

平面型钙钛矿太阳能电池温度相关的光伏性能 时间响应特性

曹汝楠 徐飞 朱佳斌 葛升 王文贞 徐海涛 徐闰 吴杨琳 马忠权 洪峰 蒋最敏

Temperature-dependent time response characteristic of photovoltaic performance in planar heterojunction perovskite solar cell

Cao Ru-Nan Xu Fei Zhu Jia-Bin Ge Sheng Wang Wen-Zhen Xu Hai-Tao Xu Run Wu Yang-Lin Ma Zhong-Quan Hong Feng Jiang Zui-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 188801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.188801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二硒化铁/还原氧化石墨烯的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

Preparation of iron diselenide/reduced graphene oxide composite and its application in dyesensitized solar cells

物理学报.2016, 65(11): 118802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118802>

新型碳材料在钙钛矿太阳电池中的应用研究进展

Progress of new carbon material research in perovskite solar cells

物理学报.2016, 65(5): 058801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058801>

后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究

Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon

物理学报.2015, 64(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198801>

Bathocuproine/Ag 复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响

Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices

物理学报.2015, 64(10): 108801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108801>

铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展

Progress of application research on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film and its device

物理学报.2015, 64(6): 068801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068801>

平面型钙钛矿太阳能电池温度相关的光伏性能 时间响应特性*

曹汝楠¹⁾ 徐飞^{1)2)†} 朱佳斌¹⁾ 葛升³⁾ 王文贞³⁾ 徐海涛³⁾ 徐闰^{3)‡}
吴杨琳³⁾ 马忠权¹⁾ 洪峰¹⁾ 蒋最敏²⁾

1)(上海大学物理系, 索朗光伏材料与器件 R&D 联合实验室, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

2)(复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 微纳光子结构教育部重点实验室, 上海 200433)

3)(上海大学电子信息材料系, 上海 200444)

(2016年3月27日收到; 2016年5月26日收到修改稿)

本文研究了钙钛矿太阳能电池不同工作温度下光伏性能的时间响应特性。结果表明, 钙钛矿太阳能电池光伏性能需要经过一段时间光照后才能达到稳定。且随着工作温度降低, 电池光伏性能达到稳定所需的响应时间也越长。当电池达到稳定后, 电池开路电压会随着温度降低而增大。在此之前, 开路电压会在低温下发生显著的衰减。这意味着钙钛矿太阳能电池的时间响应主要来源于其内部内建电场的缓慢变化。通过测量光照前后电池外量子效率发现, 光生载流子的分离和收集效率会在光照后得到明显改善。这也暗示了内建电场在光照前后发生了改变。钙钛矿材料中的离子迁移被认为是引起内建电场发生变化的原因。这有助于更好地理解钙钛矿太阳能电池中载流子输运机制。

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 时间响应, 离子迁移, 量子效率

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.65.188801

1 引言

有机金属卤化物钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 材料被认为是一种非常有应用前景的光伏材料, 其吸收系数在 550 nm 处时为 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 比 N719 染料的吸收系数大一个数量级^[1], 并且电子和空穴的扩散长处达到了 $1 \mu\text{m}$ ^[2,3]。近些年来, 钙钛矿太阳能电池在标准测试条件 (STC) (AM1.5 , 1000 W/m^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) 下获得的光电转换效率 (PCE) 已经从最初的 3.81%^[4] 快速提高到超过 20%^[5]。但是, 最近一些报道指出, 不管是介孔型还是平面型的钙钛矿电池都能在 STC 条件下表现出较高的 PCE, 但是在低温情况下却表现出了严重的光伏性能衰减现象^[6]。而在实际应用中, 环境温度可能会发生巨大

的变化, 低温下光伏性能衰减会导致电池输出功率不稳定。例如, 在介孔型钙钛矿太阳能电池中, 当电池工作温度为 300 K 时, PCE 可以达到 16.13%。而当温度降低到 200 K 时, PCE 骤降到 2.42%, 降幅达到了 85%^[6]。同样, 在平面型钙钛矿太阳能电池中发现, 当温度从 298 K 下降到 233 K 时, PCE 从 13.6% 下降到了 1.7%, 降幅为 87.5%^[7]。值得注意的是, 有研究指出, 钙钛矿材料光电导会随着光照时间增加发生缓慢变化, 并最终接近稳定^[8]。这意味着钙钛矿太阳能电池输出功率可能需要经过一段时间后才能达到稳定。而之前报道钙钛矿太阳能电池光伏性能温度效应时, 没有提及到电池时间响应特性^[6,7]。光伏性能低温衰减现象可能是在低温下光伏性能对时间响应缓慢所致。因此, 对钙

* 复旦大学应用表面物理国家重点实验室 (批准号: KF2015_01) 和国家自然科学基金 (批准号: 61274067, 60876045) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: feixu@staff.shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: runxu@staff.shu.edu.cn

钛矿太阳能电池在不同温度下时间响应特性进行研究, 可以对电池效率温度衰减效应有进一步的认识, 可以对载流子传输机制有更深入的理解, 可以对今后改善此效应提供理论和实验依据.

本文研究了平面型钙钛矿太阳能电池在不同工作温度 (200—325 K) 下的光伏性能的时间响应特性. 研究表明, 在低温条件下, 随着扫描速率的降低, 即光照时间的增加, 电池的光伏性能会逐渐提高达到稳定, 这可能与钙钛矿薄膜中离子迁移有关. 光照初期, 电池在整个光谱范围内的外量子效率 (EQE) 偏低, 证实了光生载流子的分离和收集效率下降, 导致光伏性能衰减严重. 这是由于内建电场被由离子堆积引起的极化电场屏蔽导致的. 光照一段时间后, 电池在整个光谱范围内的 EQE 提高, 这是由于离子发生扩散, 极化电场减弱, 内建电场恢复所致. 而在高温条件下, 电池光伏性能基本不随光照时间变化. 而且, 当电池达到稳定后, 我们发现电池开路电压 (V_{OC}) 随温度降低而增大. 这是由于电子和空穴传输材料中费米能级移动, 以及载流子复合率降低引起的. 这些结果表明钙钛矿太阳能电池光伏性能需要经过长时间光照才能稳定, 在达到稳定前载流子的输运会被积累在界面处的离子所阻碍.

