

# 新型高效率和高稳定性钙钛矿/有机集成太阳能电池光伏性能研究\*

孟婧<sup>1)†</sup> 高博文<sup>2)‡</sup>

1) (泰山学院网络与教育技术中心, 泰安 271021)

2) (泰山学院机械与建筑工程学院光伏材料与建筑一体化研究所, 泰安 271021)

(2022年6月6日收到; 2022年8月25日收到修改稿)

钙钛矿/有机集成太阳能电池具有宽带隙的钙钛矿活性层吸收高能量的光子, 较低能量的光子可以透过钙钛矿层并被窄带隙的有机活性层吸收. 即通过引入可见光区的钙钛矿材料和近红外 (near-infrared, NIR) 有机半导体材料组成的体异质结 (bulk heterojunction, BHJ), 在保持钙钛矿型器件高开路电压的同时, 也可以获得有机电池增强的短路电流密度. 将窄带隙有机活性层 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 直接沉积在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 上制备成钙钛矿/有机集成太阳能电池. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 集成太阳能电池可以拓宽钙钛矿的吸收光谱, 提高近红外光的吸收利用. 结果表明, 集成太阳能电池的短路电流密度提升到 23.90 mA/cm<sup>2</sup>, 光响应拓宽到 920 nm, 外量子效率在可见光区达到 85%, 在近红外区域 (800—900 nm) 亦接近 55%, 器件能量转换效率高达 20.30%, 最佳器件的积分电流密度和近红外区的外量子效率以及能源转换效率均是当前报导的钙钛矿/有机集成太阳能电池中的最高值. 在室温 25 °C 和湿度 30% 的环境下, 器件的效率经过 350 h 以后, 下降到初始效率的 95%, 表现出极佳的器件稳定性. 研究结果表明: 通过材料组合和器件结构优化来提高钙钛矿太阳能电池对于近红外光的吸收, 以及提升钙钛矿/有机集成太阳能电池性能的策略是一种有效的方法. 为将来开发高效率和高稳定性的钙钛矿/有机集成电池提供了理论指导和实验基础.

**关键词:** 钙钛矿/有机集成太阳能电池, 近红外吸收, 外量子效率, 迟滞效应

**PACS:** 88.40.h-, 88.40.j-, 88.40.hJ

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221120

## 1 引言

近年来, 第三代光伏电池的优秀代表——钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PeSCs) 和有机太阳能电池 (organic solar cells, OSCs) 由于独特的优势如柔性, 半透明化, 以及低成本和卷对卷处理大面积制造等, 在光伏电站、光伏建筑一体化集成、便携式电子设备等领域有着广泛的潜在应

用, 获得广泛关注与快速发展. 这预示着钙钛矿电池和有机光伏电池具有非常光明的应用前景和巨大的商业价值. 目前, 最佳的钙钛矿太阳能电池和有机光伏电池的能量转换效率已经分别超过 25% 和 18%, 基本上跨入商业化的门槛<sup>[1-5]</sup>. 例如, Jeong 等<sup>[1]</sup>开发了一种阴离子工程技术, 使用膈卤化物甲酸离子 (HCOO<sup>-</sup>) 来抑制存在于晶界和钙钛矿薄膜表面的阴离子空位缺陷来提高薄膜的结晶度, 获得美国国家可再生能源实验室 (NREL) 25.6% 的认

\* 山东省自然科学基金重点项目 (批准号: ZR2020KF001)、山东省泰安市科技创新发展项目 (批准号: 2021GX017)、泰山学院教育教学研究专项重点项目 (批准号: JY-01-202101)、泰山学院教学改革与研究项目 (批准号: JG202122) 和泰山学院横向科研项目 (批准号: 2022HX222) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mmmjjjcg@163.com

‡ 通信作者. E-mail: gbwhappy@163.com

证效率. 2022年7月, 游经碧团队<sup>[2]</sup>通过在钙钛矿材料中引入少量氯化铷 (RbCl), 将不稳定的二次相  $\text{PbI}_2$  转化成为全新的热稳定性和化学稳定的  $(\text{PbI}_2)_2\text{RbCl}$ , 最佳电池效率达到 25.6%. 2020年7月, Liu等<sup>[3]</sup>开发基于稠环受体单元 DTBT 开发 D-A 共聚物给体 D18 制备的有机太阳能电池光电转换效率达到 18.22%. 2021年, 孙艳明教授和张春峰教授研究团队<sup>[4]</sup>合作报道通过在 PM6:BTP-eC9 的二元共混物中引入一种新型受体 L8-BO-F, 可以制备更高效三元 OSCs, 器件效率高达 18.66%. 2021年, Bi等<sup>[5]</sup>通过在两层光敏层 PBDB-TF 和 eC9 中间引入第三层 HDO-4Cl9, 有效减小非辐射性电荷复合带来的能量损耗, 所制备的器件效率达到 18.86%. 但是钙钛矿电池相对较窄的光吸收区缺陷和有机太阳能电池大的开路电压损耗阻碍了其进一步的发展. 众所周知, 各种单结太阳能电池的最大可实现 PCE 限制在 Shockley-Queisser (S-Q) 模型定义的理论值之内. 在这个 S-Q 框架中, 光伏半导体不能吸收其带隙以下的光子以及处于带隙以上的光子也会由于载流子的热化而面临部分能量损失, 导致只有约 45% 的太阳能可以用于光伏电池. 同时, 当光活性半导体具有 1.34 eV 的理想带隙时, 单结太阳能电池的最高理论 PCE 为 33.7%. 半导体带隙工程是调节太阳能电池光伏性能的经典方法, 它不可避免地在带隙以下和以上的光子能量损失以及器件参数短路电流密度  $J_{\text{SC}}$  和开路电压  $V_{\text{OC}}$  之间进行平衡, 因此, 如何利用尽可能多的光子是突破理论极限的最大挑战. 最近, 一种新兴的光伏器件即钙钛矿/有机集成太阳能电池 (integrated perovskite/organic solar cells, IPOSs) 被提出用以在单个器件中吸收更多的光子. 与串联太阳能电池不同, IPOSs 将宽禁带和窄禁带半导体结合在一个器件中, 同时充分利用高能和低能光子. IPOSs 采用窄带隙有机光伏材料 (通常具有高短路电流密度 short circuit current density,  $J_{\text{sc}}$ ), 将其溶解在正交剂中, 在不存在连接层的情况下直接沉积在宽禁带钙钛矿 (通常具有高开路电压 open circuit voltage,  $V_{\text{oc}}$ ) 上, 从而可以大幅度节约成本和简化制备过程, 提高器件成品率. 通过引入可见光区的钙钛矿材料和近红外 (near-infrared, NIR) 有机半导体材料组成的体异质结 (bulk heterojunction, BHJ), 在保持钙钛矿型器件高开路电压的同时, 获得增强

