

基于双修饰策略制备高性能反式钙钛矿太阳能电池*

张晓春^{1)3)#} 王立坤^{3)#} 商文丽¹⁾³⁾ 万政慧³⁾
岳鑫²⁾³⁾ 杨华翼⁴⁾ 李婷^{1)†} 王辉^{2)3)‡}

1) (辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

2) (西安电子科技大学微电子学院, 西安 710071)

3) (中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

4) (大连科技学院实验实训中心, 大连 116025)

(2024年9月4日收到; 2024年10月29日收到修改稿)

反式 (p-i-n) 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 因其具有转化效率高、稳定性好等优点受到越来越多的关注. 制约反式钙钛矿电池效率提升的主要因素是钙钛矿层和电荷传输层之间的界面缺陷. 因此, 本文基于 1, 3-二氨基丙烷二氢碘 (PDADI) 双修饰策略钝化钙钛矿薄膜与电荷传输层界面缺陷, 提高了钙钛矿薄膜成膜质量, 抑制了钙钛矿薄膜与电荷传输层之间的非辐射复合, 制备了转化效率为 23.19% 的反式钙钛矿太阳能电池, 为制备高效反式钙钛矿太阳能电池提供了一种有效策略.

关键词: 反式, 钙钛矿太阳能电池, 缺陷钝化, 1, 3-二氨基丙烷二氢碘

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

DOI: 10.7498/aps.73.20241238

CSTR: 32037.14.aps.73.20241238

1 引言

近年来, 钙钛矿太阳能电池作为新兴的第 3 代太阳能电池, 因其不断效率、溶液制备工艺和低廉的原材料成本引起了学术界和工业界的广泛研究^[1,2]. 根据电子、空穴传输层的制备顺序不同, 钙钛矿太阳能电池可分为正式结构 (n-i-p) 和反式结构 (p-i-n), 反式 (p-i-n) 钙钛矿太阳能电池由于具有较高的光电转换效率和较好的稳定性受到越来越多的关注^[3-9]. 目前, 小面积刚性反式钙钛矿太阳能电池效率已超过 26%^[10], 显示出更广阔的发展前景. 然而, 钙钛矿层与电荷传输层界面, 即

钙钛矿层与电子传输层之间的上界面和钙钛矿层与空穴传输层之间的下界面, 存在的界面缺陷和非辐射复合, 是限制反式钙钛矿太阳能电池的光电转换效率进一步提升的关键因素^[5,11-15].

在减少钙钛矿层和电荷传输层的界面缺陷和非辐射复合方面, 所采取的策略有添加剂工程^[16-19]、组分工程和界面钝化等. 有机胺盐通常用来钝化钙钛矿表面缺陷, 如 Liu 等^[20] 在钙钛矿前驱体中引入不同烷基链长度的烷基胺盐作为添加剂, Zhang 等^[21] 在 3D 结构的钙钛矿表面用 3D 结构的 (Me-PDA)Pb₂I₆ 修饰层来钝化钙钛矿表面, Chen 等^[22] 采用二胺分子修饰钙钛矿表面并制备了转化效率超过 27% 的叠层钙钛矿太阳能电池, Lan 等^[23] 使

* 辽宁省科技厅博士启动基金 (批准号: 2021-BS-200) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: tingli430@lnmu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hwang1606@dicp.ac.cn

用丙胺氢碘化物 (PAI) 和 1, 3-二氨基丙烷二氢碘化物 (PDADI) 修饰钙钛矿与电子传输层之间的界面, 这两种胺盐在退火后不会形成新的钙钛矿, 而是直接钝化钙钛矿表面的缺陷. 结果表明, PDADI 修饰的钙钛矿薄膜具有较低的表面缺陷密度、较少的非辐射复合以及较好的载流子传输. 基于这一策略, PDADI 改进的反式钙钛矿太阳能电池效率为 25.09% (认证效率为 24.58%), 开路电压为 1.184 V.

本文提出了一种基于 PDADI 双修饰策略制备反式钙钛矿太阳能电池的方法, 使用 PDADI 修饰反式钙钛矿太阳能电池空穴传输层 (single-modification), 改善钙钛矿成膜质量并降低钙钛矿与空穴传输层之间的电荷传输势垒; 使用 PDADI 同时修饰空穴传输层和钙钛矿薄膜表面 (dual-modification), 钝化钙钛矿薄膜表面缺陷, 降低缺陷态密度, 抑制非辐射复合, 从而提高钙钛矿太阳能电池转化效率.

2 实验部分

2.1 实验材料与试剂

碘化铅、碘化铯、碘甲脒、甲基氯化胺、浴铜灵 (bathocuproine, BCP)、1, 3-丙基二碘化胺 (($\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$)₂, PDADI) 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) 购置于辽宁优选新能源科技有限公司. N, N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜从上海阿拉丁试剂有限公司购置. 氯代苯、无水乙醇从国药集团化学试剂有限公司购置. FTO 玻璃从武汉晶格太阳能科技有限公司购置. 银蒸发料、氧化镍 (nickel oxide, NiO_x) 蒸发料从中诺新材 (北京) 科技有限公司购置.

2.2 器件的制备

依次使用去离子水、丙酮和异丙醇在超声波浴中清洗氟掺杂氧化锡玻璃 (glass/FTO) 各 30 min, 然后浸泡在乙醇中备用. 将清洗好的 glass/FTO 基材用氮气吹干并贴好高温胶带作为电极, 然后置于 UV 臭氧设备中处理 15 min, 随后转移至电子束蒸发腔体内, 进行抽真空操作, 待真空度低于 1.3×10^{-3} Pa 时, 蒸发 23 nm 的 NiO_x 薄膜, 可得到结构为 glass/FTO/ NiO_x 的衬底.

将 2.5 cm × 2.5 cm 的 glass/FTO/ NiO_x 衬底用

等离子体设备处理, 氩气流量为 23 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 处理 2.5 min 增加衬底表面浸润性. 将 0.25 mg/mL 的 PDADI 的乙醇溶液在充满氮气的手套箱中进行旋涂, 用移液枪吸取 80 μL PDADI 溶液以 30 s, 3000 r/min (加速度为 3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的工艺旋涂到 glass/FTO/ NiO_x 衬底上, 并在 100 °C 退火 10 min. 在氮气手套箱中称取 613 mg 碘化铅、196 mg 碘甲脒、26 mg 碘化铯、14 mg 甲基氯化胺加入到带有磁力搅拌子的样品瓶中, 加入 800 μL N, N-二甲基甲酰胺和 200 μL 二甲基亚砜, 其中碘化铅过量 41 mg. 依据碘化铅、碘甲脒、碘化铯和甲基氯化胺的分子量, 可以计算出钙钛矿组分及具体含量为 $\text{Cs}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{PbI}_3$. 将配制好的钙钛矿溶液置于磁力搅拌台上搅拌 3 h. 搅拌完成后, 使用一个孔径为 0.45 μm 的滤芯对其进行过滤, 得到澄清的钙钛矿前驱体溶液. 将钙钛矿前驱体溶液旋涂在 glass/FTO/ NiO_x 衬底上, 先以 5 s, 1000 r/min (加速度为 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的速度旋涂, 再以 30 s, 3000 r/min (加速度为 3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的速度旋涂, 在剩余 15 s 时滴加 200 μL 氯代苯反溶剂, 然后将其在 110 °C 热台上退火 20 min, 自然冷却至室温, 之后将 120 μL , 0.5 mg/mL 的 PDADI 的乙醇溶液以 30 s, 3000 r/min (加速度为 3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的速度旋涂到钙钛矿薄膜上, 在 100 °C 热板上退火 10 min. 在其上以 3000 r/min、30 s (加速度为 5000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的速度旋涂 PCBM (20 mg/mL) 的氯苯溶液, 再以 5000 r/min、35 s (加速度为 5000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的速度旋涂 BCP 的饱和异丙醇溶液, 最后置于热蒸发设备中蒸镀 150 nm 的银电极.

