

# 质子辐照 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 基钙钛矿太阳能电池的损伤效应\*

薛斌韬<sup>1)</sup> 张利民<sup>1)†</sup> 梁永齐<sup>2)</sup> 刘宁<sup>1)</sup> 汪定平<sup>1)</sup> 陈亮<sup>1)</sup> 王铁山<sup>1)</sup>

1) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (兰州大学化学化工学院, 甘肃省先进催化重点实验室, 兰州 730000)

(2022 年 11 月 2 日收到; 2023 年 5 月 11 日收到修改稿)

针对钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 的空间应用, 研究了动能为 0.1—20.0 MeV 的质子在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (简称 MAPbI<sub>3</sub>) 薄膜及其太阳能电池中引起的损伤效应. 结果表明, PSCs 具有良好质子辐照稳定性, 当 0.1 MeV (2.0 MeV) 质子的注量超过  $1 \times 10^{13}$  p/cm<sup>2</sup> ( $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup>) 时, 才会引起电池光电性能的降低. PSCs 载流子传输层的辐照退化可能是造成电池性能降低的主要原因. MAPbI<sub>3</sub> 中的有机成分 MAI 会在质子辐照作用下发生分解, 分解产生的气态产物 ( $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{I}$ ) 将最终导致 PSCs 表面金电极的剥落. 对于具有更大离子射程的 10 MeV 和 20 MeV 质子, 入射质子会在 PSCs 的玻璃基底中产生色心缺陷, 造成玻璃对可见光透射率的降低. 色心缺陷可以在室温或 100 °C 条件下发生热退火, 降低玻璃的透射损失.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 质子辐照, 辐照效应

**PACS:** 88.40.hj, 61.80.-x

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222100

## 1 引言

钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 是近年来备受关注的新型太阳能电池, 具有光电转换效率高、制备工艺简单、质量轻和缺陷容忍度高等优点<sup>[1–4]</sup>. PSCs 的比功率值超过了 29.4 W/g<sup>[5]</sup>, 远高于当前商用的 GaAs 基太阳能电池 (0.5 W/g<sup>[6]</sup>), 这使得 PSCs 具有重要的空间应用前景<sup>[7–9]</sup>. 特别是, PSCs 在空间中不会受到水氧侵蚀的影响, 而水氧稳定性一直是制约 PSCs 地面应用的技术瓶颈<sup>[7]</sup>. 然而, PSCs 在外太空将面临高真空、热循环和高能粒子辐照等挑战<sup>[8]</sup>. 其中, 高能粒子辐照是导致空间器件性能退化的重要原因. 过去几年人们对质子、电子和  $\gamma$  射线辐照 PSCs 的损伤效应进行了研究<sup>[10–16]</sup>, 也

开展了 PSCs 的高空热气球和火箭飞行实验<sup>[17,18]</sup>. 研究表明, PSCs 具有超强的抗辐照能力. 质子和电子辐照导致 PSCs 性能退化的阈值注量比起 Si 和 GaAs 基电池的至少提高了 1 个数量级. 钙钛矿活性层较小的薄膜厚度和增强的缺陷自恢复能力被认为是 PSCs 具有优异抗辐照能力的主要原因. 然而迄今有关于 PSCs 辐照效应的研究尚处于初步的探索阶段, 对于 PSCs 辐照退化的物理机制尚不完全清楚, 对于钙钛矿层之外其他功能层材料对电池抗辐照能力的影响也有待进一步研究.

质子是空间粒子的主要成分. 在地球轨道上, 辐照质子的能量从几百 keV 到几百 MeV 不等. 不同能量的质子在半导体器件中的射程和能损分布不同, 因此引起器件性能退化的损伤效率可能存在明显差异. 研究半导体器件的辐照损伤与质子能量

\* 抗辐照应用技术创新中心创新基金项目 (批准号: KZFC2020020201) 和国家自然科学基金 (批准号: U20B2008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhanglm@lzu.edu.cn

的依赖关系对揭示器件辐照退化的物理机制和准确预测空间器件的服役寿命至关重要. 本文使用 0.1, 2.0, 10.0 和 20.0 MeV 的质子辐照了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (简称  $\text{MAPbI}_3$ ) 基 PSCs, 利用光电测试系统、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射光谱等, 研究了电池的光电性能随质子注量的变化关系, 探讨了不同功能层材料对电池抗辐照能力的影响.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

使用旋涂法, 在掺氟的  $\text{SnO}_2$  (FTO) 玻璃上制备了具有 n-i-p 结构的平面型 PSCs, 器件结构如图 1(a) 所示. 器件的电子传输层 (ETL) 为约 50 nm 厚的致密  $\text{SnO}_2$  薄膜, 其前驱体溶液由  $\text{SnO}_2$  水原液与去离子水按 1:5 的体积比配制, 旋涂时取 40  $\mu\text{L}$  前驱体溶液滴于 FTO 玻璃表面, 匀胶机以 5000 r/min 的速度旋涂 30 s. 旋涂结束后, 将样品放置在加热台上, 在 180  $^\circ\text{C}$  温度下进行 45 min 的热处理. 钙钛矿吸光层  $\text{MAPbI}_3$  的前驱液是将 1.6 mol 的  $\text{PbI}_2$  和 1.5 mol 的 MAI 溶于 DMF 和 DMSO (体积比 4:1) 的混合液中, 取 40  $\mu\text{L}$  前驱液滴于 ETL 基底上, 分别以 1000 和 4000 r/min 的速度旋涂 6 s 和 50 s, 在第 10 s 滴加 500  $\mu\text{L}$  超干乙酸乙酯作为反溶剂. 旋涂结束后, 在 120  $^\circ\text{C}$  温度下进行 10 min 的热处理, 形成约 500 nm 厚的致密  $\text{MAPbI}_3$  薄

膜. 空穴传输层 (HTL) spiro-OMeTAD 的前驱液是将 72.3 mg spiro-OMeTAD 与 17.5  $\mu\text{L}$  LiTFSI (520 mg/mL 溶于乙腈)、29.9  $\mu\text{L}$  FK209 (300 mg/mL 溶于乙腈) 和 28.8  $\mu\text{L}$  四叔丁基吡啶溶于 1 mL 氯苯中, 取 40  $\mu\text{L}$  前驱液以 3000 r/min 的速度旋涂 30 s, 形成约 200 nm 厚的薄膜. 金电极使用高纯金进行蒸镀, 厚度为 70 nm. 制得 PSCs 样品的截面 SEM 图像及其实物图如图 1(b), (c) 所示. 表 1 给出了原生 PSCs 样品的开路电压 ( $V_{\text{OC}}$ )、短路电流 ( $J_{\text{SC}}$ )、填充因子 (FF) 和光电转化效率 (PCE) 等光伏特性 (PV) 参数, 误差值为测得用于辐照实验的多块电池样品的标准偏差, 每种能量质子辐照实验使用的电池样品约为 15 块.

