

聚合物内封装层辅助空气中钙钛矿模组器件制备及其光电特性*

徐洁^{1)†} 冯泽华¹⁾ 刘冰野¹⁾ 朱欣怡²⁾ 代锦飞²⁾ 董化²⁾ 吴朝新²⁾

1) (西安建筑科技大学理学院, 西安 710055)

2) (西安交通大学电子科学与工程学院, 陕西省信息光子技术重点实验室, 西安 710049)

(2023 年 6 月 27 日收到; 2023 年 9 月 12 日收到修改稿)

传统的高效率钙钛矿太阳能电池, 需要在具有氮气保护的严苛条件下方可实现. 高湿度 (55%) 空气环境中, 大面积钙钛矿成膜工艺开发及器件结构优化对模组器件效率和稳定性的提高至关重要. 本工作采用一种真空抽气萃取方法在空气中实现了高质量钙钛矿薄膜的制备, 并研究了双端可低温光聚合单体分子对钙钛矿薄膜内封装的可行性. 研究发现, 当抽气时间为 60 s, 在空气中可以形成均匀、致密的钙钛矿薄膜. 通过调控单体分子浓度, 能够在内封装的同时, 实现对钙钛矿表面缺陷的钝化, 当浓度为 1 mg/mL 时, 对应钙钛矿薄膜的形貌及荧光强度达到最优. 最终, 基于聚合物内封装修饰的刚性和柔性模组 (有效面积: 18 cm²) 器件分别实现了 19.51% 和 18.17% 的室外光电转化效率 (34.5% 和 30.2% 的室内弱光转化效率). 此外, 聚合物内封装提升器件湿度稳定性及抑制铅泄漏的同时, 也显著提升了柔性模组的耐弯折稳定性. 聚合物内封装技术为未来大面积模组器件的发展及进一步产业应用提供了新的方向和可能.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 模组, 低温光聚合, 聚合物内封装

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

DOI: 10.7498/aps.72.20231055

1 引言

有机无机铅卤钙钛矿太阳能电池 (PSC) 成为光伏领域的新秀, 由于该材料具有低成本、高光电特性和薄膜制备工艺兼容等诸多优势, 引起国内外研究学者的广泛关注^[1-5]. 近年来, 小面积 PSC 的认证光电转化效率已经突破了 26%^[6], 大面积组件 (有效面积: 24 cm²) 的光电转化效率也达到 22.72%^[7]. 事实上, 小面积 (<1 cm²) 器件到模组 (>10 cm²) 器件工艺扩大及组件结构设计的进一步研究至关重要. 一方面, 制备工艺在大面积刚性衬底上的兼容性, 以及制备条件的严苛性均会

影响大面积组件的光电转化性能的进一步提高; 另一方面, 成膜调控、界面层的优化以及组件的结构设计不仅会提升器件的光电性能, 而且可以显著地改善模组器件的环境稳定性及工作稳定性^[8-12].

目前报道的高效率 PSC 的制备工艺大多仍是在填充氮气的手套箱内进行, 主要采用“一步反溶剂”溶液旋涂工艺, 制备条件中反溶剂的滴加剂量、滴加时间均与前驱体溶液密切相关, 并且随着手套箱氛围的变化 (包括温度、有机溶剂浓度), 反溶剂的工艺需要进行精准调节^[13,14]. 相对较严苛的制备环境, 严重限制了批量化生产的需求, 同时也对模组器件制备提出了更大的挑战^[15,16]. 目前, 多个研究团队在开发绿色溶剂或者不需要反溶剂的

* 陕西省自然科学基金 (批准号: 2023-JC-QN-0693)、国家自然科学基金 (批准号: 12004298)、中国博士后科学基金 (批准号: 2020M673399) 和西安建筑科技大学大学生创新创业训练计划 (批准号: X2023110) 的课题.

† 通信作者. E-mail: jiexu@xauat.edu.cn

制备工艺,也有研究团队在致力于探究大气环境中PSC器件的制备工艺,并取得了一定的发展^[17-19].然而,这一方面的研究投入仍然不足,多样性的制备工艺应该被持续研究和突破.

另外,对于钙钛矿模组器件,器件稳定性的提高至关重要,特别是耐湿度稳定性的提升.基于稳定性的提升,首先是对于钙钛矿薄膜自身质量的提高,比如多个工作已经证实路易斯酸碱有机小分子、聚合物分子以及超薄无机界面阻挡层均可以提高器件的抗湿度稳定性^[20-22].特别是,界面阻挡层被证实是一种高效的策略,不仅可以钝化钙钛矿薄膜表界面的缺陷,也可以阻碍界面的离子迁移,在物理阻挡环境中水分子侵蚀的同时也稳固了钙钛矿与功能层界面的化学稳定性.此外,钙钛矿材料中的铅元素的泄漏会危害人类健康,除了采用外部封装保护的同时,探究钙钛矿薄膜表面固铅能力的提升也是一大挑战.近年来,发展的聚合物功能材料的引入,功能基团可以很好地螯合未配位的铅元素,研究发现可以明显改善铅元素的泄漏问题^[22].

