

基于协同钝化策略制备高性能柔性钙钛矿太阳能电池

王辉^{1)2)#} 郑德旭^{3)#} 姜箫²⁾ 曹越先²⁾ 杜敏永²⁾
王开²⁾ 刘生忠^{2)†} 张春福^{1)‡}

1) (西安电子科技大学微电子学院, 西安 710071)

2) (中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

3) (中国核能电力股份有限公司市场开发部, 北京 100045)

(2023年11月23日收到; 2023年12月29日收到修改稿)

柔性钙钛矿太阳能电池由于可弯曲、重量轻、高功质比等特点, 受到广泛关注. 提升柔性钙钛矿太阳能电池转换效率最有效的策略是钝化钙钛矿薄膜内部的晶界缺陷以及钝化钙钛矿薄膜与电荷传输层的界面缺陷. 本文设计制备了以柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene glycol terephthalate, PET) 为基材的柔性反式钙钛矿太阳能电池, 采用了辛基氯化胺 (octadecylamine hydrochloride, OACl) 添加剂及表面钝化的协同钝化策略, 提高了钙钛矿薄膜的结晶质量, 改善了钙钛矿薄膜内部及界面处的缺陷, 并最终得到了光电转换效率为 20.80% 的柔性反式钙钛矿太阳能电池. 本文为制备高效柔性钙钛矿太阳能电池提供了一种有效策略.

关键词: 柔性, 钙钛矿太阳能电池, 反式, 缺陷钝化

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.73.20231846

1 引言

作为新型薄膜太阳能电池, 钙钛矿太阳能电池具有高的光吸收系数、较长的载流子扩散长度、光学带隙可调、可溶液制备、工艺及器件结构简单以及成本较低等优势, 得到广泛研究^[1,2]. 目前, 小面积刚性钙钛矿太阳能电池的转换效率已达 26.14%^[3], 与晶体硅太阳能电池的转换效率 (26.81%) 十分接近^[3], 展示了巨大的发展潜力和应用前景. 此外, 钙钛矿太阳能电池还可制备在不锈钢、塑料等基底上, 形成柔性钙钛矿太阳能电池, 具有可弯曲、重量轻、高功质比等特点^[4-6], 可应用于可穿戴智能电

子设备、临近空间飞行器等领域^[7-9]. 目前, 小面积柔性钙钛矿太阳能电池的转换效率可达 24.08%^[10], 大面积 (48.90 cm²) 柔性钙钛矿太阳能电池的转换效率为 18.35%^[11], 但与刚性钙钛矿太阳能电池还有一定差距. 因此, 需要进一步提升柔性钙钛矿太阳能电池转换效率.

钙钛矿薄膜中内部晶界的缺陷以及钙钛矿薄膜与电荷传输层的界面缺陷是限制光电转换效率的重要因素^[12]. 尤其是钙钛矿薄膜与电荷传输层的界面缺陷, 其缺陷态密度是钙钛矿薄膜内部缺陷的 1—2 倍^[13]. 提升钙钛矿太阳能电池转换效率最有效的策略是减少钙钛矿薄膜内部晶界处的缺陷复合以及钙钛矿薄膜与电荷传输层处的界面缺陷

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: szliu@dicp.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: cfzhang@xidian.edu.cn

复合. 钝化钙钛矿薄膜内部缺陷的方法有采用可交联的添加剂, 比如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 钝化晶界的缺陷^[14,15], 采用长链烷基胺配体来重组晶界^[16], 采用烷基铵添加剂自组装成 2D 钙钛矿来钝化钙钛矿晶界^[17] 以及采用离子液体^[18], 比如 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, BMIMBF₄) 等. 钝化钙钛矿薄膜与电荷传输层的界面缺陷方法有物理去除法^[19]、溶液二次生长法^[20] 以及埋底界面方法等^[21].

在钝化钙钛矿薄膜内部晶界处的缺陷方面, 葛子义等^[10] 合成了一系列具有不同分子偶极子的一 CN 添加剂, 添加剂中的两个—CN 基团可以与 Pb²⁺ 缺陷配位, 氟原子可以调节添加剂的偶极矩, 并与带电荷的 FA⁺ 基团形成氢键, 经过添加剂改性后, 柔性钙钛矿太阳能电池转换效率达 24.08%. 李耀文研究组^[22] 采用交联剂 4, 5-(3-甲基氧杂环丁烷) 二羧酸咪唑 (4, 5-(3-methyloxetane) dicarboxylate imidazole, MZ) 用于精确调节结晶动力学, MZ 可以与 Pb²⁺ 配位形成碘化铅薄膜的介孔支架, 增加钙钛矿晶体形成的活化能, 制备的 0.062 cm² 柔性钙钛矿太阳能电池认证效率为 23.57%. 冯江山等^[23] 采用双功能三氟苯乙酸 (bifunctional trifluorophenylacetic acid, TFPA) 获得高质量钙钛矿薄膜的修补策略, TFPA 中的一 COOH 基团通过与钙钛矿晶粒表面的 Pb 簇结合, 有效地钝化钙钛矿的深能级缺陷, 从而提高钙钛矿太阳能电池的效率, 柔性钙钛矿太阳能电池效率达 22.65%. 康博南等^[24] 使用两步顺序沉积法掺入季铵卤化物 (quaternary ammonium halide, QAH) 添加剂来制备蓬松多孔碘化铅层的新技术, 采用 2-(乙酰氧基)-N, N, N-三甲基氯化乙烷 (2-(acetyloxy)-N, N, N-trimethylethanium chloride, AtaCl) 添加剂的柔性反式钙钛矿太阳能电池实现了 21.10% 的转换效率. 陈义旺研究组^[25] 通过掺入天然可聚合小分子 α -硫辛酸 (α -lipoic acid, LA) 来提高柔性钙钛矿太阳能电池的光伏效率和机械稳定性, 制备的柔性反式钙钛矿太阳能电池实现了 19.03% 的效率, 并具有突出的运行稳定性.

