

不同溶剂诱导的中间相对钙钛矿薄膜结晶的影响

尚志丰¹, 任英科²

(1. 石家庄铁道大学 工程训练中心, 河北 石家庄 050043; 2. 河北科技大学 理学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:有机-无机杂化钙钛矿(MAPbI₃)太阳能电池的光电转化效率增长飞速而被广泛关注。然而由于PbI₂的生长速率要快于MAI的生长速率,导致钙钛矿晶体的形貌难以控制。因此,制备MAPbI₃过程中统一MAI和PbI₂生长速率极为重要。二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)作为氧给体可与PbI₂形成配合物,用来制备致密的钙钛矿薄膜。通过改变前驱体溶液中DMF和DMSO的比例,调控中间相的形成过程实现了对晶体生长速率的调控。此外,DMSO与PbI₂的配位能力要强于DMF,并且DMSO更容易与路易斯酸PbI₂的S=O双键发生作用,影响晶体的生长速率。最后,基于最佳浓度的DMSO前驱体溶液制备的钙钛矿薄膜的光伏器件,其光电转化效率可以达到16.41%。

关键词:薄膜技术;钙钛矿太阳能电池;路易斯酸碱;中间相;调控形貌

中图分类号: TM914 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0373(2023)04-0114-06

自从首次利用有机-无机卤化铅杂化钙钛矿材料作为太阳能电池中的光吸收层以来,钙钛矿太阳能电池的功率转换效率(PCE)从2009年的3.8%发展到最近的26.1%^[1-3]。钙钛矿光伏器件性能的快速提高得益于其优异的特性,如较高载流子迁移率、较长载流子扩散和较大吸收系数。早期的有机-无机杂化钙钛矿报道表明,钙钛矿薄膜的形貌和结晶度对器件的光伏性能至关重要^[2]。因此,为了沉积高质量的钙钛矿薄膜,人们做出了许多努力,如两步旋涂法、气相辅助沉积法、真空蒸发和溶剂工程等^[4-5]。其中,溶剂工程可以利用反溶剂迅速形成中间相,进而统一MAI和PbI₂的生长速率,最终得到均匀化的结晶薄膜,因此被广泛用于生产高质量的钙钛矿薄膜。YANG et al^[6]报道了一种MAI·PbI₂·DMSO中间相来平衡钙钛矿生长速率。CHENG et al^[7]利用二维钙钛矿为模板,通过分子交换方法产生均匀致密的钙钛矿层。RONG et al^[8]发现MA₂Pb₃I₈(DMSO)₂中间相的存在有利于制备光滑的钙钛矿层。此外,GUO et al^[9]报道了钙钛矿合成过程中的其他中间相,如MA₃PbI₉(DMSO)₂和MA₃PbI₉(DMSO),这些中间相的差异可能是由于溶剂和制备条件不同造成的。由于在一步法制备钙钛矿过程中,PbI₂比MAI生长速率更快,导致薄膜生长不均匀。因此,在不同前驱体溶液中制备各种中间相,研究中间相对MAI和PbI₂生长速率的影响具有特别重要的意义。

现以DMSO和DMF的不同体积比制备了不同的前驱体溶液,系统研究了MAI·PbI₂·DMF和MAI·PbI₂·DMSO配合物对MAPbI₃薄膜性能的影响。结果发现,随着DMSO比例的升高,路易斯碱DMSO会与路易斯酸PbI₂发生弱相互作用形成PbI₂·DMSO,会减缓PbI₂晶体的生长过程。随着调节前驱体溶液中DMSO和DMF的比例,达到调控PbI₂·DMF和PbI₂·DMSO的目的,最终制备了致密的钙钛矿薄膜。

1 实验

1.1 太阳能电池制备

用Zn粉和0.8 mol/L HCl水溶液蚀刻掺F的SnO₂导电玻璃(FTO, Pilkington, TEC15),随后用

收稿日期:2023-08-13 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxbzb.20230215

基金项目:河北省自然科学基金(E202121011);河北省人力资源和社会保障厅基金(C20220325)

作者简介:尚志丰(1988—),男,讲师,研究方向为纳米材料、磁性材料。E-mail:szf@stdu.edu.cn

尚志丰,任英科.不同溶剂诱导的中间相对钙钛矿薄膜结晶的影响[J].石家庄铁道大学学报(自然科学版),2023,36(4):114-119.

