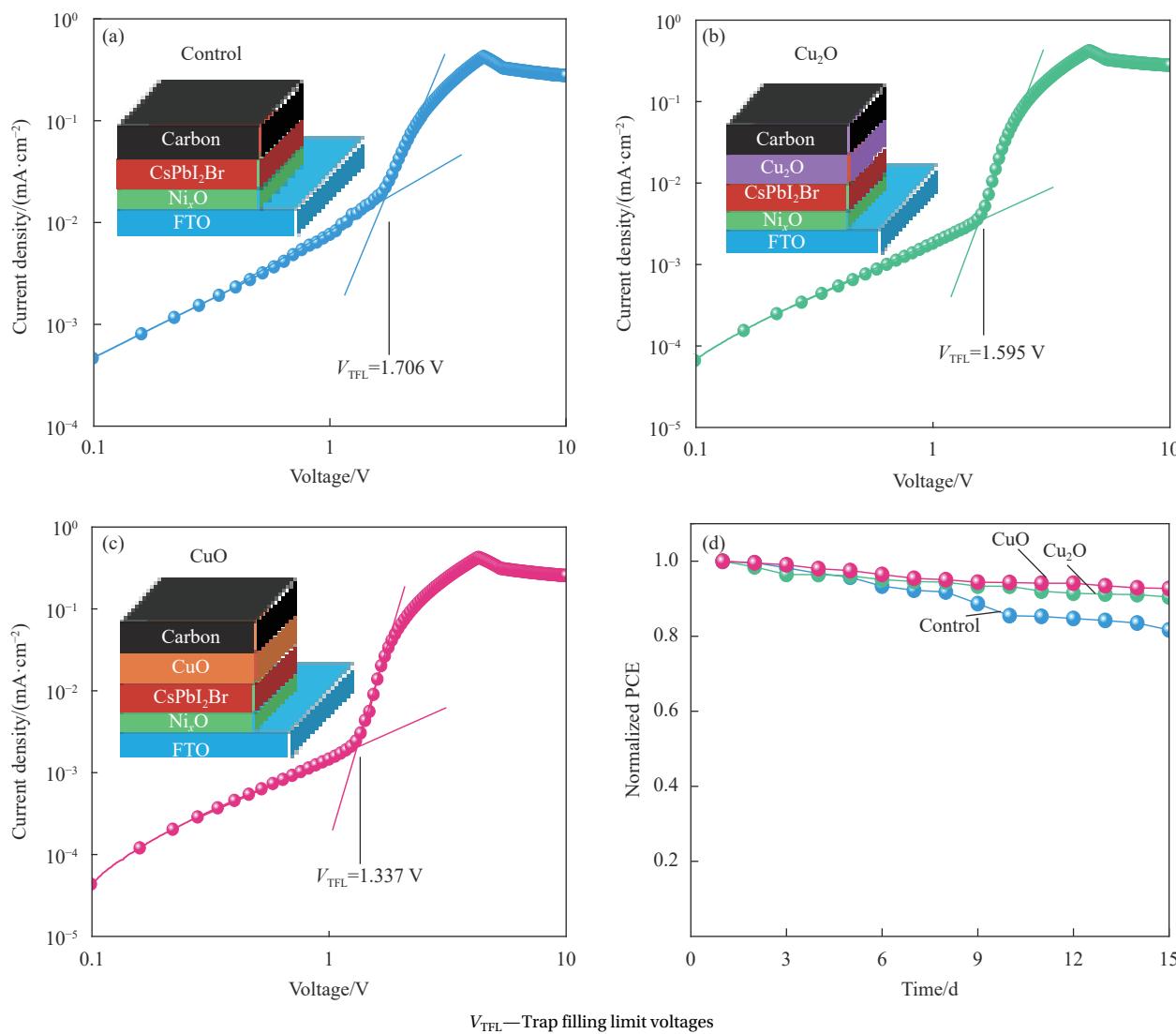


图 7 ((a)-(c)) 缺陷密度曲线; (d) 器件的稳定性测试

Fig. 7 ((a)-(c)) Defect density curves; (d) Stability test of devices

参考文献:

[1] SUTTON R J, EPERON G E, MIRANDA L, et al. Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502458.