的短路电流密度. 目前, 研究发现大多数 IPOSs 都能获得较高的  $J_{\text{sc}}$  值和  $V_{\text{oc}}$  值, 但是由于有机 BHJ 较低的电荷迁移率以及钙钛矿和有机 BHJ 之间的能级错位会导致剧烈的电荷复合, 导致较低的填充因子 (filling factor, FF), 最终导致极低的 PCE 值. 因此如何设计高载流子迁移率的 BHJ 层是当务之急要解决的瓶颈问题. 此外, 需要恰当的材料设计来解决钙钛矿和近红外有机半导体的能级匹配, 以及优化用来补偿非富勒烯受体对光的吸收和深 LUMO 能级窄带隙给体难以阻挡 IPOSs 中的电子迁移机制, 因此, 设计窄带隙受体/宽带隙给体的 BHJ 层是未来 IPOSs 器件的发展方向. 为了有效扩宽钙钛矿材料的吸收光谱范围, 研究人员提出组装钙钛矿/有机集成太阳电池, 该电池具有两个活性层, 分别是吸收可见光的钙钛矿材料和吸收近红外光的有机聚合物材料, 其功能类似于叠层电池, 但在集成太阳电池中钙钛矿和有机两个活性层直接相连, 中间没有复合层, 有效降低制作工艺的复杂性和器件不良率, 使得制作成本和单结的钙钛矿电池相仿, 因此吸引了广大科研人员的关注. 2018年, Gao等<sup>[6]</sup>将不同量的  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  添加到传统 IPOSs 中的小分子 DPPZnP-TSEH 中, 增大  $\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{DPPZnP-TSEH}$  的比值, IPOSs 的  $J_{\text{SC}}$  和 PCE 先从 21.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 15.7% 提高到 23.3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 19.0%, 然后下降到 19.6  $\text{mA}/\text{cm}^2$  和 14.5%, 这表明受体/供体比率从不足到最优再到过剩的演变过程. 2018—2019年, 谭占鳌课题组<sup>[7,8]</sup>使用窄禁带受体 IEICO 来扩展基于  $\text{MAPbI}_3$  的 IPOSs 的近红外光响应, 结果表明 PBDTTT-E-T:IEICO 使 IPOSs 的光谱响应延长到 930 nm, 并使近红外区的 EQE 强度提高到 50% 以上. 钙钛矿/有机集成太阳电池具有宽带隙的钙钛矿活性层吸收高能量的光子, 较低能量的光子可以透过钙钛矿层并被窄带隙的有机活性层吸收. 因此, 可以通过在钙钛矿层上集成有机活性层扩宽电池的吸收光谱. 根据电子和空穴的传输方向不同, 可以把钙钛矿/有机集成太阳电池分为 n-i-p 结构和 p-i-n 结构<sup>[9,10]</sup>. 在 n-i-p 结构的集成太阳电池中, 钙钛矿吸收短波长的光后产生自由电子和空穴, 电子被电子传输层收集后传输到透明电极, 而空穴则被有机活性层收集后传输到金属电极. 同时, 有机活性层吸收从钙钛矿层透射过来的长波长的光生成激子, 激子在给受体界面分离后产生的电子被钙钛矿层

收集然后通过电子传输层到达透明电极, 而空穴则经空穴传输层传输到金属电极. 在 p-i-n 结构的集成太阳能电池中, 钙钛矿吸收短波长的光后产生自由电子和空穴, 空穴被空穴传输层提取后传输到透明电极, 而电子则被有机活性层收集后传输到金属电极. 同时, 有机活性层吸收从钙钛矿层透射过来的长波长的光生成激子, 激子在给受体界面分离后产生的空穴被钙钛矿层收集然后通过空穴传输层到达透明电极, 电子则经电子传输层传输到金属电极<sup>[11-13]</sup>. 在钙钛矿/有机集成太阳能电池中, 允许这种电荷双向传输特性的原因主要是钙钛矿活性层具有高的空穴和电子迁移率以及极低的空穴-电子复合损失. 在有机活性层中, 给体和受体形成纳米级的相分离与连续互穿网络, 可以独立地传输空穴和电子. IPOSs 中载流子的产生和传输可以描述为<sup>[14,15]</sup>: 1) 当器件处于光照状态时, 钙钛矿和有机材料吸收高、低能光子, 在钙钛矿层中, 生成的空穴可以直接转移到阳极上, 电子可以通过连续的有机受主路径传输到阴极; 2) 在钙钛矿层中, 生成的空穴可以直接传输到阳极, 电子可以通过连续传输有机受体通往阴极; 3) 在有机层中, 产生的激子在 BHJ 界面解离成电子和空穴, 电子直接输运到阴极, 空穴通过高迁移率钙钛矿层到达阳极. 虽然钙钛矿和有机活性层都能将空穴和电子传输到相反的电极上, 但有机材料相对较低的迁移率可能会导致严重的复合. 由于钙钛矿的光生载流子充足, 有机材料的复合速度较低, IPOSs 的准费米能级可以钉扎在钙钛矿层中, 来自钙钛矿的扩散电子和空穴会导致受主向上和施主向下的能带形成与聚合物太阳能电池 (polymer solar cells, PSCs) 类似的准费米能级分裂. 因此, IPOSs 可以用由近红外有机材料增强  $J_{SC}$  来保持 PSCs 的  $V_{OC}$ , 达到提高器件性能的目的<sup>[16,17]</sup>. 钙钛矿材料通常具有较长迁移率和较高的迁移率, 钙钛矿中激发电子与空穴的结合能大大低于有机半导体, 因此光吸收后可直接产生自由电荷, 钙钛矿的本征双极性电荷输运特性意味着钙钛矿可以直接产生和传输电子和空穴. 然而有机聚合物材料则具有较低的载流子迁移率和介电常数, 因此具有很高的结合能. 光照产生的激子的分裂需要激子扩散到施主/受主 BHJ 界面才能解离成自由电荷, 然后通过阴极和阳极之间的内置电场分别驱动电子沿着受主通道到达阴极, 空穴沿施主通道到达阳极. 并且 BHJ 薄膜垂直方向上

