

溶液法制备二维钙钛矿层提高甲脒碘化铅钙钛矿太阳能电池稳定性*

刘思雯 任立志 金博文 宋欣 吴聪聪†

(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2023 年 10 月 20 日收到; 2023 年 12 月 7 日收到修改稿)

有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 因优异的光电转换性能被广泛研究, 但 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) 固有的化学不稳定性阻碍了其长期以来的发展. 特别是薄膜表界面处因更低的活化能而具有突出的湿度敏感性, 表界面的缺陷与薄膜稳定性具有强相关性, 缺陷的处理结果是提高长期稳定性的关键因素之一. 除了界面工程, 还有在表面叠加二维钙钛矿层的策略用于界面钝化. 然而二维钙钛矿层的制备方法多数具有局限性. 本文采用全溶液法的制备工艺, 通过在 FAPbI₃ 钙钛矿表面均匀涂覆丁基碘化铵 (BAI) 溶液与热退火的后处理方式, 驱动了表面二维 (2D) 钙钛矿的形成, 以减少薄膜表界面缺陷, 成功制备了混合维钙钛矿太阳能电池. 与此同时, 2D 钙钛矿中长链分子的疏水性本质上提高了钙钛矿层对水分的容忍度. 结果表明, 含 2D 钙钛矿层的未封装器件在相对湿度 (RH) 为 60% 的室温环境空气中连续工作近 1000 h 后仍保持初始效率的 80% 以上. 这种方法构建的 2D 钙钛矿层在不影响载流子传输性能的同时显著提高了薄膜与器件的长期稳定性, 符合高质量钙钛矿太阳能电池的要求与发展趋势, 是一种极具发展潜力的策略.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 二维钙钛矿, 界面钝化, 稳定性

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.hj, 73.50.-h

DOI: 10.7498/aps.73.20231678

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿 (OIHPs) 具有优异的光伏性能, 包括载流子扩散长度长^[1]、载流子迁移率高 (约 $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[2]、激子结合能低 (约 $16 \text{ meV} \pm 2 \text{ meV}$)^[3]、带隙可调性好^[4]和在可见光-近红外波长范围内的高光学吸收^[5]等. 将 OIHPs 作为光活性层的有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 具有性价比高、载流子寿命长、易于制造加工^[6-12]和高效率的特点^[13]. 目前单结钙钛矿太阳能电池认证的最高光电转换效率已达到 26.1%^[14], 在清洁能源领域表现出巨大的潜力. 虽然电池器件性能表现优异, 但是有机-无机金属卤化物钙钛矿

由于外界因素, 如紫外线、温度和湿度, 会导致其结构不可逆转地退化^[15-17]. 同时钙钛矿材料还会因离子迁移发生分解, 损失了器件实际使用寿命^[18]. 钙钛矿太阳能电池稳定性问题已经成为制约钙钛矿太阳能电池发展的瓶颈. 因此对于实际应用于光照与高温环境下的钙钛矿太阳能电池, 器件的长期稳定性是需要解决的问题, 也是推进 PSCs 商业化过程中的挑战之一^[19].

通过在三维钙钛矿表面引入一层具有阻隔空气中水分且能提高光电性能的材料是一个极具前途的策略. 近期有研究提出了一种二维/三维 (2D-3D) 混合维钙钛矿薄膜, 其中三维 (3D) 钙钛矿的通式为 AMX_3 [$\text{A} = \text{Cs}^+$, CH_3NH_3^+ (MA^+), 或 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+); $\text{M} = \text{Ge}^{2+}$, Sn^{2+} , Pb^{2+} ; $\text{X} = \text{Cl}^-$,

* 湖北省重点研发计划 (批准号: 2022BAA096) 和国家自然科学基金 (批准号: 62004064) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn

Br⁻, I⁻], 且最小单元晶胞中卤素原子占据八面体的角, A 位原子位于面心立方晶格顶角位置, 卤素八面体共顶点连接形成了三维框架空间结构^[20]. 而二维 (2D) 钙钛矿结构是指位于 A 位阳离子的半径大于三维钙钛矿结构的容忍因子 τ 的数值范围, 结构上只是无机金属卤化物八面体 $[BX_6]^{4-}$ 以共顶点的方式连接并往二维方向铺展成层状结构, 此外, 两个大有机阳离子 R-NH₃⁺ 上的质子氢分别与两边无机层的卤素离子形成氢键, 各烷基链之间通过范德瓦耳斯力结合形成了有机层, 整体仍为二维空间结构^[21]. 通过将 2D 钙钛矿的稳定性与 3D 钙钛矿的全色吸收以及出色的电荷传输等优势结合在一起, 使得制备出高效且具有长期稳定性的有机-无机金属卤化物钙钛矿成为可能^[22]. 此外, 2D 钙钛矿对 3D 钙钛矿的表面缺陷钝化也会产生积极的影响^[23]. 3D 钙钛矿薄膜通常在表面含有结构缺陷, 这会导致钙钛矿薄膜与电子传输层界面处发生非辐射载流子复合^[24]. 界面复合被认为是钙钛矿太阳能电池的开路电压损失的关键因素, 这大大降低了器件的性能^[25]. 因此, 开发有效的表面钝化技术对钙钛矿太阳能电池来说至关重要. 对于 2D-3D 混合维钙钛矿太阳能电池的光活性功能层, 在 3D 钙钛矿薄膜的表面晶界处覆盖一层 2D 钙钛矿可起到化学钝化作用^[26,27]. 而且混合 2D-3D 钙钛矿薄膜比纯 2D 或纯 3D 钙钛矿薄膜更适合用于制备 PSCs, 因为制备出的器件既可以利用 3D 钙钛矿提供的高光伏性能, 又可以利用 2D 钙钛矿增强器件稳定性. 要同时获得混合尺寸 PSCs 的高效率和稳定性, 需要在 2D 和 3D 钙钛矿组成及其结构配置之间取得平衡, 以便实现每个钙钛矿相的最佳贡献^[28]. 不同制备方法对薄膜中 2D 和 3D 钙钛矿的相组成与相分布有着重要影响^[29]. Tsai 等^[21] 采用 2D 钙钛矿掺入法制备出具有良好的面外层取向的混合 2D-3D 钙钛矿薄膜. 由于大块 2D 钙钛矿的掺入阻碍了载流子传输, 导致器件的光电转换效率降低. 文献^[30] 用气相沉积方法制备了混合 2D-3D 钙钛矿薄膜, 一般来说, 真空沉积的 2D 钙钛矿薄膜具有较高的相纯度, 与溶液处理的膜相比, 更均匀、光滑、无针孔. 然而真空气相沉积法通常是一个耗时的过程, 需要较高的真空度和对沉积速率的严格控制.