[2] CHEN G, LI P, XUE T, et al. Design of low bandgap $\text{CsPb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_2\text{Br}$ perovskite solar cells with excellent phase stability[J]. *Small*, 2021, 17(30): 2101380.

[3] WANG Y, QUINTANA X, KIM J, et al. Phase segregation in inorganic mixed-halide perovskites: From phenomena to mechanisms[J]. *Photonics Research*, 2020, 8(11): 402411.

[4] NOH J H, IM S H, HEO J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1764-1769.

[5] ZHOU Y, ZHANG X, LU X, et al. Promoting the hole extraction with Co_3O_4 nanomaterials for efficient carbon-based CsPbI_2Br perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2019, 3(4): 1800315.

[6] BAI D, ZHANG J, JIN Z, et al. Interstitial Mn^{2+} -driven high-aspect-ratio grain growth for low-trap-density microcrystalline films for record efficiency CsPbI_2Br solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(4): 970-978.

[7] ZHAO Y, XU H, WANG Y, et al. 10.34%-efficient integrated CsPbBr_3 /bulk-heterojunction solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 440: 227151.

[8] STOUMPOS C C, KANATZIDIS M G, The renaissance of

halide perovskites and their evolution as emerging semiconductors[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(10): 2791-2802.

[9] CHUNG I, SONG J, IM J, et al. CsSnI₃: Semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20): 8579-8587.

[10] DASTIDAR S, EGGER D A, TAN L A, et al. High chloride doping levels stabilize the perovskite phase of cesium lead iodide[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3563-3570.

[11] KUAN C, SHEN H, LIN C. Low photoactive phase temperature all-inorganic[J]. *RSC Advances*, 2021, 11: 3264-3271.

[12] DU Y, TIAN Q, CHANG X J, et al. Ionic liquid treatment for highest-efficiency ambient printed stable all-inorganic CsPbI₃ perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(10): 2106705.

[13] ZENG Q, ZHANG X, FENG X, et al. Polymer-passivated inorganic cesium lead mixed-halide perovskites for stable and efficient solar cells with high open-circuit voltage over 1.3 V[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(9): 1705393.

[14] FU S, ZHANG W, LI X, et al. Dual-protection strategy for high-efficiency and stable CsPbI₂Br inorganic perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(2): 676-684.

[15] YANG S, ZHAO H, HAN Y, et al. Europium and acetate co-doping strategy for developing stable and efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells[J]. *Small*, 2019, 15(46): 1904387.

[16] QIU J, YANG S. Material and interface engineering for high-performance perovskite solar cells: A personal journey and perspective[J]. *The Chemical Record*, 2020, 20(3): 209-229.

[17] SALIBA M, CORREA-BAENA J P, WOLFF C M, et al. How to make over 20% efficient perovskite solar cells in regular (n-i-p) and inverted (p-i-n) architectures[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(13): 4193-4201.

[18] PATTANASATTAYAVONG P, NDJAWA G O N, ZHAO K, et al. Electric field-induced hole transport in copper(I) thiocyanate (CuSCN) thin-films processed from solution at room temperature[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(39): 4154-4156.

[19] BYRANVAND M M, KIM T, SONG S, et al. p-type CuI islands on TiO₂ electron transport layer for a highly efficient planar-perovskite solar cell with negligible hysteresis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1702235.

[20] KIM J H, LIANG P W, WILLIAMS S T, et al. High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(4): 695-701.

[21] ZUO C, DING L. Solution-processed Cu₂O and CuO as hole transport materials for efficient perovskite solar cells[J]. *Small*, 2015, 11(41): 5528-5532.

[22] LI Q, WANG F, SUN L, et al. Design and synthesis of Cu@CuS yolk-shell structures with enhanced photocatalytic activity[J]. *Nano-Micro Letters*, 2017, 9(3): 35.

[23] UMA B, ANANTHARAJU K S, RENUKA L, et al. Controlled synthesis of (CuO-Cu₂O)Cu/ZnO multi oxide nanocomposites by facile combustion route: A potential photocatalytic, antimicrobial and anticancer activity[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(10): 14829-14844.