

钠掺杂改进Cs₂AgBiBr₆双钙钛矿太阳能电池

袁晓萌

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月14日; 发布日期: 2025年6月24日

摘要

通过控制Na⁺的掺杂浓度, 成功制备出微孔密度显著降低的钙钛矿薄膜, 这一进步有效抑制了材料中的缺陷状态。我们构建了一种无HTML碳基PSC结构, 其中Cs₂AgBiBr₆薄膜作为核心吸光材料。研究发现, 适量的Na⁺替代Cs⁺不仅优化了Cs₂AgBiBr₆薄膜的形貌质量, 薄膜的光吸收能力也显著增强。数据显示, 当Na⁺掺杂比例为5%时, 所制备的Cs₂AgBiBr₆碳基PSC展现出了最优性能, 其PCE达到了0.85%, 相较于未掺杂Na⁺的对照组, 效率提升了约39%。

关键词

Cs₂AgBiBr₆, 钙钛矿薄膜, Na⁺掺杂, 无HTML

Sodium-Doped Improved Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite Solar Cells

Xiaomeng Yuan

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: May 6th, 2025; accepted: Jun. 14th, 2025; published: Jun. 24th, 2025

Abstract

By controlling the doping concentration of Na⁺, perovskite films with significantly reduced micropore density were successfully prepared, which effectively suppressed the defect state in the materials. We constructed an HTML free carbon based PSC structure with Cs₂AgBiBr₆ film as the core light absorbing material. It was found that the appropriate amount of Na⁺ instead of CS⁺ not only optimized the morphology and quality of Cs₂AgBiBr₆ film, but also significantly enhanced the optical absorption capacity of the film. The test data showed that when the Na⁺ doping ratio was 5%, the Cs₂AgBiBr₆ carbon based PSC showed the best performance, and its PCE reached 0.85%, which was about 39% higher than that of the control group without Na⁺.

Keywords

Cs₂AgBiBr₆, Perovskite Film, Na⁺ Doping, HTML Free

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 光伏技术领域对有机-无机杂化钙钛矿型太阳能电池(PSCs)的关注度显著提升, 这主要归因于其突出的光电转换特性。这类材料具有高吸光系数、长载流子扩散长度及可调控的带隙结构, 使其能量转换效率(PCE)在短期内迅速提升至 26.4%。该类器件仍面临两大关键挑战: 有机成分的热不稳定性及铅元素的环境污染风险。为解决热稳定性问题, 全无机钙钛矿(如 CsPbI₃)被广泛研究, 并已实现 19.03% 的 PCE。然而, Pb²⁺的毒性仍阻碍其大规模应用。因此, 研究者积极探索 Pb²⁺的替代方案, 如 Sn²⁺、Ge²⁺和 Cu²⁺等, 但这些离子在空气中易氧化, 导致器件性能退化[1]-[6]。在此背景下, 双钙钛矿 Cs₂AgBiBr₆ 因其无毒、高稳定性及较长的载流子寿命, 成为极具潜力的替代材料。尽管 Cs₂AgBiBr₆ 有环境友好性和化学稳定性, 但其较大的间接带隙(~1.95 eV)和较高的激子结合能限制了光吸收范围, 导致 PCE 仍低于铅基钙钛矿。离子掺杂是优化 Cs₂AgBiBr₆ 光电性能的有效手段[7]-[10]。

本项研究通过系统性地比较了 0、2.5%、5%及 7.5%的钠离子(Na⁺)掺杂效应, 对合成的 Na⁺掺杂 Cs₂AgBiBr₆ 材料的对照组进行表征。研究结果显示, 在 Na⁺掺杂浓度为 5%的条件下, 能够有效促进钙钛矿晶粒的生长, 显著增大晶粒尺寸, 进而大幅度减少了 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜表面的缺陷密度, 这对于提升薄膜的质量具有重要意义。基于调整 Na⁺掺杂浓度的后 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜, 我们成功构建了一种无空穴传输层(HTL)的钙钛矿结构光伏器件, 具体为 FTO/SnO₂/Cs₂AgBiBr₆/Carbon 碳电极结构的光伏太阳能电池(PSC), 并实现了在相同环境条件下, 光电转换效率在未掺杂 Na⁺时为 0.61%, 而在 Na⁺掺杂浓度为 5%时提升至 0.85%的光电转换效率(PCE)。这一成果展示了通过精确调控掺杂浓度改善材料性能的策略。