2 实验方法

2.1 制备方法

我们使用一步溶液法制备平面型钙钛矿太阳能电池^[9]. 首先, 用丙酮、乙醇、去离子水对 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) 衬底进行超声清洗, 衬底面积约为 4 cm^2 . 之后, 使用溶胶凝胶方法制备 TiO_2 前驱体溶液. 分别取 5 mL 乙醇置于 A, B 烧杯中, 在 A 中加入 2 mol/L 的 HCl 溶液 70 μL , B 中加入 700 μL 四异丙醇钛. 将 A 中溶液缓慢滴入 B 中, 并充分搅拌, 静置 24 h. 为了制备 TiO_2 致密层薄膜, 我们取 20 μL TiO_2 前驱体溶液旋涂在 FTO 衬底上, 转速为 2500 r/min, 持续 30 s. 之后进行退火处理, 退火温度为 500 $^\circ\text{C}$, 时间为 30 min. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 是通过化学反应合成得到的. 首先, 将甲胺乙醇溶液与氢碘酸水溶液以 1 : 1 的摩尔比加入到放置在冰水混合物的烧瓶中, 并充分搅拌, 使其反应完全. 之后, 通过旋转蒸发器蒸发溶剂得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

粉末. 最后, 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉末放入真空中 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h. 为了制备钙钛矿前驱体溶液, 首先将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbCl_2 粉末以 3 : 1 的摩尔比溶解于 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 搅拌 12 h, 使其充分反应. 之后, 取 20 μL 钙钛矿前驱体溶液旋涂于 TiO_2 上, 转速为 3000 r/min, 持续 60 s, 再进行 100 $^\circ\text{C}$ 退火 90 min, 得到钙钛矿光吸收层. 空穴传输层材料 (HTM) 的制备是将 spiro-MeOTAD (0.170 M, 1 M = 1 mol/L), 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (0.064 M), 4-叔丁基吡啶 (0.198 M) 溶于氯苯、乙腈的混合溶剂中 (1 : 0.1 v/v). 取 20 μL HTM 前驱体溶液旋涂于钙钛矿薄膜上, 转速为 2000 r/min, 持续时间为 30 s. 钙钛矿薄膜和 HTM 的制备均在氮气保护的手套箱内完成. 最后, 通过热蒸发的方法制备金 (Au) 电极, 电池有效面积约为 0.1 cm^2 . 器件结构如图 1 (a) 所示. 图 1 (b) 给出了电池扫描电子显微镜 (SEM) 截面图. 可以看出, FTO 厚度约为 300 nm, TiO_2 致密层厚度约为 30 nm, 钙钛矿吸收层厚度约为 300 nm, HTM 厚约 500 nm.

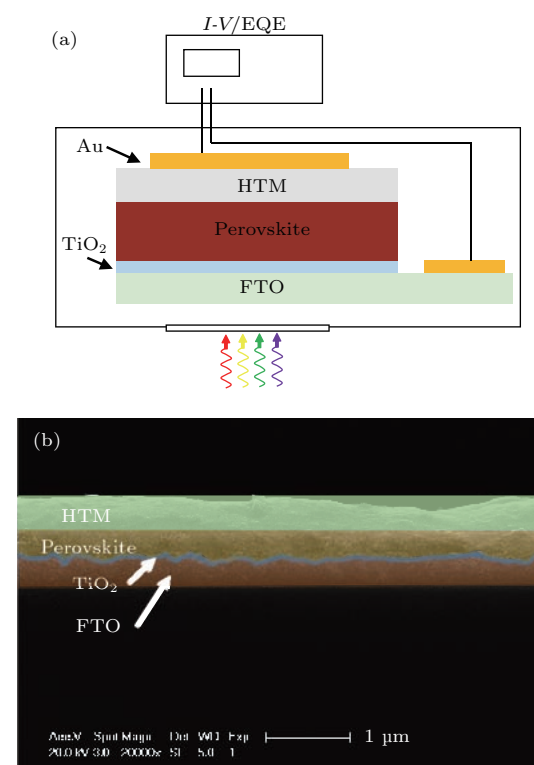


图 1 (网刊彩色) (a) 平面型钙钛矿太阳能电池结构、测量装置示意图; (b) 平面型钙钛矿太阳能电池 SEM 截面图
Fig. 1. (color online) (a) Structure of planar perovskite solar cell and the schematic of measuring system; (b) the cross sectional SEM image of planar perovskite solar cell.

2.2 测量方法

钙钛矿太阳能电池 SEM 截面图是通过 Philips XL 30FEG 场发射扫描电子显微镜测量得到的. 在 STC 条件下记录钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线时, 我们使用 Sciencetech SS-1K 太阳光模拟器作为光源, Keithley 2400 源表记录数据. 为了研究温度相关光伏性能的时间响应, 我们测量了不同工作温度、不同扫描速率下电池的 J - V 曲线. 我们将样品装入低温恒温腔体 (CS202AI) 中, 并与压缩机 (ARS-2HW) 相连. 我们使用卤钨灯作为光源, 电池工作温度范围设置为 200—325 K. Agilent E4980 A 用于测量 J - V 曲线, 扫描速率依次设为 10, 0.1, 0.01, 0.0033, 0.0017 V/s, 扫描范围从 -0.1 — $+1$ V (正向扫描). 之后再扫描速率设置为 0.0017, 0.01 V/s, 扫描范围从 $+1$ — -0.1 V (反向扫描). 测量装置示意图如图 1 (a) 所示. 我们使用了 AFORS-HET (Automat FOR Simulation of HETerostuctures) 软件, 对钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线温度行为进行了仿真. 为了测量电池 EQE, 我们使用单色仪 (7ISW303) 将卤钨灯光谱分解成单色光, 并使用半导体参数分析仪 (Agilent 4155c) 记录在各单色光下电池短路电流 (J_{SC}) 的值. 在测量前, 我们先用一块已知 EQE 的晶硅电池作为参考, 以校准钙钛矿电池的 EQE. 电池 J - V , EQE 均在同一个样品台上测量完成.