### 2.2 质子辐照实验

对钙钛矿薄膜和 PSCs 样品开展了 0.1, 2.0, 10.0 和 20.0 MeV 的室温质子辐照实验. 0.1 MeV 质子辐照实验在中国科学院近代物理研究所 320 kV 高电荷态离子综合研究平台上进行; 2 MeV 质子辐照实验在中国科学院上海应用物理研究所的 4 MV 静电加速器上进行; 10 和 20 MeV 质子辐照实验在中国原子能科学研究院的 HI-13 串列加速器上进行. 表 2 给出了不同能量质子辐照实验的质子注量率和注量范围, 其中质子注量参考了实际的空间辐射环境. 对于 0.1 MeV 质子辐照,  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 对应 PSCs 在低地轨道工作 10 年以上所受的累计注量<sup>[10]</sup>. 根据空间质子能谱分布, 质子

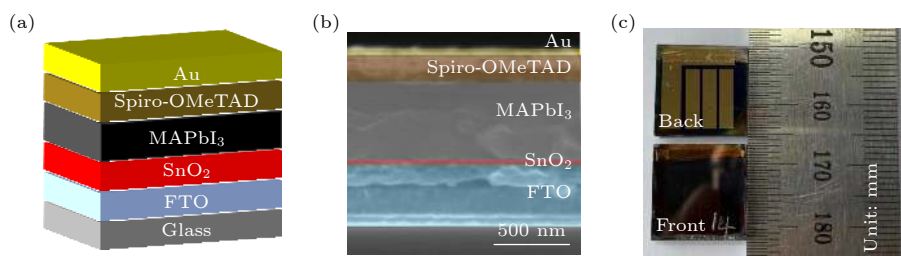


图 1 PSCs 样品的结构示意图 (a), 截面 SEM 图像 (b) 和实物图 (c)

Fig. 1. Sketch (a), cross-section SEM image (b) and photograph (c) of PSCs sample.

表 1 用于质子辐照实验的原生 PSCs 样品的 PV 参数

Table 1. PV parameters of as-prepared PSCs sample used for proton irradiation experiments.

质子能量/MeV	$V_{\text{OC}}/\text{V}$	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF	PCE/%
0.1	$1.02 \pm 0.04$	$18.40 \pm 0.72$	$0.68 \pm 0.03$	$12.75 \pm 0.63$
2.0	$1.04 \pm 0.04$	$18.88 \pm 0.58$	$0.71 \pm 0.03$	$14.08 \pm 1.18$
10.0	$1.08 \pm 0.02$	$18.10 \pm 0.41$	$0.75 \pm 0.02$	$14.66 \pm 0.82$
20.0	$1.08 \pm 0.02$	$18.37 \pm 0.39$	$0.74 \pm 0.02$	$14.58 \pm 0.68$

通量随质子能量的增加而显著降低. 所有能量质子均由 PSCs 样品的金电极一侧入射, 质子束方向与样品表面相垂直. 电池样品的有效面积 ( $1.5 \text{ cm}^2$ ) 小于束斑尺寸, 因此整个样品被均匀辐照.

表 2 不同能量质子辐照实验的注量率和注量范围  
Table 2. Flux and fluence for proton irradiations with different proton energies.

质子能量 / MeV	注量率 / ( $10^8 \text{ p}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	注量范围 / ( $\text{p}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
0.1	5000	$1\times 10^{12}$ — $1\times 10^{14}$
2.0	$10^4$	$1\times 10^{12}$ — $2.2\times 10^{15}$
10.0 和 20.0	1	$3\times 10^9$ — $1\times 10^{12}$

### 2.3 样品表征

PSCs 样品的光电性能测试使用 LCS100 (Newport) 太阳光模拟器, 测试光功率为  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , 模拟了 AM 1.5G 条件下的太阳光光谱. 电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 曲线测试用 2450 SourceMeter (Keithley) 源测量单元, 测试电压的范围为  $-0.2$ — $1.2 \text{ V}$ , 扫描速度为  $50 \text{ mV}/\text{s}$ . XRD 测试使用 Ultima IV (Rigaku Corporation) 型 X 射线衍射仪. X 射线源采用  $\text{Cu } K_\alpha$  源, 射线波长为  $0.154187 \text{ nm}$ , 测试采用  $2\theta/\theta$  扫描模式. SEM 测试使用 Apreo S HiVac (Thermo Fisher Scientific) 场发射扫描电子显微镜. ETL/FTO/玻璃基底透射光谱的测试使用 UV-2600 (Shimadzu) 型紫外分光光度计, 光谱测试范围为  $300$ — $800 \text{ nm}$ .

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 0.1 和 2 MeV 质子辐照效应

利用 SRIM-2013 程序<sup>[19]</sup> 对入射质子在 PSCs 样品中的射程以及产生的离位损伤和电子能量沉积分布进行了计算, 计算结果如图 2 所示. 其中, 离位损伤等于靶原子的离位损伤率 ( $\text{vacancies}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{p}^{-1}$ ) 乘以质子注量, 电子能量沉积等于入射质子的电子能损 ( $\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{p}^{-1}$ ) 乘以质子注量. 计算使用的靶材料的各项模拟参数详见文献 [20]. 由图 2(a) 可见,  $0.1 \text{ MeV}$  质子在电池样品中的射程为  $0.9 \mu\text{m}$ , 大部分质子被注入到 FTO 层中, 最高注量 ( $1\times 10^{14} \text{ p}/\text{cm}^2$ ) 下注入峰处的 H 原子浓度为  $6\times 10^{-5}$ , 其所产生的化学效应可以忽略不计.  $2 \text{ MeV}$  质子在电池中的射程为  $46 \mu\text{m}$ , 完全穿透 PSCs 的功能

层被注入到玻璃基底中. 从图 2(b) 可以看出, 注量为  $2.2\times 10^{15} \text{ p}/\text{cm}^2$  的  $2.0 \text{ MeV}$  质子辐照与注量为  $1\times 10^{14} \text{ p}/\text{cm}^2$  的  $0.1 \text{ MeV}$  质子辐照在 PSCs 钙钛矿层中产生的离位损伤剂量相近, 但  $2 \text{ MeV}$  质子辐照产生的电子能量沉积比  $0.1 \text{ MeV}$  质子辐照的高出约 6 倍. 钙钛矿薄膜样品的 SRIM 计算结果与 PSCs 钙钛矿层的相类似, 因此结果未展示.