的组分分布对激子的解离和电荷的输运有着至关重要的影响. 钙钛矿和有机聚合物材料两者直接组合会导致严重的电荷积累和重组, 所以有机材料的选择和使用在决定最终器件性能方面起着重要作用<sup>[18,19]</sup>. 在 IPOSs 中 BHJ 层既是光吸收层又是电荷传输层, 因此 BHJ 层内的施主/受主比偏离 OSCs 中的正常值, 以平衡激子解离效率和电荷传输能力. 在倒置/常规器件中, BHJ 层作为电子/空穴传输层, 其受体/给体的含量将远高于给体/受体. 当比值偏离最佳值时, 过量的给体/受体会阻碍电子/空穴的传输. 基于以上分析, 本课题组考虑设计新型材料 PC<sub>20</sub>BTDPP 的带隙较小 (1.35 eV), 在近红外区表现出优异的吸光能力, 与在可见光长波方向上有突出表现的 PC<sub>71</sub>BM 搭配 (相对于 PC<sub>61</sub>BM 来说), 这样可以在近红外区俘获更多的光子; 因此该有机层可以极大地弥补 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿层在近红外区吸收能力较弱的劣势, 组成“三体系+两层”的混合吸收层布局, 完成对太阳光最大程度的吸收和利用. 因此, 我们将窄带隙有机活性层 PC<sub>20</sub>BTDPP : PC<sub>71</sub>BM 直接沉积在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 上制备成钙钛矿/有机集成太阳能电池. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>20</sub>BTDPP:PC<sub>71</sub>BM 集成太阳能电池可以拓宽钙钛矿的吸收光谱, 提升对于近红外光的吸收和利用. 集成太阳能电池的短路电流密度 23.90 mA/cm<sup>2</sup>, 光响应拓宽到 920 nm, 集成太阳能电池的外量子效率在近红外区域 (800—900 nm) 超过 50%, 器件 PCE 高达 20.30%. 该器件的积分电流密度和近红外区的外量子效率是目前报导的钙钛矿/有机集成太阳能电池中的最高值之一. 研究结果表明制备钙钛矿/有机集成结构的电池可以提升钙钛矿太阳能电池的光吸收并大幅度提高对近红外光利用, 为将来开发高效率和高稳定性的钙钛矿/有机集成电池提供理论指导和实验基础.

## 2 实验与工艺

FTO 导电玻璃 (15  $\Omega$ /sq) 从深圳南玻有限公司购得. 二异丙氧基双乙酰丙酮钛 (TIPD, 75% 浓度的异丙醇溶液), 1, 8-二碘辛烷 (DIO), N, N - 二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砷 (DMSO) 是从 AlfaAesee 购买. 用于钙钛矿薄膜制备的 PbI<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 和 Sprio-OMeTAD 是从西安宝莱特光电

科技有限公司购买. 有机聚合物材料 PC<sub>20</sub>BDTDPP 材料由本实验室制备并表征, 用于有机活性层制备的材料 PC<sub>71</sub>BM 是从百灵威化学试剂有限公司购买; SnO<sub>2</sub>, NiO<sub>x</sub> 和 Ag 是从北京中新材料有限公司购买. 首先将 599.3 mg 的 PbI<sub>2</sub> 溶解在 10 mL (DMSO:DMF) 中, 然后搅拌 5 h 得到 PbI<sub>2</sub> 前驱体溶液. 将 50 mg/mL CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 溶解在异丙醇溶液中得到 MAI 前驱体溶液. 10 mg/mL 的 PC<sub>20</sub>BDTDPP : PC<sub>71</sub>BM 溶于氯苯, 70 °C 加热搅拌 5 h 得到有机活性层前驱体溶液, 在溶液旋涂前 0.5 h 加入 3% 体积比的 DIO. 刻蚀好的 FTO 玻璃在洗涤剂、纯水、丙酮和乙醇中连续超声清洗 3 次, 每次 10 min. 洗完后的 FTO 玻璃用氮气吹干, 将其加热到 150 °C. 然后将 1 mL (0.5 mol) 的 SnO<sub>2</sub> 溶液以速度 2000 rad/min、时间 50 s 旋涂到 FTO 玻璃上, 在热台上退火 30 min 得到 SnO<sub>2</sub> 致密层. 将 30 μL 的 PbI<sub>2</sub> 前驱体溶液滴加在 TiO<sub>2</sub> 基底上, 以速度 3000 rad/min 旋涂 30 s, 然后将 60 μL 的 MAI 滴加在 TiO<sub>2</sub> 上, 以速度 3000 rad/min 旋涂 30 s. 将未完全反应的 PbI<sub>2</sub>-MAI 混合薄膜从手套箱中取出并在湿度小于 30% 的空气中 100 °C 退火 30 min 得到钙钛矿活性层. 然后将 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 前驱体溶液以 1300 rad/min 旋涂 60 s 在钙钛矿层上, 100 °C 退火 10 min 后得到 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 活性层. 然后在 3×10<sup>-4</sup> Pa 的真空环境下热蒸镀 10 nm NiO<sub>x</sub> 和 120 nm 的 Ag 得到有机-钙钛矿集成太阳能电池.