2.3 测试与表征

X-射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS) 和紫外光电子能谱 (ultraviolet photo-electron spectroscopy, UPS) 测试采用 Thermo ESCALAB 250Xi 测得; 稳态光致发光光谱 (steady-state photoluminescence, PL) 和时间分辨光致发光光谱 (time-resolved photoluminescence, TRPL) 采用爱丁堡仪器有限公司的 FLS920 谱仪在室温空气中测得; Mott-Schottky 测试分析使用的是 Zahner Zennium IM6e 电化学工作站; 空间电荷限制电流 (space-charge-limited current, SCLC) 是在暗态下使用 Keithley 2450 数字源表进行测

试, 扫描范围为 0—3 V; 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; X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 采用 Cu K α_1 SmartLab 衍射仪分析 ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$); AFM 测量使用原子力显微镜 (BRUKER, Nanowizard 4XP), 采用 SCM-PIT-v2 探针进行测试; J - V 曲线采用 Keysight B2901A 进行测试.

3 结果与讨论

3.1 界面修饰策略对钙钛矿薄膜形貌和物相的影响

为了研究 PDADI 单界面修饰 (NiO_x 表面) 和双界面修饰 (NiO_x 表面和钙钛矿表面) 对钙钛矿形貌的影响, 分别制备了未修饰样品 (glass/FTO/ NiO_x /PVK)、单修饰策略样品 (glass/FTO/ NiO_x /PDADI/PVK) 和双修饰策略样品 (glass/FTO/ NiO_x /PDADI/PVK/PDADI). 为了更直观地考察钙钛矿结晶状态, 采用 SEM 观察不同钙钛矿样品的表面形貌 (如图 1(a)—(c) 所示).

SEM 的结果表明, 未修饰样品 (图 1(a)) 的钙钛矿薄膜晶粒较小、晶粒数量较多, 晶界缝隙明显且存在孔洞; 经过 PDADI 单修饰的样品 (图 1(b)),

钙钛矿薄膜晶粒变大, 薄膜表面的杂质和孔洞明显减少, 但晶界缝隙未有明显改善; 经过 PDADI 双修饰的样品 (图 1(c)), 晶粒之间结合更加紧密, 晶界明显减少. 从晶粒尺寸数量分布柱状图 (图 1(d)) 可以直观看出, 未修饰样品的钙钛矿的晶粒尺寸大多分布在 250—350 nm 之间, PDADI 单修饰样品的钙钛矿的晶粒尺寸大多分布在 350—450 nm 之间, 而 PDADI 双修饰样品的钙钛矿的晶粒尺寸大多分布在 450—650 nm 之间, 相比于单修饰样品, 双修饰样品大尺寸晶粒进一步增多、晶界更加紧密. 我们推测这是因为 PDADI 填充了钙钛矿晶体的晶界, 有助于大尺寸晶粒的生长, 有效钝化了钙钛矿的表面缺陷, 这也会进一步提升器件的光电转换效率. 此外, 我们对未修饰钙钛矿样品、单修饰钙钛矿样品和双修饰钙钛矿样品进行 AFM 测试, 如图 2 所示. 从 AFM 形貌图可知: 未修饰钙钛矿样品的粗糙度为 17.3 nm; 经 PDADI 单修饰后的钙钛矿样品的粗糙度变小, 为 15.5 nm; 经 PDADI 双修饰后钙钛矿样品的粗糙度进一步降低为 15.2 nm. 粗糙度的降低, 说明双修饰策略可使钙钛矿表面更加平滑, 从而降低钙钛矿表面的缺陷态密度.

为进一步探究修饰策略引起钙钛矿样品粗糙度变化的原因, 我们测试了不同样品的水接触角. 图 3(a) 为 glass/FTO/ NiO_x 样品, 图 3(b) 为 PDADI

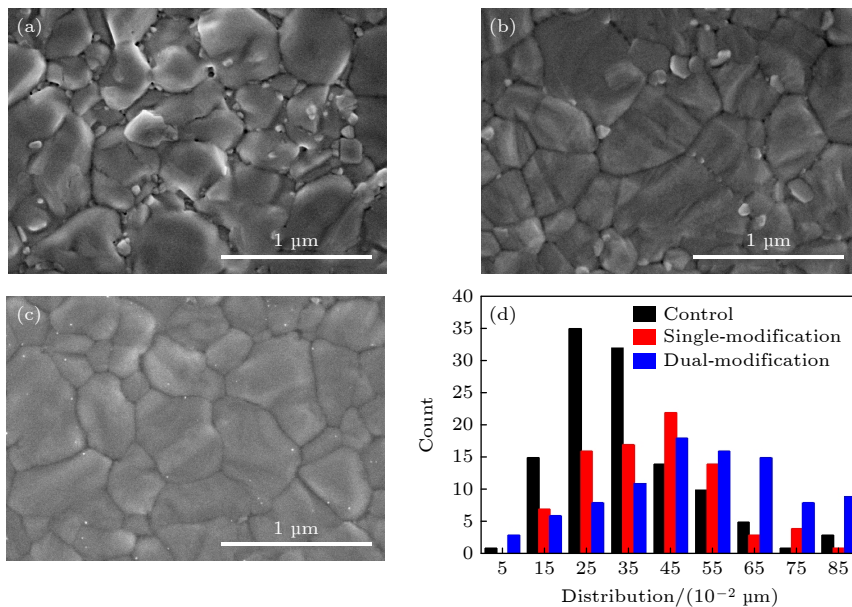


图 1 钙钛矿薄膜的 SEM 图 (a) 未修饰的钙钛矿薄膜; (b) PDADI 修饰 NiO_x 的钙钛矿薄膜; (c) PDADI 修饰 NiO_x 和钙钛矿薄膜的形貌图; (d) 钙钛矿薄膜晶粒尺寸数量分布柱状图

Fig. 1. SEM images of (a) control perovskite film, (b) perovskite film with PDADI single-modification, (c) perovskite film with PDADI dual-modification; (d) the column chart of corresponding sizes counted by the SEM images.