洗洁精、蒸馏水和丙酮依次清洗,最后在乙醇中超声 20 min。采用喷雾热解的方法在 FTO 衬底上沉积致密的 TiO_2 阻隔层,随后在 $510\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 30 min,冷却至室温后,将 TiO_2 浆料(Dyesol DSL 30NR-T)与乙醇(质量比为 1:5),通过喷涂的方法均匀覆盖在致密的 TiO_2 阻隔层上,最后在 $510\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 20 min。

将 PbI_2 (530 mg)和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (183 mg)溶于 DMF 和 DMSO 的混合溶剂中(1 mL),然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下,通过磁力搅拌下加热 1 h。将制备好的溶液在室温下分别以 1 100 r/min(10 s)和 5 000 r/min(30 s)的速度旋转涂在 TiO_2 层上。在第 2 个转速过程中,0.75 mL 氯苯(CB)快速滴在旋转的薄膜中心。将制备好的薄膜在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 20 min,变为深褐色。将 spiro-OMeTAD 溶液(73 mg)、4-叔丁基吡啶($28\text{ }\mu\text{L}$)、 $17.5\text{ }\mu\text{L}$ 的 Li-TFSI 溶液(520 mg Li-TFSI 加入 1 mL 乙腈)和 1 mL CB 组成的 spiro-OMeTAD 溶液涂在钙钛矿层上。最后,以 0.6 nm/s 的恒定蒸发速率将厚度为 60 nm 的金电极在真空条件下热蒸发到 spiro-OMeTAD 上。

1.2 表征

采用场发射扫描电镜(FEI Sirion 200, 荷兰)研究了钙钛矿薄膜的形貌。用 X 射线衍射(X'Pert Pro, 荷兰)研究晶体 XRD。利用紫外可见分光光度计(日本日立 3900H)在 $450\sim 850\text{ nm}$ 范围内进行紫外可见吸收光谱测试。采用 AQ 测试站 2000ADI 系统(Newport, USA)测量钙钛矿太阳能电池的入射光子电流效率(IPCE)。采用太阳模拟器(美国 94043A),安装 Keithley 2400 源计,在一次标准太阳光照下测量光电流密度-电压(J - V)曲线。测量时使用孔径面积为 0.09 cm^2 的掩膜版,避免光通过侧面散射,确定器件的有效面积。傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher IS50R, USA)用于收集 $600\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内中间相的光谱数据。

2 结果与讨论

在本工作中,为了方便表达和讨论结果,将含有 DMF 和 DMSO 的不同比例的溶剂分别命名为 DMSO-0、DMSO-15、DMSO-85 和 DMSO-100,数字代表 DMSO 在混合溶剂中的百分比。

为了揭示溶剂 DMF 和 DMSO 对钙钛矿结晶过程的影响,测量了不同比例 DMSO 钙钛矿前驱体溶液的傅里叶变换红外光谱。从图 1 可以很容易地看出,C=O 在 DMF 溶剂中的伸缩振动位于 $1\,671\text{ cm}^{-1}$ 。一般情况下,C=O 会与 PbI_2 发生相互作用从而结合强度变弱^[10-11]。意外的是,纯 DMF 钙钛矿前驱体溶液中的 C=O 的伸缩振动仍然位于 $1\,671\text{ cm}^{-1}$,这说明了 DMF 并未与 PbI_2 在前驱体溶液中发生相互作用,因此 DMF 不会影响 MAPbI_3 晶体的生长速率^[12]。随着 DMSO 比例的增加,可以发现 DMSO 中 S=O 双键的伸缩振动位于 $1\,042\text{ cm}^{-1}$ 。此外,在混合溶液中,一个新的峰值在 $1\,018\text{ cm}^{-1}$ 出现了,这是由于 S=O 键强度与路易斯酸 PbI_2 相互作用形成 $\text{PbI}_2\cdot\text{DMSO}$ 配合物,从而减弱了键能^[10]。这些结果证明了 DMSO 溶剂中的 S=O 双键更容易与路易斯酸 PbI_2 发生作用,进而影响晶体生长过程,而 DMF 中 C=O 双键与路易斯酸 PbI_2 没有发生相互作用。