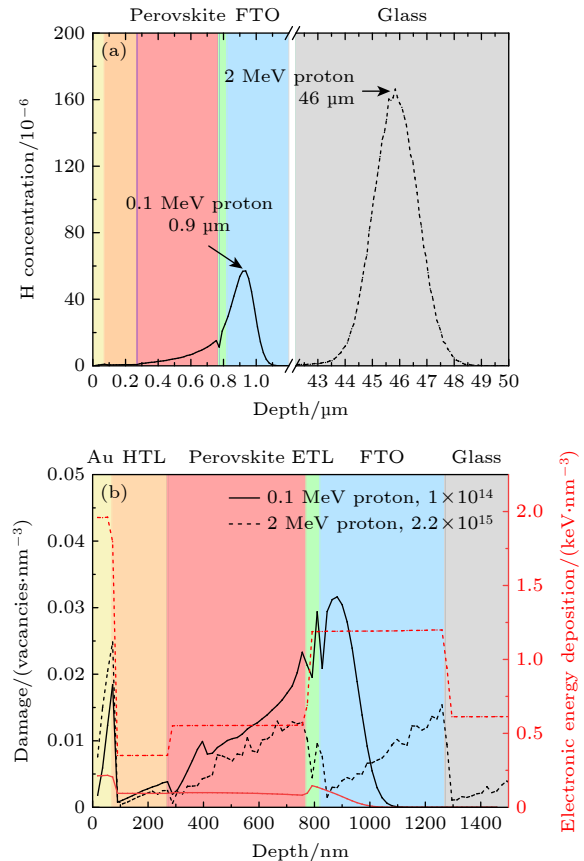


图 2 SRIM 预测的注量为  $1\times 10^{14} \text{ p}/\text{cm}^2$  的  $0.1 \text{ MeV}$  质子 (黑色与红色实线) 和注量为  $2.2\times 10^{15} \text{ p}/\text{cm}^2$  的  $2 \text{ MeV}$  质子 (黑色与红色虚线) 在 PSCs 样品中产生的注入 H 原子浓度 (a) 和离位损伤与电子能量沉积分布 (b)

Fig. 2. SRIM-predicted depth profiles of implanted H atomic concentrations (a) and atomic displacement damage and electronic energy deposition (b) in PSCs irradiated with  $0.1 \text{ MeV}$  protons to  $1\times 10^{14} \text{ p}/\text{cm}^2$  (black and red solid line) and  $2 \text{ MeV}$  protons to  $2.2\times 10^{15} \text{ p}/\text{cm}^2$  (black and red dotted line).

图 3 展示了  $0.1$  和  $2 \text{ MeV}$  质子辐照 PSCs 样品的 PV 参数随质子注量的变化关系. 图中未辐照和质子辐照 PSCs 的 PV 参数都相对刚制备电池的参数值做了归一化处理. 数据点的误差棒代表相同辐照条件下同组 PSCs 样品 (3—6 块) 测得的标准偏差. 在经历了一次辐照实验后 (3—7 d), 未辐照 PSCs 的 PV 参数相比刚制备电池的没有发生

变化,表明辐照后电池性能的降低不是由电池自身性能退化而引起的.由图 3(a)可见,对于 0.1 MeV 质子辐照,当注量  $\leq 1 \times 10^{13}$  p/cm<sup>2</sup> 时, PSCs 的性能基本保持不变.而在相似的辐照条件下, Si 和 GaAs 基太阳能电池的性能已经显著退化 [21,22],这表明 PSCs 具有增强的抗辐照能力.当 0.1 MeV 质子的注量增加至  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 时,电池的  $J_{SC}$  和 FF 值约降低了 50%, PCE 值约降低了 85%,而  $V_{OC}$  值仅降低了约 10%.电池的  $V_{OC}$  与钙钛矿活性层的光电性能密切相关,较小的  $V_{OC}$  降低反映了钙钛矿材料优异的抗辐照能力和良好的缺陷容忍度,前者主要与 MAPbI<sub>3</sub> 在质子辐照过程中辐照缺陷的动态恢复有关 [15]. 电池  $J_{SC}$  的降低可能主要是由载流子传输层的辐照退化而引起的.有研究表明 [13],注量为  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 的 150 keV 质子辐照会破坏 spiro-OMeTAD HTL 的化学结构,造成 HTL 空穴传输能力的降低,从而导致电池  $J_{SC}$ , FF 以及

PCE 下降.对于 2 MeV 质子辐照,当注量为  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 时电池性能仍然保持不变,表明 2 MeV 质子在电池中的损伤效率比 0.1 MeV 质子至少降低了 1 个数量级.这是由于载能质子在靶材料中的电子能损与核能损随着质子能量的增加而降低.如图 3(b) 所示,当 2 MeV 质子的注量增加至  $2.2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> 时,电池的  $J_{SC}$  和 PCE 降低为 0,  $V_{OC}$  也降低为原来的 50%.  $V_{OC}$  的显著降低与钙钛矿层的材料分解有关,如下所述.

图 4 为生长在 SnO<sub>2</sub>/FTO/玻璃基底上的 MA-PbI<sub>3</sub> 薄膜在 0.1 和 2 MeV 质子辐照前后的 XRD 谱.在原生薄膜的 XRD 谱中,位于 14.2° 和 28.5° 的最强衍射峰分别为  $\beta$  相 MAPbI<sub>3</sub> 的 (110) 和 (220) 峰.除了钙钛矿衍射峰, XRD 谱中还出现了 SnO<sub>2</sub> 衬底峰和位于 12.7° 处微弱的 PbI<sub>2</sub> 峰. PbI<sub>2</sub> 峰的出现是由于 MAPbI<sub>3</sub> 的前驱液中添加入了 5% 过量的 PbI<sub>2</sub> 以钝化薄膜缺陷 [23]. 对于 0.1 MeV 质子

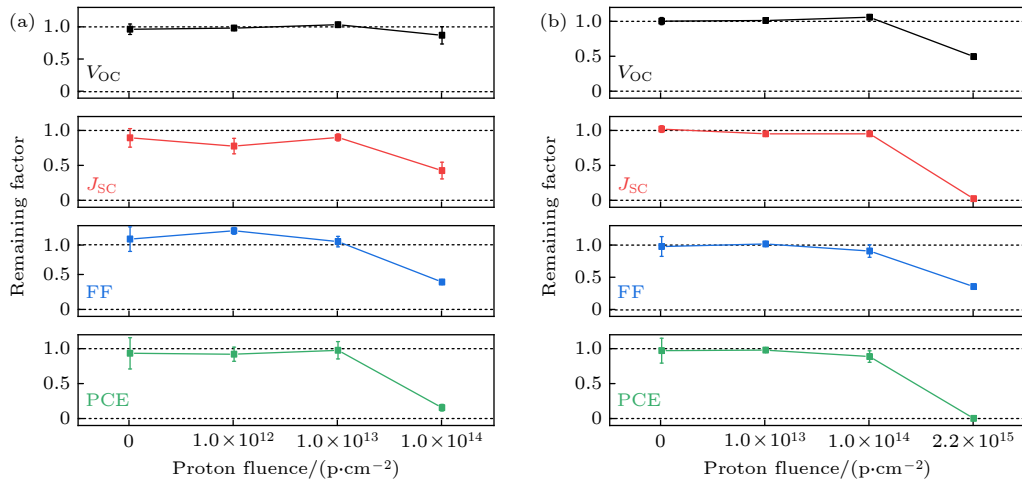


图 3 质子辐照 PSCs 的 PV 参数随质子注量的变化 (a) 0.1 MeV; (b) 2 MeV

Fig. 3. PV parameters versus proton fluence for PSCs irradiated with protons: (a) 0.1 MeV; (b) 2 MeV.