修饰过的 glass/FTO/ NiO_x /PDADI 样品. 可以看出, 经过 PDADI 修饰后, 样品表面的水接触角由 40.85° 变为 25.92° , 水接触角变小, 可以增大表面的润湿性, 使旋涂在 NiO_x 上的钙钛矿溶液更加容易成膜. 因此经过单修饰后的钙钛矿表面更加平整, 粗糙度更小, 这也与图 2(b) 得到的结论相一致. 此外, 还测试了未修饰钙钛矿样品表面、单修饰钙钛矿样品表面以及双修饰样品表面的水接触角. 从图 3(c)–(e) 可以看出, 相比未修饰钙钛矿样品表面, 单修饰钙钛矿样品表面的水接触角略有增加, 由 45.79° 增大为 47.56° , 而经过双修饰后的钙钛矿样品表面水接触角增大为 51.08° . 这主要是由于 PDADI 中的烷基链具有疏水性. 这可以在钙钛矿表面起到防潮屏障的作用, 有利于增强器件的稳定性.

为进一步考察修饰策略对钙钛矿薄膜晶体结构的影响, 我们对未修饰钙钛矿样品、单修饰钙钛矿样品以及双修饰钙钛矿样品进行 XRD 测试, 测试结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 相比于未修饰的钙钛矿样品, 单修饰钙钛矿样品的 (100) 晶相强度得到了增强, 经过双修饰后, (100) 晶相强度又进一步增强, 并且经过双修饰后样品 (100) 晶相的 FWHM 值 (0.139°) 相比于未修饰钙钛矿样品 (100) 晶相的 FWHM 值 (0.236°) 更小. 这说明钙钛矿薄膜晶粒尺寸变大, 这也与图 1 得到的结果相一致.

综上所述, 经过双修饰策略, 可以有效改进钙钛矿薄膜成膜形貌和晶相, 钙钛矿薄膜的晶粒尺寸更大, 晶界更加紧密, 表面更加平滑, 晶相强度更强.

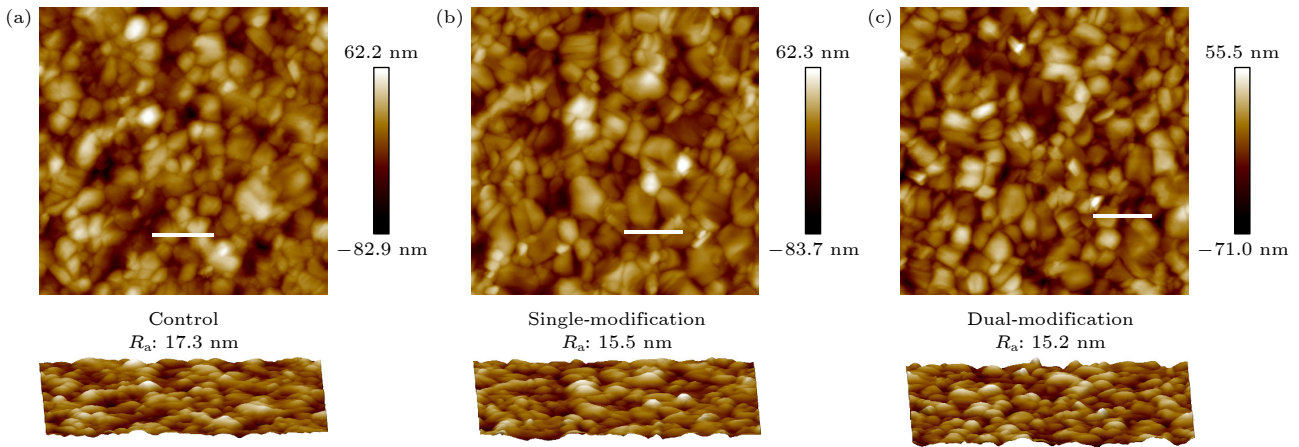


图 2 钙钛矿薄膜的 AFM 图 (a) 未修饰的钙钛矿薄膜; (b) PDADI 修饰 NiO_x 的钙钛矿薄膜; (c) PDADI 修饰 NiO_x 和钙钛矿薄膜的形貌图

Fig. 2. AFM images of perovskite film: (a) Control perovskite film; (b) perovskite film with PDADI single-modification; (c) perovskite film with PDADI dual-modification.

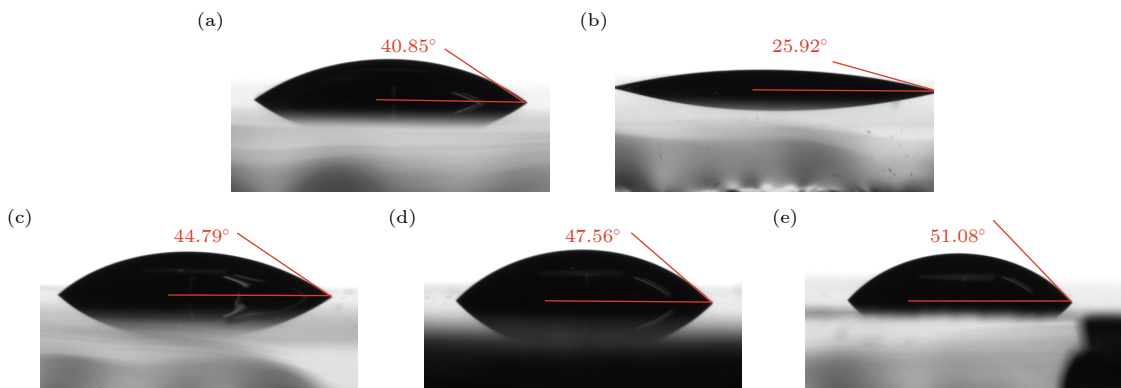


图 3 NiO_x 及钙钛矿表面的水接触角图 (a) 未修饰的 NiO_x ; (b) PDADI 修饰的 NiO_x ; (c) 未修饰的钙钛矿薄膜; (d) PDADI 修饰 NiO_x 的钙钛矿薄膜; (e) PDADI 修饰 NiO_x 和钙钛矿的薄膜

Fig. 3. Water contact angle images of NiO_x and perovskite surfaces: (a) Control NiO_x film; (b) NiO_x film with PDADI modified; (c) control perovskite film; (d) perovskite film with PDADI single-modification; (e) perovskite film with PDADI dual-modification.

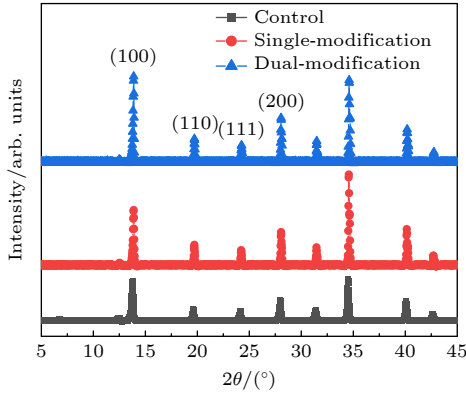


图4 钙钛矿薄膜的XRD图,其中黑色方点线为未修饰的钙钛矿薄膜,红色圆点线为PDADI修饰NiO_x的钙钛矿薄膜,蓝色三角点线为PDADI修饰NiO_x和钙钛矿的薄膜

Fig. 4. XRD patterns of control perovskite film (black square dotted line), perovskite film with PDADI single-modification (red dotted line), perovskite film with PDADI dual-modification (blue triangle dotted line).