2. 实验部分

2.1. 材料

CsBr (≥99.99%)、AgBr (≥99.9%)、BiBr (≥99.9%)、DMSO (≥99.9%)、纳米级氧化锡(SnO₂)胶体 15%水溶液、导电碳浆、氟掺杂氧化锡透明导电玻璃(FTO)。实验中用到的去离子水为实验室仪器制备。

2.2. 器件制备

(1) 基底预处理

采用尺寸为 2 cm × 2 cm 的 FTO 导电玻璃作为基底。在氧等离子体环境下处理 10 分钟, 进一步增强基底的表面清洁度和亲水性。

(2) SnO₂ 电子传输层制备

将 SnO₂ 胶体溶液用去离子水稀释至 2.67% (v/v), 并在等离子体处理后的 FTO 基底上以 2000 rpm 旋涂 30 秒, 然后 150℃退火 30 分钟, 制备电子传输层。

(3) 钙钛矿前驱体溶液配制

在氮气保护的手套箱中, 将 426 mg CsBr、188 mg AgBr 和 449 mg BiBr₃ 溶解于 2 mL DMSO 中, 在

70℃条件下搅拌至完全溶解，形成 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 前驱体溶液。为研究 Na^+ 掺杂效应，分别加入不同浓度的 Na^+ 源，制备 $(\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{AgBiBr}_6$ 前驱体。所有溶液均经 0.23 μm PTFE 滤膜过滤后使用。

(4) 钙钛矿薄膜沉积

采用两步旋涂法在 SnO_2 层上制备钙钛矿薄膜：先以 600 rpm 旋涂 6 秒，再以 3000 rpm 旋涂 45 秒。随后，静置 5 分钟，并在 260℃ 下退火 10 分钟，以促进晶粒生长和薄膜致密化。

(5) 碳电极制备

采用刮涂法在钙钛矿薄膜表面沉积商业碳浆，并在氮气气氛中于 120℃ 热处理 15 分钟，形成稳定的电极结构。

图 1 展示了该无铅双钙钛矿薄膜的一步法制备流程，该方法通过精确调控溶液处理和退火工艺，优化了薄膜的载流子传输性能。图 2 为 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 钙钛矿薄膜制作的工艺流程图。

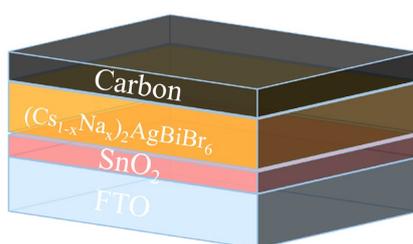


Figure 1. Structure diagram of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite solar cell

图 1. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 钙钛矿太阳能电池结构图

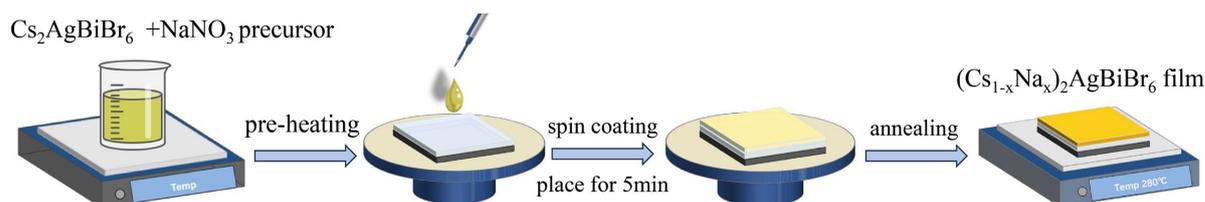


Figure 2. Process flow chart of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite film fabrication