### 3 聚合物 PC<sub>20</sub>BDTDPP 合成以及 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 吸收光谱表征

通过化学方法合成新型交联聚合物 PC<sub>20</sub>BDTDPP, 采用 BDT 的超长烷氧链衍生物为给电子单元, 二酮吡咯 (DPP) 为受电子单元, 在 BDT 和 DPP 上使用体积较大的烷氧基和烷基来增加聚合物的溶解度, 从而获得可以更高的分子量 ( $M_n=184.02$  kDa) 和非常窄的能带隙 (1.35 eV). 该新型聚合物的主要数据如下: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.05—8.3 (br, 6H), 3.54—4.49 (br, 8H), 0.67—2.05 (br, 116H). GPC:  $M_n = 184.02$  kDa,  $M_w = 709.12$  kDa, PDI = 3.85. 研究发现 PC<sub>20</sub>BDTDPP 在 CHCl<sub>3</sub> 溶液和膜态下吸收特性具有 3 个主要吸收峰, 在稀溶液中 410 nm 附近的吸收峰为其共轭主链的  $\pi-\pi^*$  跃迁, 750 nm 处

的吸收峰为 BDT 单元和 DPP 单元之间的强分子内电荷转移 (ICT). 在固相条件下, 聚合物 PC<sub>20</sub>BDTDPP 在 600—900 nm 处有较强的吸收, 长波段变宽. 从膜的吸收起始 (919 nm) 计算出聚合物的带隙为 1.35 eV, 比其他 DPP 基共聚物要小. PC<sub>20</sub>BDTDPP 的分子量 ( $M_n$ ) 为 362.22 kDa, 高于其他 DPP 基聚合物, 这可能是聚合物共轭长度增大的原因. 结果表明, PC<sub>20</sub>BDTDPP 在近红外区吸收开始发生红移, 带隙减小. PC<sub>71</sub>BM 与 PC<sub>61</sub>BM 具有相似的电学性质, 但由于其化学结构不对称, 在可见光区有相当高的吸收系数. 为了补偿 PC<sub>20</sub>BDTDPP 吸收光谱的 300—600 nm 低谷, 采用 PC<sub>71</sub>BM 代替 PC<sub>61</sub>BM 作为受体来提高太阳能电池的性能. 与 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>61</sub>BM = 1:2 (最佳给受体比例) 相比, PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM = 1:2 在 400—650 nm 区域的吸收强度有明显提高. 因此, 与基于 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>61</sub>BM 的 PSCs 相比, PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 共混膜器件的性能可预期达到最佳, 如图 1 所示.

钙钛矿/有机集成太阳能电池的器件结构如图 2 所示, 光伏器件中各层为 FTO/SnO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>20</sub>BDTDPP : PC<sub>71</sub>BM/NiO<sub>x</sub>/Ag. 对于集成太阳能电池, 当光从 FTO 一侧入射时, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 层将首先吸收较高能量的光子, 产生自由电子和空穴. 由于 PC<sub>20</sub>BDTDPP 和 PC<sub>71</sub>BM 的 HOMO 能级 (-5.6 eV, -5.26 eV) 略高于 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (-5.93 eV), PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 可以很容易从 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 层中提取空穴, 而通过在 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 层上旋涂薄层的 NiO<sub>x</sub>, 可以有效地把收集到的空穴传输到 Ag 电极, 并且可以阻止电子传输到 Ag 电极. 此外, 从钙钛矿层透射过来的具有较低能量的光子可以被 PC<sub>20</sub>BDTDPP : PC<sub>71</sub>BM 层吸收, 产生电子-空穴对. 如图 1 所示, 由于 PC<sub>20</sub>BDTDPP 和 PC<sub>71</sub>BM 的 LUMO 能级 (-3.38 eV, -3.56 eV) 高于 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (-3.9 eV) 因此, PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 活性层中产生的电子可以很容易地被 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 层收集, 最后通过 SnO<sub>2</sub> 电子传输层传输到 FTO 电极.

另外, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 和 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 以及 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 薄膜的吸收光谱如图 3 所示. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 和 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 膜的吸收边分别为 800 nm 和 950 nm. 当在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 上沉积 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 形成双活性层时, 吸收曲线强度约等于两