3.2 界面修饰策略对钙钛矿薄膜缺陷的影响

为深入了解PDADI修饰对钙钛矿薄膜表面载流子复合过程的影响^[24],我们对界面修饰前后的钙钛矿样品做了PL测试和TRPL测试(图5(a), (b)).从图5(a)可以看出,相比未修饰钙钛矿样品,

经过PDADI单修饰后的钙钛矿样品的PL峰强度减弱,表明经过PDADI单修饰的氧化镍空穴传输层具有较高的电荷提取能力,经过PDADI双修饰的钙钛矿样品PL峰强度进一步减弱.这说明PDADI有效钝化了钙钛矿表面缺陷,光生电子可以快速从钙钛矿薄膜中被提取出来.

图5(b)所示为界面修饰前后的钙钛矿样品的TRPL谱.可以看出,PDADI双修饰的钙钛矿样品具有更快的PL衰减速率.更进一步地,利用双指数模型拟合PL衰减曲线来计算载流子寿命,载流子寿命可以用(1)式计算:

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

平均寿命由(2)式计算得出:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (2)$$

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.计算得到的载流子寿命具体参数如表1所列.结果显示PDADI单修饰的钙钛矿薄膜载流子平均寿命达295.77 ns,PDADI双修饰的钙钛矿薄膜载流

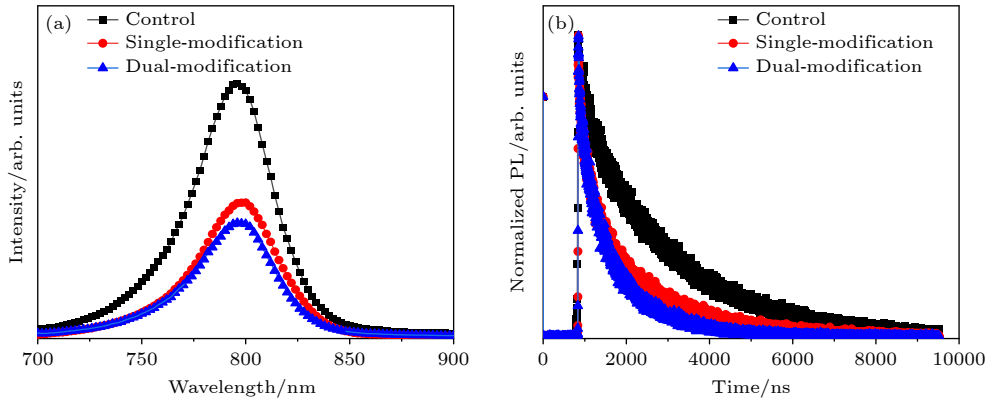


图5 钙钛矿薄膜的(a) PL图谱和(b) TRPL图谱,其中黑色方点曲线为未修饰的钙钛矿薄膜,红色圆点曲线为PDADI修饰NiO_x的钙钛矿薄膜,蓝色三角点曲线为PDADI修饰NiO_x和钙钛矿的薄膜

Fig. 5. (a) PL and (b) TRPL spectra for control perovskite film (black square dotted line), perovskite film with PDADI single-modification (red dotted line), perovskite film with PDADI dual-modification (blue triangle dotted line).

表1 未修饰的钙钛矿薄膜(Control)、PDADI修饰NiO_x的钙钛矿薄膜(Single-modification)、PDADI修饰NiO_x和钙钛矿的薄膜(Dual-modification)的TRPL光谱拟合参数

Table 1. Fitted parameters of control perovskite film, perovskite film with PDADI single-modification, perovskite film with PDADI dual-modification from TRPL spectra.

	T_1/ns	A_1	T_2/ns	A_2	$T_{\text{average}}/\text{ns}$
Control	149.17	23.40	2089.05	1.16	311.27
Single-modification	228.55	14.99	1528.54	0.82	295.77
Dual-modification	183.4	28.71	991.57	1.37	220.21

子平均寿命达 220.21 ns, 相比于未修饰钙钛矿薄膜的载流子平均寿命 (311.27 ns), 分别降低了 15.5 ns 和 91.06 ns. 载流子寿命的降低归因于 PDADI 钝化了钙钛矿薄膜表面大量非辐射复合缺陷以及钙钛矿与氧化镍的界面缺陷, 使得光生载流子能够快速提取出来, 这也与 PL 测试结果相一致.

为进一步量化钙钛矿表面的缺陷态密度, 根据空间电荷限制电流模型, 对纯空穴器件 glass/FTO/ NiO_x /PVK/Spiro-OMeTAD/Ag, 评估钙钛矿表面处的缺陷态密度. 对未修饰及修饰的纯空穴器件测的暗态 I - V 曲线如图 6 所示, 线性关系区域表示低偏置电压下的欧姆响应. 当电压超过缺陷态填充极限电压 (V_{TFL}) 的拐点时, 电流显著增大, 这表明缺陷完全填充. 从图 6 可以看出, 未修饰器件、PDADI 单修饰和双修饰器件的缺陷态填充极限电压 (V_{TFL}) 分别为 0.64 V, 0.43 V 和 0.31 V. 在确定缺陷态填充极限电压之后, 缺陷态密度 N_t 可由下式^[25,26] 计算:

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

其中 L 为钙钛矿薄膜介质的厚度, 样品的 L 约为 500 nm; e 为基本电荷 (1.602×10^{-19} C); ϵ 为相对介电常数 46.9^[27]; ϵ_0 为真空介电常数 (8.8542×10^{-14} F/cm). 由 (3) 式可以得出未修饰器件、PDADI 单界面修饰和双界面修饰器件的 N_t 为 1.32×10^{16} cm^{-3} , 8.92×10^{15} cm^{-3} 和 6.43×10^{15} cm^{-3} . 经过

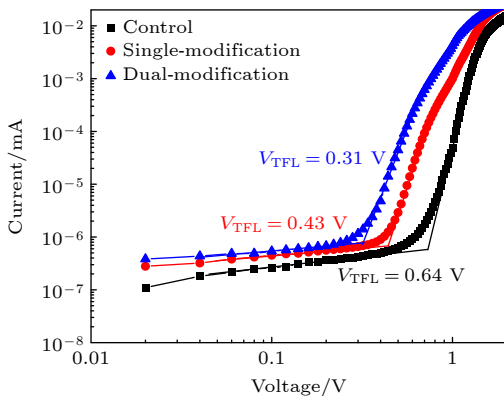


图 6 钙钛矿薄膜的 SCLC 曲线, 其中黑色方点曲线为未修饰的钙钛矿薄膜, 红色圆点曲线为 PDADI 修饰 NiO_x 的钙钛矿薄膜, 蓝色三角点曲线为 PDADI 修饰 NiO_x 和钙钛矿的薄膜

Fig. 6. SCLC results for control perovskite film (black square dotted line), perovskite film with PDADI single-modification (red dotted line), perovskite film with PDADI dual-modification (blue triangle dotted line).

双修饰后的钙钛矿薄膜表面缺陷态填充极限电压减小, 缺陷态密度变小. 这主要归因于经过修饰后的钙钛矿薄膜变得平滑以及界面缺陷的钝化可以实现有效的电子传输.