本文采用“真空抽气法”,在高湿度大气环境下制备得到了晶粒尺寸均匀、表面平整的钙钛矿薄膜,采用真空萃取的方法成功地避免了环境不友好反溶剂的应用.此外,采用聚合物单体分子后处理钙钛矿薄膜,研究发现采用1 mg/mL功能性单体分子的表面处理,钙钛矿薄膜表面最平整,且随着单体分子浓度的增加,钙钛矿薄膜表面的形貌也发生变化,继续增加聚合物单体浓度到5 mg/mL时,薄膜表面的形貌发生恶化,初步证实高浓度的聚合物表面后处理会改变原始薄膜的成膜,进而导致钙钛矿薄膜表面形貌的严重破坏.水接触角测试表明,聚合物超薄层的成功覆盖均可提升钙钛矿薄膜表面的抗湿度,进而提升了器件的湿度稳定性.此外,多碳链的有机聚合物长链聚合,也显著提升了模组器件的耐弯折稳定性.本文的研究,不仅提供了一种高效率模组器件的优化策略,也为模组器件湿度稳定性及耐弯折稳定性的提高提供了一种新思路.

2 实验部分

2.1 实验材料和化学溶剂

PEN柔性基板购买自营口奥匹维特新能源科技有限公司,甲胺碘(MAI, 99.99%)、溴化甲铵

(MABr, 99.99%)、氯化甲铵(MACl)、碘化甲酰胺(FAI, 99.5%)、碘化铯(CsI, 99.99%)和三(2-(1H-吡唑-1-yl)-4-叔丁基吡啶)-钴(iii)三(双(三氟甲磺酰)酰亚胺)(FK209)购自中国西安宝莱特有限公司.碘化铅(PbI₂, 99.99%)和溴化铅(PbBr₂, 99.9%)购买自日本TCI公司.二乙二醇二甲基丙烯酸酯单体分子(DEGDMA)购买自阿拉丁有限责任公司,氧化锡(SnO₂, 15% H₂O胶体分散体)购买自Alfa Aesar公司.2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦(TPO)、二(三氟甲磺酰)亚胺锂(Li-TFSI)、叔丁基吡啶(tBP)和乙腈(ACN)购买自Sigma-Aldrich公司.此外,氯苯(CB, 超干, 99.8%)、DMF(无水, 99.8%)、DMSO(无水, 99.8%)和异丙醇(IPA)等试剂从Acros购买,使用前并未进行任何提纯处理.金电极购买自中国新金属材料科技有限公司,纯度高达99.999%.

2.2 电池制备工艺

基底的制备:ITO导电玻璃、聚萘二甲酸乙二醇酯柔性基板(ITO/PEN)分别用去离子水、洗涤剂和无水乙醇依次超声15 min,烘干待用,使用前臭氧处理15 min.

电子传输层的制备:将SnO₂胶体分散液与去离子水以1:2体积比混合配制得到电子传输层前驱液,然后在清洗好的ITO导电玻璃(或者ITO/PEN)上以3000 r/min(30 s)的转速旋涂SnO₂前驱液.随后在大气环境下,将ITO导电玻璃转移到加热台上180 °C(PEN柔性衬底退火温度为150 °C)热退火30 min,制备致密的SnO₂电子传输层.

钙钛矿吸光层的制备:将FAI(1.35 mol/L), PbI₂(1.53 mol/L), PbBr₂(0.06 mol/L), MABr(0.06 mol/L), MACl(0.6 mol/L), CsI(0.15 mol/L)的混合钙钛矿溶液溶解在DMF和DMSO(4:1, v/v)溶液中.将20 μL钙钛矿溶液分别以1000 r/min和3800 r/min在环境空气中旋涂6 s和8 s,环境湿度为55%.将湿膜迅速转入与真空泵相连的腔室抽气,当湿膜变色时(~20 s),然后真空状态持续萃取(~40 s),立刻关闭泵.真空抽气后,薄膜在150 °C快速退火20 min.

聚合物内封装层制备:首先,将3%质量分数的引发剂TPO掺杂进入DEGDMA单体中,避光超声处理1 h形成DEGDMA的分散前驱液.接着,将不同浓度的DEGDMA单体分散前驱液

溶解在异丙醇溶液中, 常温搅拌 2—3 h, 过滤后旋涂 (5000 r/min, 30 s) 在新鲜的钙钛矿多晶薄膜上, 整个过程在黄光下进行. 最后, 采用低温紫外光照射 10 s, 在钙钛矿薄膜上形成交联固化的 PEGDMA 超薄层.

空穴传输层与金电极的制备: 将 72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD, 30 μL 的 tBP, 17.8 μL 的 Li-TFSI/ACN 溶液 (520 mg/ μL) 和 20 μL 的 FK209/ACN 溶液 (200 mg/ml) 溶解于 1 mL CB 溶液中, 制备 Spiro-OMeTAD 前驱体. Spiro-OMeTAD 前驱体在 3000 r/min 的转速下进行 30 s 的旋转涂布. 然后, 热蒸镀 120 nm 厚的金电极, 整个器件制备完成.