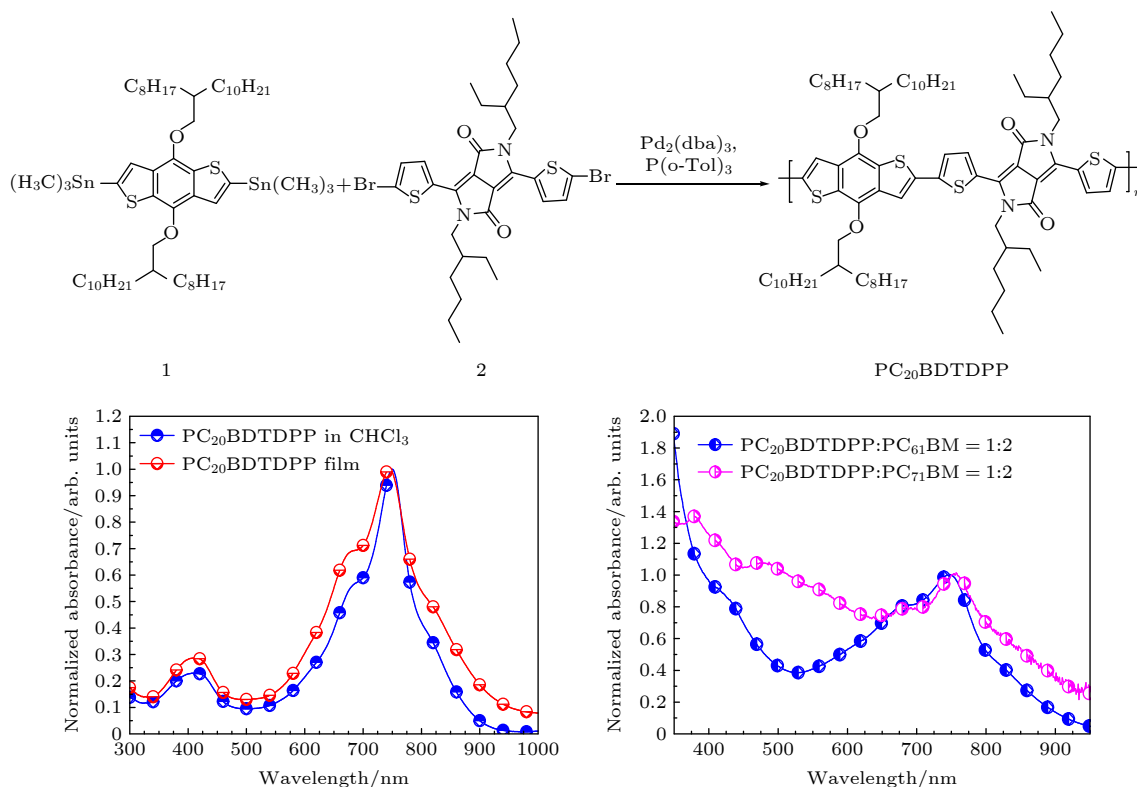

 图 1 聚合物 PC<sub>20</sub>BDTDPP 合成以及 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PCBM 吸收光谱

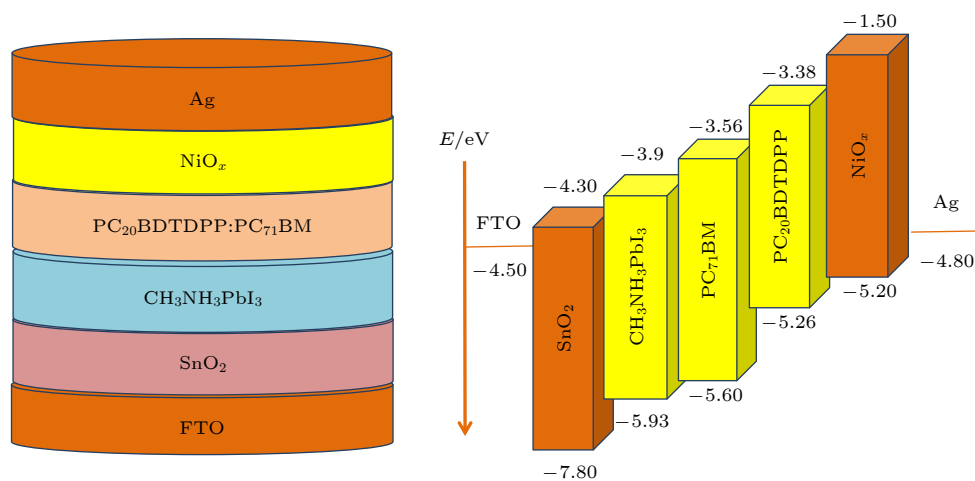
 Fig. 1. Synthesis of polymer PC<sub>20</sub>BDTDPP and absorption spectra of PC<sub>20</sub>BDTDPP : PCBM.


图 2 钙钛矿/有机集成太阳能电池的器件结构与能级搭配图

Fig. 2. Device structure and energy level collocation diagram of perovskite/organic integrated solar cell.

个单层的叠加, 这意味着在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{20}\text{BDTDPP}:\text{PC}_{71}\text{BM}$  集成太阳能电池中有更多的近红外光可以利用. 考虑到两个相邻的钙钛矿和有机活性层直接在集成太阳能电池中接触, 并且两个层都用作电荷产生和传输层, 钙钛矿和有机活性层的电荷迁移率对于电荷的有效提取并将其传输到相应的电极是至关重要的. 由于钙钛矿材料具有高的电荷迁移率和长的电子和空穴扩散长度, 空穴和电子迁

移率分别可以达到  $12.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  和  $7.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 多晶和单晶的载流子扩散距离分别可以超过  $1 \mu\text{m}$  和  $175 \mu\text{m}$ . 因此  $\text{PC}_{20}\text{BDTDPP}:\text{PC}_{71}\text{BM}$  薄膜的电荷迁移率将对集成太阳能电池的性能有很大影响. 为此, 利用空间电荷限制电流 (SCLC) 方法测量  $\text{PC}_{20}\text{BDTDPP}:\text{PC}_{71}\text{BM}$  的电子和空穴迁移率分别为  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  和  $8.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 基本上可以完成载流子迁移速度匹配.

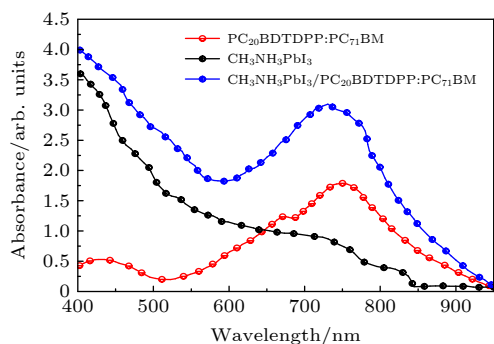


图3 钙钛矿/有机集成太阳能电池有机层和钙钛矿层薄膜吸收光谱

Fig. 3. Absorption spectra of organic layer and perovskite layer films of perovskite/organic integrated solar cell.

