

扭曲二维结构钝化的钙钛矿太阳能电池

付鹏飞 虞丹妮 彭子健 龚晋慷 宁志军

Perovskite solar cells passivated by distorted two-dimensional structure

Fu Peng-Fei Yu Dan-Ni Peng Zi-Jian Gong Jin-Kang Ning Zhi-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158802 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190306

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190306>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池近期进展

Recent research progress in perovskite solar cells

物理学报. 2016, 65(23): 237902 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237902>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038802>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 033301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.033301>

钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell

物理学报. 2015, 64(3): 038402 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038402>

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

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

物理学报. 2016, 65(18): 188801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.188801>

专题：钙钛矿光电器件与物理

扭曲二维结构钝化的钙钛矿太阳能电池*

付鹏飞¹⁾²⁾³⁾ 虞丹妮¹⁾ 彭子健¹⁾ 龚晋慷¹⁾ 宁志军^{1)†}

1) (上海科技大学物质学院, 上海 201210)

2) (上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2019年3月5日收到; 2019年4月6日收到修改稿)

有机-无机钙钛矿材料是一种新兴的可溶液加工的薄膜太阳能电池材料. 通过向钙钛矿中引入低维结构能够显著提高其材料稳定性和器件稳定性. 首先, 探究了一种双阳离子 2, 2'-联咪唑 (BIM) 形成的铅基二维钙钛矿; 然后, 通过单晶衍射手段发现了一种新型的扭曲二维结构; 最后, 通过一步旋涂方法将这种扭曲二维结构引入到钙钛矿薄膜中, 所得到的太阳能电池器件效率达 14%, 并且具有较好的稳定性. 本文提供了一种新的钙钛矿薄膜的钝化体系, 并且直接运用于太阳能电池器件的制备, 为提高钙钛矿太阳能电池的稳定性提供了新的发展思路.

关键词: 钙钛矿, 太阳能电池, 二维结构

PACS: 88.40.H-, 68.35.bd, 61.50.-f

DOI: 10.7498/aps.68.20190306

1 引言

自 2009 年卤素钙钛矿用于染料敏化电池的敏化剂以来, 基于钙钛矿活性层的太阳能电池在十年间飞速发展. 通过材料组成、界面和封装工艺的不断优化, 小面积单节钙钛矿电池的认证效率已经达到 23.7%, 达到目前商业化的非晶硅、碲化镉电池的水平. 除此之外, 这种卤素钙钛矿的单晶和薄膜材料还被广泛应用于光电探测器及发光二极管的研究^[1-4].

卤素钙钛矿材料具有优异的光电半导体性质: 理想可调制的光学带隙、平衡的载流子迁移、较低的本征缺陷以及较高的吸光系数. 除此之外, 通过向材料中引入苯乙胺、丁胺等大阳离子可以对其结构进行裁剪, 形成一系列的低维钙钛矿材料. 低维结构不仅影响材料的光电性质, 同时会提高材料的水气稳定性, 是提高器件稳定性的重要思路^[5-7].

由于有机胺分子与卤素钙钛矿骨架形成氢键的现象十分普遍, 因而低维钙钛矿材料种类繁多, 其中最重要、研究和应用最广泛的低维钙钛矿是 Ruddlesden-Popper 型钙钛矿. 这种材料的结构特点是: 通过较大的有机胺分子, 如丁胺 (BA)、苯乙胺 (PEA) 等作为封端配体作用于无机骨架表面; 内部空腔则填入大小合适的小阳离子, 如甲胺 (MA)、甲脒 (FA)、铯 (Cs) 等来进行电荷平衡. 通过调节阳离子间的比例, 可以生产不同层数 (n) 的钙钛矿材料, 其中具有较低层数 ($n = 1-4$) 的晶体结构均已经通过单晶衍射方法确定^[6]. 以丁胺-甲胺碘化铅为例, 其化学组成可以写为关于 n 的函数:

$$\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}.$$

基于此组成的钙钛矿材料具有以下特点: 1) 控制组分中的层数 (n) 会导致不同程度的限域效应, 从而影响其光学带隙和激子束缚能, 可以用于调制其发光性质和光电响应^[8]; 2) 大体积的封端分子可以有效阻挡外部水氧的破坏以及材料内部

* 国家自然科学基金 (批准号: 21571129, 51572128) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ningzhj@shanghaitech.edu.cn

的离子迁移,因而表现出更好的稳定性^[9]; 3) 封端分子和小阳离子在形成钙钛矿时具有不同的表面能,因而使晶体具有高度取向性^[10]; 4) 成膜工艺与三维钙钛矿薄膜兼容,多晶薄膜结构具有一定可控性^[11],可以用于器件制备. 该领域现阶段的相关工作主要集中在一级胺封端分子的筛选以及器件工艺优化方面^[12–17]. 本文根据这种材料的结构特点,探究以咪唑离子为封端分子的二维钙钛矿及其在太阳能电池器件中的应用,研究思路依据以下3点: 1) 晶体学上,咪唑封端分子可以形成与一级胺封端分子类似的二维钙钛矿结构,推测其在钙钛矿材料中有类似的钝化性能; 2) 相比于一级胺配体,咪唑离子更大,形成的二维结构刚性更强; 3) 钙钛矿骨架中的阳离子越大,其内部的离子迁移越弱,有利于材料的长期稳定以及器件稳定性. 我们从一种大阳离子 2, 2'-联咪唑 (BIM) 与碘化铅所形成的钙钛矿入手,发现其与 MAPbI₃ 作用中形成了一种新型扭曲二维结构,然后进一步通过投料比来控制钙钛矿薄膜中的物相组成并探究其对于钙钛矿材料的钝化机制. 基于此,制备出外量子效率 14% 的稳定太阳能电池器件,该工作也为钙钛矿薄膜的结构钝化提供了一个新的发展思路.