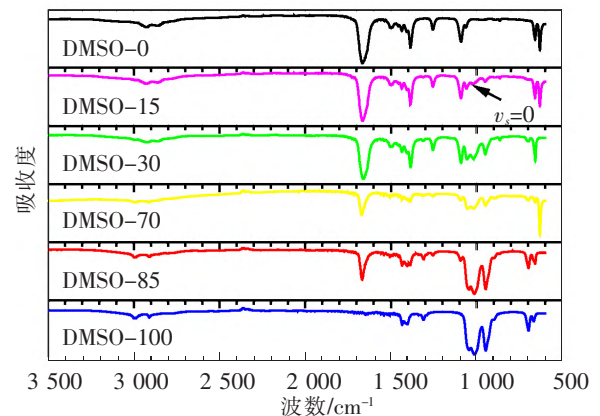


图 1 不同比例 DMSO 钙钛矿前驱体溶液的傅里叶红外图谱

为了进一步揭示 DMF 和 DMSO 对 MAPbI_3 薄膜表面形貌的影响,测试了不同浓度 DMSO 制备的钙钛矿薄膜的表面形貌。从图 2(a)可以看出,当使用纯 DMF 作为溶剂时, MAPbI_3 薄膜被大量针孔占据。这种形貌是由不稳定的 $\text{MAI}\cdot\text{PbI}_2\cdot\text{DMF}$ 配合物导致的,这与其他研究小组得出的结果相似,当使用纯 DMF 作为溶剂时,也观察到样品中存在大量的多孔结构^[13-14]。而在前驱体溶液中加入部分 DMSO 后(见图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)),针孔数量减少,钙钛矿膜表面变得更加均匀。在 $\text{MAI}\cdot\text{PbI}_2\cdot\text{DMSO}$ 的作用下,即使填充了一些针孔的空洞,钙钛矿的表面晶界仍然很模糊,这是由于 DMF 并未被 DMSO 完

全替代,这时候 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 并未完全生成,因此不利于钙钛矿晶体的生长^[15-16]。值得注意的是,当 DMSO 比例超过 85(见图 2(e)和图 2(f)),可以发现随着 DMSO 的增加,完全体 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 可以得到均匀致密的 MAPbI_3 薄膜结构。因此,通过混合溶剂获得了可控的 MAPbI_3 薄膜的结晶和形貌。从这些结果可以看出, $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMF}$ 和 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 可以很好调控钙钛矿薄膜的表面粗糙度和覆盖度。