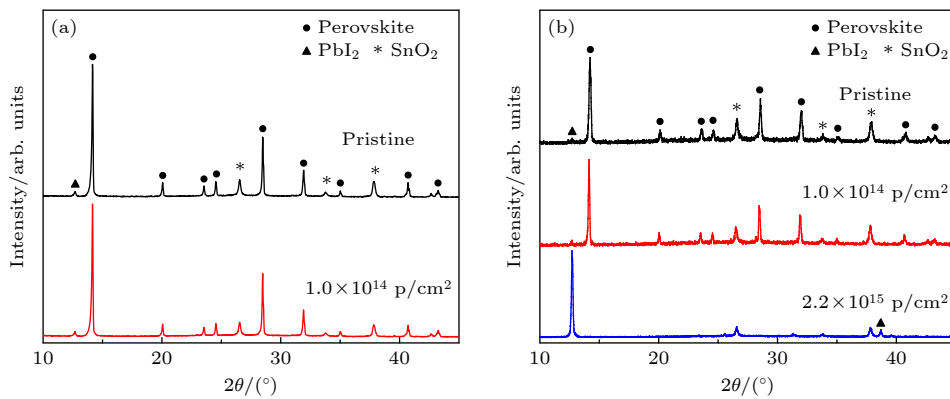


图 4 质子辐照前后钙钛矿薄膜的 XRD 谱 (a) 0.1 MeV; (b) 2 MeV

Fig. 4. XRD patterns of perovskite thin films before and after proton irradiations: (a) 0.1 MeV; (b) 2 MeV.



辐照, 当注量达到  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 时, 样品衍射谱中各个衍射峰的峰位和相对强度几乎未发生改变, 表明质子辐照没有导致钙钛矿薄膜晶格结构的明显变化. 对于 2 MeV 质子辐照, 当注量为  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 时, 薄膜的衍射谱也未发生改变; 但当注量增加至  $2.2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> 时, 衍射谱中钙钛矿的衍射峰完全消失, PbI<sub>2</sub> 的衍射峰明显增强, 表明 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜发生了完全的分解:  $\text{MAPbI}_3 \rightarrow \text{MAI} + \text{PbI}_2$ . MAI 会进一步分解为 NH<sub>3</sub> 和 CH<sub>3</sub>I 等气体分子并释放出薄膜<sup>[24]</sup>, 剩余 PbI<sub>2</sub> 无机框架.

图 5 展示了薄膜分解前后表面形貌的 SEM 图像. 可以看到, 薄膜由于材料分解形成大量孔洞, 呈现出典型的 PbI<sub>2</sub> 多孔结构<sup>[25]</sup>. 如本节前文所述, 根据 SRIM 计算结果, 注量为  $2.2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> 的 2 MeV 质子辐照与注量为  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 的 0.1 MeV 质子辐照在 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜中产生的离位损伤剂量相近, 但 2 MeV 质子辐照产生的电子能量沉积比 0.1 MeV 质子辐照的高出约 6 倍. 这表明除了核碰撞导致的离位损伤, 入射质子的电离作用引起的辐射分解是造成钙钛矿材料结构损伤的重要原因.

为探究质子辐照对电池 Au 电极和透光玻璃基底的影响, 对 Au 电极和玻璃基底分别进行了 SEM 和透射光谱测试. 图 6(a)–(d) 为质子辐照前后电池 Au 电极表面形貌的 SEM 图像. 由图可见, 注量为  $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup> 的 0.1 MeV 质子辐照没有导致 Au 电极的任何变化. 对于 2 MeV 质子辐照, 当注量增加到  $2.2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> 时, 电极表面粗糙度明显增大, 局部区域发生了剥落. 2 MeV 质子会穿透电池表面 70 nm 厚的 Au 电极, 仅在 Au 中产生轻微的辐照损伤. Au 电极的剥落可能主要是由 Au 底部 spiro-OMeTAD 层的体积形变而引起的. 由图 4 和图 5 可见, 注量为  $2.2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> 的 2 MeV 质子辐照会导致 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜严重的材料分解, 分解产生的 CH<sub>3</sub>I 和 NH<sub>3</sub> 等气态产物难以穿透钙钛矿底部致密的 SnO<sub>2</sub> 层, 其将向上扩散进入位于顶部低密度的无定形 spiro-OMeTAD 薄膜, 造成 spiro-OMeTAD 的体积肿胀<sup>[26]</sup>. 值得一提的是, 这些气体在扩散过程中还会还原 spiro-OMeTAD 中的 spiro<sup>+</sup> 离子, 导致其空穴传输性能下降<sup>[27]</sup>, 造成器件  $J_{\text{SC}}$  的降低.

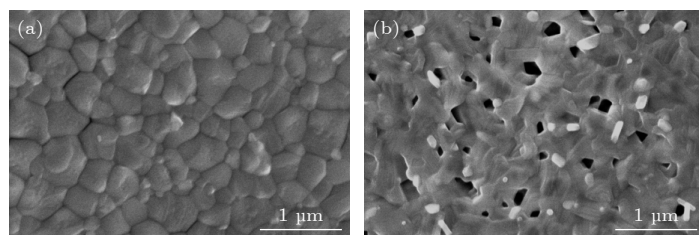


图 5 2 MeV 质子辐照前 (a) 和辐照后 (b) 钙钛矿薄膜的 SEM 图像 (质子注量为  $2.2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup>)

Fig. 5. SEM images of perovskite thin films before (a) and after (b) 2 MeV proton irradiation (Proton fluence is  $2.2 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup>).