2 实验设计与参数

2.1 试剂与规格

碘化铅 (Sigma-Aldrich, 分析纯); 碘化甲胺 (Sigma-Aldrich, 分析纯); 2, 2'-联咪唑氢碘酸盐 (自制); 氢碘酸 (国药, 40% 水溶液); N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、甲苯均为分析纯.

2.2 样品制备与表征

2.2.1 铅碘酸联咪唑 (BIMPbI₄) 制备

461 mg (1 mmol) 碘化铅溶于 10 mL 氢碘酸中,在 60 °C 下搅拌溶解形成透明的淡黄色溶液 A; 391 mg (1 mmol) 联咪唑氢碘酸盐溶于 10 mL 氢碘酸中,在 60 °C 下搅拌溶解形成无色透明溶液 B. 待两种溶液缓慢冷却至室温后,将溶液 B 缓慢加入溶液 A 中并充分混匀,缓慢挥发结晶 48 h 后得到深红色片状晶体.

2.2.2 铅碘酸甲胺联咪唑 (MA₂BIMPb₂I₈) 制备

461 mg (1 mmol) 碘化铅溶于 10 mL 氢碘酸中,并在 60 °C 下搅拌溶解形成透明的淡黄色溶液 C; 391 mg (1 mmol) 联咪唑氢碘酸盐, 795 mg (5 mmol) 碘化甲胺溶于 10 mL 氢碘酸中,在 60 °C 下搅拌溶解形成无色透明溶液 D. 待两种溶液缓慢冷却至室温后,将溶液 D 缓慢加入溶液 C 中并充分混匀,缓慢挥发结晶 48 h 后得到褐色片状晶体.

2.2.3 薄膜及太阳能电池器件制备

根据文献 [18] 方法在干净的氧化铟锡 (ITO) 电极玻璃表面沉积一层氧化镍 (NiO) 空穴传输层,并立即用紫外-臭氧处理 10 min. 将碘化铅、碘化甲胺、联咪唑氢碘酸盐溶于 60 °C 混合有机溶剂 (DMF:DMSO = 4 : 1) 配置 1 mol/L 浓度的钙钛矿前驱液 (以碘化铅计). 在氮气氛围的手套箱中,将前驱液滴加至氧化镍上并在 1000 r/min 涂 10 s 后 3000 r/min 旋涂 60 s,在旋涂过程中滴加氯苯使其更好结晶,之后马上将其放置在 100 °C 加热板上退火 10 min. 退火完成后冷却至室温,并在钙钛矿层上再依次旋涂 PCBM 和 BCP 电子传输层,最后将铝电极通过热蒸发装置沉积在电子传输层上.

2.2.4 X 射线衍射测试

挑选合适的单晶体使用 Bruker D8 VENTURE 衍射仪进行数据收集,辐射源为 Mo K_α 射线,温度为 298 K. 数据使用内置 ShelXT 和 ShelXL 的 olex2 软件进行处理,并使用 Vesta 软件进行可视化. 粉末衍射使用 Bruker D2 Phaser 衍射仪,辐射源为 Cu_{Kα} 射线,2θ 角范围为 10°–50°,步长为 0.02°,单步积分时间为 0.5 s.

2.2.5 薄膜吸收光谱测试

吸收光谱使用带积分球附件的 Cary 5000 UV-vis-NIR 光谱仪,波长范围为 350–1000 nm,并且使用空白的 ITO 玻璃进行基线校准.

太阳能电池两极接入 Keithley 2400 电源,在偏压 -0.2–1.2 V 下以步长 0.02 V,积分时间 30 ms 进行扫描. 其中光源由功率 100 mW/cm² 的 AM 1.5 太阳光模拟器提供,有效面积为 0.2 cm × 0.2 cm.

3 实验结果

从结构上来看, 用联咪唑封端的二维钙钛矿结构与 Ruddlesden-Popper 型钙钛矿结构稍有不同. 以丁胺为例, 由于氨基配体体积较小, 层内 Pb—I—Pb 夹角也较小, 并且会随温度变化产生相变, 所以氨基类配体封端的二维结构刚性较弱^[19]; 而联咪唑是一种较大的刚性配体, 层内的 PbI_6 八面体被完全撑开, 层内 Pb—I—Pb 夹角接近 180° . 另外, 实验中晶体在低温 (150 K) 和已报道的常温下结构基本相同, 说明特殊的氢键作用使这种结构的刚性更强^[20]. 除此之外, 由于联咪唑是高度共轭且对称的二价阳离子, 其相邻两层间距更近, 空间势垒更小, 层间的电荷转移过程应该更容易发生.