图 2. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 钙钛矿薄膜制作的工艺流程图

3. 表征与结果

图 3 为 Na^+ 掺杂浓度梯度变化对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜晶体结构的 XRD 分析结果。未掺杂样品在 13.5°、15.5°、22.4°、26.2°、27.5°、31.9°、35.8°、39.2° 和 47.5° 处出现衍射峰，对应立方相 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(420)、(422) 和 (440) 晶面，表明薄膜具有良好的结晶性。当 Na^+ 掺杂浓度增至 2.5% 和 5% 时，衍射峰位置不变，说明低浓度掺杂未改变晶格结构，但 (220) 和 (400) 晶面的衍射峰强度增强，表明 Na^+ 促进了特定晶面的择优生长，优化了晶体质量。然而，当 Na^+ 掺杂浓度为 7.5% 时，(220) 和 (400) 峰出现偏移且强度降低，同时在 25.6° 和 37.5° 处出现新峰，表明高浓度掺杂可能引入杂相，导致晶体结构部分转变。

采用扫描电子显微镜系统考察了 Na^+ 掺杂对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜表面形貌的影响 (如图 4)。未掺杂样品 (图 4(a)) 表面存在孔洞，表明晶体生长缺陷较多。当 Na^+ 掺杂量增至 5% (图 4(c))，薄膜表面更平整，晶粒增大，说明 Na^+ 促进了有序生长。然而，在 2.5% 和 7.5% 掺杂浓度下 (图 4(b)，图 4(d))，薄膜孔隙增多，表明 Na^+ 掺杂对形貌的影响呈非线性，5% 浓度最有利于形成致密结构。这表明 Na^+ 通过调控成核和生长过程，可优化薄膜微观形貌。

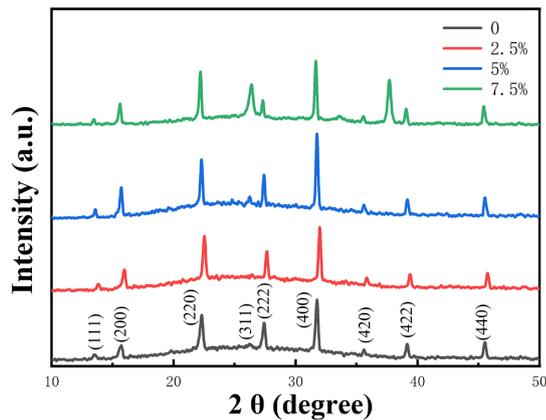


Figure 3. XRD images of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films prepared with different Na^+ doping concentrations

图 3. 不同 Na^+ 掺杂浓度制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 XRD 图像

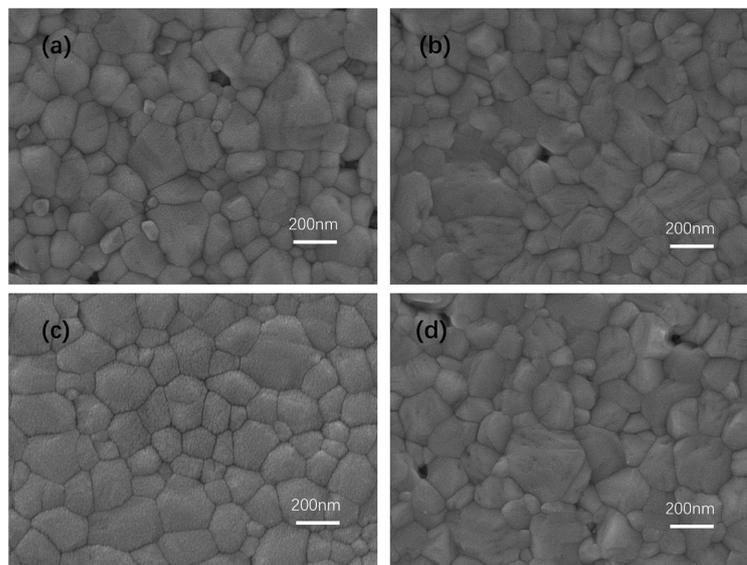


Figure 4. SEM images of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films prepared with different Na^+ doping concentrations. (a) 0, (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 7.5%