3 实验结果与讨论

图 2 给出了平面型钙钛矿太阳能电池在标准测量条件下测得的 J - V 曲线. 在扫描前, 我们先让电池在光照下照射 1 min, 以使电池达到稳定状态. 光照下电池 J - V 曲线的扫描速率为 0.33 V/s, 接近于文献中所报道的速率^[10], 其 J - V 曲线显示出了回滞效应^[11]. 在正向扫描 (-0.2 — $+1.2$ V) 模式下, 电池的 $V_{OC} = 0.854$ V, $J_{SC} = 18.7$ mA/cm², 填充因子 $FF = 51.7\%$, $PCE = 8.26\%$. 在反向扫描 ($+1.2$ — -0.2 V) 模式下 $V_{OC} = 0.922$ V, $J_{SC} = 18.7$ mA/cm², $FF = 70.0\%$, $PCE = 12.1\%$.

为了研究平面型钙钛矿太阳能电池温度相关的光伏特性的时间响应, 我们在不同的工作温度下测量了不同扫描速率下的 J - V 曲线. 图 3 展示了在 200—325 K 温度范围内平面型钙钛矿太阳能电池在不同扫描速率下的 J - V 曲线. 从图中可以看出,

当扫描速率较大时, 例如 10 和 0.1 V/s (A, B), 电池的 J - V 曲线在整个温度范围内都体现出了 S 形. 当扫描速率从 10 V/s (A) 降低至 0.0017 V/s (E), S 形 J - V 曲线也逐渐消失, 最终保持稳定. 之后, 我们改变了扫描的方向, 并且提高了扫描的速率. 如图 3 中 F, G 所示, 扫描速率从 0.0017 V/s 提高到 0.01 V/s, 两次测量的 J - V 曲线基本一致, 达到了稳定状态. 而在正向扫描时, 在同样的扫描速率下 (C, E), J - V 曲线仍然处在变化过程中. 事实上, 扫描速率的降低意味着光照时间的增加, 使 J - V 曲线趋于稳定的原因是光照时间的增加. 为了说明这一点, 我们从 J - V 曲线中提取了 V_{OC} , J_{SC} , FF , 最大输出功率 (P_{MPP}) 这些光伏参数, 并做了进一步分析.

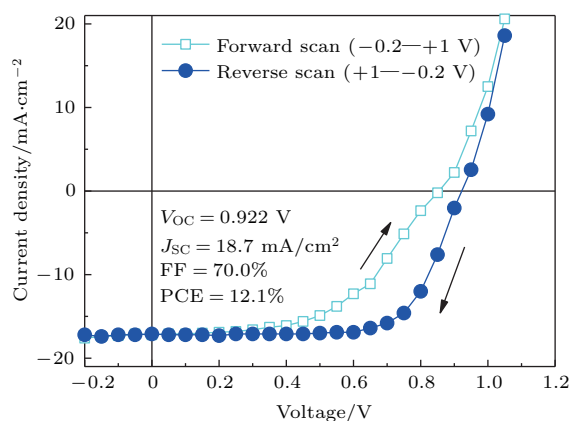


图 2 平面型钙钛矿太阳能电池在 AM 1.5 G 光照下 J - V 曲线

Fig. 2. J - V curve measured under AM 1.5 G illumination.

图 4 给出了从图 3 中 J - V 曲线提取出的相应光伏参数. 我们将具有相同扫描速率的参数归为一组, 得到了相同扫描速率下电池光伏性能随温度的变化关系. 因为卤钨灯光谱与标准太阳光谱不同, 所以这里并没有计算出 PCE, 而是用 P_{MPP} 来衡量电池的光伏性能. 可以看到在扫描速率较大时, 也就是在光照初期 (即图中 A, B 段), 电池在各温度下都显示出了较低的 P_{MPP} . 此外, V_{OC} 从 300 K 时的 0.783 V 降低到 200 K 时的 0.335 V, 这与传统太阳能电池 V_{OC} 随温度下降而增大的特性恰好相反^[12,13]. 同时, J_{SC} 和 FF 也显示出了较小的值. 值得注意的是, 在 200—325 K 范围内, FF 的值都小于 25%. 这意味着 J - V 曲线都展现出了 S 形. 导致这一现象的原因与钙钛矿电池中钙钛矿光生载流子的输运被阻碍有关^[14]. 之后, 我们

采取了与参考文献 [6] 中近似的扫描速率 0.01 V/s, 即 C 段. 结果与报道的实验结果相同, 电池的光伏性能会随着温度的下降而衰减. 在 C 段中, P_{MPP} 从 300 K 时的 5.03 mW/cm² 下降到了 200 K 时的 1.68 mW/cm², 降幅达到了 66.6%. 但是, 我们发现随着扫描速率继续降低, 即光照时间增长, 电池 P_{MPP} 逐渐增大. 例如, 图中 E 段中展示了当扫描速率为 0.0017 V/s 时钙钛矿太阳能电池的光伏参数. 可以看到, P_{MPP} 在经过长时间的照射以后有显著提高. 电池 V_{OC} 随温度的变化规律与传统电池一致. 当温度从 300 K 降低至 200 K 时, V_{OC} 从 0.836 V 增大至 1.03 V. 同时, FF 也有所提高. 这意味着 S 形 $J-V$ 曲线的消失, 光生载流子能够被电极收集, 使得 J_{SC} 也随之提高 [14].