当向两种二维钙钛矿嵌入小阳离子时, Ruddlesden-Popper 型钙钛矿很容易形成多层结构. 由于维度增大, 面内的 PbI_6 八面体排布会趋向于正交 MAPbI_3 结构, 即 Pb—I—Pb 夹角变大, 刚性变强. 而对于联咪唑封端的二维结构, 通过多次调节投料比例和结晶温度, 均无法得到具有多层结构的晶体. 当使用 5 倍量的甲胺分子进行结晶时, 得到了一种特殊的扭曲二维层状结构: 甲胺和联咪唑共同参与配位, 层内的 Pb—I—Pb 夹角和 Pb—I 键长均趋向于正交 MAPbI_3 的结构 (图 1(d)), 该结构的单晶结构参数见表 A1.

基于两种二维材料的组成, 设计两种不同的投料比例来验证这类二维结构在钙钛矿太阳能电池器件中的作用, 这两类二维结构分别为纯二维结构钝化和混合二维结构钝化 (表 A2). 从钙钛矿薄膜的 X 射线衍射数据可以看出, 其物相主要分为两部分: 正交相的 MAPbI_3 以及二维相 (图 2(a)、图 A1). 当 MA 含量较低时, 薄膜出现 $2\theta = 7.5^\circ$ 的二维峰, 其二维峰信号较 Ruddlesden-Popper 型钙钛矿明显偏大且不存在更小角度的信号, 表明形成了层间距较小的单层二维相, 随着 MA 含量增高, 该二维峰逐渐消失, $2\theta = 10^\circ$ 的信号得以保留, 这是 $\text{MA}_2\text{BIMPb}_2\text{I}_8$ 结构存在的信号; 吸收光谱以及荧光光谱表明 BIM 含量并不影响材料的光学带隙和荧光发射波长 (图 2(b)), 说明薄膜中的 MAPbI_3 并未出现量子限域效应. 以上结果也进一步说明联咪唑离子与 MAPbI_3 之间无法形成类似 Ruddlesden-Popper 型钙钛矿的多层结构. 两种二

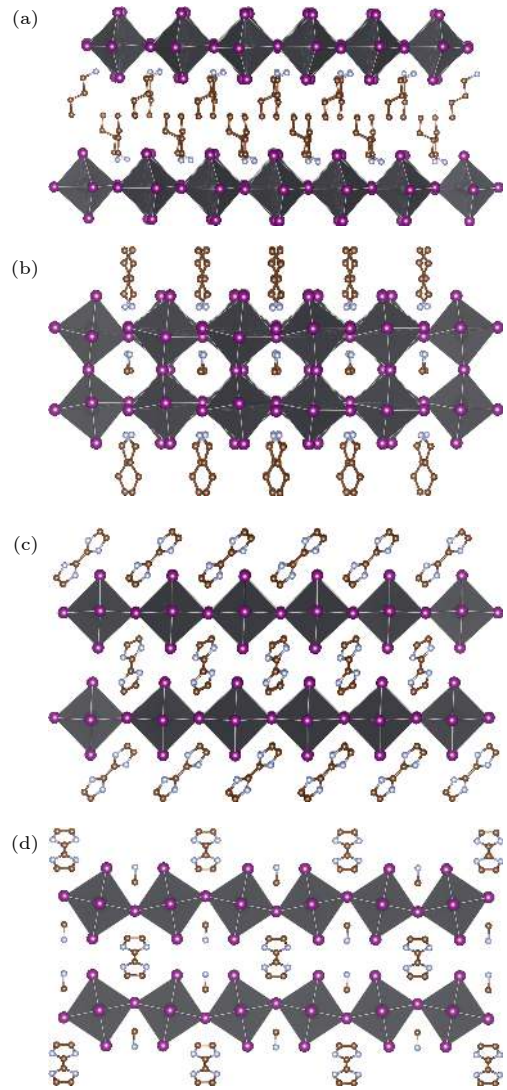


图 1 二维钙钛矿的结构 (a) BA_2PbI_4 ; (b) $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$; (c) BIMPbI_4 ; (d) $\text{MA}_2\text{BIMPb}_2\text{I}_8$

Fig. 1. Structure of two-dimensional perovskite: (a) BA_2PbI_4 ; (b) $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$; (c) BIMPbI_4 ; (d) $\text{MA}_2\text{BIMPb}_2\text{I}_8$.

维结构钝化的器件均表现出比对照组器件较高的开路电压 (V_{oc}), 考虑到开路电压和薄膜中的缺陷有密切关系, 电压的升高说明面三维钙钛矿表面的二维结构有可能会降低钙钛矿薄膜中的缺陷, 起到抑制半导体材料中的非辐射复合的作用; 从吸收光谱和荧光光谱来看, 吸收位置保持不变, 表明材料的带隙没有变化, 进一步说明电压的升高是由于缺陷的降低引起的. 较小的掺杂浓度下, 纯二维结构钝化的开路电压有所减小, 而混合二维结构并没有明显改变, 说明混合二维结构的钝化效果更好. 另外, 对于两种结构, 掺杂浓度的提高均会导致短路电流的显著降低, 说明二维结构的引入导致串联电阻增大; 而相同掺杂比例的混合结构拥有更高的短路电