3.3 界面修饰对 NiO_x 表面以及钙钛矿薄膜能级的影响

在钙钛矿太阳能电池器件中不同功能层的能级匹配度是高转化效率的一个重要因素. 因此, 我们对未修饰的氧化镍、修饰后的氧化镍、未修饰的钙钛矿样品、单修饰和双修饰的钙钛矿样品进行紫外光电子能谱 (UPS) 测试, 测得的 UPS 谱图以及根据 UPS 绘制的能级图如图 7(a)–(c) 所示. 从图 7(c) 可以看出, 未修饰的氧化镍和经 PDADI 修饰后的氧化镍的价带顶分别为 5.60 eV 和 5.83 eV, 在其上沉积的钙钛矿的价带顶分别为 5.62 eV 和 5.82 eV. 由氧化镍和钙钛矿的价带顶的差值可知, 在未经修饰的钙钛矿样品中, 空穴由钙钛矿转移到氧化镍的过程中, 存在 20 mV 的势垒, 而在单修饰的钙钛矿样品中, 空穴由钙钛矿转移到氧化镍的过程中, 并不存在势垒, 因此更有利于空穴的提取. 同样地, 经过双修饰后的样品, 空穴由钙钛矿转移到氧化镍过程中也不存在势垒. 此外, 由功函数与导带底的差值以及与价带顶的差值可以计算出费米能级距离导带底和价带顶的能量, 从而判断出薄膜属于 n 型或 p 型材料. 由图 7(c) 可知, 未修饰、单修饰及双修饰钙钛矿样品的费米能级距离导带底的能量分别是 1.28 eV, 1.03 eV 和 0.93 eV, 距离价带顶的能量分别是 0.25 eV, 0.50 eV 和 0.60 eV. 由此可以看出, 虽然钙钛矿薄膜仍属于 p 型, 但是经过单修饰以及双修饰已经逐渐向 n 型过渡, 这有利于电子传输层对钙钛矿中电子的提取. 因此, 单修饰和双修饰的钙钛矿太阳能电池具有更高的开路电压和填充因子.

3.4 界面修饰策略对钙钛矿太阳能电池电学性能的影响

基于 glass/FTO/ NiO_x /PVK/PCBM/BCP/Ag 结构, 本文制备了钙钛矿太阳能电池, 研究界面修饰策略对钙钛矿太阳能电池电学性能的影响. 太阳能电池的电学性能参数如图 8 所示. 图 8(a) 为器件的正反扫 J - V 曲线, 不同条件器件的 J - V 曲线具体参数如表 2 所列. 迟滞因子 (hysteresis-index)

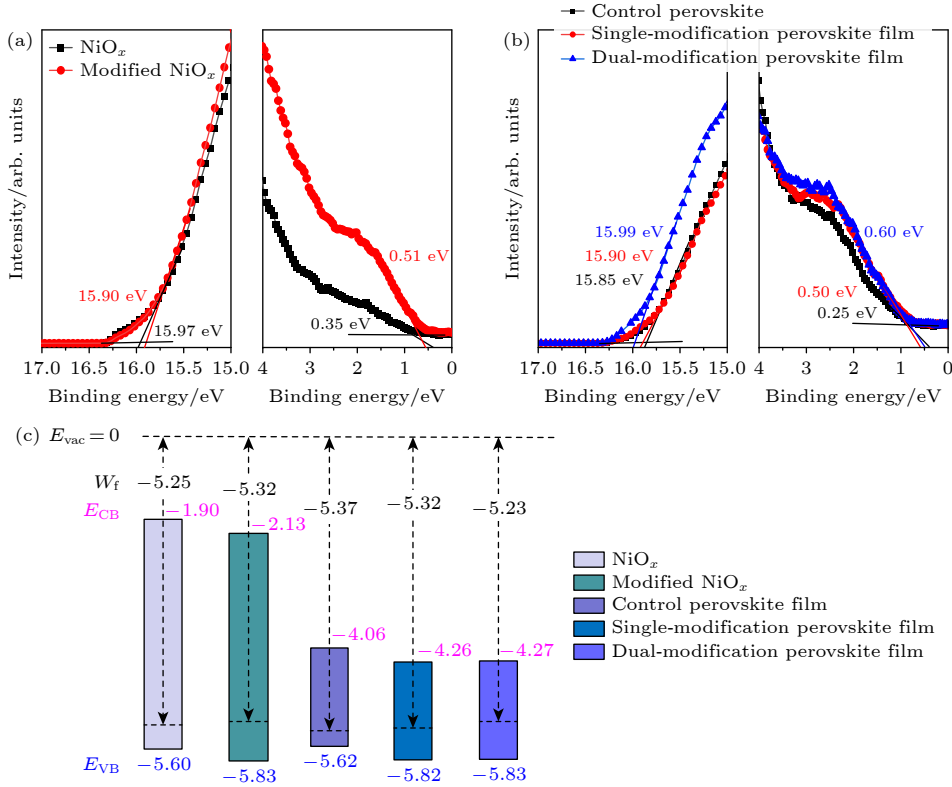


图7 NiO_x 及钙钛矿薄膜的UPS谱图,其中(a)未修饰的 NiO_x (黑色方点线)、PDADI修饰的 NiO_x (红色圆点线);(b)未修饰的钙钛矿(黑色方点线)薄膜、PDADI修饰 NiO_x 的钙钛矿(红色圆点线)薄膜、PDADI修饰 NiO_x 和钙钛矿的薄膜(蓝色三角点线);(c)不同薄膜样品能级图

Fig. 7. (a) UPS spectra of NiO_x film (black square dotted line), NiO_x film with PDADI modified (red dotted line); (b) UPS spectra of control perovskite film (black square dotted line), perovskite film with PDADI single-modification (red dotted line), perovskite film with PDADI dual-modification (blue triangle dotted line); (c) energy band structure of various films.

表达式为

$$H = (P_r - P_f)/P_r \times 100\% \quad (4)$$

其中 P_r 代表电池反向扫描的光电转换效率, P_f 代表电池正向扫描的光电转换效率. 由(4)式计算出未修饰器件的迟滞因子 H 为 11%、单修饰器件的 H 为 6%、双修饰器件的 H 为 3%. 因此, 双修饰策略可以减少器件的迟滞效应. 相比于未修饰的器件, 界面单修饰器件和界面双修饰器件的光电转换效率均有所提升. 电池效率的提升归功于 J_{sc} , V_{oc} 和 FF 相比于未修饰器件均有所提升, 如图 8(b)–(d) 所示. 此外, 还测试了 V_{oc} 随光强变化的曲线, 如图 8(f) 所示. 钙钛矿太阳能电池的 V_{oc} 与光强的对数具有线性相关性:

$$K = nk_B T/e, \quad (5)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数, n 是理想因子, T 是热力学温度, e 是基本电荷. 斜率与 $k_B T/e$ 的偏差被指定为缺陷态辅助复合. 从图 8(f) 可以看出, 相比

未修饰样品的理想因子 1.609, 单修饰样品的理想因子为 1.46, 双修饰样品的理想因子为 1.38, 更接近于 1, 说明双修饰有效抑制了缺陷态辅助复合. 因此, 单界面修饰和双界面修饰均能有效抑制缺陷态辅助复合, 延长器件的载流子寿命, 加速界面电荷转移, 从而减少能量损失, 提高器件性能. 图 8(g) 为钙钛矿太阳能电池的 EQE 曲线. 从 EQE 积分曲线可以看出, 未修饰样品、单修饰样品和双修饰样品的 J_{sc} 分别为 25.16 mA/cm^2 , 25.24 mA/cm^2 和 25.36 mA/cm^2 , 与图 8(b) 测得的结果一致. 最后, 在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 湿度小于 20% 的环境下考察了不同器件的稳定性, 如图 8(h) 所示. 可以看出, PDADI 双修饰处理后的电池器件在 600 h 后效率保持在初始效率的 96%, PDADI 单修饰处理后的电池器件在 600 h 后效率衰退为其初始效率的 90%, 而未修饰的电池器件其效率在 600 h 后仅为初始效率的 80%. 因此, PDADI 双修饰策略有效增强了电池器件的稳定性.