在钝化钙钛矿薄膜与电荷传输层处的界面缺陷方面, 董化研究组^[26] 通过引入具有共轭刚性结构的富含—NH³⁺ 的脯氨酸盐酸盐 (proline hydrochloride, PF) 作为埋入界面的通用介质, 防止了

相变引起的降解. 经过 PF 改进的柔性钙钛矿太阳能电池小面积 (0.0601 cm²) 认证效率为 23.51%. 杨君友等^[27] 通过使用含 Ce 的化合物 (Ce₂(SO₄)₃ 和 Ce(SO₄)₂) 双修饰策略分别去抑制 SnO₂/钙钛矿和钙钛矿/spiro-OMeTAD 界面缺陷, 制备的柔性钙钛矿太阳能电池光电转换效率为 19.34%. 鲁建峰研究组^[28] 设计并合成了一类新型卤化物取代铵盐, 即 n-溴苯乙基铵 (n-Br-PEAX, n = 2 或 4, X = Cl 或 Br) 来修饰埋底界面以及优化钙钛矿结晶. 柔性钙钛矿太阳能电池的效率从 15.4% 提高到 20.2%.

本文提出了一种有效的协同钝化方法, 使用辛基氯化胺 (octadecylamine hydrochloride, OACl) 作为添加剂, 来促进钙钛矿结晶度, 增大晶粒减少体缺陷, 同时使用 OACl 作为界面修饰材料, 钝化钙钛矿/电子传输层界面和晶界, 减少界面复合, 进一步减少缺陷复合, 从而提升光电转换效率. 本工作探索了协同钝化方法, 这种策略比单钝化方法, 更能有效地钝化钙钛矿缺陷, 为制备高效的柔性钙钛矿太阳能电池的研究提供了有效策略.

2 实验部分

2.1 实验材料与试剂

碘化铅、溴化铅、碘化铯、甲基溴化铵、甲脒氢碘酸盐、甲基氯化铵、OACl、浴铜灵 (bathocuproine, BCP) 均从西安浴日光能股份有限公司购置. [6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯 (phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM) 从优选科技公司购置. N, N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜从阿拉丁公司购置. 氯代苯从国药公司购置. 异丙醇从默克西格玛公司购置. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene glycol terephthalate, PET) 基材从利博科技公司购置. 银蒸发料、氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 磁控溅射靶材、氧化镍 (nickel oxide, NiO_x) 蒸发料从中诺新材公司购置.

2.2 器件的制备

将 250 μ m 厚的 PET 基材撕去保护膜, 贴于卷对卷磁控溅射腔体内, 进行抽真空操作. 待真空度低于 10 mTorr (1 Torr = 133.32 Pa) 时, 在其上溅射 ITO 透明电极, 功率为 300 W, 工作气压为 2 mTorr, 气体为 99.9999% 高纯氩气, 标准状

况下流量为 45 mL/min, 卷绕速度为 0.2 r/min, 以此制得了 PET/ITO 基材. 将 PET/ITO 基材置于电子束蒸发腔体内, 进行抽真空操作, 待真空度低于 10 mTorr 时, 蒸发 35 nm 的氧化镍, 以此制得 PET/ITO/NiO_x 衬底. 将所制得 PET/ITO/NiO_x 衬底用裁纸机裁成 2.5 cm×2.5 cm 供旋涂使用.

将 2.5 cm×2.5 cm 的 PET/ITO/NiO_x 衬底置于紫外臭氧处理设备中, 处理 60 s 增加表面浸润性以供旋涂使用. 在氮气手套箱中称取 1.425 mmol 碘化铅, 0.075 mmol 溴化铅, 1.35 mmol 甲脒氢碘酸盐, 0.075 mmol 碘化铯、0.075 mmol 甲基溴化铵和 0.45 mmol 甲基氯化铵置于样品瓶中, 加入 800 μL N, N-二甲基甲酰胺和 200 μL 二甲基亚砜. 将其放置于磁力搅拌器上搅拌 6 h. 最后, 使用一个孔径为 0.45 μm 的滤芯将其过滤, 得到金黄色澄清的钙钛矿前驱体溶液. 将 1.5 mol/L Cs_{0.05}FA_{0.90}MA_{0.05}Pb (I_{0.95}Br_{0.05})₃:MACl(30 mol%) 的钙钛矿前驱体溶液旋涂在 PET/ITO/NiO_x 衬底上, 采用 5000 r/min, 40 s 的旋涂方式, 在剩余 15 s 时滴加 150 μL 氯代苯反溶剂, 然后将其置于热板上 110 °C 退火 30 min. 对于添加剂修饰, 只需在前驱体溶液中加入 0.5 mol% 的 OAcI, 其余制备方式与标准样品一致. 退火完成后, 待基片冷却后, 在其上以 4000 r/min, 30 s 旋涂 PCBM 氯苯溶液, 浓度为 20 mg/mL, 再以 5000 r/min, 60 s 旋涂 BCP 饱和异丙醇溶液, 最后置于热蒸发设备中蒸镀 160 nm 的银电极. 对于界面修饰样品, 在旋涂 PCBM 氯苯溶液之前, 以 6000 r/min, 60 s 旋涂 0.5 mg/mL 的 OAcI 异丙醇溶液, 并 100 °C 退火 10 min.

2.3 测试与表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 用 Cu K_{α1} SmartLab 衍射仪分析 ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). 场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, SEM) 使用日立 SU8020 进行拍摄分析. 光电流密度-电压特性曲线使用 Newport Thermal Oriel 91 192 太阳光模拟器及 Keithley2450 数据源表在 AM 1.5G, 100 mW/cm² 照明下测量, 电池有效面积为 0.09 cm². 空间电荷限制电流 (space charge limited current, SCLC) 测量在暗态下使用 Keithley 2450 数据源表. 阻抗及莫特-肖特基分析使用 ZENNIUM, Zahner 分析仪. 原子力显微镜 (atomic force micro-

scope, AFM) 图像用 Bruker Dimension Icon 仪进行拍摄分析. 稳态及瞬态光致发光 (photoluminescence, PL) 使用爱丁堡仪器有限公司 FLS920 谱仪在室温空气中记录.