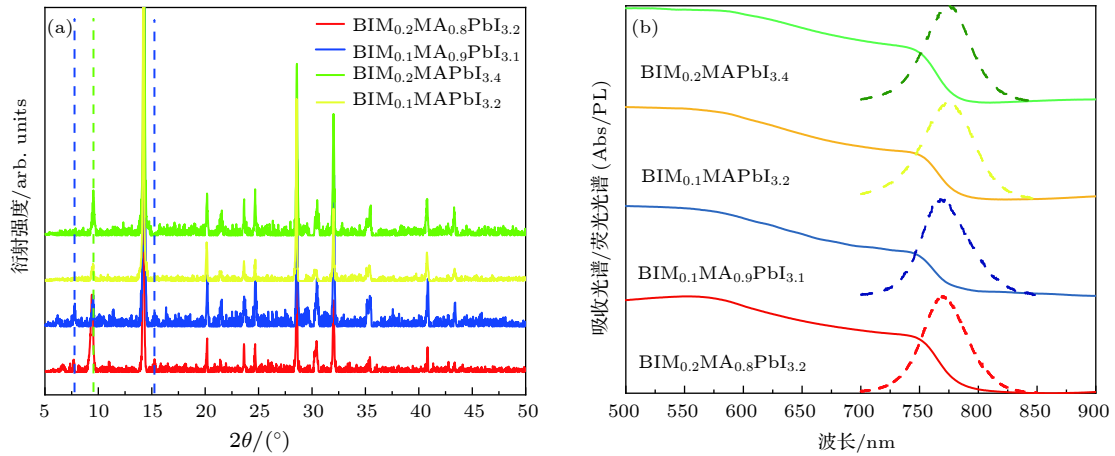


图 2 钙钛矿薄膜表征 (a) 二维-三维 (2D-3D) 混合薄膜 X 射线衍射图; (b) 薄膜吸收光谱及荧光光谱

Fig. 2. Characterization of perovskite films: (a) X-ray diffraction of 2D-3D perovskite film; (b) Abs and PL of perovskite films.

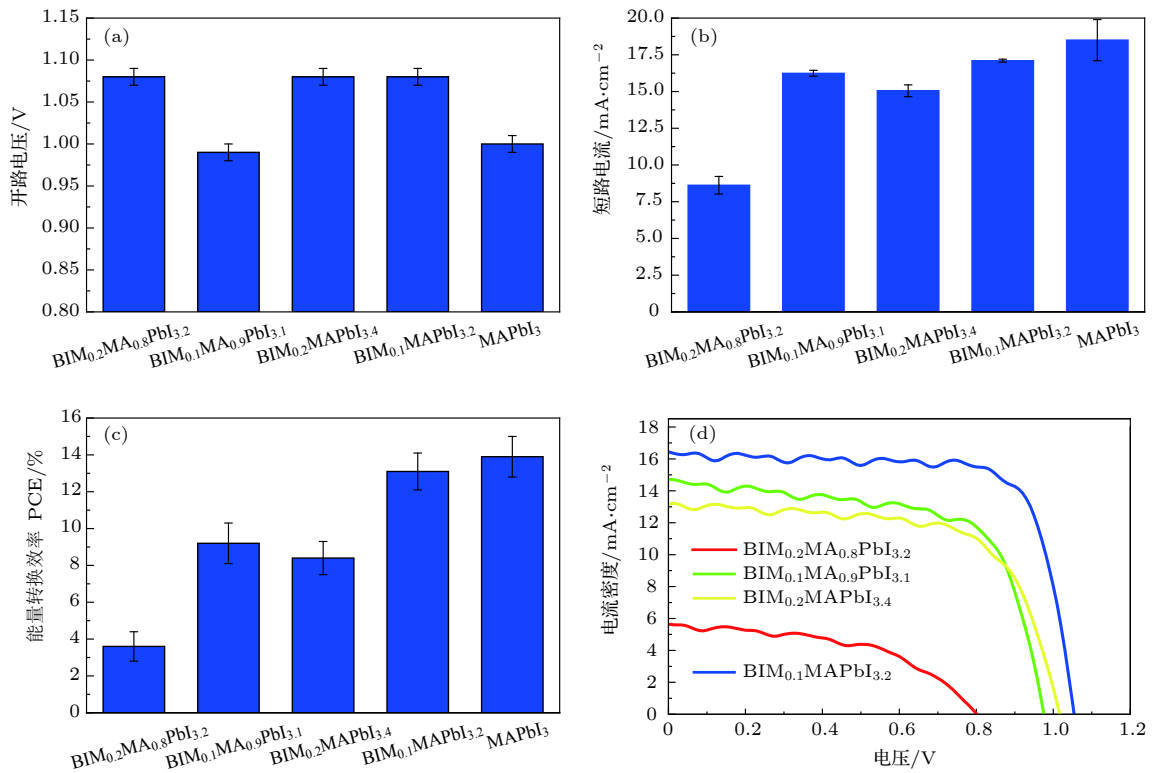


图 3 不同组成对应器件性能比较 (a) 开路电压; (b) 短路电流; (c) 光电转换效率; (d) 电流-电压曲线

Fig. 3. Device performance with different composition: (a) Open-circuit voltage; (b) short-circuit current; (c) power conversion efficiency; (d) plot of $J-V$ curves.

流, 说明混合二维结构具有更好的电荷传输性能 (图 3). 所有不同组成的最佳器件参数见表 A3.