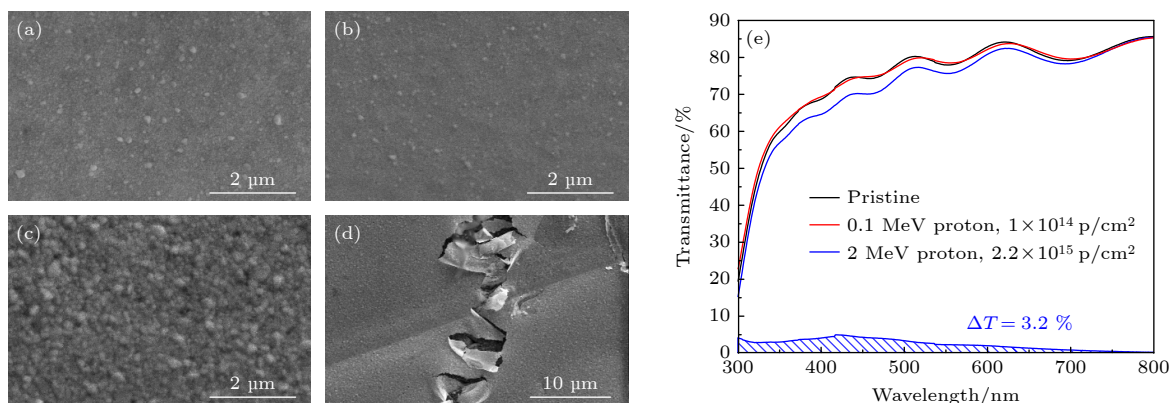


图 6 质子辐照前后 PSCs Au 电极表面的 SEM 图像 (a) 辐照前; (b) 0.1 MeV 质子辐照后; (c), (d) 2 MeV 质子辐照后. (e) SnO<sub>2</sub>/FTO/玻璃基底的透射谱

Fig. 6. SEM images of the Au electrode surface of PSCs before and after proton irradiations: (a) Before irradiations; (b) after irradiations with 0.1 MeV proton; (c), (d) after irradiations with 2 MeV proton. (e) Transmittance spectra of SnO<sub>2</sub>/FTO/glass substrates.

由于太阳能电池的光电流与光活性层吸收的光子数呈正比, 电池透光基底的透射率对电池的光电性能, 尤其是  $J_{SC}$  具有重要影响. 为研究质子辐照导致 PSCs 透光基底透射率的变化, 将质子辐照后的 PSCs 样品浸泡在 DMF 溶液中, 通过超声清洗去除了  $\text{SnO}_2$  以上的其他功能层材料, 对剩余的透明  $\text{SnO}_2/\text{FTO}/\text{玻璃基底}$  进行了透射光谱的测试, 测试结果如图 6(e) 所示. 0.1 MeV 质子在 PSCs 中的射程较短, 大部分被注入在 FTO 层中, 即使注量达到  $1 \times 10^{14} \text{ p/cm}^2$  也未引起任何的透射损失. 2 MeV 质子在 PSCs 中的射程为  $46 \mu\text{m}$ , 在玻璃中的最大注入深度为  $49 \mu\text{m}$  (图 2). 注量为  $2.2 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  的 2 MeV 质子辐照导致了玻璃基底在可见光波段的透射损失  $\Delta T = 3.2\%$ , 这主要是由玻璃中色心缺陷的形成而造成的. 质子辐照会导致玻璃中靶原子的电离, 玻璃中的非桥氧缺陷捕获辐照产生的空穴形成非桥氧空穴色心缺陷 ( $=\text{Si-O}^*$ ), 被认为是引起玻璃透光性能降低的主要色心缺陷 [28].

### 3.2 10 和 20 MeV 质子辐照效应

高能质子在器件中的电子能量沉积是导致器件结构及性能变化的主要原因. 根据 SRIM 计算, 10 和 20 MeV 质子在 PSCs 样品中的射程分别为 0.7 和 2.2 mm. 图 7 展示了 10 和 20 MeV 质子辐照在 PSCs 玻璃基底中产生的电子能量沉积分布, 质子注量为  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$ . 为了比较, 图中也给出了注量为  $2.2 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  的 2 MeV 质子的电子能量沉积分布. 可以看到, 入射质子的电子能量沉积

峰位于质子射程的末端. 20 MeV 质子可以穿透整个玻璃基底, 在玻璃中产生均匀的能量沉积分布.

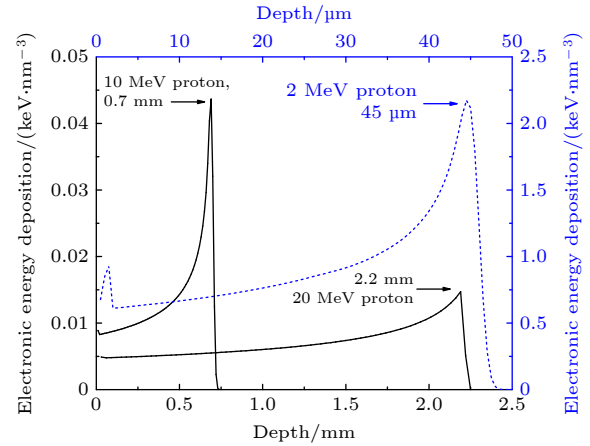


图 7 SRIM 预测的 2, 10 和 20 MeV 质子在 PSCs 玻璃基底中产生的电子能量沉积分布 (10 和 20 MeV 质子的注量为  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$ , 2 MeV 质子的注量为  $2.2 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$ )

Fig. 7. SRIM-predicted depth profiles of electronic energy deposition in the glass substrates of PSCs irradiated with 2, 10 and 20 MeV protons (10 and 20 MeV proton fluences are  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$ , and 2 MeV proton fluence is  $2.2 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$ ).

图 8 展示了 10 和 20 MeV 质子辐照 PSCs 样品的 PV 参数随质子注量的变化关系, 图中数据点的归一化处理方法和误差棒的计算方法与图 3 中的相同. 为了降低样品的活化强度, 10 和 20 MeV 质子辐照的 PSCs 样品在空气气氛中经历了较长的存放时间: 未辐照和注量为  $3 \times 10^9$ — $1 \times 10^{11} \text{ p/cm}^2$  的样品存放了约 10 d; 注量为  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$  的样品存放了约 40 d. 由图 8 可见, 对于 2 种能量的质子辐照, 未辐照和低注量 ( $\leq 1 \times 10^{11} \text{ p/cm}^2$ ) 辐照样品的  $J_{SC}$  和 PCE 值均出现相似程度的降低, 注量

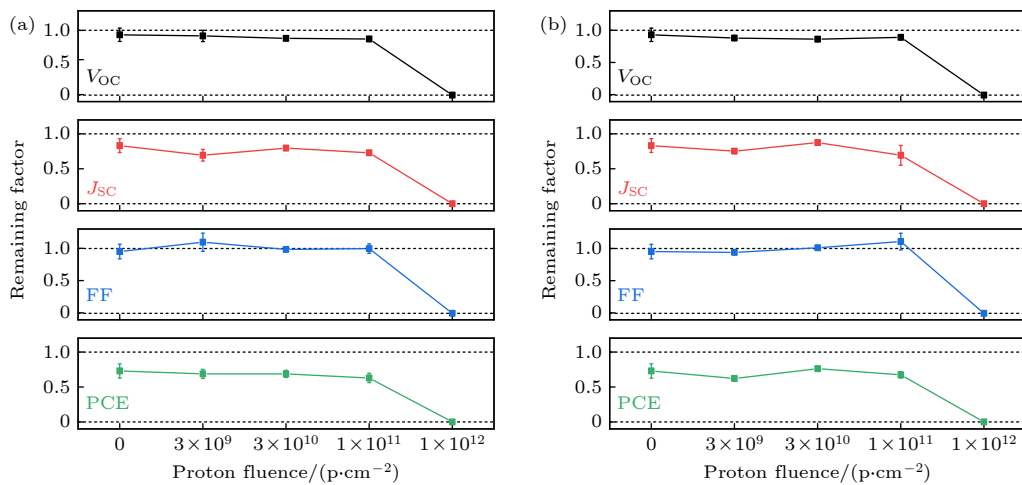


图 8 质子辐照 PSCs 的 PV 参数随质子注量的变化 (a) 10 MeV; (b) 20 MeV

Fig. 8. PV parameters versus proton fluence for PSCs irradiated with protons: (a) 10 MeV; (b) 20 MeV.