3 结果与讨论

3.1 钝化策略对钙钛矿薄膜形貌及物相的影响

钙钛矿太阳能电池的光电转化效率很大程度上受到钙钛矿层结晶程度、晶体形貌的影响, 为了更直观地了解本研究工作中的改性手段对钙钛矿形貌的具体影响, 使用 SEM 来观察不同钙钛矿样品的表面形貌. 图 1(a)–(c) 分别为空白钙钛矿薄膜, OAcI 添加剂钝化的钙钛矿薄膜, OAcI 添加剂及表面钝化的钙钛矿薄膜 SEM 图片. 基于 SEM 的结果, 在图 1(a) 中, 可以看到有明亮的异常放电区域, 这些异常放电区域归因于溶液中过量的碘化铅, 过量的碘化铅可以促进钙钛矿的结晶, 但过量的碘化铅组分缺少了与其螯合配位的组分位点, 在结晶后形成了碘化铅相, 这会限制钙钛矿太阳能电池的光电转换效率^[29]. 同时, 空白钙钛矿薄膜晶粒与晶粒之间的晶界过多且晶粒偏小, 这是引起缺陷复合的因素之一, 会很大程度上限制钙钛矿太阳能电池的光电转化效率. 因此我们尝试将 OAcI 添加到钙钛矿前驱体溶液中, 让其与多余的碘化铅配位来解决该问题. 经过 OAcI 添加剂钝化后 (图 1(b)), 可以看到钙钛矿的晶界变得更加紧密, 晶粒与晶粒之间的结合变好, 异常放电的明亮区域大幅度减少, 同时更重要的是从该 SEM 结果中发现, 经添加剂钝化后钙钛矿的晶粒明显增大, 从图 1(d) 中可以看出, 晶粒尺寸最大可达 400 nm, 这对于钙钛矿太阳能电池的光电转换效率也有着正向的促进作用. 虽然 OAcI 作为添加剂钝化后晶界变得相对紧密, 但还是可清晰地看到晶界缝隙, 因此继续使用 OAcI 作为表面钝化材料来钝化钙钛矿表面, 以进一步改善晶界质量. 由图 1(c) 可以看到, 继续进行 OAcI 表面钝化后, 钙钛矿的结晶得到了很大程度的改善, 可以推测为 OAcI 填充了原本钙钛矿的晶界, 起到了钝化表面缺陷的目的, 这也会对钙钛矿太阳能电池的光电转换效率有所提升. 从图 1(d) 可以看出, 经过 OAcI 添加剂及表面钝化后, 大尺寸晶粒的数量增多, 晶粒尺寸最大可达 600 nm.

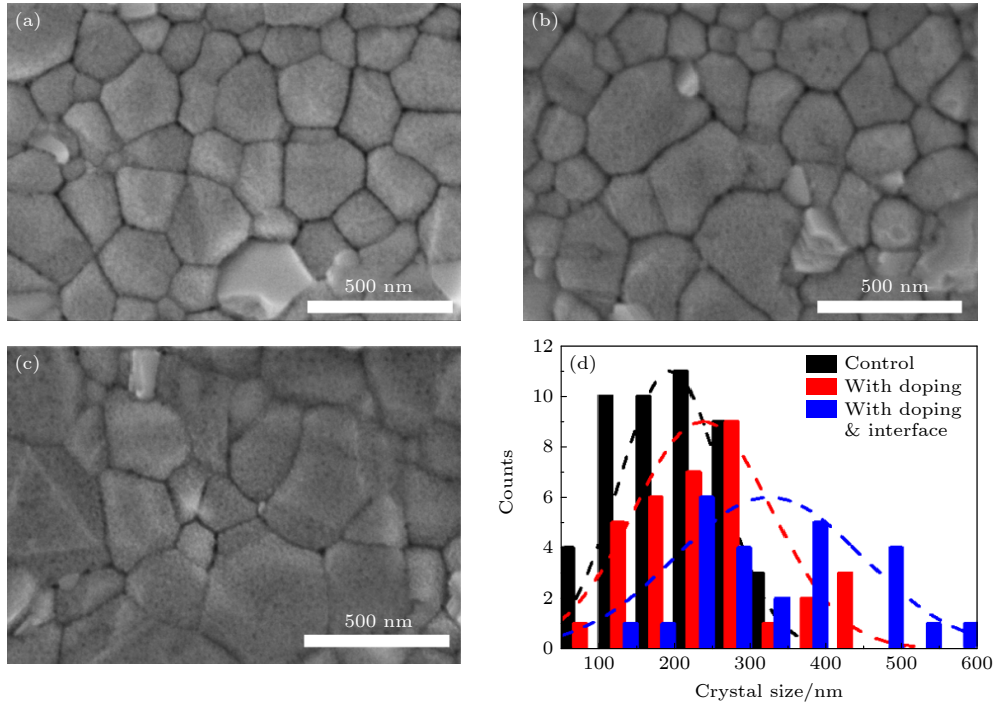


图 1 钙钛矿薄膜的 SEM 图片 (a) 空白钙钛矿薄膜; (b) OACl 添加剂钝化的钙钛矿薄膜; (c) OACl 添加剂及表面钝化的钙钛矿薄膜. (d) 钙钛矿薄膜晶粒尺寸数量分布柱状图

Fig. 1. SEM images of perovskite film: (a) Control perovskite film; (b) perovskite with OACl doping; (c) perovskite with OACl doping and interface modification. (d) Column chart of corresponding sizes counted by the SEM images.