4 讨论

界面钝化是抑制晶体表面缺陷的有效手段之一^[21]. 有机胺配体由于尺寸较小, 可以形成刚性较弱的二维结构, 因而与三维钙钛矿兼容形成多层结

构. 实验表明, 基于咪唑的二维钙钛矿因其刚性无法形成多层结构而导致分相, 因此两相间的晶格失配会是导致钝化失败的重要原因. 通过对钙钛矿各晶面特点进行分析, 我们提出了两种不同二维材料的表明钝化模型. 从晶体结构中选取相邻两个铅原子间距 (d) 作为等价的晶格参数进行比较, 并且定义晶格参数的失配率为二维面的晶格间距和钝化面晶格间距的差值与钝化晶格间距的比值:

$$\text{失配率} = |\Delta d/d_{\text{MAPbI}_3}| \times 100\%,$$

且由于晶面沿着两个坐标轴对称延伸, 定义这两个方向分别为横向晶格间距和纵向晶格间距, 从而可以得到横向和纵向两个方向上的晶格失配率 (图 4(c)).

注意到, 对于纯二维结构钝化, 其面内两个方向上的 Pb—I—Pb 夹角均接近于 180° , 对应的钝化晶面应该为正交 MAPbI_3 的 (-110) 面, 但是从晶格参数来看, 不管是横向还是轴向, 其晶格间距均稍大于钝化晶面的晶格间距, 导致在这两个方向上的失配率均较高. 比较该晶面与立方 MAPbI_3 (001)

晶面的晶格参数, 发现虽然两者对称性更加匹配, 但是晶格间距仍然较大, 失配率较高. 而对于具有扭曲结构的混合二维结构, 立方 MAPbI_3 的 (110) 晶面具有与之类似的结构特点. 通过比较这两个方向上的晶格间距, 发现二者在两个方向上的失配率均很小 (表 A4). 另一方面, 混合二维结构钙钛矿的结构刚性较弱, 面内碘原子的热振动比纯二维结构强很多, 可以进一步促进界面的晶格匹配. 综合上述两点, 可以说明混合二维结构对 MAPbI_3 的晶界应该具有更好的钝化作用 (图 4(d)).

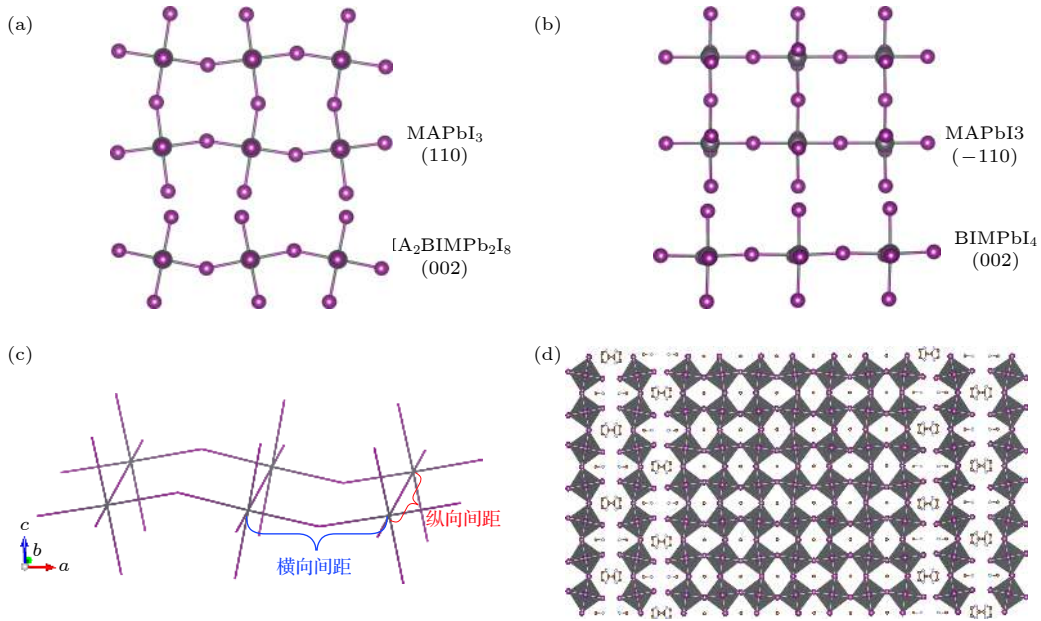


图 4 晶界的钝化模型 (a) $\text{MA}_2\text{BIMPb}_2\text{I}_8$ (002) 面与 MAPbI_3 (110) 面晶格匹配; (b) BIMPbI_4 (002) 面与 MAPbI_3 (-110) 面晶格匹配; (c) 晶面透视图及两个方向上的晶格参数; (d) 钙钛矿钝化模型

Fig. 4. Passivation model of interfaces: (a) Lattice matching of $\text{MA}_2\text{BIMPb}_2\text{I}_8$ (002) and MAPbI_3 (110) ; (b) lattice matching of BIMPbI_4 (002) and MAPbI_3 (-110) ; (c) perspective of layered crystal and lattice parameter of two directions; (d) passivation of perovskite.

5 结 论

本文从物质结构出发, 简要探讨了二维钙钛矿材料的结构特点与性质, 提出以咪唑二维钙钛矿作为钝化材料并研究了其在钙钛矿太阳能电池器件中的作用. 实验表明, 由于咪唑分子的结构特点, 其形成的二维钙钛矿具有刚性结构, 无法形成多层结构, 而向该结构中掺入过量的甲胺离子, 则会形成一种新的扭曲二维结构. 通过旋涂法制备出的钙钛矿薄膜只含有正交钙钛矿相和单层二维相, 进一步佐证了晶体学实验的结论. 器件表征结果说

明, 混合二维结构具有更好的钝化作用, 我们将其归因于该结构与正交钙钛矿更好的晶格匹配. 最终通过这种策略实现了最高效率为 14.0% 的钙钛矿太阳能电池器件, 并且具有较小的回滞效应 (见图 A2), 其效率在低维钙钛矿电池中处于前列 (见表 A5), 为钙钛矿材料的表面钝化方法提供了新的思路. 相对于对照器件, 其效率较低主要是由较低的短路电流所引起, 这也是所有低维钙钛矿电池的共同问题. 将来可以通过减小咪唑钝化分子的含量来进一步优化这种二维-三维钝化结构的太阳能电池器件.