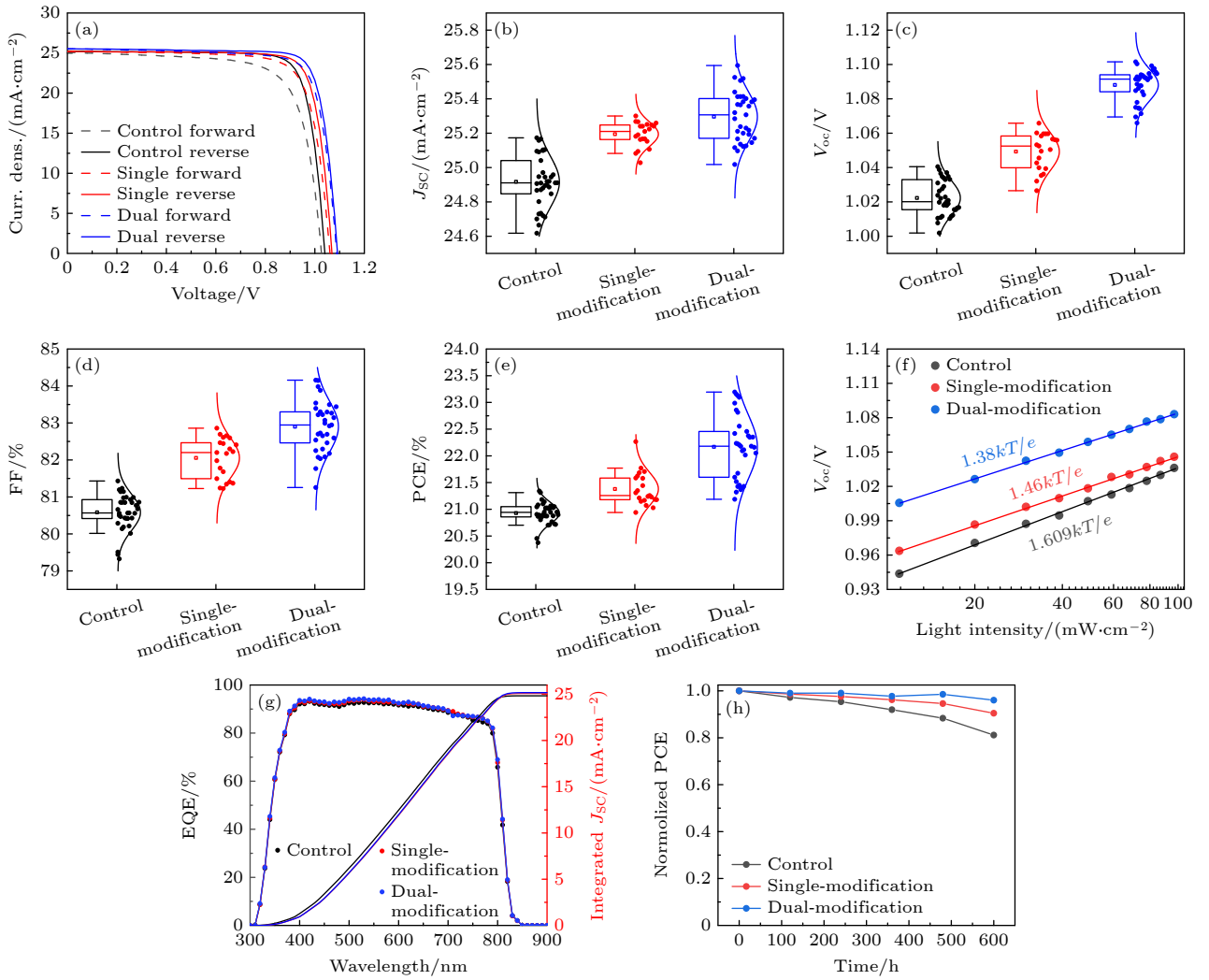


图 8 钙钛矿电池的 (a) 正向和反向扫描的 $J-V$ 曲线; (b) J_{sc} 箱线图; (c) V_{oc} 箱线图; (d) FF 箱线图; (e) PCE 箱线图; (f) V_{oc} 随光强变化曲线图; (g) EQE 曲线图; (h) 未封装的器件在温度为 25 °C、湿度小于 20% 的稳定性测试, 其中黑色曲线为未修饰的钙钛矿电池, 红色曲线为 PDADI 修饰 NiO_x 的钙钛矿电池, 蓝色曲线为 PDADI 修饰 NiO_x 和钙钛矿的钙钛矿电池

Fig. 8. (a) Forward and reverse scan $J-V$ curves; (b) J_{sc} boxplot diagram; (c) V_{oc} boxplot diagram; (d) FF boxplot diagram; (e) PCE boxplot diagram; (f) V_{oc} versus light intensity curve; (g) EQE curve; (h) stability testing of unencapsulated devices at a temperature of 25 °C and humidity <20%. The black curve represents control perovskite cells; the red curve represents perovskite cells with PDADI single-modification; the blue curve represents perovskite cells with PDADI dual-modification.

表 2 未修饰的钙钛矿薄膜、PDADI 修饰 NiO_x 的钙钛矿薄膜、PDADI 修饰 NiO_x 和钙钛矿的薄膜的正反扫 $J-V$ 曲线的具体参数

Table 2. Specific parameters of forward and reverse scanning $J-V$ curves of control perovskite film, perovskite film with PDADI single-modification, perovskite film with PDADI dual-modification.

		V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	Fill factor/%	Efficiency/%
Control	Forward	1.02	25.04	73.02	18.80
	Reverse	1.04	25.16	81.19	21.34
Single-modification	Forward	1.05	25.19	77.99	20.81
	Reverse	1.06	25.24	82.89	22.27
Dual-modification	Forward	1.09	25.34	82.25	22.55
	Reverse	1.09	25.36	84.15	23.19

利用电容-电压法进一步探究内建电势以及界面修饰策略对薄膜光生载流子的影响. 首先, 将电容-电压的测量曲线, 通过 Mott-Schottky 方程得到内建电场 (V_{bi}):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{e} \right), \quad (6)$$

其中, C 表示电容, V_{bi} 为内建电势, N_D 为施主密度, k 是玻尔兹曼常数, V 是外加电压, e 为元电荷, T 为绝对温度. 如图 9 所示, 未修饰样品的内建电势为 0.92 V; 单修饰样品的内建电势略有提升为 0.93 V; 而双修饰样品的内建电势提升较大, 为 0.96 V. 内建电场的增强会促进光生载流子的分离, 因此界面修饰的样品具有更高的开路电压, 这也与图 8(c) 的结果相一致.