图 4. 不同 Na^+ 掺杂浓度制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 SEM 图像。(a) 0, (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 7.5%

鉴于薄膜平整度对光伏器件电荷传输性能的重要影响,本研究采用原子力显微镜定量表征了不同 Na^+ 掺杂浓度下 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的表面形貌特征(如图 5)。测试结果显示,未掺杂薄膜表面粗糙度较高(23.7 nm)。随着 Na^+ 掺杂量增至 2.5% 和 5%,粗糙度分别降至 20.8 nm 和 15.4 nm,表明适量掺杂可提升表面平整度。但 7.5% 掺杂时粗糙度骤增至 53.9 nm,与 SEM 结果一致,说明过量掺杂会劣化薄膜质量。

紫外-可见吸收光谱测试(图 6)揭示了掺杂浓度对薄膜光学特性的影响规律。所有样品在 438 nm 处均显示激子吸收峰,带隙约 2.03~2.06 eV。5% 掺杂样品吸收最强,与其最优的结晶质量和表面形貌相符,表明该浓度下光学性能最佳。

本研究采用 FTO/ SnO_2 / $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ /Carbon 结构制备了无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池,系统考察了 Na^+ 掺杂对 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜光电特性的影响。如图 7 所示,通过时间分辨光致发光(TRPL)分析了不同

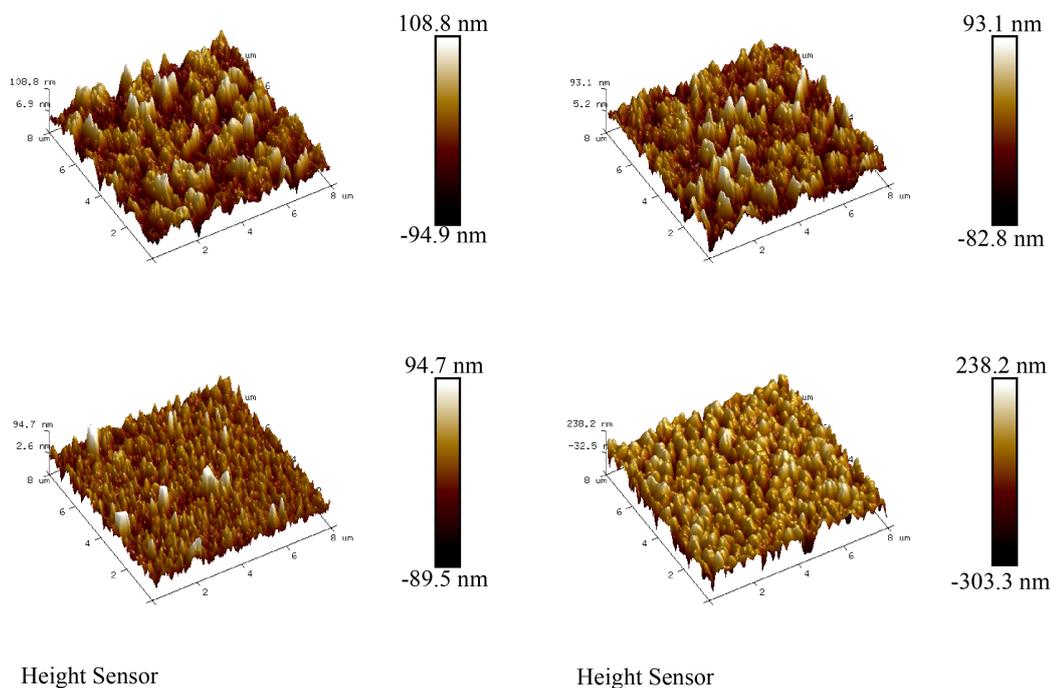


Figure 5. AFM images of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films prepared with different Na^+ doping concentrations. (a) 0, (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 7.5%

图 5. 不同 Na^+ 掺杂浓度制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 AFM 图像。(a) 0, (b) 2.5%, (c) 5%, (d) 7.5%