附录 A 详细的物质结构、工艺以及器件性能参数

图 A1、图 A2、表 A1—表 A5 给出了详细的物质结构、工艺以及器件性能参数. 图 A1 为钙钛矿薄膜 X 射线衍射

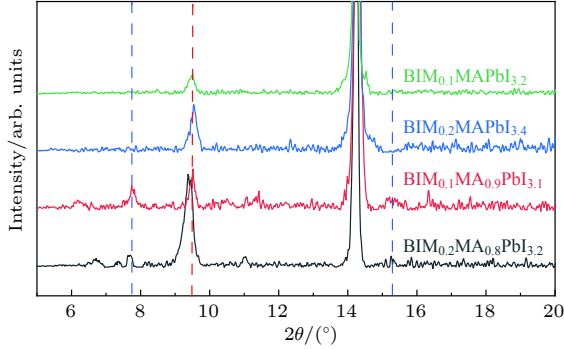


图 A1 钙钛矿薄膜 X 射线衍射小角度放大图

Fig. A1. Magnification of low angle X-ray diffraction patterns of perovskite films.

小角度放大图. 图 A2 为最佳性能电池器件的回滞曲线. 表 A1 列出了 MA₂BIMPb₂I₈ 单晶数据报告. 表 A2 列出了器件制备前驱液配方. 表 A3 列出了器件基本参数. 表 A4 列出了钝化模型参数总结. 表 A5 列出了近期二维钙钛矿太阳能电池进展.

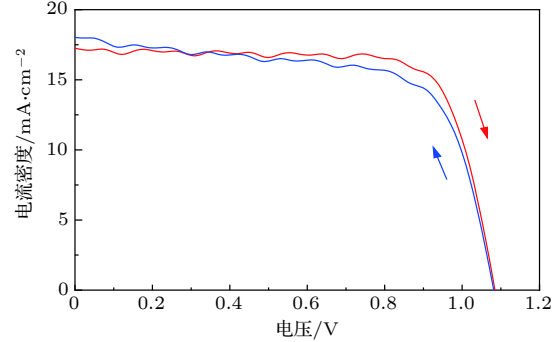


图 A2 最佳性能电池器件的回滞曲线

Fig. A2. Hysteresis curves of the best device.

表 A1 MA₂BIMPb₂I₈ 单晶数据报告

Table A1. Crystallographic parameter of MA₂BIMPb₂I₈.

参数	取值
Compound	MA ₂ BIMPb ₂ I ₈
Formula weight	1628.6
Temperature/K	249.99
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pmna</i>
<i>a</i> /Å	12.5016(7)
<i>b</i> /Å	6.3876(4)
<i>c</i> /Å	18.8380(12)
α /(°)	90.00
β /(°)	90.00
γ /(°)	90.00
Volume/Å ³	1504.31(16)
Z	4
ρ_{calc} /g·cm ⁻³	5.581
μ /mm ⁻¹	46.218
F(000)	2086.0
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/(°)	6.38 to 52.72
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -7 \leq k \leq 7, -23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	12046
Independent reflections	1608 [Rint = 0.0780, Rsigma = 0.0442]
Data/restraints/parameters	1608/0/64
Goodness-of-fit on F^2	1.039
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0485, wR2 = 0.1043$
Final R indexes [all data]	$R1 = 0.0767, wR2 = 0.1171$
Largest diff. peak/hole/e·Å ⁻³	3.45/-2.09

表 A2 器件制备前驱液配方

Table A2. Composition of perovskite precursor solutions.

组成	投料摩尔比(BIMl ₂ :MAI:PbI ₂)
BIM _{0.2} MA _{0.8} PbI _{3.2} (BIMPbI ₄ :MAPbI ₃ = 0.2 : 0.8)	0.2 : 0.8 : 1
BIM _{0.1} MA _{0.9} PbI _{3.1} (BIMPbI ₄ :MAPbI ₃ = 0.1 : 0.9)	0.1 : 0.9 : 1
BIM _{0.2} MAPbI _{3.4} (MA ₂ BIMPb ₂ I ₈ :MAPbI ₃ = 0.1 : 0.8)	0.2 : 1 : 1
BIM _{0.1} MAPbI _{3.2} (MA ₂ BIMPb ₂ I ₈ :MAPbI ₃ = 0.05 : 0.9)	0.1 : 1 : 1

表 A3 器件基本参数

Table A3. Parameters of solar cell devices.

组成	开路电压 Voc/V	短路电流 J _{sc} / mA·cm ⁻²	填充因子 FF/%	转换效率 η/%
BIM _{0.2} MA _{0.8} PbI _{3.2}	1.08	8.90	45.8	4.41
BIM _{0.1} MA _{0.9} PbI _{3.1}	1.01	15.90	67.6	10.89
BIM _{0.2} MAPbI _{3.4}	1.07	14.72	66.1	10.46
BIM _{0.1} MAPbI _{3.2}	1.08	17.25	75.12	14.06

表 A4 钝化模型参数总结

Table A4. Summary of parameters in the passivation model.