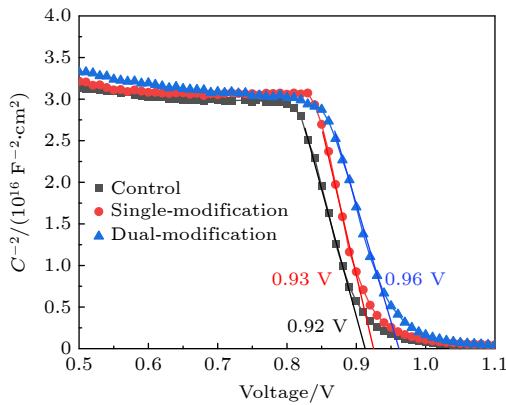


图 9 钙钛矿电池的莫特-肖特基曲线, 其中黑色方点曲线为未修饰的钙钛矿薄膜, 红色圆点曲线为 PDADI 修饰 NiO_x 的钙钛矿薄膜, 蓝色三角点曲线为 PDADI 修饰 NiO_x 和钙钛矿的薄膜

Fig. 9. Mott-Schottky curves for control perovskite film (black square dotted line), perovskite film with PDADI single-modification (red dotted line), perovskite film with PDADI dual-modification (blue triangle dotted line).

4 结 论

本研究工作基于 PDADI 双修饰策略制备高性能反式钙钛矿太阳能电池. 结果表明, 采用 PDADI 修饰氧化镍表面, 可以减小氧化镍表面的水接触角, 从而有利于钙钛矿成膜, 制备的钙钛矿薄膜表面粗糙度更小, 晶粒尺寸更大, 晶相强度更强, 并且降低了氧化镍与钙钛矿之间的能量势垒, 提升了电荷转移效率, 钙钛矿太阳能电池的转化效率由 21.34% 提升到 22.27%; 在此基础上采用 PDADI 修饰钙钛矿表面, 进一步降低了钙钛矿薄膜粗糙

度, 增大了晶粒尺寸, 降低了钙钛矿缺陷态密度, 提升了钙钛矿中光生载流子寿命以及界面间的转移效率, 钙钛矿太阳电池的光电转换效率进一步提升至 23.19%. 因此, 本研究工作为高效反式钙钛矿太阳能电池的制备提供了简洁有效的优化手段及设计思路.

感谢中国科学院大连化学物理研究所王开副研究员和辽宁师范大学于东麒教授的讨论.

参考文献

- [1] Zhou Q S, Liu X X, Liu Z H, Zhu Y Q, Lu J F, Chen Z M, Li C J, Wang J, Xue Q F, He F F, Liang J, Li H Y, Wang S H, Tai Q D, Zhang Y Q, Liu J H, Zuo C T, Ding L M, Xiong Z H, Zheng R H, Zhang H M, Zhao P J, Jin X, Wu P F, Zhang F, Jiang Y, Zhou H P, Hu J S, Wang Y, Song Y L, Mai Y H, Xu B M, Liu S Z, Han L Y, Chen W 2024 *Mater. Futures* **3** 022102
- [2] Luo X H, Lin X S, Gao F, Zhao Y, Li X D, Zhan L Q, Qiu Z X, Wang J, Chen C, Meng L, Gao X F, Zhang Y, Huang Z J, Fan R D, Liu H F, Chen Y R, Ren X X, Tang J H, Chen C H, Yang D, Tu Y G, Liu X, Liu D X, Zhao Q, You J B, Fang J F, Wu Y Z, Han H W, Zhang X D, Zhao D W, Huang F Z, Zhou H P, Yuan Y B, Chen Q, Wang Z K, Liu S Z, Zhu R, Nakazaki J, Li Y F, Han L Y 2022 *Sci. China Chem.* **65** 2369
- [3] Fei C B, Li N X, Wang M R, Wang X M, Gu H Y, Chen B, Zhang Z, Ni Z Y, Jiao H Y, Xu W Z, Shi Z F, Yan Y F, Huang J S 2023 *Science* **380** 823
- [4] Tan Q, Li Z N, Luo G F, Zhang X S, Che B, Chen G C, Gao H, He D, Ma G Q, Wang J F, Xiu J W, Yi H Q, Chen T, He Z B 2023 *Nature* **620** 545
- [5] Jiang Q, Tong J H, Xian Y M, Kerner R A, Dunfield S P, Xiao C X, Scheidt R A, Kuciauskas D, Wang X M, Hautzinger M P, Tirawat R, Beard M C, Fenning D P, Berry J J, Larson B W, Yan Y F, Zhu K 2022 *Nature* **611** 278
- [6] Li Z, Li B, Wu X, Sheppard S A, Zhang S F, Gao D P, Long N J, Zhu Z L 2022 *Science* **376** 416
- [7] Zhang S, Ye F Y, Wang X Y, Chen R, Zhang H D, Zhan L Q, Jiang X Y, Li Y W, Ji X Y, Liu S J, Yu M J, Yu F R, Zhang Y L, Wu R H, Liu Z H, Ning Z J, Neher D, Han L Y, Lin Y Z, Tian H, Chen W, Stolterfoht M, Zhang L J, Zhu W H, Wu Y Z 2023 *Science* **380** 404
- [8] Li F Z, Deng X, Shi Z S, Wu S F, Zeng Z X, Wang D, Li Y, Qi F, Zhang Z M, Yang Z B, Jang S H, Lin F R, Tsang S W, Chen X K, Jen A K Y 2023 *Nat. Photonics* **17** 478
- [9] Wang H F, Su S J, Chen Y T, Ren M, Wang S W, Wang Y, Zhu C, Miao Y F, Ouyang C Y, Zhao Y X 2024 *Nature* **634** 1091
- [10] Li Z, Sun X L, Zheng X P, Li B, Gao D P, Zhang S F, Wu X, Li S, Gong J Q, Luther J M, Li Z A, Zhu Z L 2023 *Science* **382** 284
- [11] Liu C, Yang Y, Chen H, Xu J, Liu A, Bati A S R, Zhu H H, Grater L, Hadke S S, Huang C Y, Sangwan V K, Cai T, Shin D, Chen L X, Hersam M C, Mirkin C A, Chen B, Kanatzidis M G, Sargent E H 2023 *Science* **382** 810
- [12] Degani M, An Q Z, Albaladejo-Siguan M, Hofstetter Y J, Cho C, Paulus F, Grancini G, Vaynzol Y 2021 *Sci. Adv.* **7** 7930