由于上述 2D 钙钛矿层制备方法的局限性, 本文采用溶液处理 3D 钙钛矿表面形成 2D 钙钛矿层

的策略. 溶液处理薄膜表面相比于大块 2D 钙钛矿的掺入, 可操作性更强; 相比于真空气相沉积方法, 工艺更简便效率更高, 并且调整工艺的溶液制备法获得的薄膜整体质量与真空气相沉积法相当. 通过将间隔阳离子化合物——丁基碘化铵 (BAI) 的前驱体溶液涂覆在 3D 钙钛矿 CH(NH₂)₂PbI₃ (FAPbI₃) 薄膜上, 经热处理后形成 2D 钙钛矿层作为薄膜的新表面层. 在 3D 钙钛矿表面采用全溶液法制备的 2D 钙钛矿, 可起到界面钝化与阻隔空气中水分的作用, 达到提高器件效率和稳定性的目标. 本工作设计的 2D 钙钛矿层在光活性功能层中既作钝化层, 也作表面疏水层. 得益于 2D 钙钛矿层对界面处缺陷的钝化作用, 载流子非辐射复合减少, 从而使载流子寿命得到大幅度提高, 电池器件的光电转换效率达到 20.28%. 由于 2D 钙钛矿中长链分子的疏水性, 器件的长期稳定性得到显著提高, 含 2D 钙钛矿层的未封装器件在相对湿度 (RH) 为 60%, 室温环境空气中连续工作近 1000 h 后仍保持初始效率的 80% 以上. 这种在 3D 钙钛矿表面制备 2D 钙钛矿层的全溶液法简便高效, 其 2D 钙钛矿层在不影响载流子传输性能的同时也能显著提高薄膜的长期稳定性. 这种通过构建 2D 钙钛矿层提高器件稳定性的方法, 符合高质量钙钛矿太阳能电池的要求与发展趋势, 是一种极具发展潜力的策略.

2 实验部分

2.1 实验试剂

掺杂氟的氧化锡导电玻璃 (FTO)、碘化铅 (PbI₂, 纯度 99.99%)、甲脒碘 (FAI, 纯度 99.5%) 和 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD, 纯度 99.86%) 购买于辽宁优选新能源科技有限公司. 氧化钛 (TiO₂) 介孔浆料 (18NR-T) 购买于西安浴日光能科技有限公司. 乙腈 (ACN, 纯度 99.5%) 和氯苯 (CB, 纯度 99.5%) 购买于 Aladdin. 二甲基亚砜 (DMSO, 纯度 99.7%) 与 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 纯度 99.8%) 购买于北京百灵威科技有限公司. 所有药品购买后直接使用, 无需纯化处理.

2.2 钙钛矿太阳能电池的制备

FAPbI₃ 钙钛矿前驱液的制备: 将 FAI, PbI₂ 按 1:1 化学计量比精准称量, 混合均匀后加入乙腈

搅拌 3 h, 得到含有黄色钙钛矿前体粉末的悬浊液, 静置后取下层黄色钙钛矿前体粉末并用乙腈清洗 3 遍, 在手套箱中避光静置放干. 将干燥后的粉末溶于 DMF 与 DMSO 的混合溶液 (DMSO 体积分数为 20%) 中搅拌 2 h, 得到摩尔浓度为 1.8 mol/L 的 FAPbI_3 钙钛矿前驱液.

2D 钙钛矿层前体 (BAI 溶液) 的制备: 将 0.5 mg 的 BAI 的粉末溶于 1 mL 的异丙醇 (IPA) 溶液中搅拌 2 h 至完全溶解, 呈澄清无色状.

太阳能电池器件的制备: FTO 玻璃依次经过去离子水、丙酮、IPA 和乙醇超声各清洗 20 min 后用紫外臭氧机照射 20 min 备用. 在 FTO 基底上沉积致密层氧化钛, 接着将旋涂介孔 TiO_2 来制备电子传输层, 旋涂转速为 6000 r/min, 旋涂时间为 50 s. 将旋涂结束后的样品置于 100 °C 的加热板上退火 10 min 后放入 500 °C 的马弗炉中煅烧 1 h 完成电子传输层制备. 将 30 μL 的 FAPbI_3 钙钛矿前体溶液滴涂在经紫外臭氧机照射 20 min 的样品上, 启动旋涂仪均匀分散钙钛矿前驱液, 旋涂转速为 5000 r/min, 旋涂时间为 50 s, 在旋涂后第 25 s 滴涂 200 μL 氯苯, 旋涂结束后移至 150 °C 加热板上退火 10 min 完成相转变过程, 获得 $\alpha\text{-FAPbI}_3$ 完成 3D 钙钛矿薄膜制备. 实验组的钙钛矿层再将 30 μL 的 BAI 溶液旋涂于 3D 钙钛矿薄膜上. 旋涂转速为 4000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 旋涂结束后移至 80 °C 加热板上退火 5 min, 完成 2D 钙钛矿层的制备. 称取 72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD 粉末溶于 1 mL 氯苯中, 并加入 28.8 μL 的 4-叔丁基吡啶 (4-TBP) 溶液和 17.5 μL 的双氟甲磺酰亚胺锂 (Li-TFSI) 的乙腈溶液 (520 mg/mL), 搅拌至全部溶解. 取过滤后的溶液 20 μL 旋涂于上述钙钛矿薄膜上, 旋涂转速为 4000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 完成空穴传输层的制备. 所有的薄膜制备过程是在充满氮气的手套箱中进行的. 随后使用金属热蒸发仪在上述样品上热沉积厚度约为 80 nm 的金电极薄膜, 活性区域的面积为 0.06 cm^2 , 完成器件的制备.

2.3 结构表征及性能测试

X 射线衍射 (XRD) 测试: 采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析钙钛矿薄膜的晶体性质. 瞬、稳态荧光光谱 (PL/TRPL) 测试: 采用 Perkin Elmer LS55 型时间分辨光致发光仪研究钙钛矿薄膜的载流子迁移动力学. 场发射扫描电

子显微镜 (FESEM) 测试: 采用 Zeiss Sigma 500 型扫描电子显微镜测试样品的表面与界面的形貌信息. 紫外-可见光 (UV-vis) 吸收测试: 采用 Shimadzu UV-3600 型紫外-可见分光光度计测试样品的吸光特性, 扫描范围 500—850 nm. 电化学测试: 在 AM 1.5G 模拟太阳光的照射下, 采用 Zahner IM6 型电化学工作站进行电化学表征.