此外,在光伏器件中各层的表面形貌对器件的性能有很大的影响,特别是对于多层活性层的集成太阳能电池.为了表征  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{PC}_{20}\text{BDTDPP:PC}_{71}\text{BM}$  以及  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{20}\text{BDTDPP:PC}_{71}\text{BM}$  薄膜的形貌,进行原子力显微镜和扫描电子显微镜测试,薄膜的表面形貌图像如图4所示.结果显示  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  层的均方根粗糙度 RMS 为~8 nm,晶粒直径尺寸约为400—500 nm,而且在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜中没有出现明显的针孔现象,这种均匀致密的钙钛矿薄膜对制备高效的钙钛矿太阳能电池是至关重要的.在集成太阳能电池中,具有良好形貌的钙钛矿基底对于  $\text{PC}_{20}\text{BDTDPP:PC}_{71}\text{BM}$  薄膜活性层的形成十分重要.测试发现  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{20}$

$\text{BDTDPP:PC}_{71}\text{BM}$  的 RMS 降低至 5 nm, 小于钙钛矿层的 RMS 值, 晶粒尺寸大小均匀, 表面变得更加平整, 这意味着更容易和金属电极界面形成欧姆接触并具有较小的串联电阻, 同时, 给受体的双互连路径形成清晰的图像, 有利于载流子的解离、扩散和传输. 而  $\text{PC}_{20}\text{BDTDPP:PC}_{71}\text{BM}$  薄膜的粗糙度则为~10 nm, 给受体的双互连路径较为清晰, 但是给受体的晶粒尺寸均一性不佳, 这将增大空穴和电子的复合概率, 不利于光伏器件性能的提升.

再次,为了研究钙钛矿层和有机层活性层的互补吸收对于光伏性能的影响,分别制备了结构为  $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{NiO}_x/\text{Ag}$  和  $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{PC}_{20}\text{BDTDPP:PC}_{71}\text{BM}/\text{NiO}_x/\text{Ag}$  的单结电池作为对比.相应器件的光伏性能测试曲线如图5所示,各种器件的详细光伏参数如表1所示.单结钙钛矿太阳能电池的能量转换效率 PCE 为 14.56%, 短路电流密度  $J_{\text{SC}}$  为  $20.01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 开路电压  $V_{\text{OC}}$  为 1.07 V, 填充因子 FF 达到了 68%. 单节有机太阳能电池的 PCE 为 9.21%, 短路电流密度为  $15.02 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 开路电压为 0.91 V, 填充因子则仅为 66%. 然而,钙钛矿/有机集成太阳能电池的短路电流密度大幅度增加到  $23.50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 开路电压提升为 1.18 V, 填充因子 FF 增至 72%, 集成器件的能量转换效率 PCE 高达 20.30%. 这是迄今为止,文献报道的钙钛矿/有机集成太阳能电池最高效率之一.为了进一步表征

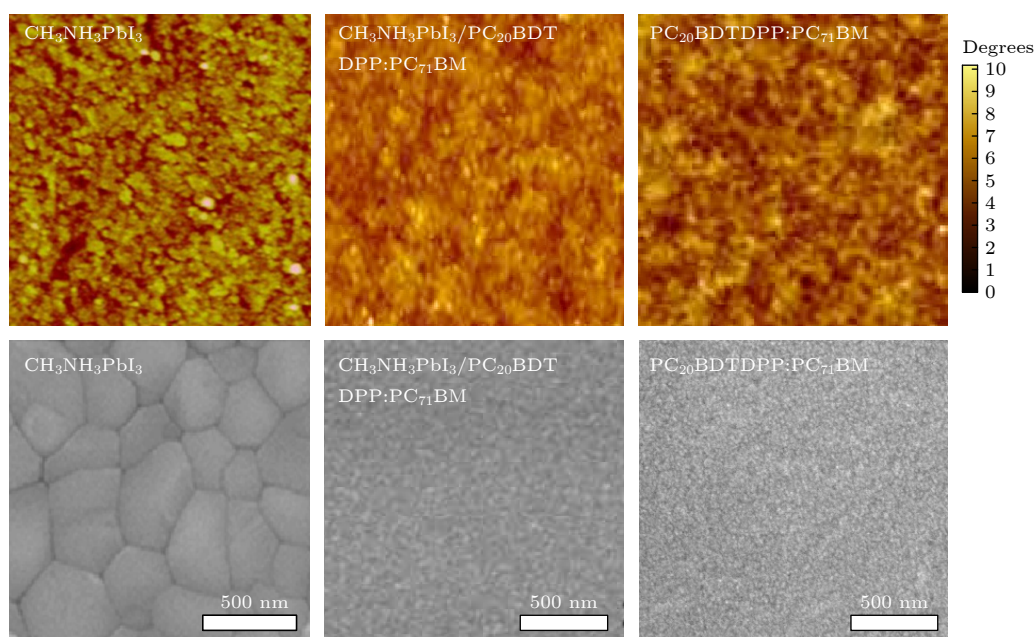


图4 钙钛矿/有机集成太阳能电池薄膜的 AFM 和 SEM 测试

Fig. 4. AFM and SEM of perovskite/organic integrated solar cell films.

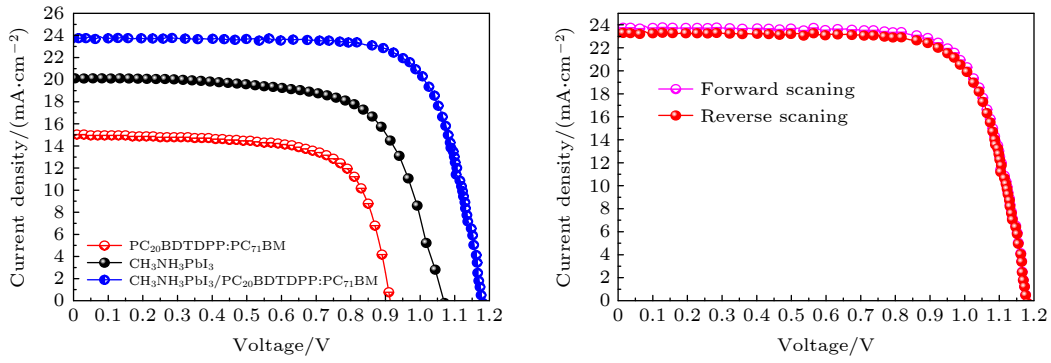


图 5 钙钛矿/有机集成太阳能电池、单结电池光伏性能曲线以及迟滞现象

Fig. 5. Photovoltaic performance curves and hysteresis of perovskite/organic integrated solar cells and single junction cells.

表 1 钙钛矿/有机集成太阳能电池和相应的单结电池光伏性能参数

Table 1. Photovoltaic performance parameters of perovskite/organic integrated solar cells and corresponding single-junction cells.