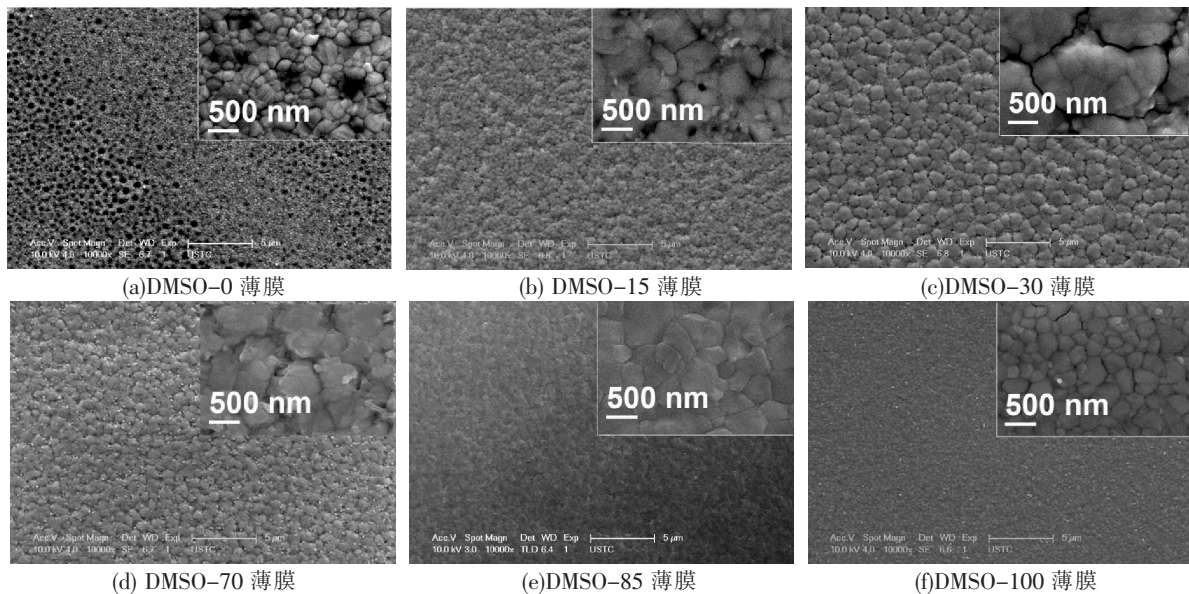


图 2 前驱体溶液中不同比例 DMSO 制备钙钛矿薄膜的表面形貌图像

通过对退火和未退火样品的 XRD 谱图进行测量,进一步揭示了不同 DMSO 配比对制备的 MAPbI_3 薄膜晶体结构的影响。图 3(a)显示了随着 DMSO 含量的增加而演变的 MAPbI_3 薄膜的 XRD 谱图。未经退火,由于 DMF 和 DMSO 的挥发,薄膜的结晶过程都是自发的。纯 DMF 制备的钙钛矿薄膜在 12.6° 处有一个衍射峰,与 PbI_2 晶体相对应^[17]。而在 DMSO-15、DMSO-30、DMSO-70、DMSO-85 和 DMSO-100 的样品中,并未发现 PbI_2 的衍射峰,这也进一步说明了 DMSO 与 PbI_2 的配位能力强于 DMF^[18-19]。而在 100°C 下加热 1 h 后(见图 2(b)),在 12.6° 处重新出现了 PbI_2 之前淬灭的衍射峰。这是由于随着温度的升高,DMSO 溶剂挥发掉,失去配合能力的 PbI_2 的峰开始显现出来。此外,当 DMSO 用量为 85% (DMSO-85)时, MAPbI_3 的衍射峰强度也大大增强,这表明此情况制备的 MAPbI_3 晶体具有高结晶度和大畴尺寸,这与 SEM 观察到的结果很好地吻合(见图 2)。