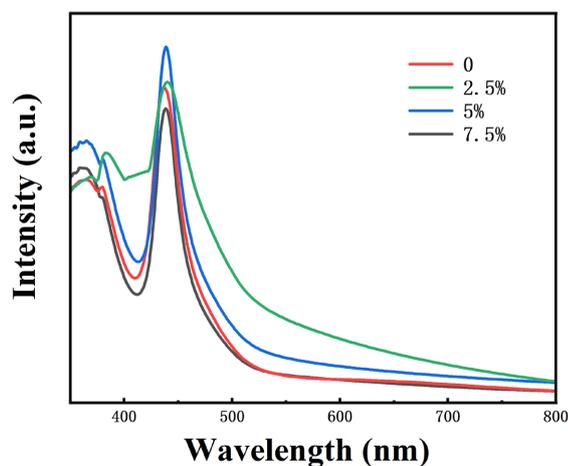


Figure 6. U-V spectra of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ films prepared with different Na^+ doping concentrations

图 6. 不同 Na^+ 掺杂浓度制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜的 U-V 光谱图

Na^+ 掺杂比例 ($x = 0 \sim 7.5\%$) 薄膜的载流子动力学行为。采用多指数函数对荧光衰减曲线进行拟合，其表达式为公式(1)所示，

$$I(t) = I_0 \sum_0 A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (1)$$

其中， τ_i 代表各衰减通道的寿命， A_i 表示相应组分的贡献率。单指数衰减模式反映均匀的载流子复合过程，而多组分衰减则表明材料中存在多种复合机制(如表面态与体相复合)的竞争。实验测得未掺杂、2.5%、

5%、7.5%掺杂样品的平均载流子寿命分别为1.35、1.47、2.01和1.06 ns。值得注意的是，5%掺杂样品表现出最优的载流子寿命(2.01 ns)，表明适度 Na^+ 掺杂可显著改善薄膜结晶质量并抑制缺陷辅助复合，这一结果与 XRD 和 SEM 表征所揭示的微观结构演变规律高度一致。

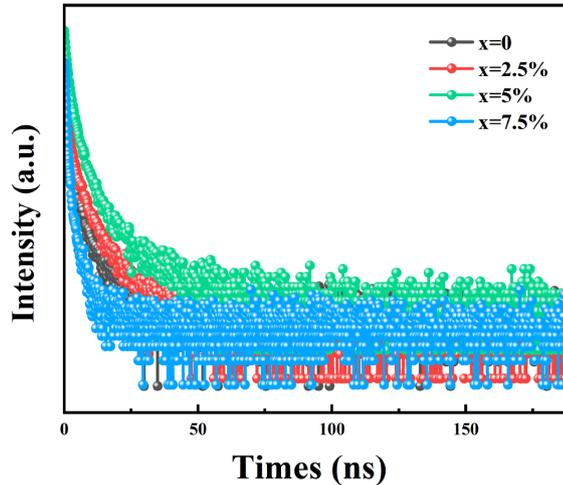


Figure 7. TRPL analysis of $(\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{AgBiBr}_6$
图 7. $(\text{Cs}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{AgBiBr}_6$ 的 TRPL 分析图

图 8 为四组对照样品 PSCs 的 J-V 曲线，其性能参数如表 1 所示。在 Na^+ 掺杂浓度为 5% 的条件下制备了 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 器件，器件的有效面积为 0.24 cm^2 ，PCE 为 0.85%。当掺杂浓度升高至 7.5%，光电转换效率下降，前驱体溶液中 Na^+ 团聚，此外，钙钛矿薄膜在退火后呈现出大量针孔，导致器件中的碳浆直接穿过 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 层。因此，非辐射复合过程得到加强，器件的开合电压和 PCE 显著降低。

通过对照样品外量子效率(EQE)测试来评估 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ PSCs 的光电转换能力，如图 9 所示。结果发现，在 4 种不同掺杂浓度下，PSCs 在 300~600 nm 范围内呈现出相似的光谱趋势。在大约 350 nm 和 450 nm 波长处观察到高 EQE 值，掺杂浓度为 5% 时，PSC 的最大 EQE 约为 50%，而未掺杂的 PSC 中 EQE 约为 42%，表明器件的光电响应性能得到了显著提高。