有人认为钙钛矿电池光伏性能的改善并且达到稳定可能是与扫描速率有关. 需要指出的是, 事实上, 降低扫描速率意味着增加光照时间, 图 3 中电池 $J-V$ 曲线逐渐达到稳定实际上是与光照时间增加有关. 为了证明这一点, 我们改变了电池 $J-V$ 曲线扫描方向和扫描速率. 如图 4 中 G 段所示, 其扫描速率与 C 段相同, 均为 0.01 V/s, 扫描方向由 C 段中的正扫 (-0.1—+1 V) 改为反扫 (+1—-0.1 V). 结果表明, 与 C 段中 P_{MPP} 随温度下降而衰减不同的是, 在 G 段中, 当温度从 300 K 降低到 200 K, P_{MPP} 从 6.40 mW/cm² 增加

到了 7.41 mW/cm². 然而, 在此前有研究报道称, 钙钛矿太阳能电池 PCE 在扫描速率为 0.02 V/s 的正扫和反扫条件下均随温度下降而衰减 [6]. 我们认为导致这一差别的原因是电池光照时间的不同. 本文中, 电池在 C, G 两次测量之间经历了多次测量 (D, E, F), 累积的光照时间达到了 32.5 min. 又因为 C, G 这两次测量方法与文献中相同, 即保持扫描速率不变, 只改变扫描方向, 所以我们认为钙钛矿太阳能电池光伏性能的改善并且逐渐达到稳定的过程是与光照时间的增加有关. 然而, 在之前的报道中之所以在相同扫描速率下会观察到电池性能会随着温度下降而衰减, 是因为在低温下电池光伏性能需要的响应时间更长. 此外, 当电池达到稳定后, $J-V$ 曲线回滞效应也会随之消失. 从图 3 中可以看出, 在 $J-V$ 曲线 G 之前 $J-V$ 曲线 E, F 已经趋于一致, 其光电参数 (如图 4 中 E, F 段所示), 也基本保持稳定. 根据实验结果可知, 平面型钙钛矿太阳能电池光伏性能需要经过长时间的光照才能达到稳定. 其光伏性能会随着温度降低而提高. 我们认为之前所报道的电池 PCE 在低温下衰减是因为在其测量过程中电池性能在低温下并没有达到稳定 [7]. 而引起钙钛矿太阳能电池光伏性能响应缓慢的原因可能是钙钛矿材料中离子迁移 [15,16]. 后面我们将对钙钛矿中的离子如何影响电池性能进行分析讨论.

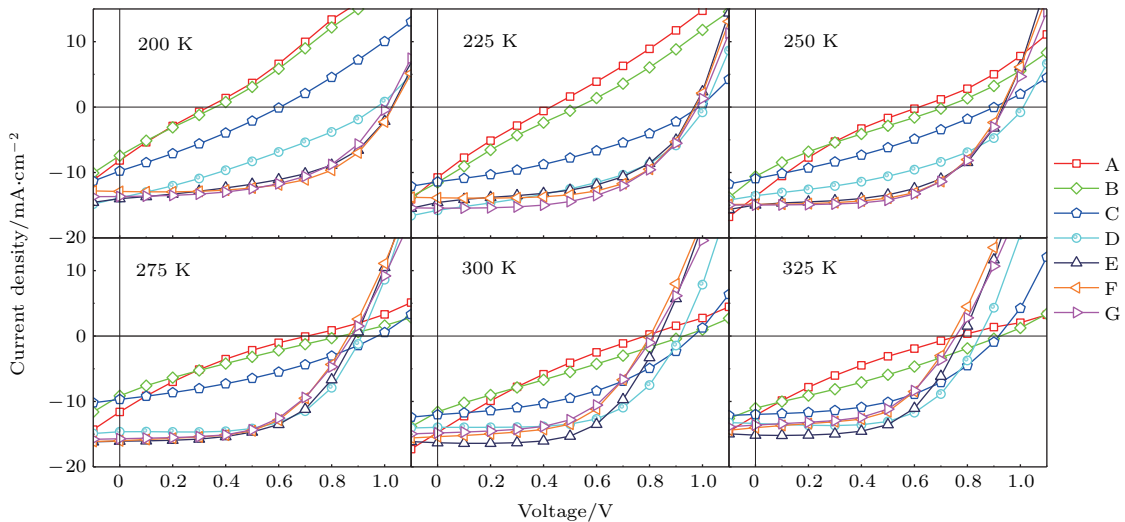


图 3 (网刊彩色) 200—325 K 温度范围内, 不同扫描速率下, 平面型钙钛矿太阳能电池 $J-V$ 曲线. 其中 $J-V$ 曲线 A, B, C, D, E 对应的扫描速率分别为 10, 0.1, 0.01, 0.0033, 0.0017 V/s, 方向为正向扫描 (-0.1—+1 V). $J-V$ 曲线 F, G 对应的扫描速率为 0.0017, 0.01 V/s, 方向为反向扫描 (+1—-0.1 V)

Fig. 3. (color online) $J-V$ curves measured at different scan rate within the temperature range from 200 to 325 K. A, B, C, D and E represent the $J-V$ curves measured in forward scan (-0.1 V to +1 V) and the scan rates are 10, 0.1, 0.01, 0.0033, 0.0017 V/s. F and G represent the $J-V$ curves measured in reverse scan and the scan rates are 0.0017 and 0.01 V/s.