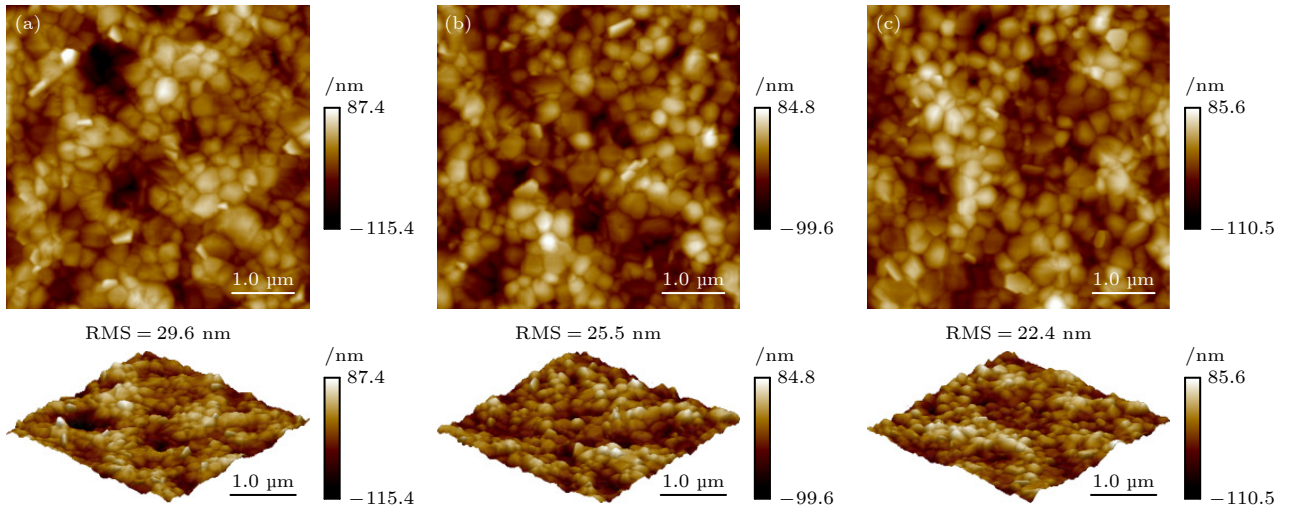


图 2 钙钛矿薄膜 AFM 图片 (a) 空白钙钛矿薄膜; (b) OACl 添加剂钝化的钙钛矿薄膜; (c) OACl 添加剂及表面钝化的钙钛矿薄膜

Fig. 2. AFM images of perovskite film: (a) Control perovskite film; (b) perovskite with OACl doping; (c) perovskite with OACl doping and interface modification.

为了进一步验证改性手段对钙钛矿薄膜形貌的影响, 针对空白钙钛矿薄膜, OACl 添加剂钝化的钙钛矿薄膜和 OACl 添加剂及表面钝化的钙钛矿薄膜进行原子力显微镜 (AFM) 测试. 由图 2(b) 可以看出, 相比空白钙钛矿薄膜, OACl 添加剂钝化的钙钛矿薄膜的均方根 (root-mean-square, RMS) 粗糙度降低为 25.5 nm, 这主要是由于添加剂降低

了钙钛矿薄膜的结晶速率, 使形成的钙钛矿薄膜更加光滑. 由图 2(c) 可以看出, 经过 OACl 添加剂及表面钝化后, 钙钛矿薄膜的表面变得更加平整, RMS 粗糙度降低到 22.4 nm. 这主要归因于表面钝化的 OACl 填充了晶界处的区域, 这也与图 1(c) 的 SEM 所显示的结果相符.

由以上可知, OACl 添加剂及表面钝化对钙钛

矿薄膜微观形貌的改善有着重要意义, 因此针对以上所述钙钛矿薄膜进行 XRD 测试, 来进一步研究本工作中的改性手段对钙钛矿结晶的影响. 图 3 展示了空白钙钛矿薄膜, OACl 添加剂钝化的钙钛矿薄膜, OACl 添加剂及表面钝化的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱, 由于在前驱体溶液中过量碘化铅的存在, 图 3 中的空白钙钛矿薄膜 (control) 具有明显的碘化铅峰, 在进行了 OACl 添加剂钝化后 (with doping), 碘化铅的峰位明显减弱, 证明了 OACl 添加剂与过量的碘化铅进行了配位螯合, 这与 SEM 结果所显示的异常放电区域减少相符合. 同时经过 OACl 添加剂及表面钝化后, 钙钛矿晶相的强度得到了提升, 证明经过该协同钝化后钙钛矿的结晶程度及薄膜质量得到了提升.

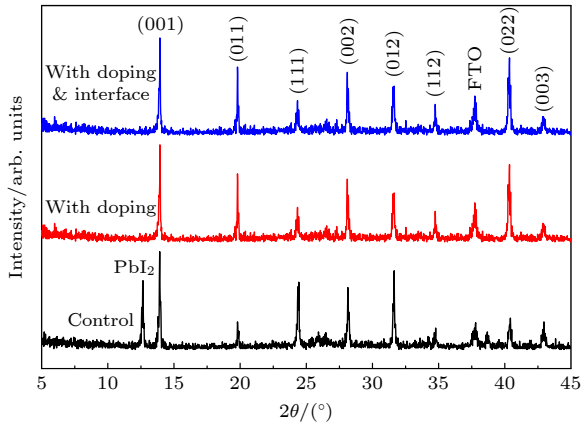


图 3 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱
Fig. 3. XRD patterns of perovskite film.