二维晶面	晶格间距/Å (横向, 纵向)	钝化晶面	晶格间距/Å (横向, 纵向)	失配率 (横向, 纵向)
MA ₂ BIMPb ₂ I ₈ (002)	6.25, 6.38	正交MAPbI ₃ (110)	6.26, 6.32	0.16%, 0.95%
BIMPbI ₄ (002)	6.45, 6.45	正交MAPbI ₃ (-110)	6.32, 6.26	2.06%, 3.04%
		立方MAPbI ₃ (001)	6.31, 6.31	2.22%, 2.22%

表 A5 近期二维钙钛矿太阳能电池进展

Table A5. Recent advances of 2D perovskite solar cells.

组成	类型/层数	V _{oc} /V	J _{sc} /mA·cm ⁻²	FF/%	η/%
(PEA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃	RP (4)	1.16	14.7	77	12.1 ^[22]
(BA) ₂ MA ₃ Pb ₄ I ₁₃	RP (4)	0.99	18.43	75.2	13.8 ^[16]
(BEA) ₂ MA ₃ Pb ₄ I ₁₃	RP (4)	1.01	20.63	78.0	16.1 ^[16]
(BYA) ₂ MA ₃ Pb ₄ I ₁₃	RP (4)	1.01	19.53	76.4	15.1 ^[16]
(PEA) ₂ MA ₃ Pb ₄ I ₁₃	RP (4)	1.14	18.78	62	13.41 ^[23]
BA ₂ MA ₄ Pb ₅ I ₁₆	RP (5)	0.99	11.67	72.1	8.32 ^[24]
PA ₂ MA ₄ Pb ₅ I ₁₆	RP (5)	1.13	18.89	49	10.41 ^[14]
(BA) ₂ (MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃	RP (4)	1.06	16.6	70.9	12.5 ^[25]
3AMP(MA) ₃ Pb ₄ I ₁₃	DJ (4)	1.06	10.17	67.6	7.33 ^[26]
3AMP(MA _{0.75} FA _{0.25}) ₃ Pb ₄ I ₁₃	DJ (4)	1.09	13.69	81.04	12.04 ^[27]
(PDMA)FA ₂ Pb ₃ I ₁₀	DJ (3)	0.84	11.48	72.1	7.11 ^[28]
BzDA(Cs _{0.05} MA _{0.15} FA _{0.8}) ₉ Pb ₁₀ (I _{0.93} Br _{0.07}) ₃₁	DJ (10)	1.02	21.5	71	15.6 ^[29]
BIM _{0.2} MAPbI _{3.4}	4	1.07	14.72	66.1	10.46
BIM _{0.1} MAPbI _{3.2}	9	1.08	17.25	75.1	14.06

参考文献

[1] Luo W, Wu C, Wang D, Zhang Y, Zhang Z, Qi X, Zhu N, Guo X, Qu B, Xiao L, Chen Z 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 9149

[2] Shang Y, Li G, Liu W, Ning Z 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801193

[3] Yang R, Li R, Cao Y, Wei Y, Miao Y, Tan W L, Jiao X, Chen H, Zhang L, Chen Q, Zhang H, Zou W, Wang Y, Yang M, Yi C, Wang N, Gao F, McNeill C R, Qin T, Wang J, Huang W 2018 *Adv. Mater.* **30** e1804771

[4] Si J, Liu Y, He Z, Du H, Du K, Chen D, Li J, Xu M, Tian H, He H, Di D, Lin C, Cheng Y, Wang J, Jin Y 2017 *ACS Nano* **11** 11100

[5] Raghavan C M, Chen T P, Li S S, Chen W L, Lo C Y, Liao Y M, Haider G, Lin C C, Chen C C, Sankar R, Chang Y M, Chou F C, Chen C W 2018 *Nano Lett.* **18** 3221