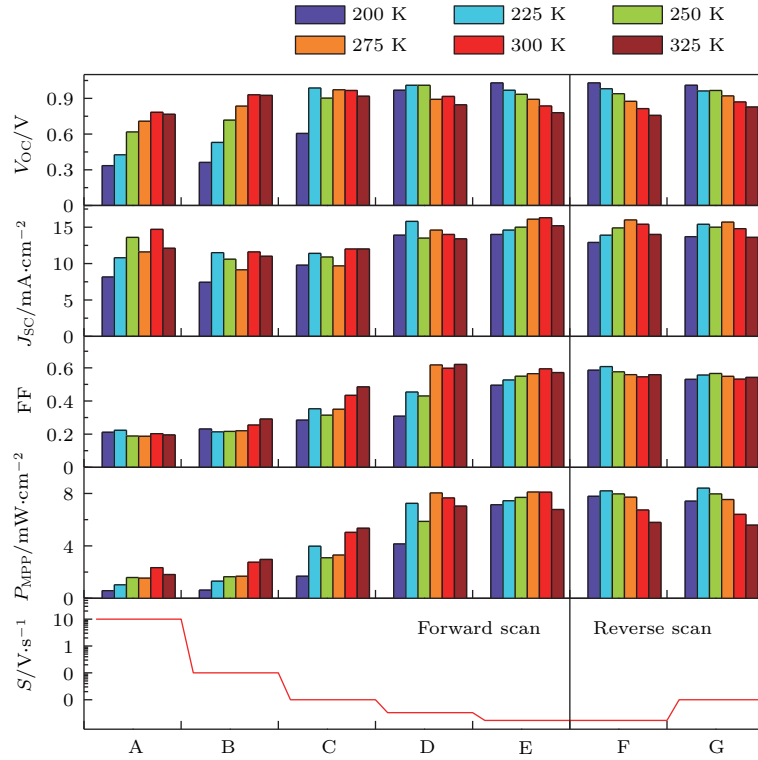


图4 (网刊彩色) 200—325 K 温度范围内, 钙钛矿太阳能电池在各扫描速率 (S) 下的 V_{OC} , J_{SC} , FF 和 P_{MPP}
 Fig. 4. (color online) Open-circuit voltage (V_{OC}), short-circuit current (J_{SC}), fill factor (FF) and maximum output power (P_{MPP}) measured at different scan rate (S) within the temperature range from 200 to 325 K.

为了研究平面型钙钛矿太阳能电池在不同温度下的光伏性能, 我们选取了图 3 中接近稳定状态的 J - V 曲线 E 作为研究对象. 众所周知, 太阳能电池的 V_{OC} 主要受电池的内建电势的影响, 即 TiO_2 和 HTM 中费米能级差值的影响. 此外, 如下式所示, V_{OC} 也会受到吸收层禁带宽度的影响^[17].

$$V_{OC} = \frac{E_g - \varphi_e - \varphi_h}{q} - \int_0^L F dx, \quad (1)$$

其中 E_g 是吸收层禁带宽度, φ_e 和 φ_h 分别为电子和空穴从电极向吸收层的注入势垒, F 为吸收层内电场强度, L 为吸收层厚度. E_g 可由 Tauc 公式计算得出,

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g), \quad (2)$$

其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量. 如图 5(a) 所示, 可以看到钙钛矿材料的禁带宽度从 325 K 时的 1.58 eV 减小到了 200 K 时的 1.57 eV, 发生红移现象. 这一结果与之前文献中报道的钙钛矿材料禁带宽度随温度变化规律相同^[18,19]. 根据 (1) 式可知, E_g 减小会使 V_{OC} 降低. 这与实验中观察到的钙钛矿太阳能电池稳定状态下 V_{OC} 随温度降低而增加的现象恰好相反. 因此, 钙钛矿材料禁带宽度的变

化不是引起 V_{OC} 随温度降低而增加的原因. 结合我们样品各层参数和参考文献中数据^[20,21], 我们使用 AFORS-HET 对电池的 J - V 曲线变温行为进行了仿真. 结果如图 5(b) 所示, 当温度从 325 K 降低至 200 K 时, J_{SC} 只有轻微的下落. 而图 4 中 J_{SC} 在温度降低的过程中下降明显. 这是因为 HTM 中空穴迁移率会随着温度下降而降低^[22], 增加串联电阻, 最终导致 J_{SC} 降低. 在仿真过程中并没有考虑 HTM 中空穴迁移率下降的因素. 图 5(c) 给出了 V_{OC} 变化的实验测量值与仿真结果, 其中 $\Delta V_{OC}(T) = V_{OC}(T) - V_{OC}(200 \text{ K})$. 结果显示, 实验测量的 V_{OC} 随温度的变化规律与仿真结果可以很好地符合. 我们认为引起 V_{OC} 随温度降低而增大的原因是由于 TiO_2 与 HTM 的费米能级位置在低温下发生改变. 其差值可以通过以下公式获得:

$$N_c = \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3}, \quad (3a)$$

$$N_v = \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3}, \quad (3b)$$

$$E_F^{TiO_2} = E_c + kT \ln \frac{N_D}{N_c}, \quad (3c)$$

$$E_F^{HTM} = E_v - kT \ln \frac{N_A}{N_v}, \quad (3d)$$

其中, N_c , N_v 分别是导带底、价带顶的有效电荷密度; m_n^* , m_p^* 是电子和空穴有效质量; h 为普朗克常数; k 为玻尔兹曼常数; $E_F^{\text{TiO}_2}$, E_F^{HTM} 是 TiO_2 和 HTM 中费米能级相对导带底和价带顶的位置; N_D , N_A 分别为 TiO_2 和 HTM 掺杂浓度. 根据 (3c) 式和 (3d) 式可知, 随着温度降低 TiO_2 与 HTM 的费米能级差增加, 这意味着内建电势增加, 最终导致 V_{OC} 在低温下增加. 根据参考文献 [21] 中给出的 TiO_2 与 HTM 材料的有效状态密度以及掺杂浓度, 我们估算出了 TiO_2 与 HTM 中费米能级 $E_F^{\text{TiO}_2}$, E_F^{HTM} 随温度的变化关系. 根据 (3a) 式与 (3c) 式, (3b) 式与 (3d) 式, 当温度从 325 K 降低到 200 K 时, TiO_2 与 HTM 中费米能级分别向导带底与价带顶移动了 0.047 和 0.062 eV. 由于 TiO_2 与 HTM 费米能级差值的增加, 钙钛矿太阳能电池中内建电势增加了 0.11 V. 因此, 内建电势的变化是使 V_{OC} 改变的原因之一. 然而, 根据图 5(c) 可知, 当温度从 325 K 降低到 200 K 时, V_{OC} 增加了约 0.25 V. 如 (4) 式所示, 电池的反向饱和电流密度 J_0 也会影响

V_{OC} .