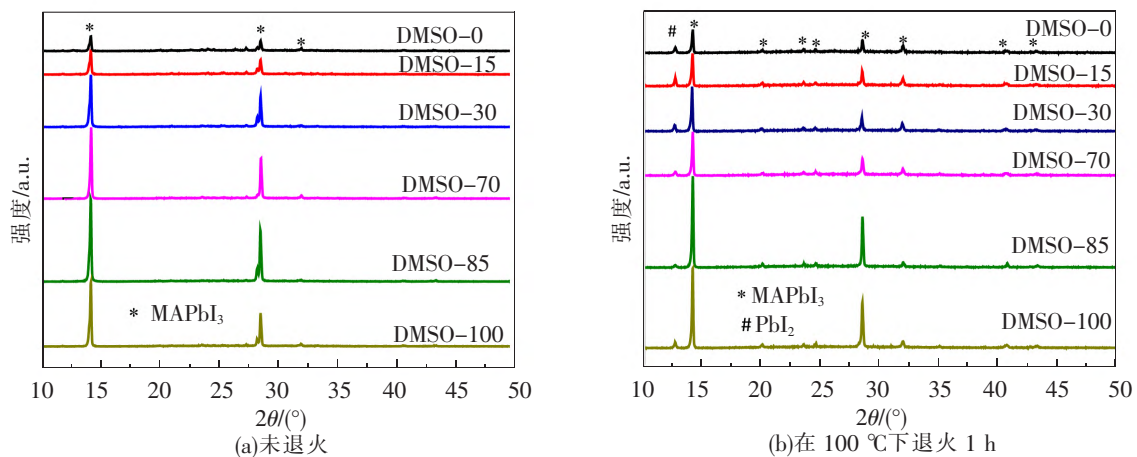


图 3 在 FTO 衬底上基于各种混合溶剂制备的 MAPbI_3 薄膜的 X 射线衍射谱

所有钙钛矿样品的紫外可见光谱如图 4 所示, 这些图谱都具有典型的 MAPbI_3 吸收峰的特点。其中, 基于 DMSO-0 的钙钛矿薄膜覆盖度差而引起光的散射, 导致其吸光度远低于用 DMF 和 DMSO 混合溶剂制备的薄膜。光散射的特征是在带边缘以下 ($\lambda > 800 \text{ nm}$) 处检测到高的背景吸收, 结果与前人的报道一致^[20]。

基于以上分析, 可知一定浓度的 DMSO 有利于钙钛矿薄膜的制备。通过调节 DMSO 的浓度制备了钙钛矿太阳能电池, 并对其光伏性能进行了研究。如图 5(a) 和表 1 所示, 随着 DMSO 的引入, 由 DMSO-0 变为 DMSO-15 时, 短路电流、开路电压、填充因子和光电转化效率均得到了改善, 光伏器件的光电转化效率由 10.59% 提高到 14.66%。随着 DMSO 的增加, DMSO-85 钙钛矿电池表现出优异的光伏性能, 其中短路电流为 21.39 mA/cm^2 , 开路电压为 1.06 V, 填充因子为 76.0%, 光电转化效率为 16.41%, 这是由于缓慢的晶体生长过程有利于开路电压的增加^[21]。然而随着 DMSO 浓度的增加, 当 DMF 溶剂完全被 DMSO 取代时, 光电转化效率值下降到 15.28%。表 1 给出了这些器件的光伏参数。图 5(a) 给出 DMSO-0、DMSO-15、DMSO-85 和 DMSO-100 的最佳电池的 $J-V$ 曲线, 这些电池对应的入射单色光电转化效率 (IPCE) 谱如图 5(b) 所示, 测量的短路电流与图 5(b) 中外量子效率估计的积分短路电流一致。