[6] Stoumpos C C, Cao D H, Clark D J, Young J, Rondinelli J

- M, Jang J I, Hupp J T, Kanatzidis M G 2016 *Chem. Mater.* **28** 2852
- [7] Tsai H, Nie W, Blancon J C, Stoumpos C C, Asadpour R, Harutyunyan B, Neukirch A J, Verduzco R, Crochet J J, Tretiak S, Pedesseau L, Even J, Alam M A, Gupta G, Lou J, Ajayan P M, Bedzyk M J, Kanatzidis M G 2016 *Nature* **536** 312
- [8] Wang K, Wu C, Yang D, Jiang Y, Priya S 2018 *ACS Nano* **12** 4919
- [9] Liao Y, Liu H, Zhou W, Yang D, Shang Y, Shi Z, Li B, Jiang X, Zhang L, Quan L N, Quintero-Bermudez R, Sutherland B R, Mi Q, Sargent E H, Ning Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6693
- [10] Quintero-Bermudez R, Gold-Parker A, Proppe A H, Munir R, Yang Z, Kelley S O, Amassian A, Toney M F, Sargent E H 2018 *Nat. Mater.* **17** 900
- [11] Qiu J, Zheng Y, Xia Y, Chao L, Chen Y, Huang W 2018 *Adv. Funct. Mater.* DOI: 10.1002/adfm.201806831
- [12] Lai H, Kan B, Liu T, Zheng N, Xie Z, Zhou T, Wan X, Zhang X, Liu Y, Chen Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 11639
- [13] Zheng H, Liu G, Zhu L, Ye J, Zhang X, Alsaedi A, Hayat T, Pan X, Dai S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800051
- [14] Cheng P, Xu Z, Li J, Liu Y, Fan Y, Yu L, Smilgies D M, Müller C, Zhao K, Liu S F 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 1975
- [15] Zhang T, Cao Z, Shang Y, Cui C, Fu P, Jiang X, Wang F, Xu K, Yin D, Qu D, Ning Z 2018 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **355** 42
- [16] Chao L, Niu T, Xia Y, Ran X, Chen Y, Huang W 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1173
- [17] Liu D, Zhou W, Tang H, Fu P, Ning Z 2018 *Sci. China: Chem.* **61** 1278
- [18] You J, Meng L, Song T B, Guo T F, Yang Y M, Chang W H, Hong Z, Chen H, Zhou H, Chen Q, Liu Y, de Marco N, Yang Y 2016 *Nat. Nanotech.* **11** 75
- [19] Billing D G, Lemmerer A 2007 *Acta Crystallogr. B* **63** 735
- [20] Tang Z, Guan J, Guloy A M 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 479
- [21] Niu G, Li W, Li J, Wang L 2016 *Sci. Chi. Mater.* **59** 728
- [22] Qing J, Liu X K, Li M, Liu F, Yuan Z, Tiukalova E, Yan Z, Duchamp M, Chen S, Wang Y, Bai S, Liu J M, Snaith H J, Lee C S, Sum T C, Gao F 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800185
- [23] Yu S, Yan Y, Chen Y, Chábera P, Zheng K, Liang Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2015
- [24] Stoumpos C C, Soe C M M, Tsai H, Nie W, Blancon J C, Cao D H, Liu F, Traoré B, Katan C, Even J, Mohite A D, Kanatzidis M G 2017 *Chem* **2** 427
- [25] Zuo C, Scully A D, Vak D, Tan W, Jiao X, McNeill C R, Angmo D, Ding L, Gao M 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803258
- [26] Mao L, Ke W, Pedesseau L, Wu Y, Katan C, Even J, Wasielewski M R, Stoumpos C C, Kanatzidis M G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3775
- [27] Ke W, Mao L, Stoumpos C C, Hoffman J, Spanopoulos I, Mohite A D, Kanatzidis M G 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803384
- [28] Li Y, Milić J V, Ummadisingu A, Seo J Y, Im J H, Kim H S, Liu Y, Dar M I, Zakeeruddin S M, Wang P, Hagfeldt A, Grätzel M 2019 *Nano Lett.* **19** 150
- [29] Cohen B E, Li Y, Meng Q, Etgar L 2019 *Nano Lett.* **19** 2588

SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

Perovskite solar cells passivated by distorted two-dimensional structure*

Fu Peng-Fei¹⁾²⁾³⁾ Yu Dan-Ni¹⁾ Peng Zi-Jian¹⁾Gong Jin-Kang¹⁾ Ning Zhi-Jun^{1)†}1) (*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China*)2) (*Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 200050, China*)3) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 5 March 2019; revised manuscript received 6 April 2019)

Abstract

Hybrid perovskites are a series of solution-processable materials for photovoltaic devices. To achieve better performance and stability, interface passivation is an effective method. So far, the most commonly used passivators are organic amines, which can tailor perovskite into a lower-dimensional structure (Ruddlesden-Popper perovskite). Here, we select a biimidazole (BIM) molecule as a new passivator for perovskite. The BIM based single layer perovskite has a more rigid structure. And multi-layered structure cannot be formed due to large lattice mismatching and structural rigidity. By inducing the excess MAI (methanaminium iodide) into the lattice, the layered structure is maintained, and half of the BIM molecules are replaced by MA (methylamine). The mixed layered structure is distorted, because of the difference in size between two kinds of cations. We then investigate passivation effect of BIM on perovskite solar cells. By carefully controlling the feed ratio in precursor solutions, we fabricate solar cells with different passivation structures. We find that the introduction of BIM can cause V_{oc} to increase generally, indicating that MAPbI₃ is well passivated. The peak at 7.5° and 15° in X-ray diffraction pattern are corresponding to a two-dimensional (2D) phase with a shorter layer distance. There are no peaks at lower degrees, so that no multi-layered structure is formed in the film either. We suppose that a dual-phase 2D-3D (where 3D represents three-dimensional) structure is formed in the perovskite film. To explain the passivation effect of the two 2D structures, we investigate their lattice matching towards MAPbI₃. The distorted 2D structure is well matched with (110) face of o-MAPbI₃, and the mismatching rate is lower 1% in the two directions. On the other hand, the BIM based 2D structure cannot well match with (-110) face of o-MAPbI₃, nor with (001) face of c-MAPbI₃. We also consider that the less rigidity of distorted structure contributes to better passivation. As a result, we achieve a BIM passivated perovskite solar cell with a power conversion efficiency up to 14%. This work paves a new way to the interface engineering of perovskite solar cells.

Keywords: perovskite, solar cell, two-dimensional structure**PACS:** 88.40.H-, 68.35.bd, 61.50.-f**DOI:** 10.7498/aps.68.20190306

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21571129, 51572128).

† Corresponding author. E-mail: ningzhj@shanghaitech.edu.cn