为  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$  的样品则完全失效. 相比 2 MeV 质子, 10 和 20 MeV 质子在 PSCs 功能层中的电子与核能损降低了 1 个数量级. 这些高能质子难以造成 PSCs 功能层的辐照损伤, 相反可以引起钙钛矿活性层原生缺陷的退火 [12]. 因此, 电池由于长期暴露在空气中而导致的自身性能退化是造成其 PV 参数降低的主要原因. PSCs 的 spiro-OMeTAD 和 MAPbI<sub>3</sub> 层对空气中的水蒸气和氧气十分敏感. 水氧侵蚀会降低 spiro-OMeTAD 的导电性能 [27]; 同时, 造成 MAPbI<sub>3</sub> 发生局部分解和离子迁移 [7], 在 MAPbI<sub>3</sub> 及其与其他功能层的界面处产生大量捕获载流子的深能级缺陷, 从而导致电池性能的完全退化.

图 9 为 10 和 20 MeV 质子辐照 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 谱. 由图可见, 对于注量为  $1 \times 10^{11} \text{ p/cm}^2$  的 10 和 20 MeV 质子辐照的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜, 薄膜的 XRD 谱比起未辐照薄膜的基本未发生改变; 对于在空气中暴露更长时间的注量为  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$  的样品, PbI<sub>2</sub> 衍射峰的相对强度略有增加, 钙钛矿 (110) 和 (220) 衍射峰的左侧分别出现了 (002) 和 (004) 峰, 如图 9(a), (b) 插图所示. 完美 MAPbI<sub>3</sub> 晶体的 (110) 和 (002)、(220) 和 (004) 峰的峰位十分接近, 几乎相互重叠. 这两对衍射峰的分离表明薄膜由于结构退化发生了各向异性的晶格膨胀. 相比 (110) 和 (220) 面, 薄膜中间隙子缺陷的形成更容易导致 (002) 和 (004) 面的晶格膨胀, 造成对应 (002) 和 (004) 衍射峰向小角度方向发生了偏移.

图 10(a)–(c) 为 10 和 20 MeV 质子辐照前后 PSCs Au 电极表面的 SEM 图像, 质子注量为  $1 \times$

$10^{12} \text{ p/cm}^2$ . 由图可见, 2 种不同能量的质子辐照后, 电池 Au 电极的表面形貌均未发生改变. 尽管水氧侵蚀导致了 MAPbI<sub>3</sub> 的局部分解, 但其 XRD 谱中 PbI<sub>2</sub> 峰的强度并未明显增强 (图 9), 这表明 MAPbI<sub>3</sub> 的分解程度有限, 不会造成 spiro-OMeTAD 层显著的体积肿胀及其上方 Au 电极的剥落. 使用 DMF 溶液去除电池 SnO<sub>2</sub> 以上的功能层材料, 剩余 SnO<sub>2</sub>/FTO/玻璃基底的透射光谱见图 10(d), (e). 可以看到, 注量为  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$  的 10 和 20 MeV 质子辐照分别导致玻璃基底对可见光的透射率下降了 9.7% 和 26.3%, 远大于注量为  $2.2 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  的 2 MeV 质子辐照所引起的透射损失 (3.2%). 2, 10 和 20 MeV 质子在玻璃基底中的射程分别为 46, 700 和 2200  $\mu\text{m}$ . 显然入射质子的射程越大, 造成玻璃基底透射率的降低就越明显. 对在室温遮光空气气氛中存放了 120 d 的玻璃基底重新进行了透射谱测试, 结果发现玻璃的透射损失减少了约 30%, 表明玻璃中的色心缺陷在室温下发生了退火. 为了探究色心缺陷在更高温度下的恢复情况, 使用加热台在空气气氛下对玻璃基底进行了热退火处理, 退火温度为 100  $^{\circ}\text{C}$ , 退火时间为 3 h, 期间使用热电偶监控样品表面温度. 由图 10(d), (e) 可见, 经高温热退火后玻璃的透射损失减少为刚辐照样品的 50%. 如 3.1 节所述, 玻璃中主要的色心缺陷为非桥氧空穴色心. 非桥氧空穴色心在室温下便可通过捕获电子而湮灭, 也可以通过与邻近非桥氧色心相互键合而消除 [29]; 而温度 100  $^{\circ}\text{C}$  的热退火可以增强玻璃网络中的离子迁移, 加快非桥氧空穴色心的恢复速率. 在地球轨道上, 能量超过 10 MeV

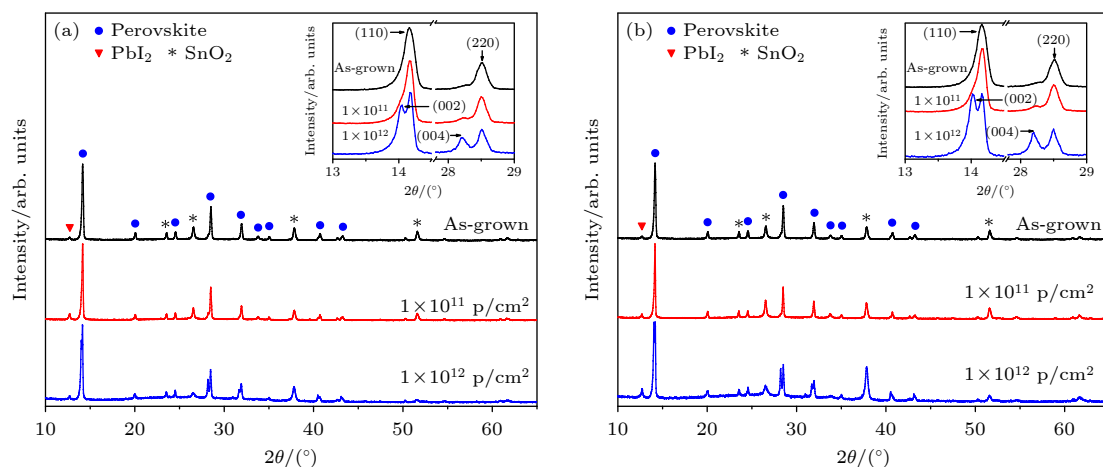


图 9 质子辐照前后钙钛矿薄膜的 XRD 谱 (a) 10 MeV; (b) 20 MeV

Fig. 9. XRD patterns of perovskite thin films before and after proton irradiations: (a) 10 MeV; (b) 20 MeV.