$$V_{\text{OC}} = \frac{nkT}{q} \ln \frac{J_{\text{SC}}}{J_0}, \quad (4)$$

其中 n 为理想因子, k 是玻尔兹曼常数, T 为温度, q 为电荷电量. J_0 反映了电池内部复合电流的大小 [23], J_0 越小载流子在电池内复合率越低, 使 V_{OC} 提高. 因此, 我们测量了电池暗条件下 J_0 的大小 (选取 -0.01 V 对应的电流值), 并与仿真结果进行对比. 如图 5(d) 所示, 测量结果与仿真结果随温度的变化显示出了相同的趋势, 即电池 J_0 随着温度下降逐渐减小, 使载流子复合减少, 导致 V_{OC} 增加. 因此, 我们认为反向饱和电流 J_0 也是影响 V_{OC} 的原因之一. 综上所述, 钙钛矿太阳能电池稳定状态下 V_{OC} 随温度降低而增加是由内建电势增加以及反向饱和电流减小 (即载流子复合率降低) 共同作用的结果. 然而, 如图 4 中 A, B 所示, 钙钛矿太阳能电池到达稳定状态前, V_{OC} 会随着温度下降而减小. 显然, 这无法用以上的理论来解释. 我们认为在最初状态下, 造成钙钛矿太阳能电池 V_{OC} 随温度下降而减小的原因是电池内建电势被屏蔽. 而屏蔽效应的产生是因为钙钛矿材料中的带电离子

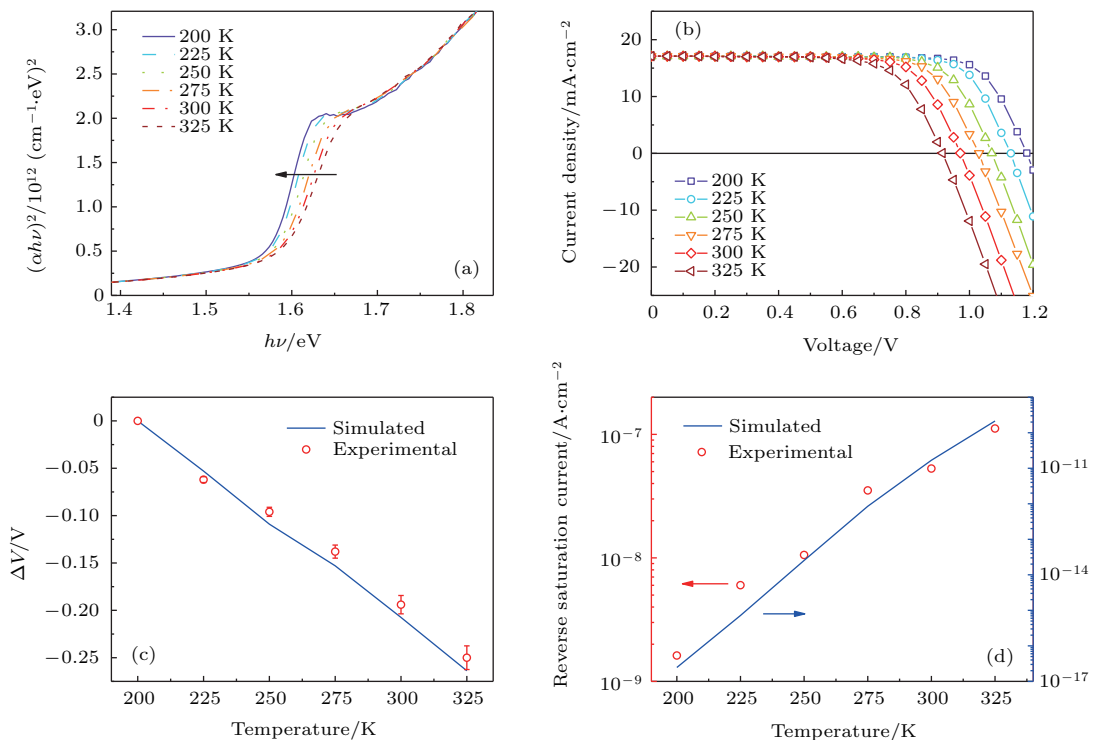


图 5 (网刊彩色) (a) 钙钛矿材料不同温度下 $(\alpha hv)^2$ - hv ; (b) 模拟的钙钛矿太阳能电池变温 J - V 曲线; (c) 实验测量的与软件仿真的 $\Delta V(T)$; (d) 实验测量的与软件仿真的饱和电流密度

Fig. 5. (color online) (a) $(\alpha hv)^2$ vs hv plot of perovskite thin film under different temperatures; (b) simulated J - V curves of perovskite solar cell at different temperatures; (c) measured and simulated $\Delta V(T)$; (d) measured and simulated reverse saturation current densities.

在TiO₂/钙钛矿、HTM/钙钛矿界面处堆积. 下面我们将对由带电离子引起的屏蔽效应做进一步的研究.

为了更深入理解钙钛矿太阳能电池光伏性能随光照时间增加而改善的原因, 我们测量了各温度下电池光照前后的外量子效率. 实验中我们使用了405 nm激光作为光源代替卤钨灯. 在光照过程中, 电池保持在开路状态. 图6给出了不同温度下电池在光照前后的EQE. 在光照前, EQE随着温度降低而显著下降. 在300 K时, 电池的EQE在整个光谱范围内都维持在较高的水平, J_{SC} 达到了16.4 mA/cm². 然而, 当温度降低到250 K时, 在400—750 nm范围内, EQE出现了明显的下降, J_{SC} 降低到了9.51 mA/cm². 我们知道EQE是由光吸收效率 η_{abs} , 光生载流子分离和收集效率 η_{sep} , η_{col} 所决定的^[24],