3 结果与讨论

3.1 2D-3D 钙钛矿薄膜的物相分析

为了验证 2D 相的存在, 对样品进行 XRD 测试, 对照组与含 2D 钙钛矿层薄膜的晶体物相分析结果展示在图 1(b) 中. 图谱结果显示对照组与实验组薄膜在 X 射线二倍入射角为 14.1° 和 28.2° 处均出现峰型尖锐的衍射峰, 分别对应 3D 钙钛矿 FAPbI_3 的 (001) 和 (002) 晶面, 这与文献 [31] 报道的结果一致. 值得注意的是, 两组样品的相对结晶强度是相当的, 说明了旋涂 BAI 溶液并且后处理的工艺对 3D 钙钛矿层晶粒基本无影响. 与此同时, 实验组样品在 9.2° 出现了衍射峰, 根据以往研究者的报道, 此处对应的是 $n = 2$ 的 2D 钙钛矿特征峰 [32]. 衍射实验结果说明本工作在不影响 3D 钙钛矿的基础上成功制备了 2D 钙钛矿层. 为测试增加 2D 钙钛矿层后薄膜的光吸收特性, 进行紫外-可见光区域 (波长为 500—850 nm) 的光吸收测试. 图 1(c) 的吸收图谱结果显示两组样品的吸收曲线均表现出 3D 钙钛矿的光吸收特性 [33]. 我们发现一方面含 2D 钙钛矿薄膜的吸收强度相对更强, 增强的来源是 2D 钙钛矿层的光吸收; 另一方面, 实验组薄膜在波长为 580 nm 附近出现了 2D 钙钛矿的特征吸收峰, 这与文献 [32] 报道的 $n = 2$ 的 2D 钙钛矿特征峰是一致的. 这些结果表明 2D 钙钛矿层的存在与对薄膜光吸收能力的增强. 为了检验薄膜的光电性能, 图 1(d) 为对照组与含 2D 钙钛矿层薄膜的稳态光致发光 (PL) 图谱. 图中显示对照组与实验组薄膜分别在 780 与 798 nm 出现了 3D 钙钛矿特征光致发光峰 [34], 经过 BAI 后处理的薄膜在 582 nm 处出现荧光峰, 与之前研究者的结果对比, 此处为 2D 钙钛矿特征荧光峰 [32]. PL 表征的结果与紫外-可见光吸收图谱的结果是对应的, 这些表征共同证实了本工作中全溶液法制备的 2D 钙钛矿层的存在.

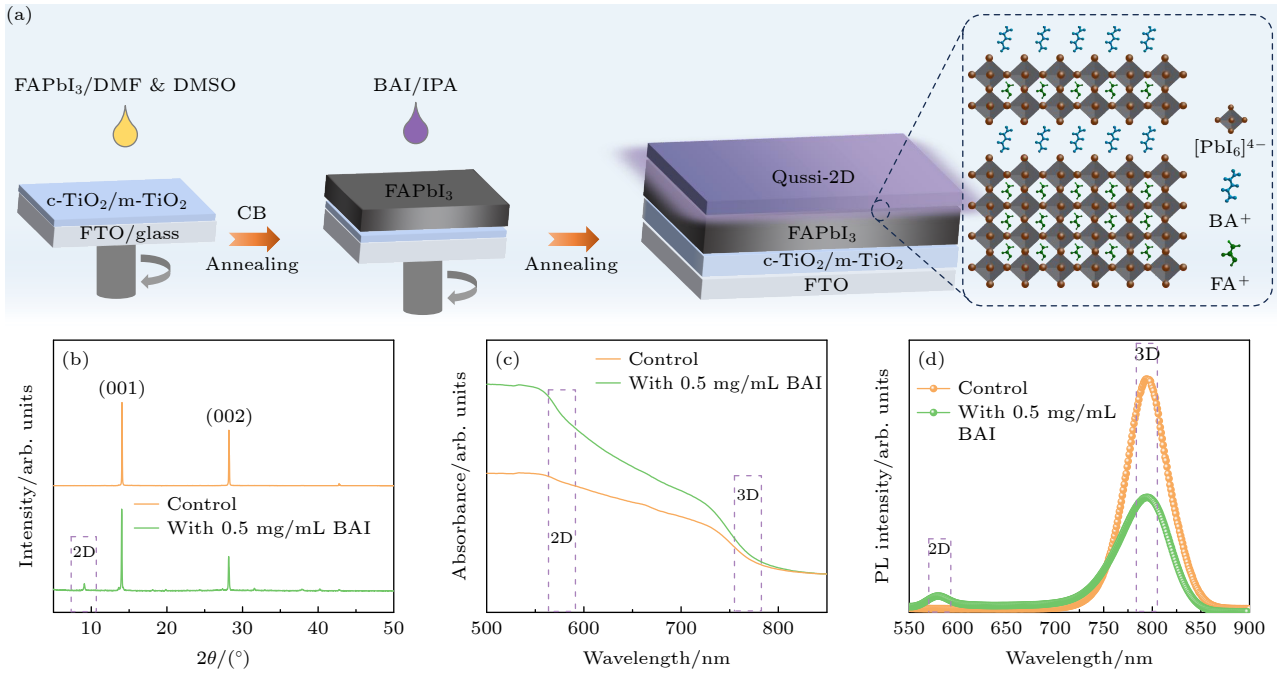


图1 钙钛矿薄膜中2D相与3D相的示意与表征 (a) 二维钙钛矿薄膜与2D-3D钙钛矿薄膜结构的制备图; (b)–(d) 3D薄膜(对照组)和2D薄膜(实验组, BAI/IPA 0.5 mg/mL)的表征, 其中(b) XRD图谱, (c) 紫外-可见光吸收图谱, (d) 稳态PL图谱

Fig. 1. Schematic and characterization of 2D and 3D phases in perovskite films. (a) Preparation diagram of perovskite structure at the interface of 2D and 2D-3D perovskite film (CB, chlorobenzene). (b)–(d) The characterization of 3D film (control) and 2D film (target, with BAI/IPA 0.5 mg/mL): (b) X-ray diffraction patterns; (c) UV-vis absorption spectra; (d) steady-state PL spectra.

3.2 2D-3D 钙钛矿薄膜的形貌分析

为了观察钙钛矿薄膜的形貌变化, 对薄膜进行了SEM测试. 对相对较好的组分进行了表面和截面表征, 如图2(a)–(d)所示. 从图2(a)的表面图像可以看出, 纯3D FAPbI₃的晶粒尺寸规整, 排列整齐. 图2(b)为在3D钙钛矿表面涂敷0.5 mg/mL的BAI溶液后经热处理形成的表面, 2D-3D钙钛矿表面形貌平整晶粒排列紧凑无针孔, 分布均匀且粒径一致, 在晶界处可以观察到有2D钙钛矿晶粒形成. 观察样品的横截面可以发现, 图2(c)中3D钙钛矿在垂直方向上生长良好, 图2(d)中出现双层结构, 在3D钙钛矿层(橙黄色)界面上出现厚度约50 nm的2D钙钛矿层(灰白色). 在实验组的表面与截面微观形貌中均证实了2D钙钛矿层的形成, 验证了有2D相的存在.