3.2 钝化策略对钙钛矿薄膜缺陷态影响

接下来针对不同的钙钛矿薄膜样品进行了 PL 及 TRPL 的表征. 由图 4(a) 可以看出, 经过 OACl 添加剂及表面钝化后, 钙钛矿薄膜的 PL 强度明显提升, 这与增大的晶粒有着直接的关系. 钙钛矿薄膜的 PL 强度增加的同时, 其 PL 峰位出现了略微的蓝移, 这是由于经过该两种手段协同钝化后, 钙钛矿的晶界得到显著的减少, 且薄膜均匀性得到了提升 [30], 这些与前文所提及的 SEM 及 AFM 表征结果均符合. 因此可以推测, 经过 OACl 添加剂及表面钝化, 钙钛矿薄膜的缺陷得到了很大的改善. 此外, 通过测量 TRPL 光谱, 利用双指数模型拟合 PL 衰减曲线来计算载流子寿命 [31-33]. 载流子寿命可以用 (1) 式计算. 平均寿命由 (2) 式计算得出:

$$f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + B, \quad (1)$$

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

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 为衰减幅度; B 为常数 [34]. 计算得到的载流子寿命具体参数如表 1 所列. 结果显示经 OACl 协同钝化后的钙钛矿薄膜载流子平均寿命达 426 ns, 相比空白钙钛矿薄膜的载流子平均寿命 (336 ns), 提升了 90 ns, 表明经该协同钝化手段后钙钛矿薄膜的非辐射复合明显受到抑制.

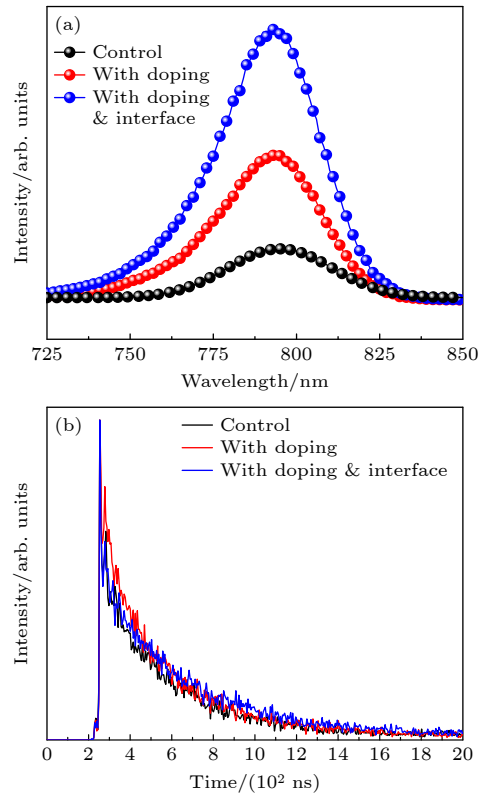


图 4 对不同的钙钛矿薄膜表征 (a) PL 图谱; (b) TRPL 图谱

Fig. 4. Different perovskite films were characterized: (a) PL results; (b) TRPL results.

经过以上分析可知, 经过协同钝化后, 钙钛矿的结晶和形貌得到了改善, 该手段有利于提升钙钛矿的物理性能. 因此使用 SCLC 模型来对钙钛矿薄膜的缺陷态密度进行评测. 评测时采用 FTO/TiO₂/perovskite/phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester(PCBM)/Ag 的单电子器件结构. 图 5 展示了单电子器件在黑暗条件下的电流-电压曲线. 在低偏置电压下, 线性关系表示欧姆接触. 这个区域对于估计晶体的电导率是有用的. 当偏置电压超过陷

表 1 空白钙钛矿薄膜, OACl 添加剂钝化的钙钛矿薄膜, OACl 添加剂及表面钝化钙钛矿薄膜的 TRPL 光谱拟合参数
Table 1. Fitted parameters of control perovskite film, perovskite with OACl doping, perovskite with OACl doping and interface modification from TRPL spectra.

	T_1/ns	A_1	T_2/ns	A_2	$T_{\text{average}}/\text{ns}$
Control	54.23	95.56	354.90	222.11	336.35
With doping	163.20	212.90	473.90	150.93	372.34
With doping & interface	352.50	229.85	715.80	28.98	426.55

阱填充极限电压 (V_{TFL}) 时, 陷阱状态被完全填充. 然后, 在陷阱填充区域, 电流呈非线性快速增长. 缺陷态密度可由 (3) 式进行比较:

$$n_t = \frac{2V_{\text{TFL}}\epsilon\epsilon_0}{eL^2}. \quad (3)$$

其中, L 为钙钛矿膜厚度 (500 nm), ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为钙钛矿的介电常数, e 为电子电荷. 不同的 V_{TFL} 可由图 5 得到, 且 V_{TFL} 越小, 对应的钙钛矿的缺陷态密度越小. 经过添加剂 (with doping) 钝化后, 其对应的钙钛矿薄膜的 V_{TFL} 变小, 可视为其缺陷态密度减少, 这主要归因于 SEM 中所呈现的更大的晶粒所带来的正向作用. 随着 OACl 协同钝化 (with doping & interface), 对应缺陷态密度进一步减小, 这归因于更平整的钙钛矿表面形貌.

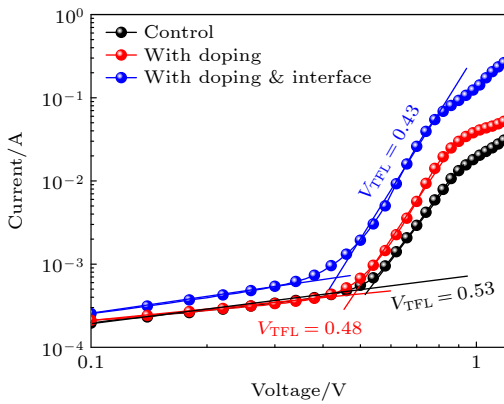


图 5 钙钛矿薄膜的 SCLC 图谱
Fig. 5. SCLC results for perovskite film.