$$EQE = \eta_{abs}\eta_{sep}\eta_{col}. \quad (5)$$

又因为在低温下钙钛矿材料吸收率在可见光范围内没有发生改变, 如图5(a)所示, 只有吸收边发生了红移. 因此, EQE的下降是由于电池内部的光生载流子的分离和收集受到了影响. 这解释了图3中J-V曲线出现S形的原因. 当温度继续降低至200 K时, 电池EQE衰减得更加明显, J_{SC} 衰减到了6.90 mA/cm². 当电池在开路状态下经过405 nm激光照射10 min后, 我们发现, 低温下电池EQE在整个可见光波长范围内有明显提高, 光生载流子的分离和收集效率得到了显著的改善. 在200和250 K时, J_{SC} 分别增加到了11.3和15.4 mA/cm². 这与图3中 J_{SC} 在经过长时间光照后增加的规律一致. 在300 K时, 电池EQE在光照后短波响应得到了提高, J_{SC} 也小幅提高至17.2 mA/cm². 由实验结果可知, 在光照前, 钙钛矿太阳能电池的载流子分离和收集效率会随着温度下降而减小. 但是, 在经过一定时间的光照后, 载流子分离和收集效率会逐步增大. 我们认为引起这一现象的原因可能是与钙钛矿材料中离子迁移有关. 钙钛矿材料中带电离子, 例如Pb²⁺空位、CH₃NH₃⁺空位以及I⁻空位^[15], 会在电场的作用下发生移动^[25]. 在低温下, 由于离子扩散能力降低, 在内建电场的作用下带负电Pb²⁺空位、CH₃NH₃⁺空位向TiO₂和钙钛矿界面漂移, 而带正电的I⁻空位向HTM和钙钛矿界面漂移. 因此, 离子迁移引起的极化削弱了吸收层中内建电场的强度, 使光生

载流子的分离和收集效率降低^[26,27]. 同时, 内建电势降也会因为内建电场被屏蔽而减小. 这就导致了图4中A, B段V_{OC}在低温时减小. 而在光照过程中, 由于电池保持在开路状态, 光生电动势会抵消电池内的内建电势, 使电池内等效电场强度降低. 于是积累在吸收层两侧界面处的离子会发生扩散, 浓度降低. 因此, 当电池回到短路状态测量EQE时, 由带电离子产生的极化电场强度也随之下降, 减少了对内建电场的屏蔽, 使光生载流子的分离和收集效率提高, EQE也随之提高. 在图3中, 由于我们降低了扫描速率, 即增加了光照时间, 与此同时正向偏压会减小电池内建电场的强度, 所以带电离子有足够的时间发生扩散, 最终使电池 J_{SC} 提高, V_{OC}也会因此而增加. 当电池工作温度处于室温或室温以上时, 由于热能增大, 使离子更容易扩散, 积累在两侧界面处的离子浓度有所降低, 对内建电场的屏蔽作用也随之减小. 因此, 在光照前电池的EQE处于较高的水平. 在经过光照后, 两侧界面处积累的离子浓度进一步降低, 使EQE有小幅的提高.

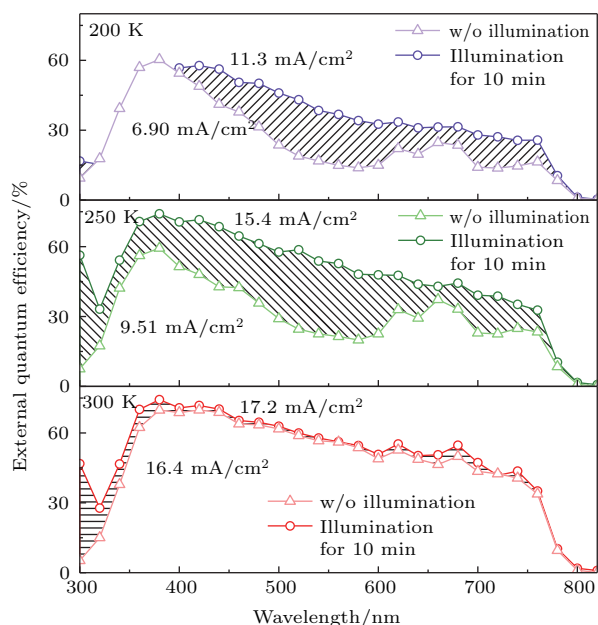


图6 (网刊彩色) 钙钛矿太阳能电池在不同温度下光照前后EQE

Fig. 6. (color online) EQEs measured before and after light illumination at different temperatures.

4 结 论

平面型钙钛矿太阳能电池光伏性能不会在低温下发生衰减, 而是保持相对稳定. 最初, 由于离

子积累在钙钛矿材料与TiO₂和HTM界面处产生极化电场,屏蔽内建电场,导致钙钛矿太阳能电池的光伏参数相对较低.随着光照时间增加,积累在界面处的离子浓度由于扩散运动而逐渐降低,屏蔽作用逐渐减弱,使电池光伏性能得到改善,最终达到稳定状态.经分析,电池达到稳定状态后,使V_{OC}随温度降低而增加的原因是,在低温下TiO₂,HTM费米能差的增大以及光生载流子复合率的下降.通过EQE发现,低温下极化电场的出现会使光生载流子分离和收集效率降低,最终导致J_{SC}减小.在光照作用下,离子发生扩散,极化电场强度减小,光生载流子的分离和收集效率提高,使钙钛矿太阳能电池的光伏性能得到改善.本文揭示了钙钛矿太阳能电池中光伏性能时间响应特性,有助于更好地理解平面型钙钛矿太阳能电池中的载流子输运机制.