3.3 2D-3D 钙钛矿薄膜的载流子传输性能分析

确认了成功地在不影响3D钙钛矿的基础上制备2D钙钛矿层后, 对是否含2D钙钛矿层的样品进行以下薄膜载流子传输性能测试. 图3(a)为是否含2D钙钛矿层薄膜的瞬态光致发光(TRPL)

光谱. 采用双指数模型对光致发光衰减曲线进行拟合, 以获得有关载流子动力学的信息^[35,36]. 载流子寿命和平均载流子寿命 τ_{ave} 可以根据如下公式计算:

$$f(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + B, \quad (1)$$

$$\tau_{ave} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}, \quad (2)$$

其中 τ_1 是快速衰减分量的时间常数, τ_2 是慢衰减分量的时间常数, A_1 和 A_2 是相应的衰减幅度, B 是常数^[37]. τ_1 与界面处的电荷载流子复合相关, τ_2 对应于钙钛矿内部的体相复合. 根据(2)式计算得出3D钙钛矿薄膜的平均寿命为0.74 μ s, 2D-3D钙钛矿薄膜的平均寿命为3.39 μ s. 因此用BAI处理的薄膜载流子寿命明显比纯3D钙钛矿FAPbI₃薄膜的载流子寿命更长, 这意味着实验组中形成的2D钙钛矿层具有钝化效果, 使缺陷密度显著降低, 促进了载流子的传输.

为了量化3D与2D-3D钙钛矿层的陷阱态密度, 构建了FTO/电子传输层(TiO₂)/钙钛矿/PCBM/Ag纯电子器件进行空间电荷限制电流

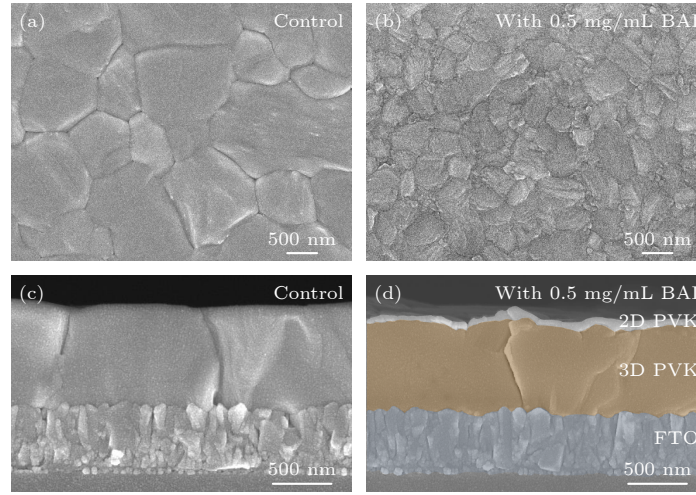


图2 钙钛矿薄膜SEM形貌表征 (a) 3D钙钛矿薄膜的表面; (b) 2D-3D钙钛矿薄膜的表面; (c) 3D钙钛矿薄膜的截面; (d) 2D-3D钙钛矿薄膜的截面

Fig. 2. Surface morphology characterization of perovskite film: (a) Surface image of 3D perovskite film; (b) surface image of 2D-3D perovskite film; (c) surface image of 3D perovskite film; (d) surface image of 2D-3D perovskite film.

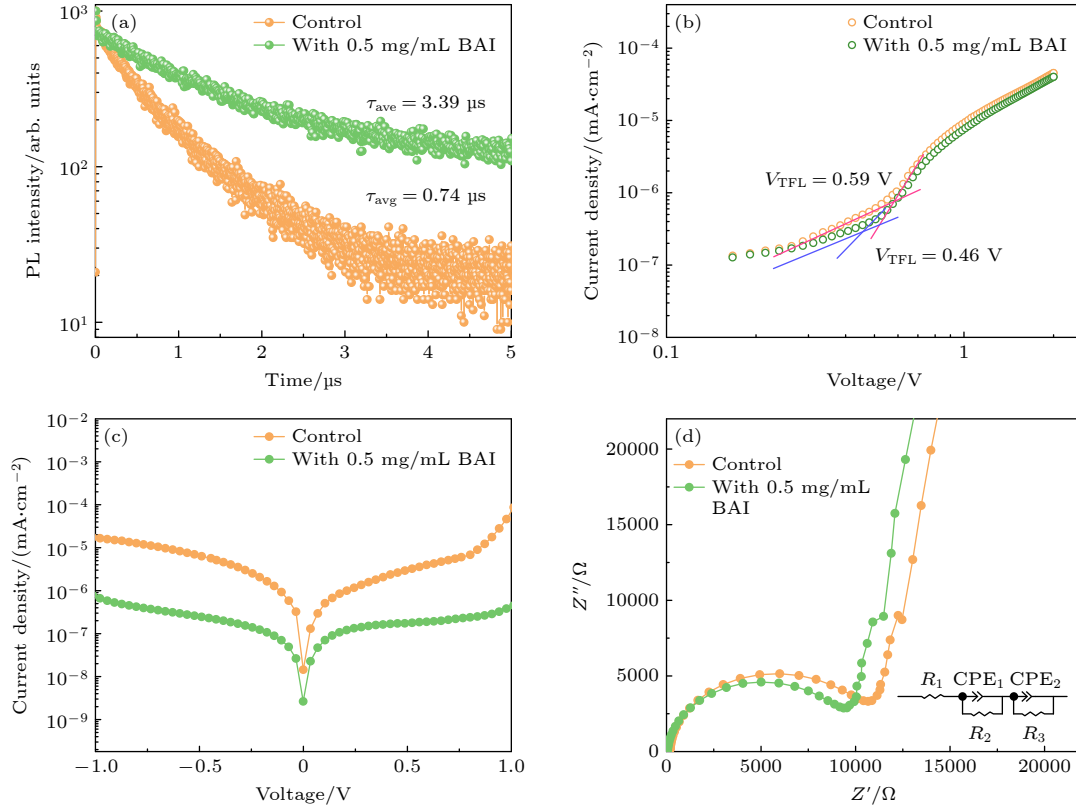


图3 电池器件的载流子传输性能分析 (a) 钙钛矿薄膜的瞬态(TRPL)光谱; (b) FTO/ETL (TiO_2)/Perovskite/PCBM/Ag结构的纯电子器件空间电荷限制电流(SCLC); (c) 3D与2D-3D钙钛矿器件的暗电流-电压(I - V)特性; (d) 3D与2D-3D钙钛矿器件的电化学阻抗谱(EIS)

Fig. 3. Analysis of carrier transport performance of devices: (a) Time-resolved photoluminescence (TRPL) for 3D perovskite film and 2D-3D perovskite film; (b) space charge limited current (SCLC) plots of electron-only devices with an architecture of FTO/ETL (TiO_2)/Perovskite/PCBM/Ag based on 3D perovskite film and 2D-3D perovskite film; (c) dark current density-voltage (I - V) characteristics of 3D perovskite film and 2D-3D perovskite film devices; (d) EIS of devices with 3D perovskite film and 2D-3D perovskite film.