3.3 钝化策略对柔性钙钛矿太阳能电池性能的影响

经过以上的优化及分析, 确定了在钙钛矿前驱体溶液中加入 OACl 添加剂可以起到促进结晶, 增大晶粒的作用. 继续使用 OACl 作为表面钝化材料可以进一步提升钙钛矿薄膜均匀性及平整度, 改善晶界. 且 PL 及 SCLC 分析表明这些改变可以很大程度上钝化钙钛矿薄膜缺陷, 降低缺陷态密度. 因此推测其对于钙钛矿太阳能电池的光电转换效率

有一定的改进作用. 基于 PET/ITO/ NiO_x /PVK/PCBM/BCP/Ag 的结构制备了柔性电池并在一个太阳光强度下 (AM 1.5G, 100 mW/cm^2) 测试该柔性钙钛矿太阳能电池的光电转换效率. 图 6 展示了 0.09 cm^2 柔性钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线. 由图 6 可以看出, 相对于空白钙钛矿薄膜所制备的电池 (control), OACl 添加剂钝化钙钛矿薄膜所制备的电池 (with doping) 其开路电压 (V_{OC}) 从 1.07 V 提高到 1.12 V , 且填充因子 (FF) 由 70.86% 提高到 75.04% . 这可以归因于 OACl 钝化后钙钛矿薄膜更大的晶粒尺寸, 更好的结晶强度以及相对紧密的晶界所带来的缺陷的减少, 并且推测这些作用可以抑制钙钛矿电池的载流子复合. OACl 添加剂钝化后的柔性钙钛矿电池 (with doping) 的光电转换效率 (PCE) 相比于空白钙钛矿薄膜所制备的电池 (control) 由 18.08% 提高到了 20.12% . 当继续使用 OACl 钝化钙钛矿表面后所制备的柔性钙钛矿太阳能电池 (with doping & interface), 其开路电压 (V_{OC}) 进一步提高到 1.15 V , 填充因子 (FF) 进一步提高到 76.15% , 这得益于 OACl 表面钝化填充了大部分的晶界 (图 1(c)), 使得钙钛矿薄膜更加平整 (图 2(c)), 进一步减少了钙钛矿薄膜的缺陷, 增强了钙钛矿与 PCBM 的接触, 并且推测其可以

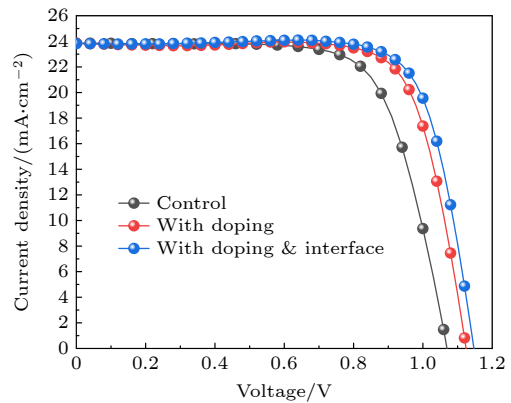


图 6 钙钛矿薄膜制备的柔性电池的 $J-V$ 曲线图
Fig. 6. $J-V$ curves for solar cells prepared by perovskite films.

表 2 空白钙钛矿薄膜所制备的柔性电池, OACl 添加剂钝化的钙钛矿薄膜所制备的柔性电池, OACl 添加剂及表面钝化钙钛矿薄膜所制备的柔性电池的参数

Table 2. Photovoltaic parameters for control perovskite solar cells, perovskite solar cells with OACl doping, and perovskite solar cells with OACl doping and interface modification.

		V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
Control	Champion	1.07	23.86	70.86	18.08
	Average	1.06	23.35	71.60	17.70
With doping	Champion	1.12	23.84	75.04	20.12
	Average	1.12	23.28	74.71	19.47
With doping & interface	Champion	1.15	23.81	76.15	20.80
	Average	1.13	23.56	75.14	20.07

使得复合程度进一步减弱. 最终在 OACl 添加剂及表面钝化的协同作用下, 得到了光电转化效率为 20.80% 的柔性钙钛矿太阳能电池. 电池具体参数列于表 2 中.

此外, 基于莫特-肖特基模型针对 PET/ITO/ NiO_x /PVK/PCBM/BCP/Ag 结构的柔性钙钛矿太阳能电池在暗态下进行了电化学测试. 莫特-肖特基模型由 (4) 式表示:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_0 N_D} \left(V_{bi} - V - \frac{k_B T}{e} \right). \quad (4)$$

这里, C 表示空间电荷区电容, V 表示外加电位, V_{bi} 为内建电场, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, N_D 为掺杂密度. 如图 7 所示, 拟合曲线沿 x 轴的截距即为内建电场. 空白钙钛矿薄膜所制备的柔性电池的内建电场为 0.68 V, OACl 添加剂钝化所制备的柔性电池的内建电场为 0.71 V, OACl 添加剂协同钝化后的钙钛矿薄膜所制备的柔性电池的内建电场提高到了 0.77 V. 器件中较高的内建电场可以增加光生电荷载流子分离的驱动力, 并构建

了一个扩展的耗尽区来抑制电荷复合 [35]. 基于以上分析, OACl 协同钝化后大晶粒及良好的晶界所带来的缺陷抑制, 有效地促进了最终所制备的柔性钙钛矿电池内载流子的有效分离并同时抑制电荷复合, 随之而来的是开路电压 (V_{OC}) 及填充因子 (FF) 得到了有效提升, 从而提高了电池的光电转换效率.

4 结 论

本研究工作将 OACl 作为钙钛矿前驱体溶液的添加剂, 以此达到在钙钛矿薄膜制备的过程中钝化钙钛矿薄膜内部缺陷的目的. 结果表明, OACl 添加剂增大了钙钛矿晶粒, 促进了结晶强度, 减少了钙钛矿晶粒之间的晶界. 这些改进有效地减少了钙钛矿的缺陷, 抑制了电荷复合, 使柔性反式钙钛矿太阳能电池的光电转换效率由 18.08% 提高到了 20.12%. 此外, 本研究工作采用了 OACl 作为钝化材料来钝化钙钛矿薄膜表面, 经过 OACl 的表面钝化, 钙钛矿表面变得更加平整, 晶界得到了进一步填充, 进一步减少了钙钛矿缺陷, 抑制了电荷复合, 从而促进了钙钛矿太阳能电池中的载流子分离. 通过 OACl 协同钝化作用, 最终得到了光电转换效率为 20.80% 的柔性反式钙钛矿太阳能电池. 因此, 本研究工作为柔性钙钛矿太阳能电池的光电转换效率优化提供了简洁方便有效的优化手段及设计思路. 本文开发的基于 OACl 协同钝化策略, 有效地减少了柔性钙钛矿薄膜内部及界面处的缺陷, 为柔性钙钛矿太阳能电池转换效率的提升提供了实验基础.