参考文献

- [1] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [2] La-o-vorakiat C, Salim T, Kadro J, Khuc M T, Haselsberger R, Cheng L, Xia H, Gurzadyan G G, Su H, Lam Y M, Marcus R A, Michel-Beyerle M E, Chia E E M 2015 *Nat. Commun.* **6** 7903
- [3] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [5] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 *Science* **348** 1234
- [6] Zhang H, Qiao X, Shen Y, Moehl T, Zakeeruddin S M, Gratzel M, Wang M 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 11762
- [7] Cojocaru L, Uchida S, Sanehira Y, Gonzalez-Pedro V, Bisquert J, Nakazaki J, Kubo T, Segawa H 2015 *Chem. Lett.* **44** 1557
- [8] Gottesman R, Haltzi E, Gouda L, Tirosh S, Bouhadana Y, Zaban A, Mosconi E, De Angelis F 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2662
- [9] Ge S, Xu H, Wang W, Cao R, Wu Y, Xu W, Zhu J, Xue F, Hong F, Xu R, Xu F, Wang L, Huang J 2016 *Vacuum* **128** 91
- [10] Ono L K, Raga S R, Wang S, Kato Y, Qi Y 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9074
- [11] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [12] Huang J, Wang H, Qi Y, Yu J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 203301
- [13] Zou Y, Holmes R J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 053302
- [14] Shi J J, Wei H Y, Zhu L F, Xu X, Xu Y Z, Lü S T, Wu H J, Luo Y H, Li D M, Meng Q B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038402 (in Chinese) [石将建, 卫会云, 朱立峰, 许信, 徐余颀, 吕松涛, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅, 孟庆波 2015 物理学报 **64** 038402]
- [15] Xiao Z, Yuan Y, Shao Y, Wang Q, Dong Q, Bi C, Sharma P, Gruverman A, Huang J 2015 *Nat. Mater.* **14** 193
- [16] Zhao C, Chen B, Qiao X, Luan L, Lu K, Hu B 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500279
- [17] Wagenpfahl A, Rauh D, Binder M, Deibel C, Dyakonov V 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115306
- [18] Yuan Y, Xu R, Xu H T, Hong F, Xu F, Wang L J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 116302
- [19] Yamada Y, Nakamura T, Endo M, Wakamiya A, Kanemitsu Y 2015 *IEEE J. Photovoltaics* **5** 401
- [20] Minemoto T, Murata M 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **133** 8
- [21] Liu F, Zhu J, Wei J, Li Y, Lü M, Yang S, Zhang B, Yao J, Dai S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 253508
- [22] Rana O, Srivastava R, Grover R, Zulfequar M, Husain M, Kamalasanan M N 2011 *Synth. Met.* **161** 828
- [23] Zhao S R, Huang Z P, Sun L, Sun P C, Zhang C J, Wu Y H, Cao H, Wang S L, Zhu J H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 188801 (in Chinese) [赵守仁, 黄志鹏, 孙雷, 孙朋超, 张传军, 邬云华, 曹鸿, 王善力, 褚君浩 2013 物理学报 **62** 188801]
- [24] Shen Q, Ogomi Y, Chang J, Tsukamoto S, Kukihara K, Oshima T, Osada N, Yoshino K, Katayama K, Toyoda T, Hayase S 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19984
- [25] Leijtens T, Srimath Kandada A R, Eperon G E, Grancini G, D'Innocenzo V, Ball J M, Stranks S D, Snaith H J, Petrozza A 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 15451
- [26] Lai T H, Tsang S W, Manders J R, Chen S, So F 2013 *Mater. Today* **16** 424
- [27] Xu L, Lee Y J, Hsu J W P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 123904

Temperature-dependent time response characteristic of photovoltaic performance in planar heterojunction perovskite solar cell*

Cao Ru-Nan¹⁾ Xu Fei^{1)2)†} Zhu Jia-Bin¹⁾ Ge Sheng³⁾ Wang Wen-Zhen³⁾ Xu Hai-Tao³⁾
 Xu Run^{3)‡} Wu Yang-Lin³⁾ Ma Zhong-Quan¹⁾ Hong Feng¹⁾ Jiang Zui-Min²⁾

1) (SHU-SolarE R&D Lab, Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (State Key Laboratory of Surface Physics, Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structure (Ministry of Education), Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

3) (Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 27 March 2016; revised manuscript received 26 May 2016)

Abstract

In recent years, perovskite solar cell (PSC) has achieved power conversion efficiency as high as over 20 %, making it competitive with high-efficiency thin film solar cells such as CuInGaSe and CdTe solar cells. However, the critical issue of reliability and stability for PSC should be addressed since a significant degradation of photovoltaic (PV) performance at low temperature has been found regardless of planar mesoporous PSC. To reveal the degradation of PV performance in PSC, the temperature-dependent PV performance of the planar PSC is investigated in detail. A PSC sample is loaded into a cryostat chamber connected to a compressor and illuminated by a halogen lamp. The operating temperature varies from 200 K to 325 K and the current-voltage (J - V) characteristic of planar PSC is measured at different scan rates from 10 V/s to 0.0017 V/s. At a fast scan rate of 10 V/s, the PSC shows a low PV performance at either low temperature or high temperature. The short-circuit current (J_{SC}), open-circuit voltage (V_{OC}) and maximum power point (P_{MPP}) are found to decline with the temperature decreasing. Moreover, the J - V curve also shows the S-shape characteristic. This suggests that the inefficient transport of photo-generated carriers occurs in the PSC. Ions such as Pb^{2+} , $CH_3NH_3^+$ and I-vacancies cause the screening effect of built-in field and the photo-generated carriers cannot be separated nor collected efficiently. As a result, J_{SC} and V_{OC} show small values in J - V curves measured at a fast scan rate. However, the degradation in PV performance is temporary. The PV performance gradually reaches a steady state at different operating temperatures with scan rate going down to 0.0017 V/s. The P_{MPP} and V_{OC} increase with temperature decreasing. These results indicate that a long illumination time is necessary for PSC to reach a steady state. After long-time illumination under biased condition (i.e., J - V curves measured at slow scan rate), the built-in field is compensated for by the external bias and the ions piling in the interface regions have enough time to diffuse towards the opposite direction. Thus, the screening effect of built-in field is reduced and the PV performance of PSC reaches a steady state. According to the result of device simulation, the increasing V_{OC} at low temperature is attributed to the enhanced built-in potential difference and the reduced recombination rate of carriers. The temperature-dependent external quantum efficiency measurements of planar PSC before and after light illumination are performed to investigate the mechanism of carrier transport. It reveals that the separation and collection efficiencies of photo-generated carriers can be improved significantly after light illumination due to the fact that the screening effect of built-in field is reduced. These findings help understand the carrier transport mechanism in planar PSC.

Keywords: perovskite solar cell, time response, ion migration, quantum efficiency

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.65.188801

* Project supported by the State Key Laboratory of Surface Physics of Fudan University, China (Grant No. KF2015_01) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274067, 60876045).

† Corresponding author. E-mail: feixu@staff.shu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: runxu@staff.shu.edu.cn