	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
PC <sub>20</sub> BDTDPP:PC <sub>71</sub> BM	0.91	15.02	66	9.21
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	1.07	20.01	68	14.56
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PC <sub>20</sub> BDTDPP:PC <sub>71</sub> BM(正扫)	1.18	23.90	72	20.30
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PC <sub>20</sub> BDTDPP:PC <sub>71</sub> BM(反扫)	1.17	23.21	71	19.28

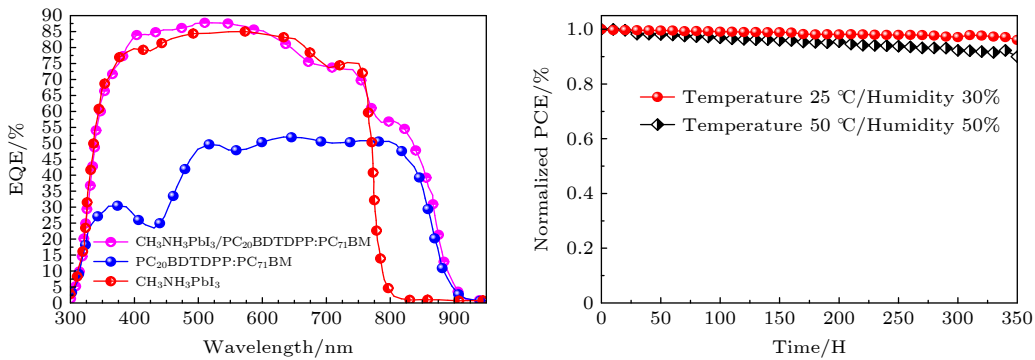


图 6 钙钛矿/有机集成太阳能电池和相应的单结电池外量子效率和稳定性测试曲线

Fig. 6. External quantum efficiency and stability test curves of perovskite/organic integrated solar cells and corresponding single-junction cells.

集成器件的性能, 测试了正扫和反扫下器件的 PCE 值, 发现两者差别不大, 分别为 20.30% 和 19.28%, 这充分说明集成太阳能电池的迟滞现象基本上不太严重. 一般来说, 在光伏太阳能电池中, 平面结构的 p 型和 n 型传输材料的接触以及电荷复合等因素都会对电池的迟滞带来影响. 由于钙钛矿太阳能电池、有机光伏电池和集成太阳能电池具有相同的 p 型和 n 型接触材料和能级匹配结构, 所以与单结钙钛矿太阳能电池相比, 集成太阳能电池从 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 传输到 NiO<sub>x</sub> 的空穴在经过有机活性层时, 与电子发生复合的概率降低, 同样地, 集成太阳能电池从 PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM 传输到 SnO<sub>2</sub> 的电子在钙

钛矿层中发生复合的几率也大大降低, 从而导致器件的迟滞现象不明显.

最后, 为了进一步阐述器件的光电性能, 测试了不同器件结构的外量子效率曲线, 如图 6 所示, 结果显示单结钙钛矿太阳能电池在 350—720 nm 波长范围内, 外量子效率 EQE 达到了 80%, 截止边在 800 nm 左右, 这与钙钛矿材料的吸收光谱和器件对应的短路电流密度基本一致. 对于单结有机太阳能电池, 其 EQE 响应范围达到了 900 nm 左右, 在 500—900 nm 范围内外量子效率为 50% 左右, 这与该材料的吸收和  $J_{SC}$  相符合. 与单结钙钛矿太阳能电池和有机光伏电池相比, 集成太阳能电池的 EQE

提升明显, 在 300—800 nm 区间内几乎高达 85%, 即使在近红外区 (800—920 nm) 其值也提升到 55% 左右, 均远远超过单结钙钛矿太阳能电池和有机光伏电池. 测试了未封装的集成太阳能电池在不同温度和湿度下的效率稳定数据, 结果表明, 在室温 25 °C 和湿度为 30% 的环境下, 器件的效率经过 350 h 以后, 下降到原初始效率的 95%, 表现出极佳的器件稳定性. 进一步测试器件在极端环境中即温度为 50 °C 和湿度为 50% 的器件衰减曲线, 发现经过 300 多小时以后, 器件效率降低 10% 左右, 依然表现出优异的稳定性能. 这主要归因于器件结构中采用高稳定性的  $\text{SnO}_2$  和  $\text{NiO}_x$  传输层, 以及疏水有机层有效地隔绝了空气中的水分和氧气对于钙钛矿材料的分解和氧化作用, 提升了器件的热稳定性和化学稳定性.

## 4 结 论

综上所述,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{20}\text{BDTDPP}:\text{PC}_{71}\text{BM}$  集成复合膜结构可以扩宽钙钛矿的吸收光谱, 提高对近红外光的吸收利用. 在集成太阳能电池中,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{PC}_{20}\text{BDTDPP}:\text{PC}_{71}\text{BM}$  都可以吸收光子和产生自由电荷. 同时, 通过测试验证了电荷可以在两个活性层之间传输. 由于近红外材料和窄带隙的  $\text{PC}_{20}\text{BDTDPP}:\text{PC}_{71}\text{BM}$  活性层对电流的贡献, 集成太阳能电池的光响应扩宽到 910 nm, 短路电流密度达到 23.90 mA/cm<sup>2</sup>, EQE 提升明显, 在 300—800 nm 区间内几乎高达 85%, 即使在近红外区 (800—910 nm) 其值也提升到 55% 左右, 能量转换效率 PCE 高达 20.30%. 在室温 25 °C 和湿度为 30% 的环境下, 器件的效率经过 350 h 以后, 下降到原初始效率的 95%, 表现出极佳的器件稳定性. 如果能够进一步提升在近红外区域集成太

阳电池的填充因子, PCE 将会大幅度得以提升. 本文提出的通过材料组合和器件结构优化来扩展钙钛矿太阳能电池对于近红外光的吸收, 进而提升钙钛矿/有机集成太阳能电池性能的策略是一种行之有效的方法.