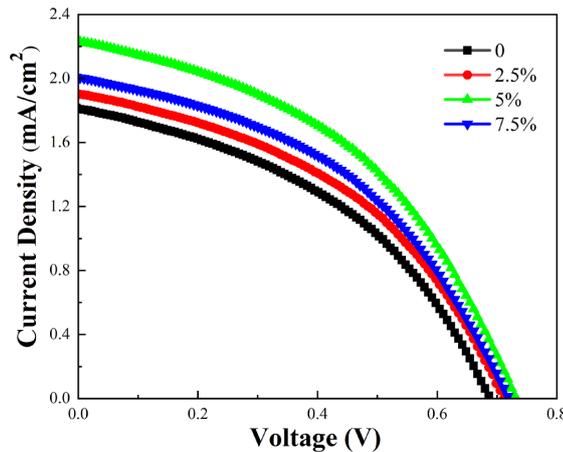
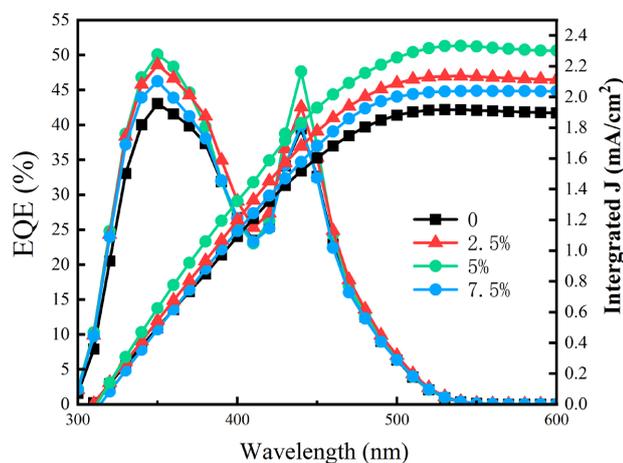


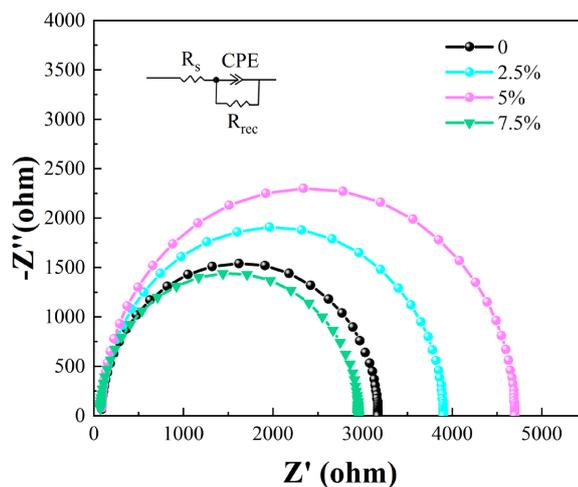
Figure 8. J-V curve of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin film PSCs prepared under different Na^+ doping concentrations
图 8. 不同 Na^+ 掺杂浓度下制备的 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 薄膜 PSCs 的 J-V 曲线

Table 1. PSC parameters under different doping concentrations**表 1.** 不同掺杂浓度下的 PSC 参数

掺杂浓度	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
0	1.8	0.69	48.99	0.61
2.5%	1.9	0.70	49.61	0.68
5%	2.2	0.73	53.15	0.85
7.5%	2.0	0.71	51.36	0.72

**Figure 9.** EQE spectra of Cs₂AgBiBr₆ thin film PSCs prepared under different Na⁺ doping concentrations**图 9.** 不同 Na⁺掺杂浓度下制备的 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜 PSCs 的 EQE 光谱