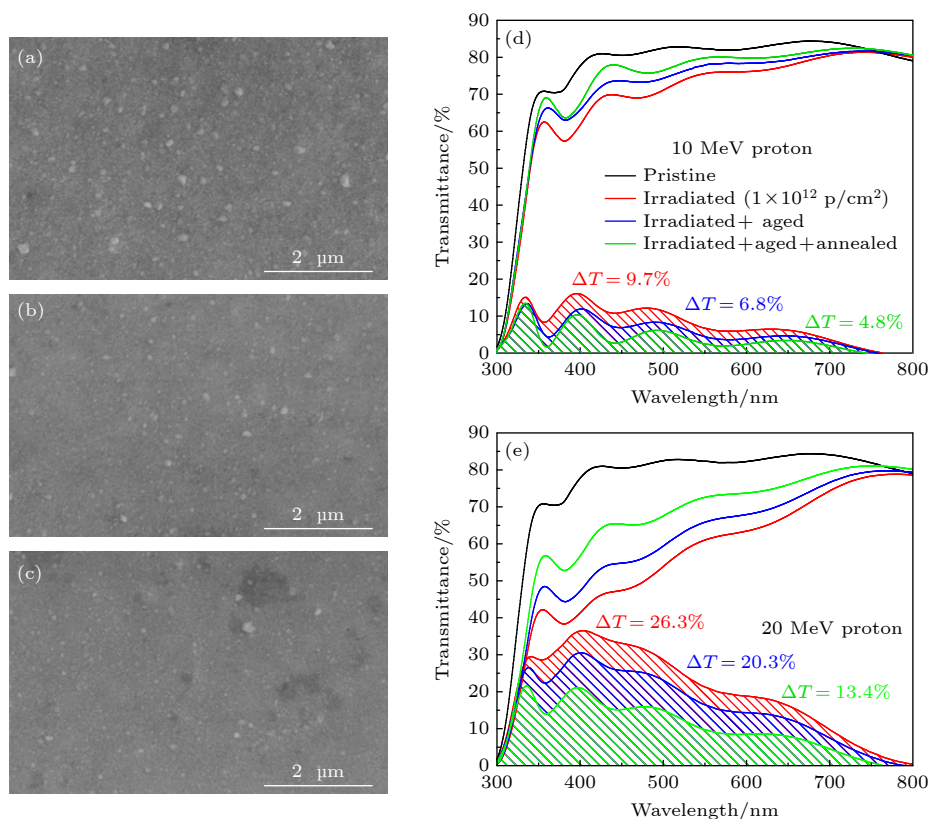


图 10 质子 (注量均为  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$ ) 辐照前后 PSCs Au 电极表面的 SEM 图像 (a) 辐照前; (b), (c) 分别为 10 和 20 MeV 质子辐照后. (d), (e)  $\text{SnO}_2/\text{FTO}/\text{玻璃}$  基底透射谱

Fig. 10. SEM images of Au electrode surface of PSCs before and after irradiations with 10 and 20 MeV proton (Proton fluences are  $1 \times 10^{12} \text{ p/cm}^2$ ): (a) Before irradiations; (b), (c) after irradiations with 10 and 20 MeV proton, respectively; (d), (e) Transmittance spectra of  $\text{SnO}_2/\text{FTO}/\text{glass}$  substrates.

的高能质子的实际通量约为  $10^9 \text{ p/cm}^2/\text{a}$ <sup>[30]</sup>. 再考虑到空间热循环 ( $-100 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 对色心缺陷的退火作用, 质子辐照导致 PSCs 玻璃基底的透射损失对器件效率的影响很小.

## 4 结 论

分别使用 0.1, 2, 10 和 20 MeV 质子辐照了  $\text{MAPbI}_3$  薄膜及其 PSCs 器件, 对辐照后样品进行了  $J-V$  曲线, XRD, SEM 和透射光谱的测试. 测试结果表明, PSCs 具有优异的抗辐照能力. 0.1 和 2 MeV 质子辐照导致 PSCs 光电性能退化的阈值注量分别超过了  $1 \times 10^{13}$  和  $1 \times 10^{14} \text{ p/cm}^2$ . 电池短路电流  $J_{\text{SC}}$  和 FF 随质子辐照的降低比起开路电压  $V_{\text{OC}}$  更为明显, 表明电荷传输层及其与钙钛矿层界面处的辐照损伤可能是造成电池性能降低的主要原因. 质子辐照会导致  $\text{MAPbI}_3$  的辐射分解, 分解产生的  $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  等气态产物向 spiro-OMeTAD HTL 扩散, 不仅会造成 HTL 导电能力的降

低, 还会引起 spiro-OMeTAD 的体积肿胀, 最终造成 PSCs 表面金电极的剥落. 10 和 20 MeV 质子在 PSCs 中具有较大的离子射程, 会穿透 PSCs 的功能层材料, 造成玻璃基底对可见光透射率的显著降低. 玻璃中辐照产生的色心缺陷将在室温或  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下发生退火, 使得玻璃基底的透光率被部分恢复. 以上实验结果对于预测 PSCs 在空间中的辐照稳定性可能具有重要的参考价值.

## 参考文献

- [1] Kojima A, Tachikawa K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 *Nature* **517** 476
- [3] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, Domanski K, Correa-Baena J P, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Tress W, Abate A, Hagfeldt Anders, Grätzel M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1989
- [4] Min H, Lee D Y, Kim J, Kim G, Lee K S, Kim J, Paik M J, Kim Y K, Kim K S, Kim M G, Shin T J, Seok S I 2021 *Nature* **598** 444
- [5] Kang S, Jeong J, Cho S, Yoon Y J, Park S, Lim S, Kim J Y, Ko H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 1107