感谢中国科学院大连化学物理研究所王开副研究员和姜箫的讨论.

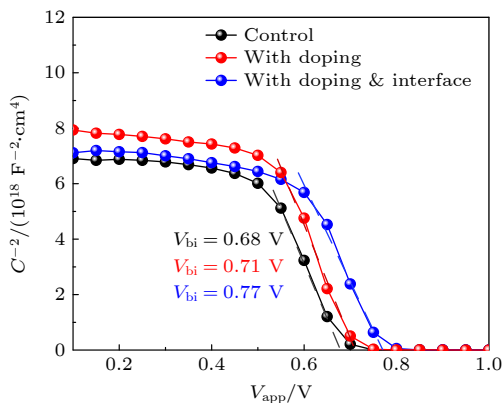


图 7 钙钛矿薄膜制备的柔性电池的莫特-肖特基电化学曲线

Fig. 7. Mott-Schottky electrochemical curves of flexible cells prepared by perovskite films.

参考文献

- [1] 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
- [2] Jiang Q, Tong J, Xian Y, Kerner R A, Dunfield S P, Xiao C, Scheidt R A, Kuciauskas D, Wang X, Hautzinger M P, Tirawat R, Beard M C, Fenning D P, Berry J J, Larson B W, Yan Y, Zhu K 2022 *Nature* **611** 278
- [3] Best Research-Cell Efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [2023-11-3]
- [4] Yang D, Yang R, Wang K, Wu C, Zhu X, Feng J, Ren X, Fang G, Priya S, Liu S F 2018 *Nat. Commun.* **9** 3239
- [5] Wu J, Chen P, Xu H, Yu M, Li L, Yan H, Huangfu Y, Xiao Y, Yang X, Zhao L, Wang W, Gong Q, Zhu R 2022 *Sci. Chin. Mater.* **65** 2319
- [6] Zhang J, Zhang W, Cheng H M, Silva S R P 2020 *Mater. Today* **39** 66
- [7] Chung J, Shin S S, Hwang K, Kim G, Kim K W, Lee D S, Kim W, Ma B S, Kim Y K, Kim T S, Seo J 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 4854
- [8] Cardinaletti I, Vangerven T, Nagels S, Cornelissen R, Schreurs D, Hruby J, Vodnik J, Devisscher D, Kesters J, D'Haen J, Franquet A, Spampinato V, Conard T, Maes W, Deferme W, Manca J V 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **182** 121
- [9] Wang H, Jiang X, Cao Y, Qian L, Liu Y, Huang M, Zhang C, Hao Y, Wang K, Liu S 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2202643
- [10] Xie L, Du S, Li J, Liu C, Pu Z, Tong X, Liu J, Wang Y, Meng Y, Yang M, Li W, Ge Z 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 5423
- [11] Gong O Y, Han G S, Lee S, Seo M K, Sohn C, Yoon G W, Jang J, Lee J M, Choi J H, Lee D K, Kang S B, Choi M, Park N G, Kim D H, Jung H S 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 2893
- [12] Luo X, Lin X, Gao F, Zhao Y, Li X, Zhan L, Qiu Z, Wang J, Chen C, Meng L, Gao X, Zhang Y, Huang Z, Fan R, Liu H, Chen Y, Ren X, Tang J, Chen C H, Yang D, Tu Y, Liu X, Liu D, Zhao Q, You J, Fang J, Wu Y, Han H, Zhang X, Zhao D, Huang F, Zhou H, Yuan Y, Chen Q, Wang Z, Liu S F, Zhu R, Nakazaki J, Li Y, Han L 2022 *Sci. Chim. Chem.* **65** 2369
- [13] Ni Z, Bao C, Liu Y, Jiang Q, Wu W Q, Chen S, Dai X, Chen B, Hartweg B, Yu Z, Holman Z, Huang J 2020 *Science* **367** 1352
- [14] Li X, Zhang W, Wang Y C, Zhang W, Wang H Q, Fang J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3806
- [15] Li X, Fu S, Liu S, Wu Y, Zhang W, Song W, Fang J 2019 *Nano Energy* **64** 103962
- [16] Zheng X, Hou Y, Bao C, Yin J, Yuan F, Huang Z, Song K, Liu J, Troughton J, Gasparini N, Zhou C, Lin Y, Xue D J, Chen B, Johnston A K, Wei N, Hedhili M N, Wei M, Alsalloum A Y, Maity P, Turedi B, Yang C, Baran D, Anthopoulos T D, Han Y, Lu Z H, Mohammed O F, Gao F, Sargent E H, Bakr O M 2020 *Nat. Energy* **5** 131
- [17] Gharibzadeh S, Fassel P, Hossain I M, Rohrbeck P, Frericks M, Schmidt M, Duong T, Khan M R, Abzieher T, Nejad B A, Schackmar F, Almora O, Feeney T, Singh R, Fuchs D, Lemmer U, Hofmann J P, Weber S A L, Paetzold U W 2021 *Energy Environ. Sci.* **14** 5875
- [18] Bai S, Da P, Li C, Wang Z, Yuan Z, Fu F, Kawecky M, Liu X, Sakai N, Wang J T W, Huettner S, Buecheler S, Fahlman M, Gao F, Snaith H J 2019 *Nature* **571** 245
- [19] Chen S, Liu Y, Xiao X, Yu Z, Deng Y, Dai X, Ni Z, Huang J 2020 *Joule* **4** 2661
- [20] Luo D, Yang W, Wang Z, Sadhanala A, Hu Q, Su R, Shivanna R, Trindade G F, Watts J F, Xu Z, Liu T, Chen K, Ye F, Wu P, Zhao L, Wu J, Tu Y, Zhang Y, Yang X, Zhang W, Friend R H, Gong Q, Snaith H J, Zhu R 2018 *Science* **360** 1442
- [21] Boyd C C, Shallcross R C, Moot T, Kerner R, Bertoluzzi L, Onno A, Kavadiya S, Chosy C, Wolf E J, Werner J, Raiford J A, de Paula C, Palmstrom A F, Yu Z J, Berry J J, Bent S F, Holman Z C, Luther J M, Ratcliff E L, Armstrong N R, McGehee M D 2020 *Joule* **4** 1759
- [22] Wu X, Xu G, Yang F, Chen W, Yang H, Shen Y, Wu Y, Chen H, Xi J, Tang X, Cheng Q, Chen Y, Ou X M, Li Y, Li Y 2023 *ACS Energy Lett.* **8** 3750
- [23] Cao Y, Feng J, Xu Z, Zhang L, Lou J, Liu Y, Ren X, Yang D, Liu S 2023 *InfoMat* **5** e12423
- [24] Sun Q, Duan S, Liu G, Meng X, Hu D, Deng J, Shen B, Kang B, Silva S R P 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2301259
- [25] Yang J, Sheng W, Li X, Zhong Y, Su Y, Tan L, Chen Y 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2214984
- [26] Xu R Y, Pan F, Chen J Y, Li J R, Yang Y G, Sun Y L, Zhu X Y, Li P Z, Cao X R, Xi J, Xu J, Yuan F, Dai J F, Zuo C T, Ding L M, Dong H, Jen A K Y, Wu Z X 2023 *Adv. Mater.* **36** 2308039
- [27] Yi Z, Li X, Xiao B, Jiang Q, Luo Y, Yang J 2023 *Chem. Eng. J.* **469** 143790
- [28] An Z, Zhu Y, Luo G, Hou P, Hu M, Li W, Huang F, Cheng Y B, Park H, Lu J 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2302732
- [29] Dong Q, Chen M, Liu Y, Eickemeyer F T, Zhao W, Dai Z, Yin Y, Jiang C, Feng J, Jin S, Liu S, Zakeeruddin S M, Grätzel M, Padture N P, Shi Y 2021 *Joule* **5** 1587
- [30] Jiang X, Subhani W S, Wang K, Wang H, Duan L, Du M, Pang S, Liu S 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2001994
- [31] Zhang Y, Kim S G, Lee D, Shin H, Park N G 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 308
- [32] Son D Y, Lee J W, Choi Y J, Jang I H, Lee S, Yoo P J, Shin H, Ahn N, Choi M, Kim D, Park N G 2016 *Nat. Energy* **1** 16081
- [33] He M, Li B, Cui X, Jiang B, He Y, Chen Y, O'Neil D, Szymanski P, Ei-Sayed M A, Huang J, Lin Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 16045
- [34] Wu B, Fu K, Yantara N, Xing G, Sun S, Sum T C, Mathews N 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500829
- [35] Zhang J, Bai D, Jin Z, Bian H, Wang K, Sun J, Wang Q, Liu S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1703246