为深入探究 Na⁺掺杂对载流子复合行为的影响, 采用电化学阻抗谱(EIS)对不同掺杂比例的 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜进行了表征(如图 10)。其中, 复合电阻(R_{rec})作为关键参数, 直接反映了器件内部电荷复合的难易程度。测试结果表明, 当 Na⁺掺杂比例为 5% 时, 器件表现出最优的 R_{rec} 值(4600 Ω), 显著高于未掺杂样品的 3200 Ω 。这一结果进一步证实, 适度的 Na⁺掺杂能够有效抑制非辐射复合过程, 与前文 TRPL 分析及结构表征结果相互印证。

**Figure 10.** EIS diagram of perovskite films with different Na ratios**图 10.** 引入不同 Na⁺比例的钙钛矿薄膜 EIS 图

4. 结论

本文研究了不同 Na⁺掺杂浓度对 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜质量的影响。当 Na⁺掺杂浓度为 5% 时, Cs₂AgBiBr₆ PSCs 的 PCE 从 0.61% 提高到 0.85%, 约为 39%。由于薄膜具有更高的结晶度和较少的缺陷, 因此在 PSC 器件中表现出更优异的光电性能。实验结果显示, 不同 Na⁺掺杂浓度条件下制备的薄膜在载流子寿命方面的差异直接影响了器件的光电转换效率和稳定性。这一结果表明, 适量的 Na⁺掺杂可以优化薄膜的微观结构, 从而提高器件的光电转换效率和长期稳定性。研究结果为提高无铅 Cs₂AgBiBr₆ 薄膜的质量提供了有效的策略。

参考文献

- [1] Li, F. and Liu, M. (2017) Recent Efficient Strategies for Improving the Moisture Stability of Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 15447-15459. <https://doi.org/10.1039/c7ta01325f>
- [2] Hu, R., Chu, L., Zhang, J., Li, X. and Huang, W. (2017) Carbon Materials for Enhancing Charge Transport in the Advancements of Perovskite Solar Cells. *Journal of Power Sources*, **361**, 259-275. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.051>
- [3] Soudi, A., Dhakal, P. and Gu, Y. (2010) Diameter Dependence of the Minority Carrier Diffusion Length in Individual ZnO Nanowires. *Applied Physics Letters*, **96**, Article 253115. <https://doi.org/10.1063/1.3456390>
- [4] Huang, J., Huang, L., Guo, Y., Wang, C., Liu, S., Liu, X., *et al.* (2025) Improved Device Performance and Stability of Less Toxic Solvent-Processed Perovskite Solar Cells with Self-Assembled Molecules. *Energy & Fuels*, **39**, 2177-2186. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04760>
- [5] Wang, Y., Chang, J., Zhu, L., Li, X., Song, C. and Fang, J. (2017) Electron-Transport-Layer-Assisted Crystallization of Perovskite Films for High-Efficiency Planar Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article 1706317. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706317>
- [6] Liu, W., Zhou, Z. and Zhou, J. (2024) Optimization of Doping Design for Planar P-N Homologous Junction Perovskite Solar Cells. *Frontiers in Chemistry*, **12**, Article 1378332. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1378332>
- [7] Greul, E., Petrus, M.L., Binek, A., Docampo, P. and Bein, T. (2017) Highly Stable, Phase Pure Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite Thin Films for Optoelectronic Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 19972-19981. <https://doi.org/10.1039/c7ta06816f>
- [8] Pantaler, M., Cho, K.T., Queloz, V.I.E., García Benito, I., Fetteskenhauer, C., Anusca, I., *et al.* (2018) Hysteresis-Free Lead-Free Double-Perovskite Solar Cells by Interface Engineering. *ACS Energy Letters*, **3**, 1781-1786. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00871>
- [9] Volonakis, G., Haghighirad, A.A., Milot, R.L., Sio, W.H., Filip, M.R., Wenger, B., *et al.* (2017) Cs₂InAgCl₆: A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **8**, 772-778. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02682>
- [10] Lv, Z., Gao, H., Hu, Y., Fan, Y., Pan, G., Zhang, H., *et al.* (2024) Ultraviolet-Visible-Near-Infrared Broadband Photodetector Enabled by Cs₂AgBiBr₆: Sn/Conjugated Polymer Heterojunction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16**, 51055-51064. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c09281>