(SCLC) 的测试, 结果如图 3(b) 所示. 陷阱密度 N_t 可以根据 (3) 式来计算得出:

$$V_{\text{TFL}} = eN_t L^2 / (2\epsilon\epsilon_0), \quad (3)$$

其中 e 为元素电荷, L 为钙钛矿薄膜厚度, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为 FAPbI_3 的相对介电常数, V_{TFL} 为陷阱填充电压. 经过计算得到 3D 钙钛矿的陷阱密度为 $3.98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 而经过 BAI 处理后的 2D-3D 钙钛矿的陷阱密度为 $3.10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 这与通过荧光光谱分析得出的形成的 2D 相降低了陷阱密度的结果一致, 陷阱密度降低归因于钙钛矿晶界的减少, 晶粒尺寸变大, 这样晶界处的缺陷也随之减少.

此外, 陷阱钝化效果还可以通过暗态下电流-电压 ($I-V$) 特性来验证, 如图 3(c) 所示. 经过 BAI 处理后的钙钛矿薄膜的漏电流比原始的钙钛矿薄膜的漏电流更低, 这表明被陷阱捕获的电子较少, 进一步证明了 2D 相在缺陷钝化方面起到了积极作用.

为了表征界面载流子转移动力学, 对钙钛矿太阳能电池器件进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试. 进一步解释了界面电荷输运过程和载流子复合, 在黑暗条件下测量了基于 3D 和 2D-3D 器件的 Nyquist 图, 如图 3(d) 所示. Nyquist 图从左至右包含一个

高频圆弧和一个低频圆弧, 分别代表电荷转移电阻 R_{tr} 和电荷复合电阻 R_{rec} . 通过对钙钛矿电池器件相对应的等效电路进行拟合, 计算得到 R_{tr} 和 R_{rec} . R_{tr} 越小说明传输电阻越小, 电荷积累也越小. R_{rec} 越大, 说明钙钛矿内部载流子复合越困难, 载流子层能收集到的电子和空穴就越多 [38]. 从图 3(d) 可以看出 3D 器件高频区的圆弧大于 2D-3D 器件, 说明 2D-3D 的传输电阻小. 较低的电荷转移电阻是由于钙钛矿中较高的电子迁移率, 这促进了界面电荷转移. 测试结果表明, 经过 BAI 处理后的器件可以有效抑制器件中的载流子复合.

3.4 2D-3D 钙钛矿太阳能电池的光电性能分析

为了检验全溶液法制备的 2D 钙钛矿层对 3D 钙钛矿器件光电性能的影响, 制备了具有 FTO/TiO₂ 电子传输层/钙钛矿层/Spiro-OMeTAD 空穴传输层/金电极结构的 n-i-p 型 PSC 器件. 器件结构示意图如图 4(a) 所示, 将光活性层只含 FAPbI_3 成分的纯 3D 钙钛矿器件作为对照组; 将在 FAPbI_3 表面制备有 2D 钙钛矿层的混合维钙钛矿器件作为实验组 (BAI/IPA 溶液浓度为 0.5 mg/mL). 图 4(b) 展现的是对照组与含 2D 钙钛矿层实验组的钙钛矿太阳能电池器件的电流密度-电压

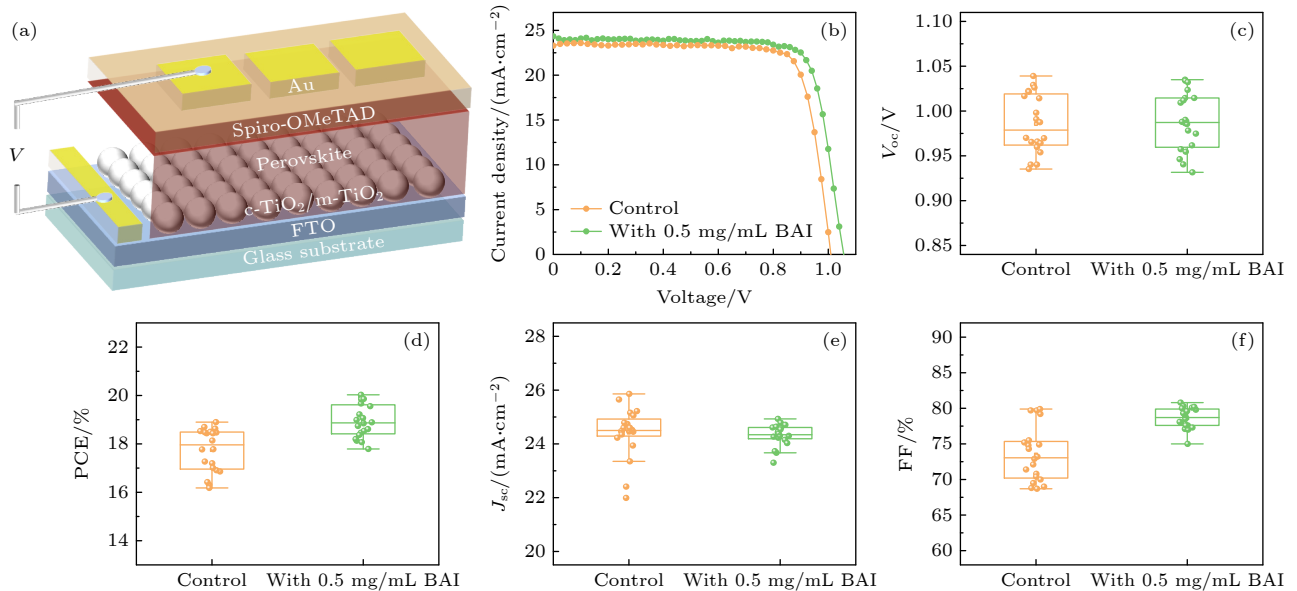


图 4 电池器件的光电性能分析 (a) 钙钛矿太阳能电池的器件结构图; (b) 3D 钙钛矿与 2D-3D 钙钛矿器件的 $J-V$ 曲线; (c)–(f) 20 组钙钛矿器件的光伏性能参数统计图

Fig. 4. Analysis of photoelectric performance of devices: (a) Device structure of perovskite solar cells; (b) $J-V$ curves of perovskite solar cells prepared by 3D perovskite film and 2D-3D perovskite film; (c)–(f) statistical distribution of photovoltaic performance of perovskite devices.