- [6] AZUR SPACE. <http://www.azurspace.com/index.php/en/> [2022-09-14]
- [7] Kheraj V, Simond B J, Toshniwal A, Misra S, Peronik P, Zhang C, Vardeny Z V, Scarpulla M A 2018 *J. Lumin.* **194** 353
- [8] Tu Y, Wu J, Xu G, Yang X, Cai R, Gong Q, Zhu R, Huang W 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006545
- [9] Yang J, Bao Q, Shen L, Ding L 2020 *Nano Energy* **76** 105019
- [10] Miyazawa Y, Ikegami M, Chen H W, Ohshima T, Imaizumi M, Hirose K, Miyasaka T 2018 *iScience* **2** 148
- [11] Xiong G, Qin Z, Li B, Wang L, Zhang X, Zheng Z, Zhu H, Zhao S, Gao J, Li B, Yang J, Li X, Luo J, Han Z, Liu X, Zhao F 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 2095
- [12] Durant B K, Afshari H, Singh S, Rout B, Eperon G E, Sellers I R 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 2362
- [13] Barbé J, Hughes D, Wei Z, Pockett A, Lee H K H, Heasman K C, Carnie M J, Watson T M, Tsoi W C 2019 *Sol. Rrl.* **3** 1900219
- [14] Brus V V, Lang F, Bundesmann J, Seidel S, Denker A, Rech B, Landi G, Neitzert H C, Rappich J, Nickel N H 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600438
- [15] Boldyreva A G, Frolova L A, Zhidkov I S, Gutsev L G, Kurmaev E Z, Ramachandran B R, Petrov V G, Stevenson K J, Aldoshin S M, Troshin P A 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2630
- [16] Boldyreva A G, Akbulatov A F, Tsarev S A, Luchkin S Y, Zhidkov I S, Kurmaev E Z, Stevenson K J, Petrov V G, Troshin P A 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 813
- [17] Tu Y, Xu G, Yang X, Zhang Y, Li Z, Su R, Luo D, Yang W, Miao Y, Cai R, Jiang L, Du X, Yang Y, Liu Q, Yang G, Zhao S, Huang W, Gong Q, Zhu R 2019 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **62** 7
- [18] Kirmani A R, Durant B K, Grandidier J, Haegel N M, Kelzenberg M D, Lao Y M, McGehee M D, McMillon-Brown L, Ostrowski D P, Peshek T J, Rout B, Sellers I R, Steger M, Walker D, Wilt D M, VanSant K T, Luther J M 2022 *Joule* **6** 1015
- [19] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P 2010 *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* **268** 1818
- [20] Xue B, Zhang L, Li Z, Jiang W, Liang Y, Liu N, Pan C, Chen L, Wang T 2022 *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* **526** 29
- [21] Serge T G, Bernard Z, Bruno K, Boubacar S, Mahamadi S, Martial Z, Issa Z 2019 *Int. J. Photoenergy* **2019** 8306492
- [22] Ohshima T, Sato S, Imaizumi M, Nakamura T, Sugaya T, Matsubara K, Niki S 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **108** 263
- [23] Jacobsson T J, Correa-Baena J P, Anaraki E H, Philippe B, Stranks S D, Bouduban M E F, Tress W, Schenk K, Teuscher J, Moser J E, Rensmo H, Hagfeldt A 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 10331
- [24] Yang J, Hong Q, Yuan Z, Xu R, Guo X, Xiong S, Liu X, Braun S, Li Y, Tang J, Duan C, Fahlman M, Bao Q 2018 *Adv. Optical Mater.* **12** 1800262
- [25] Chaudhary B, Kulkarni A, Jena A K, Ikegami M, Miyasaka T 2020 *Energy Technol.* **8** 1900990
- [26] Jena A K, Ikegami M, Miyasaka T 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1760
- [27] Kim S, Bae S, Lee S, Cho K, Lee K D, Kim H, Park S, Kwon G, Ahn S W, Lee H M, Kang Y, Lee H S, Kim D 2017 *Sci. Rep.* **7** 1200
- [28] Mejri A, Farah K, Eleuch H, Ouada H B 2008 *Radiat. Meas.* **43** 1372
- [29] Sheng J W, Kadono K, Yazawa T 2002 *Appl. Radiat. Isot.* **57** 813
- [30] Acha C, Sanca G A, Barella M, Alurralde M, Marlasca F G, Huhtinen H, Paturi P, Golmar F, Levy P 2021 *Radiat. Phys. Chem.* **183** 109404

# Proton irradiation induced damage effects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells\*

Xue Bin-Tao<sup>1)</sup> Zhang Li-Min<sup>1)†</sup> Liang Yong-Qi<sup>2)</sup> Liu Ning<sup>1)</sup>  
Wang Ding-Ping<sup>1)</sup> Chen Liang<sup>1)</sup> Wang Tie-Shan<sup>1)</sup>

1) (*School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

2) (*Key Laboratory of Advanced Catalysis of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

( Received 2 November 2022; revised manuscript received 11 May 2023 )

## Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) have a great potential for space applications due to their high specific power, low cost and high defect tolerance. PSCs used in space will be subjected to high-energy particle irradiation, especially proton irradiation, resulting in the decline of photovoltaic (PV) performance. However, the research on proton irradiation effects in PSCs is still in its infancy stage. In this work, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) thin films and their PSCs are irradiated by protons with energy of 0.1, 2, 10, 20 MeV, etc. Irradiation-induced changes in PV parameters of the PSCs are studied as a function of proton fluence. The structural and surface morphological changes of the irradiated MAPbI<sub>3</sub> films and Au electrode layers of PSCs are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. In addition, UV spectrophotometer is also employed to analyze the transmission loss in glass substrate induced by proton irradiation. It is found that PSCs exhibit superior resistance against proton irradiation. The PV properties of the PSCs don't degrade after 0.1 MeV (2 MeV) proton irradiation up to a fluence of  $1 \times 10^{13}$  p/cm<sup>2</sup> ( $1 \times 10^{14}$  p/cm<sup>2</sup>). The irradiation-induced damage in the charge transport layers may be the main cause for the performance degradation of PSCs. The gaseous products (NH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>I) of perovskite decomposition eventually lead to exfoliation of the top Au electrode from the PSCs. Regarding 10 and 20 MeV proton irradiation with larger projected ion ranges, the irradiations create color center defects in glass substrate of PSCs, which results in a decrease in light transmission of visible spectrum. However, the color center defects, specifically non-bridging oxygen hole centers, will be partly annealed at room temperature or 100 °C, reducing the transmission loss in glass. The reported results may help predict the performance degradation of PSCs in space irradiation environment.

**Keywords:** perovskite solar cells, proton irradiation, irradiation effects

**PACS:** 88.40.hj, 61.80.-x

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222100

\* Project supported by the Fund of National Innovation Center of Radiation Application (Grant No. KZFC2020020201) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U20B2008).

† Corresponding author. E-mail: [zhanglm@lzu.edu.cn](mailto:zhanglm@lzu.edu.cn)



## 质子辐照 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 基钙钛矿太阳能电池的损伤效应

薛斌韬 张利民 梁永齐 刘宁 汪定平 陈亮 王铁山

### Proton irradiation induced damage effects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells

Xue Bin-Tao Zhang Li-Min Liang Yong-Qi Liu Ning Wang Ding-Ping Chen Liang Wang Tie-Shan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 138802 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222100

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222100>

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>

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>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

醋酸纤维素提高 $\text{CsPbIBr}_2$ 无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of  $\text{CsPbIBr}_2$  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>

全喷墨打印的大面积柔性 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池

Large area and flexible  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cell fabricated by all ink jet printing

物理学报. 2021, 70(20): 208801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210788>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>