## 参考文献

- [1] Jeong J K, Kim M J, Seo J D, Lu H Z, Kim J Y, Grätzel M, Kim D S 2021 *Nature* **592** 381
- [2] Zhao Y, Ma F, Qu A H, You J B 2022 *Science* **377** 531
- [3] Liu Q S, Jiang Y F, Jin K, Qin J Q, Xu J G, Li W T, Xiong J, Liu J F, Xiao Z, Zhang X T, Ding L M 2020 *Sci. Bull.* **65** 272
- [4] Cai Y H, Li Y, Wang R, Wu H B, Sun Y M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101733
- [5] Bi P Q, Zhang S Q, Chen Z H, Hou J H 2021 *Joule* **5** 1
- [6] Gao K, Zhu Z L, Xu B, Jen A K Y 2018 *Adv. Mater.* **29** 1703980
- [7] Guo Q, Liu H, Shi Z Z, Wang F Z, Tan Z A 2018 *Nanoscale* **10** 3245
- [8] Guo C Y, Bai Y M, Guo Q, Tan Z A 2019 *Nanoscale* **11** 4035
- [9] Liu Y, Chen Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 1805843
- [10] Chen S, Yao H, Huang J, Ma W, Yan H 2018 *Adv. Ener. Mater.* **8** 1800529
- [11] Bai Y, Lang K, Zhao C, Alsaedi A, Tan Z A 2020 *Solar RRL*. **4** 1900280
- [12] Chen W, Sun H, Hu Q, Guo X, He Z 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 2535
- [13] Gu S L, Lin R, Han Q, Gao Y, Zhu J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907392
- [14] Oklem G, Song X, Toppare L, Baran D, Gunbas G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 2957
- [15] Meng L, Zhang Y, Wan X, Yi H L, Cao Y, Chen Y 2018 *Science* **361** 1094
- [16] Zhang L X, Pan X Y, Liu L, Ding L M 2022 *J. Semicond.* **43** 030203
- [17] Yuan J, Zhang Y, Peng H, Johnson PA, Leclerc M, Cao Y, 2019 *Joule* **3** 1140
- [18] Cui Y, Yao H F, Zhang J Q, Xian K H, Zhang T, Hong L, Wang Y M, Xu Y, Ma K Q, An C B, He C, Wei Z X, Gao F, Hou J H 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908205
- [19] Daboczi M, McLachlan M A, Lee K, Durrant J R, Kim J S 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001482

# Photovoltaic performance of novel Perovskite/organic integrated solar cells with high efficiency and high stability\*

Meng Jing<sup>1)†</sup> Gao Bo-Wen<sup>2)‡</sup>

1) (*Network and Educational Technology Center, Taishan University, Tai'an 271021, China*)

2) (*Institute of Photovoltaic Materials and Building Integration, School of Mechanical and Civil Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, China*)

(Received 6 June 2022; revised manuscript received 25 August 2022)

## Abstract

Perovskite/organic integrated solar cell possesses the perovskite active layer with wide band gap that can absorb high energy photons, while the lower energy photons can pass through the perovskite layer and be absorbed by the organic active layer with narrow band gap. By introducing a Bulk heterojunction (BHJ) consisting of perovskite materials and near-infrared (NIR) organic semiconductor materials in the visible light region, the enhanced short-circuit current density of organic cells can be obtained while maintaining the high open-circuit voltage of perovskite-type devices. We prepare perovskite/organic integrated solar cells by directly depositing the narrow band gap organic active layer PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. The CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>20</sub>BDTDPP:PC<sub>71</sub>BM integrated solar cell can widen the perovskite absorption spectra, thereby increasing the near-infrared light absorption. The results show that the short-circuit current density of the integrated solar cell increases to 23.90 mA/cm<sup>2</sup>, the optical response is widened to 920 nm, the external quantum efficiency reaches 85% in the visible region, and is close to 55% in the near infrared region (800–900 nm), and the energy conversion efficiency of the device increases up to 20.30%. The integrated current density, quantum efficiency, and energy conversion efficiency of the best device are the highest values ever reported in perovskite/organic integrated solar cells. At room temperature of 25 °C and humidity of 30%, the efficiency of the device decreases to 95% of the original efficiency after 350 h, showing excellent device stability. The results show that it is an effective method to improve the near-infrared absorption of perovskite solar cells and improve the performance of perovskite/organic integrated solar cells through material combination and device structure optimization. The present research provides theoretical guidance and experimental basis for the development of perovskite/organic integrated cells with high efficiency and stability in the future.

**Keywords:** perovskite/organic integrated solar cell, near infrared absorption, external quantum efficiency, hysteresis effect

**PACS:** 88.40.h-, 88.40.j-, 88.40.hJ

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221120

\* Project supported by the Key Project of Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2020KF001), the Science and Technology Innovation Development Project of Tai'an City of Shandong Province, China (Grant No. 2021GX017), the Special Key Project of Education and Teaching Research of Taishan University (Grant No. JY-01-202101), the Teaching Reform and Research Project of Taishan University (Grant No. JG202122) and the Horizontal Research Project of Taishan University (Grant No. 2022HX222).

† Corresponding author. E-mail: [mmmjjjcg@163.com](mailto:mmmjjjcg@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [gbwhappy@163.com](mailto:gbwhappy@163.com)



新型高效率和高稳定性钙钛矿/有机集成太阳能电池光伏性能研究

孟婧 高博文

Photovoltaic performance of novel Perovskite/organic integrated solar cells with high efficiency and high stability

Meng Jing Gao Bo-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 018802 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221120

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221120>

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

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

有机铅碘钙钛矿太阳能电池结构优化及光电性能计算

Structure optimization and optoelectrical property calculation for organic lead iodine perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(16): 168802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210134>

吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

钙钛矿太阳能电池中各功能层的光辐照稳定性研究进展

Research progress of light irradiation stability of functional layers in perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(9): 098402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201762>

宽带隙钙钛矿材料及太阳能电池的研究进展

Research progress of wide bandgap perovskite materials and solar cells

物理学报. 2020, 69(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200822>