(J - V) 特性曲线. 纯 3D 钙钛矿对照组的光电转换效率 (PCE) 为 18.99%, 短路电流密度 (J_{SC}) 为 23.30 mA/cm², 开路电压 (V_{OC}) 为 1.01 V, 填充因子 (FF) 为 80.8%. 而 2D-3D 钙钛矿器件表现出显著的 PCE 提升, 冠军 PCE 为 20.28%, J_{SC} 为 24.33 mA/cm², V_{OC} 为 1.06 V, FF 为 78.9%. 这些光伏参数的提高得益于 2D 钙钛矿对界面缺陷的钝化作用, 减少了载流子的非辐射复合, 拥有了更加优异的载流子传输性能. 为了说明 2D-3D 钙钛矿改善光电性能策略的可重复性, 进行了 20 组样品重复性实验的数据统计, 对应的 V_{OC} , PCE, J_{SC} 和 FF 分别如图 4(c)–(f) 所示. 含有 2D 钙钛矿层的电池器件, 平均光伏参数得到了明显提高. 可以注意到, 对照组与实验组的平均 PCE 分别为 $17.75\% \pm 0.78\%$ 和 $18.94\% \pm 0.47\%$; 平均 FF 分别为 $73.5\% \pm 1.85\%$ 和 $78.6\% \pm 1.29\%$, 结果表明经 BAI/IPA 溶液处理而获得的 2D-3D 器件的 PCE 从 17.75%(最佳为 18.9%) 增至 18.94%(最佳

为 20.28%). 并且, 20 组样品重复性实验结果的统计学分布较窄, 证明了 2D-3D 异质结结构改善光电性能的可靠性.

3.5 2D-3D 钙钛矿太阳能电池的稳定性分析

为了检验空气中的水分对于钙钛矿薄膜的影响, 进行了接触角测试. 图 5(a) 为钙钛矿薄膜的接触角测量. 与 3D 薄膜相比, 2D-3D 薄膜显示出更高的疏水性, 这证明滴涂在 3D 表面上的 BAI 与 3D 钙钛矿形成了 2D 相, 提高了薄膜的疏水性. 为了进一步验证加入 BAI 后形成的二维相对器件稳定性的影响, 将未封装的器件置于 60% 相对湿度 (RH) 的环境空气中, 并且监测 PCE 随时间的变化, 如图 5(b) 所示. 经 BAI 处理后的器件在经过近 1000 h 后仍然保持其初始效率的 80% 以上, 而对照组则损失了其初始值的近 50%, 这表明了实验组中 2D 钙钛矿层的疏水性起到了显著化效果, 显著提高了器件的稳定性.

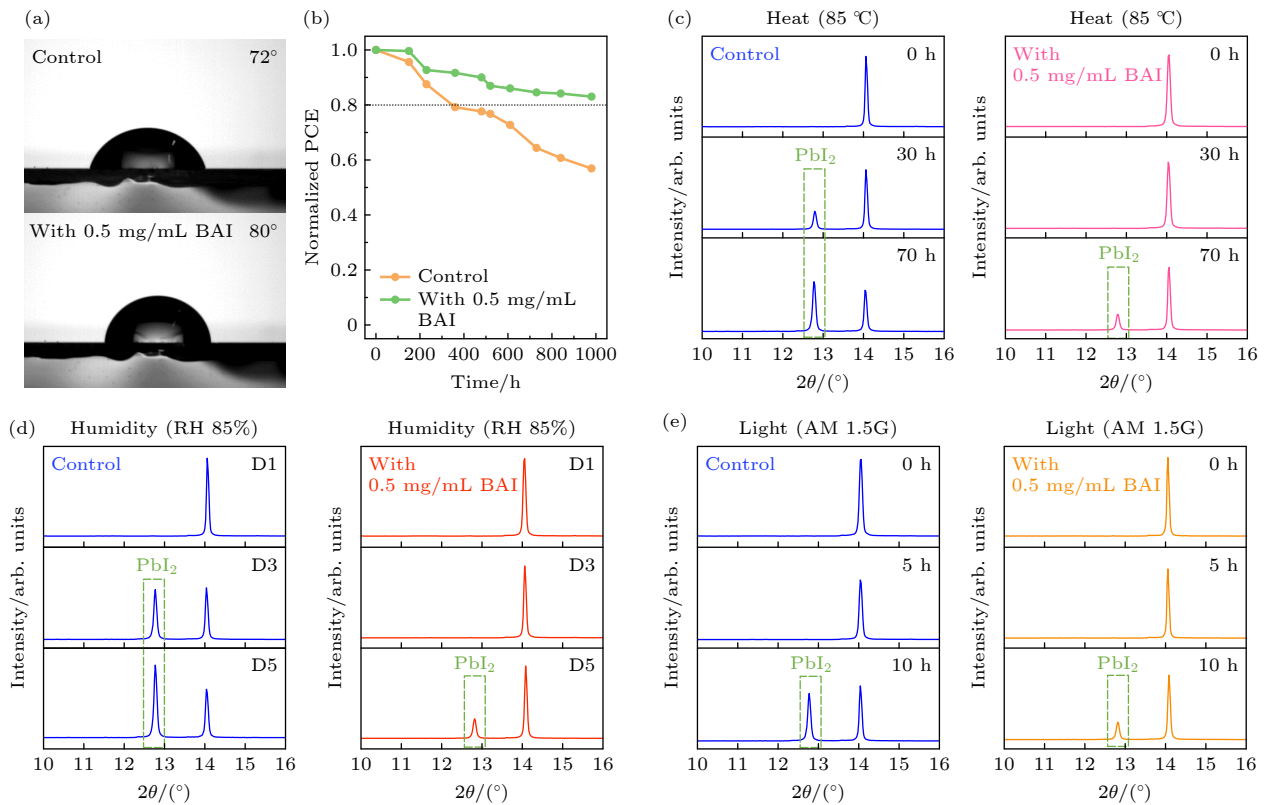


图 5 电池器件的稳定性分析 (a) 3D 钙钛矿薄膜与 2D-3D 钙钛矿薄膜的接触角测试; (b) 未封装器件在 60% 的相对湿度下, 在环境空气下进行近 1000 h 的 PCE 稳定性试验; (c)–(e) 3D 钙钛矿薄膜与 2D-3D 钙钛矿薄膜在 (c) 加热 (85 °C)、(d) 高湿度 (RH: 85%)、(e) 光照 (AM 1.5G) 下的相应 XRD 谱图

Fig. 5. Stability of devices: (a) Contact angle images of 3D perovskite film and 2D-3D perovskite film; (b) PCE stability test of the unencapsulated devices under 60% relative humidity at ambient air for nearly 1000 h; (c)–(e) XRD patterns of the control and target layers against (c) heat (85 °C), (d) moisture (RH: 85%), and (e) light (AM 1.5G).