- [13] Zhang X, Qiu W M, Apergi S, Singh S, Marchezi P, Song W Y, Sternemann C, Elkhoully K, Zhang D, Aguirre A, Merckx T, Krishna A, Shi Y Y, Bracesco A, Helvoirt C V, Bens F, Zardetto V, D'Haen J, Yu A R, Brocks G, Aernouts T, Moons E, Tao S X, Zhan Y Q, Kuang Y H, Poortmans J 2023 *ACS Energy Lett.* **8** 2532
- [14] Chen H, Liu C, Xu J, Maxwell A, Zhou W, Yang Y, Zhou Q L, Bati A S R, Wan H Y, Wang Z W, Zeng L W, Wang J K, Serles P, Liu Y, Teale S, Liu Y J, Saidaminov M I, Li M Z, Rolston N, Hoogland S, Filleter T, Kanatzidis M G, Chen B, Ning Z J, Sargent E H 2024 *Science* **384** 189
- [15] Li Y, Wang Y H, Xu Z C, Peng B, Li X F 2024 *ACS Nano* **18** 10688
- [16] Zhang J, Zheng X X, Cui Q Y, Yao Y Y, Su H, She Y T, Zhu Y J, Li D, Liu S Z 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2404816
- [17] Zhao C X, Zhang Q, Lyu Y, Liu J, Shen F, Liu H J, Kong H, Han H F, Krishna A, Xu J, Zhang H, Yao J X 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2404099
- [18] Cao Y, Yan N, Wang M Z, Qi D Y, Zhang J F, Chen X, Qin R, Xiao F W, Zhao G T, Liu Y C, Cai X D, Zhao K, Liu S Z, Feng J S 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** 202404401
- [19] Uddin M A, Rana P J S, Ni Z Y, Yang G, Li M Z, Wang M R, Gu H Y, Zhang H K, Dou B D, Huang J S 2024 *Nat. Commun.* **15** 1355
- [20] Liu S W, Guan X Y, Xiao W S, Chen R, Zhou J, Ren F M, Wang J N, Chen W T, Li S B, Qiu L B, Zhao Y, Liu Z H, Chen W 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2205009
- [21] Zhang F, Lu H P, Larson B W, Xiao C X, Dunfield S P, Obadiah G, Reid O G, Chen X H, Yang M J, Berry J J, Beard M C, Zhu K 2021 *Chem* **7** 774
- [22] Chen H, Maxwell A, Li C W, Teale S, Chen B, Zhu T, Ugur E, Harrison G, Grater L, Wang J K, Wang Z W, Zeng L W, Park S M, Chen L, Serles P, Awni R A, Subedi B, Zheng X P, Xiao C X, Podraza N J, Filleter T, Liu C, Yang Y, Luther J M, Wolf S D, Kanatzidis M G, Yan Y F, Sargent E H 2023 *Nature* **613** 676
- [23] Lan Z R, Wang Y D, Shao J Y, Ma D X, Liu Z H, Li D M, Hou Y, Yao J N, Zhong Y W 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2312426
- [24] Azmi R, Lee C L, Jung I H, Jang S Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702934
- [25] Wang Y T, Lin J Y, He Y L, Yi Zhang Y, Qiong L Q, Liu F Z, Zhou Z W, Chan C C S, Gang Li G, Feng S P, Ng A M C, Wong K S, Popović J, Djurišić A B 2022 *Sol. RRL* **6** 2200224
- [26] Fu Y, Liu X C, Zhao S S 2022 *Chem. Nano. Mat.* **8** 202200091
- [27] Han Q F, Bae S H, Sun P Y, Hsieh Y H, Yang Y, Rim Y S, Zhao H X, Chen Q, Shi W Z, Li G, Yang Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 2253

Fabrication of high-performance inverted perovskite solar cells based on dual modification strategy*

Zhang Xiao-Chun^{1)3)#} Wang Li-Kun^{3)#} Shang Wen-Li¹⁾³⁾ Wan Zheng-Hui³⁾
 Yue Xin²⁾³⁾ Yang Hua-Yi⁴⁾ Li Ting^{1)†} Wang Hui^{2)3)‡}

1) (*School of Physics and Electronic Techonlogy, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China*)

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

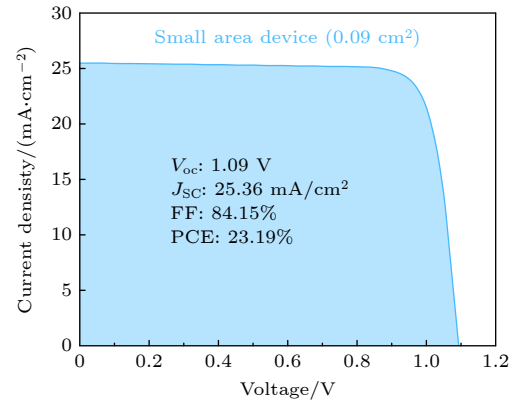
3) (*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

4) (*Dalian University of Science and Technology, Dalian 116025, China*)

(Received 4 September 2024; revised manuscript received 29 October 2024)

Abstract

Inverted (p-i-n) perovskite solar cells (PSCs) are receiving increasing attention due to their high conversion efficiency and good stability. The main factor restricting the efficiency improvement of inverted perovskite cells is the interface defect between the perovskite layer and the charge transport layers. Therefore, the dual modification strategy of 1, 3-diaminopropane dihydroiodide (PDADI) passivates the interface defects between perovskite films and charge transport layers, improves the quality of perovskite film formation, suppresses non radiative recombination between perovskite films and charge transport layers as well as improved charge carrier transport, and results in a conversion efficiency of 23.19%. Furthermore, the unencapsulated PSCs with PDADI dual modification also exhibit good storage stability, with efficiency remaining at 96% of initial efficiency after 600 hours of storage at a temperature of 25 °C and humidity below 20%. Therefore, PDADI dual modification provides an effective strategy for fabricating high-efficiency and stable inverted perovskite solar cells.



Keywords: inverted, perovskite solar cells, defects passivation, 1, 3-diaminopropane dihydroiodide

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

DOI: 10.7498/aps.73.20241238

CSTR: 32037.14.aps.73.20241238

* Project supported by the Doctor Foundation of Science and Technology Department of Liaoning Province, China (Grant No. 2021-BS-200).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: tingli430@lnnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hwang1606@dicp.ac.cn



基于双修饰策略制备高性能反式钙钛矿太阳能电池

张晓春 王立坤 商文丽 万政慧 岳鑫 杨华翼 李婷 王辉

Fabrication of high-performance inverted perovskite solar cells based on dual modification strategy

Zhang Xiao-Chun Wang Li-Kun Shang Wen-Li Wan Zheng-Hui Yue Xin Yang Hua-Yi Li Ting Wang Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 248401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241238

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241238>

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

基于协同钝化策略制备高性能柔性钙钛矿太阳能电池

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

物理学报. 2024, 73(7): 078401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231846>

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>

甲脒碘化铅单晶基钙钛矿太阳能电池的研究

High performance perovskite solar cells synthesized by dissolving FAPbI₃ single crystal

物理学报. 2023, 72(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221461>

聚偏氟乙烯添加剂提高CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池性能

Improvement of performance of CsPbBr₃ perovskite solar cells by polyvinylidene fluoride additive

物理学报. 2023, 72(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230636>

BaTiO₃掺杂调控内建电场提升钙钛矿太阳能电池性能

Improvement of performance of perovskite solar cells through BaTiO₃ doping regulated built-in electric field

物理学报. 2024, 73(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231139>

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>