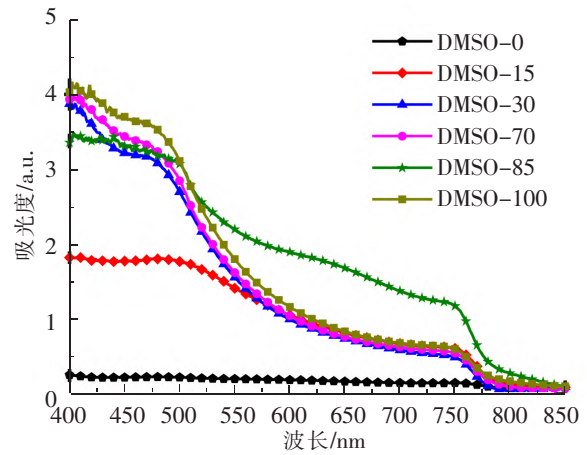


图 4 不同比例 DMSO 钙钛矿前驱体溶液制备钙钛矿薄膜的紫外吸收图谱

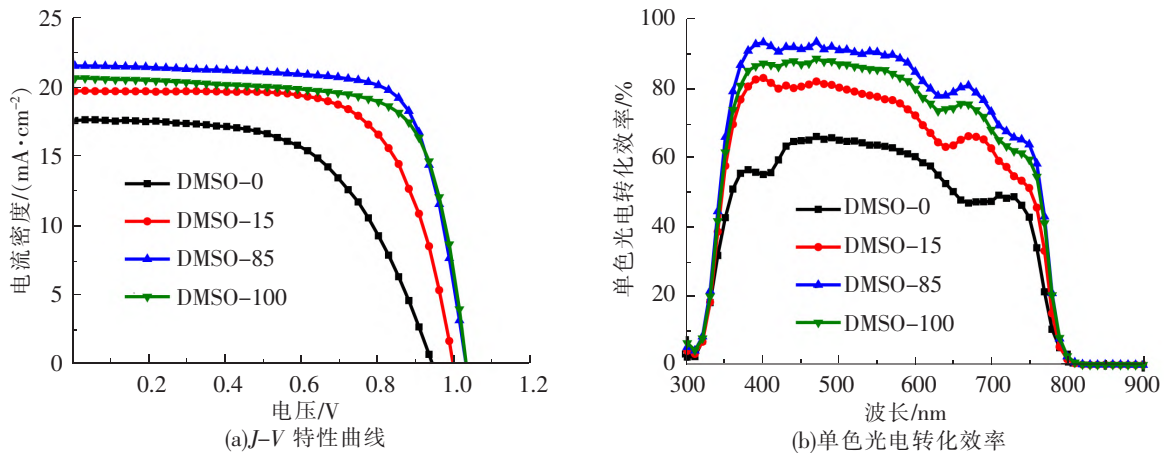


图 5 不同比例 DMSO 钙钛矿前驱体溶液制备钙钛矿器件的 $J-V$ 特性曲线和单色光电转化效率

表 1 太阳能电池器件的光伏参数

电池	短路电流/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	开路电压/V	填充因子/%	光电转化效率/%
DMSO-0	17.51	0.94	64.4	10.59
DMSO-15	19.67	0.99	75.2	14.66
DMSO-85	21.39	1.06	76.0	16.41
DMSO-100	20.51	1.06	70.3	15.28

3 结论

综上所述, 随着钙钛矿前驱体溶液中 DMSO 比例的增加, DMSO 更倾向于与 PbI_2 发生相互作用, 完全体 $\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 中间配合物可制备出晶粒尺寸大、密度高的钙钛矿薄膜。同时, 对玻璃/钙钛矿薄膜和 TiO_2 /钙钛矿/spiro-OMeTAD 的光伏器件进行测试, 该样品表现出光电转化效率最高为 16.41%。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized All-Solid-State submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. *Scientific Reports*, 2012, 591(2): 1-7.
- [3] LUO C, ZHENG G, WANG X, et al. Solid-solid chemical bonding featuring targeted defect passivation for efficient perovskite photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16: 178-189.
- [4] WANG J, LIU L, CHEN S, et al. Growth of 2D passivation layer in FAPbI₃ perovskite solar cells for high open-circuit voltage[J/OL]. *Nano Today*, 2022, 42: 101357[2023-08-13]. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101357>.
- [5] HU J, WANG C, QIU S, et al. Spontaneously self-assembly of a 2D/3D heterostructure enhances the efficiency and stability in printed perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(17): 1-25.
- [6] YANG W S, NOH J H, JEON N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange[J]. *Science*, 2015, 348: 1234-1237.
- [7] CHENG F, ZHAN S, DAI X, et al. Low-temperature fabrication of phase-pure α -FAPbI₃ Films by cation exchange from two-dimensional perovskites for solar cell applications[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(23): 19035-19044.
- [8] RONG Y, VENKATESAN S, GUO, et al. Critical kinetic control of non-stoichiometric intermediate phase transformation for efficient perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(26): 12892-12899.
- [9] GUO Y, SHOYAMA K, SATO W, et al. Chemical pathways connecting lead(II) iodide and perovskite via polymeric plumbate(II) fiber[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(50): 15907-15914.
- [10] REN Y K, DUAN B, XU Y F, et al. New insight into solvent engineering technology from evolution of intermediates via one-step spin-coating approach[J]. *Science China Materials*, 2017, 60(5): 392-398.
- [11] REN Y K, LIU S D, DUAN B, et al. Controllable intermediates by molecular self-assembly for optimizing the fabrication of large-grain perovskite films via one-step spin-coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705: 205-210.
- [12] WU Y, ISLAM A, YANG X, et al. Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 2934-2938.
- [13] SHEN D H, YU X, CAI X, et al. Understanding the solvent-assisted crystallization mechanism inherent in efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 48: 20454-20461.
- [14] ZUO L J, DONG S Q, MARCO N D, et al. Morphology evolution of high efficiency perovskite solar cells via vapor induced intermediate phases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(48): 15710-15716.
- [15] LI W, FAN J, LI J, et al. Controllable grain morphology of perovskite absorber film by molecular self-assembly toward efficient solar cell exceeding 17%[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(32): 399-405.
- [16] HAO F, STOU MPOS C C, LIU Z, et al. Controllable perovskite crystallization at a gas-solid interface for hole conductor-free solar cells with steady power conversion efficiency over 10%[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(46): 16411-16419.
- [17] REN Y K, ZHANG N, WANG Q, et al. Restricting δ -phase transformation of HC(NH₂)₂PbI₃ via iodine-vacancy filling for efficient perovskite solar cells[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(6): 1015-1023.
- [18] WANG D, ZHU H M, ZHOU Z M, et al. Effect of solvent on the perovskite thin film morphology and crystallinity[J/OL]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(3): 038403[2023-08-13]. <https://wulixb.iphy.ac.cn/en/article/doi/10.7498/aps.64.038403>.
- [19] GUO X, MCCLEESE C, KOLODZIEJ C, et al. Identification and characterization of the intermediate phase in hybrid organic-inorganic MAPbI₃ perovskite[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(9): 3806-3813.
- [20] SHAO H, LI Y, YANG W, et al. A reconfigurable optoelectronic synaptic transistor with stable Zr-CsPbI₃ nanocrystals for visuomorphic computing[J/OL]. *Advanced Materials*, 2023, 35(12): 202370084[2023-08-13]. <https://doi.org/10.1002/adma.202370084>.
- [21] REN Y K, HAO Y, ZHANG N, et al. Exploration of polymer-assisted crystallization kinetics in CsPbBr₃ all-inorganic solar cell[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392(15): 123805[2023-08-13]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123805>.