为深入了解不同的外界环境对于钙钛矿层中的晶体结构的影响程度,对器件提供高温度、高湿度和光照的不同条件,周期性地记录钙钛矿层的XRD图谱.通过器件在不同条件下的情况来评价钙钛矿层的稳定性.通过在相对湿度为60%的环境空气中,以85 °C的温度加热钙钛矿层来评价薄膜的热稳定性.将制备的钙钛矿薄膜进行X射线衍射后置于给定环境中观察其形貌变化,如图5(c)所示,3D钙钛矿薄膜在加热30 h后在12.8°处开始出现 PbI_2 的衍射峰^[39],而2D-3D钙钛矿薄膜未出现 PbI_2 的衍射峰.经过70 h的加热老化实验后,3D钙钛矿薄膜 PbI_2 的衍射峰强高于 FAPbI_3 的衍射峰,2D-3D钙钛矿薄膜中钙钛矿晶体仍然占据主导地位.相比之下,2D-3D钙钛矿薄膜表现出更好的热稳定性.为了测试湿度稳定性,将薄膜置于室温相对湿度为85%的黑暗环境中5天,如图5(d)所示.对于3D钙钛矿薄膜在3天后部分分解为 PbI_2 ,5天后钙钛矿大量分解为 PbI_2 .而2D-3D钙钛矿薄膜在3天后未出现 PbI_2 的衍射峰,5天后很少一部分钙钛矿分解为 PbI_2 .湿度稳定性测试表明,BAI加入后形成的异质结结构能提升钙钛矿薄膜的抗湿能力,抗湿作用一直持续到第3天,并且老化5天后大部分钙钛矿晶体仍保持不变.为了进一步模拟更加恶劣的环境条件,将样品进行光稳定性测试,如图5(e)所示.将薄膜置于环境空气中(RH: 60%)使用太阳光模拟器恒定照射10 h检测薄膜的光稳定性.在光照5 h后,3D钙钛矿薄膜衍射峰强度明显下降,而2D-3D钙钛矿薄膜衍射峰强度下降程度不明显.经过10 h光照后,3D钙钛矿薄膜大部分分解为 PbI_2 .相比较而言,2D-3D钙钛矿薄膜显示出明显不同的结构演化,在承受10 h恒定光照后,只有微量部分分解.通过稳定性测试表明,2D-3D钙钛矿薄膜在不同环境的条件下都显示出优异的稳定性的稳定性.

4 结 论

本文采用全溶液法的制备工艺,通过在 FAPbI_3 钙钛矿表面均匀涂覆薄薄一层BAI/IPA溶液,通过热退火的后处理方式,驱动表面2D钙钛矿的形成.通过XRD物相分析,PL光谱分析等表征手段证实了表面2D钙钛矿的存在.并且通过对载流子寿命和缺陷态密度等薄膜质量进行了测试,我们发

现得益于2D钙钛矿层对界面处缺陷的钝化作用,构建了2D钙钛矿的实验组载流子非辐射复合减少,载流子寿命达到3.39 μs .对应的电池器件各性能都得到了提高,冠军光电转换效率为20.28%,相比较于对照组的18.99%的光电效率提高了6.8%.其中 J_{SC} 为24.33 mA/cm^2 , V_{OC} 为1.06 V,FF为78.9%.这种方法成功构建的2D钙钛矿对器件的长期稳定性上有着显著的提高,原因在于2D钙钛矿中长链分子的疏水性,将水、氧气隔绝在光电功能层以外.通过追踪分解产物 PbI_2 的XRD特征峰,发现含2D钙钛矿层薄膜相较于对照组3D钙钛矿薄膜的热稳定性、湿度稳定性和光照稳定性均获得不同程度的提高.在相对湿度为60%的自然空气环境中,模拟连续光照近1000 h后,含2D钙钛矿层的器件效率仍保持在初始效率的80%以上,而对照组3D钙钛矿的器件效率损失了初始值的近50%.这种在3D钙钛矿表面制备2D钙钛矿层的全溶液法简便高效,其中2D钙钛矿层在器件中既作光吸收层也作界面钝化层,不影响载流子传输性能的同时显著提高了器件性能和薄膜的长期稳定性.

参考文献

- [1] Wang Y W, Zhang Y B, Zhang P H, Zhang W Q 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 11516
- [2] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [3] Miyata A, Mitiglu A, Plochocka P, Portugall O, Wang J T W, Stranks S D, Snaith H J, Nicholas R J 2015 *Nat. Phys.* **11** 582
- [4] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [5] Du Q G, Shen G, John S 2016 *AIP Adv.* **6** 065002
- [6] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [7] Yin W J, Shi T T, Yan Y F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [8] Park N G 2015 *Mater. Today* **18** 65
- [9] Dong Q, Liu F, Wong M K, Tam H W, Djurišić A B, Ng A, Surya C, Chan W K, Ng A M C 2016 *ChemSusChem* **9** 2597
- [10] Lee J W, Kim D H, Kim H S, Seo S W, Cho S M, Park N G 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1501310
- [11] Meng R, Wu G B, Zhou J Y, Zhou H Q, Fang H, Loi M A, Zhang Y 2019 *Chem. A Eur. J.* **25** 5480
- [12] Wu G B, Zhou J Y, Meng R, Xue B D, Zhou H Q, Tang Z Y, Zhang Y 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 3106
- [13] Yang T H, Ma C, Cai W L, Wang S Q, Wu Y, Feng J S, Wu N, Li H J, Huang W L, Ding Z C, Gao L L, Liu S Z, Zhao K 2023 *Joule* **7** 574
- [14] Best Research-Cell Efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell->