Fabrication of high-performance flexible perovskite solar cells based on synergistic passivation strategy

Wang Hui^{1)2)#} Zheng De-Xu^{3)#} Jiang Xiao²⁾ Cao Yue-Xian²⁾ Du Min-Yong²⁾
Wang Kai²⁾ Liu Sheng-Zhong^{2)†} Zhang Chun-Fu^{1)‡}

1) (*School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

2) (*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

3) (*China National Nuclear Power Co., Ltd., Beijing 100045, China*)

(Received 23 November 2023; revised manuscript received 29 December 2023)

Abstract

Flexible perovskite solar cells have attracted much attention in the scientific community due to their lightweight nature, high flexibility, and superior power-to-mass ratio. One of the most effective strategies for enhancing the power conversion efficiency of these cells involves addressing grain boundary defects within the perovskite films and interfacial defects between the perovskite films and charge transport layers. In this work, we optimize the performance of inverted flexible perovskite solar cell by using octadecylamine hydrochloride (OACl) as both an additive and a surface passivating agent to achieve synergistic passivation to the bulk phase and surface. The incorporation of OACl in the perovskite precursor solution results in the enlarging of the perovskite crystal grains, enhancing crystallinity, and passivating of grain boundary defects within the perovskite film. This optimization leads the open-circuit voltage to increase from 1.07 to 1.12 V, fill factor from 70.86% to 75.04%, and power conversion efficiency from 18.08% to 20.12%. In addition, the OACl solution is used to passivate the surface of perovskite film, resulting in a smoother perovskite surface, fill the grain boundaries, and reduce the defect density on the perovskite surface. As a result, the optimized device exhibits an open-circuit voltage of 1.15 V, fill factor of 76.15%, and ultimately achieves a power conversion efficiency of 20.80% for flexible perovskite solar cells. The synergistic passivation strategy based on OACl used in this work provides an effective approach for fabricating efficient flexible perovskite solar cells.

Keywords: flexible, perovskite solar cell, invert, defect passivation

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.73.20231846

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: szliu@dicp.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: cfzhang@xidian.edu.cn



基于协同钝化策略制备高性能柔性钙钛矿太阳能电池

王辉 郑德旭 姜箫 曹越先 杜敏永 王开 刘生忠 张春福

Fabrication of high-performance flexible perovskite solar cells based on synergistic passivation strategy

Wang Hui Zheng De-Xu Jiang Xiao Cao Yue-Xian Du Min-Yong Wang Kai Liu Sheng-Zhong Zhang Chun-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 078401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231846

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231846>

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

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

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>

氯掺杂甲胺基钙钛矿电池的性能及其改进

Properties and improvements of chlorine-doped methylamine-based perovskites

物理学报. 2022, 71(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220966>

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>

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>

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>