Effects of Different Induce Solvents on the Crystallization of Intermediate Phase Perovskite Thin Films

Shang Zhifeng¹, Ren Yingke²

(1. Engineering Training Center, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

2. School of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The organic-inorganic hybrid perovskite (MAPbI₃) solar cells have been attracting the attention of many researchers due to its rapidly power conversion efficiency. However, the morphology of perovskite crystals is difficult to control due to the faster growth rate of PbI₂ and slower growth rate of MAI. Hence, it is very important to unify the growth rate of MAI and PbI₂ in the process of preparing MAPbI₃. Dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO), as oxygen donors, which can form complexes with PbI₂ to grow uniform and dense perovskite films. By changing the ratio of DMF and DMSO in the precursor solution, the formation process of intermediate phase was regulated to achieve the regulation of crystal growth rate. Furthermore, the coordination ability of DMSO and PbI₂ is stronger than that of DMF, and DMSO is more likely to interact with the S=O double bond of Lewis acid PbI₂ and affect the growth rate of crystals. The photoelectric conversion efficiency of the photovoltaic device based on the best perovskite thin film can reach 16.41%.

Key words: thin film technology; perovskite solar cell; Lewis acid-base; intermediate phase; morphological control

(上接第 107 页)

Research on Intelligent Detection Method of High-Speed Railway Bridge Cracks Based on YOLOv5 and U2-Net

Qiao Pan¹, Pan Cunzhi¹, Zhang Mengmeng²

(1. School of Mechanical Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

2. School of Traffic and Transportation, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Due to the complexity of crack shape and environmental impact, the traditional digital image processing technology is not effective enough in detecting cracks of bridge structure, and lacks of adaptive ability and intelligence. Therefore, a crack detection system combining YOLOv5 and U2-Net based on deep learning was proposed in this paper. YOLOv5 could realize real-time and high-precision crack identification and location. A U2-Net image segmentation model, which is more suitable and significant and has strong feature extraction ability, was introduced. The crack width measurement method based on the algorithm of calculating the maximum contour tangent circle was proposed. By simulating the destructive experiment of the high-speed railway bridge, 2 560 test images were collected as the input of the system to evaluate the system. The results show that the accuracy, recall rate and AP of the model test set are 92.21%, 94.63% and 95.32%, respectively. The accuracy, recall rate and AP of the segmentation model test set reach 92.86%, 95.61% and 93.35% respectively, and the crack width can be accurately calculated.

Key words: high-speed railway bridge; machine vision; crack detection; YOLOv5; U2-Net