- efficiency.html [2023-10-19]
- [15] Wang D, Wright M, Elumalai N K, Uddin A 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **147** 255
- [16] Philippe B, Park B W, Lindblad R, Oscarsson J, Ahmadi S, Johansson E M J, Rensmo H 2015 *Chem. Mater.* **27** 1720
- [17] Kim H S, Seo J Y, Park N G 2016 *ChemSusChem* **9** 2528
- [18] Madhavan V E, Zimmermann I, Baloch A A B, Manekkathodi A, Belaidi A, Tabet N, Nazeeruddin M K 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 114
- [19] Li N X, Niu X X, Chen Q, Zhou H P 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 8235
- [20] Li X, Hoffman J M, Kanatzidis M G 2021 *Chem. Rev.* **121** 2230
- [21] 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, Mohite A D 2016 *Nature* **536** 312
- [22] Grancini G, Roldán-Carmona C, Zimmermann I, Mosconi E, Lee X, Martineau D, Narbey S, Oswald F, De Angelis F, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2017 *Nat. Commun.* **8** 15684
- [23] Zhao S H, Xie J S, Cheng G H, Xiang Y R, Zhu H Y, Guo W Y, Wang H, Qin M C, Lu X H, Qu J L, Wang J N, Xu J B, Yan K Y 2018 *Small* **14** 803350
- [24] Perini C A R, Doherty T A S, Stranks S D, Correa-Baena J P, Hoye R L Z 2021 *Joule* **5** 1024
- [25] Wolff C M, Caprioglio P, Stolterfoht M, Neher D 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902762
- [26] Xu W D, Hu Q, Bai S, Bao C X, Miao Y F, Yuan Z C, Borzda T, Barker A J, Tyukalova E, Hu Z J, Kawecki M, Wang H Y, Yan Z B, Liu X J, Shi X B, Uvdal K, Fahlman M, Zhang W J, Duchamp M, Liu J M, Petrozza A, Wang J P, Liu L M, Huang W, Gao F 2019 *Nat. Photonics* **13** 418
- [27] Kong W Y, Zeng F, Su Z H, Wang T, Qiao L, Ye T S, Zhang L, Sun R T, Barbaud J, Li F, Gao X Y, Zheng R K, Yang X D 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 202202704
- [28] Li C, Zhu R, Yang Z, Lai J, Tan J, Luo Y, Ye S 2023 *Angew. Chemie Int. Ed.* **62** e202214208
- [29] Mahmud M A, Duong T, Peng J, Wu Y, Shen H, Walter D, Nguyen H T, Mozaffari N, Tabi G D, Catchpole K R, Weber K J, White T P 2021 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2009164
- [30] Li M H, Yeh H H, Chiang Y H, Jeng U S, Su C J, Shiu H W, Hsu Y J, Kosugi N, Ohigashi T, Chen Y A, Shen P S, Chen P, Guo T F 2018 *Adv. Mater.* **30** 801401
- [31] Min H, Kim M, Lee S U, Kim H, Kim G, Choi K, Lee J H, Seok S I 2019 *Science* **366** 749
- [32] 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
- [33] Jeong J, Kim M, Seo J, Lu H, Ahlawat P, Mishra A, Yang Y, Hope M A, Eickemeyer F T, Kim M, Yoon Y J, Choi I W, Darwich B P, Choi S J, Jo Y, Lee J H, Walker B, Zakeeruddin S M, Emsley L, Rothlisberger U, Hagfeldt A, Kim D S, Grätzel M, Kim J Y 2021 *Nature* **592** 381
- [34] Zhang Y, Seo S, Lim S Y, Kim Y, Kim S G, Lee D K, Lee S H, Shin H, Cheong H, Park N G 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 360
- [35] Zhang Y, Kim S G, Lee D, Shin H, Park N G 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 308
- [36] He M, Li B, Cui X, Jiang B B, He Y J, Chen Y H, O'Neil D, Szymanski P, Ei-Sayed M A, Huang J S, Lin Z Q 2017 *Nat. Commun.* **8** 16045
- [37] Xing G C, Wu B, Chen S, Chua J, Yantara N, Mhaisalkar S, Mathews N, Sum T C 2015 *Small* **11** 3613
- [38] Galatopoulos F, Savva A, Papadas I T, Choulis S A 2017 *APL Mater.* **5** 076102
- [39] Cho Y, Soufiani A M, Yun J S, Kim J, Lee D S, Seidel J, Deng X, Green M A, Huang S, Ho-Baillie A W Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703392

Preparation of two-dimensional perovskite layer by solution method for improving stability of FAPbI₃ perovskite solar cells^{*}

Liu Si-Wen Ren Li-Zhi Jin Bo-Wen Song Xin Wu Cong-Cong[†]

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 20 October 2023; revised manuscript received 7 December 2023)

Abstract

Organic-inorganic metal halide perovskite solar cells (PSCs) have been widely studied due to their excellent photoelectric conversion performance, but the inherent chemical instability of CH(NH₂)₂PbI₃ (FAPbI₃) hinders its sustainable development. In particular, the surface interface of the membrane has prominent humidity sensitivity due to lower activation energy, the defect of the surface interface has a strong correlation with the film stability, and the treatment result of the defect is one of the key factors to improve the long-term stability. The FAPbI₃ suffers phase transition from black perovskite phase to yellow non-perovskite phase at room temperature, and the moisture will accelerate this phase transition. Interface engineering is one of the common methods to improve the stability of perovskite solar cells. In addition to interface engineering, there is a strategy of stacking a two-dimensional (2D) perovskite layer on the surface for interface passivation. However, most of the preparation methods of 2D perovskite layer have limitations. In this work, the full solution method and post-treatment mode of annealing are adopted, the hybrid perovskite solar cells of vitamin perovskite are successfully fabricated. The FAPbI₃ perovskite surface is uniformly spin-coated with butylamine iodide (BAI) solution, and the formation of 2D perovskite is driven on the surface of FAPbI₃ perovskite. Due to the passivation of surface interface defects by the 2D perovskite layer, the non-radiative recombination of charge carriers is reduced, greatly improving the carrier lifetime. Because of the hydrophobicity of long chain molecules in 2D perovskite, the long-term stability of the device is significantly improved. Consequently, the unencapsulated device containing 2D perovskite layer remains above 80% after operating at room temperature in ambient air with a relative humidity (RH) of 60% for nearly 1000 hours. The 2D perovskite layer can significantly improve the long-term stability of the film without affecting the charge carrier transport performance. This method of improving the stability of the device by constructing 2D perovskite layer is in line with the requirements and development trend of high-quality perovskite solar cells, and is a strategy with great development potential.

Keywords: perovskite solar cell, two-dimensional perovskite, interface passivation, stability

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.hj, 73.50.-h

DOI: 10.7498/aps.73.20231678

^{*} Project supported by the Key Research and Development Program of Hubei Province, China (Grant No. 2022BAA096) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62004064).

[†] Corresponding author. E-mail: ccwu@hubu.edu.cn

溶液法制备二维钙钛矿层提高甲脒碘化铅钙钛矿太阳能电池稳定性

刘思雯 任立志 金博文 宋欣 吴聪聪

Preparation of two-dimensional perovskite layer by solution method for improving stability of FAPbI₃ perovskite solar cells

Liu Si-Wen Ren Li-Zhi Jin Bo-Wen Song Xin Wu Cong-Cong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 068801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231678

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231678>

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

界面修饰对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effect of interface modification on performances of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(2): 028402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201222>

低温制备SnO₂电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO₂ electron transport layer for perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211930>

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

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>

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

基于双层电子传输层钙钛矿太阳能电池的物理机制

Physical mechanism of perovskite solar cell based on double electron transport layer

物理学报. 2022, 71(20): 208802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220725>