3 结果与讨论

3.1 器件结构及薄膜表征

如图 1(a) 所示, 根据实验部分电池制备工艺, 优化后的大面积器件结构为: Glass-ITO/SnO₂/Perovskite/Polymer/Spiro/Au 的典型平面 “n-i-p” 结构. 图 1(a) 展示了采用扫描电子显微镜 (SEM) 测试得到的电池器件截面形貌图, 钙钛矿光吸收层的厚度为 500—600 nm. 单个晶粒纵向贯通, 进一步显示了大气环境中可以实现等同于手套箱惰性气体氛围的钙钛矿薄膜制备, 极大地降低了对制备条件的苛刻要求. 图 1(b) 展示了具体的 DEGDMA 单体分子的光聚合过程, DEGDMA 单体分子是由有机链和双端丙烯酸酯基团构成, 首先加入 3% 质量分数的引发剂 TPO(2, 4, 6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide) 进入 DEGDMA 单体中进行分散. 进一步, 将分散充分的 DEGDMA 以一定比例溶解在异丙醇溶液中进而旋涂到钙钛矿薄膜表面, 聚合前所有过程在黄光下进行. 最后, 在低温紫外光照下, 丙烯酸酯随机发生双端

聚合, 双键打开快速发生聚合形成 PEGDMA 聚合物薄层的覆盖.

如图 2, 对比 DEGDMA 单体分子处理前后钙钛矿薄膜表面形貌的变化情况, 采用 SEM 测试得到处理前后钙钛矿薄膜表面形貌. 结合器件效率性能, 本实验研究发现真空萃取反溶剂时间为 60 s 时, 器件光电转化效率 (PCE) 最优. 最优真空萃取时间 60 s 条件下, 分别采用不同浓度 DEGDMA 单体分子对新鲜的钙钛矿表面进行后处理, 图 2 为处理前后钙钛矿表面形貌的 SEM 形貌图. 未处理的钙钛矿薄膜表面的晶粒尺寸不均一, 晶粒大小分布范围为 200—800 nm, 随着 DEGDMA 单体分子浓度的增加, 钙钛矿的晶粒尺寸变大且表面更加平整. 当增加到 2 mg/mL 时, 薄膜晶粒持续变大但是似乎表面粗糙度下降, 持续增加到 5 mg/mL 时, 钙钛矿表面形貌变差, 表面出现小粒径钙钛矿覆盖, 且钙钛矿薄膜表面平整度急剧下降. SEM 形貌表征显示, 要得到较好的钙钛矿薄膜覆盖需要将 DEGDMA 单体分子浓度控制在 2 mg/mL 以下. 为了进一步揭示不同浓度 DEGDMA 异丙醇溶液后处理对于钙钛矿薄膜表面粗糙度的影响, 采用原子力显微镜 (AFM) 测试表征, 如图 2(e)—(h) 所示. 相较于未处理的钙钛矿薄膜, 发现适量浓度的后处理有利于钙钛矿薄膜的成膜, 钙钛矿薄膜的表面粗糙度也显示最低 (29.42 nm), 随着 DEGDMA 异丙醇溶液浓度的增加, 钙钛矿薄膜的粗糙度明显变大, 由控制组的 31.13 nm 增加到 36.07 nm.

如图 3(a), XRD 测试表明 PEGDMA 覆盖的样品其结晶强度明显增强, 水接触角测试结果显示薄膜疏水性增强. 未处理的多晶钙钛矿薄膜的初始接触角为 70°, 稳定 60 s 后未处理的钙钛矿薄膜的水接触角为 20°, 接触角变化高达 50°, 暗示水分子与钙钛矿薄膜的短时间接触就会发生明显的扩散.

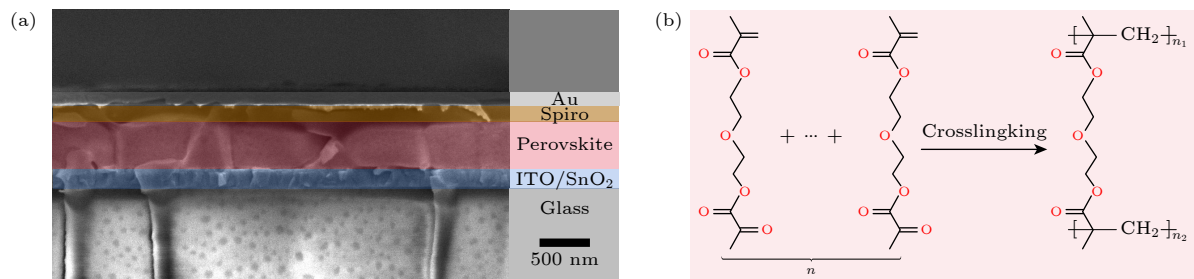


图 1 (a) SEM 截面形貌图; (b) DEGDMA 单体在钙钛矿薄膜上的光聚合过程

Fig. 1. (a) SEM morphology of the cross-section for device; (b) polymerization process of DEGDMA on the perovskite film after light-initiated process.

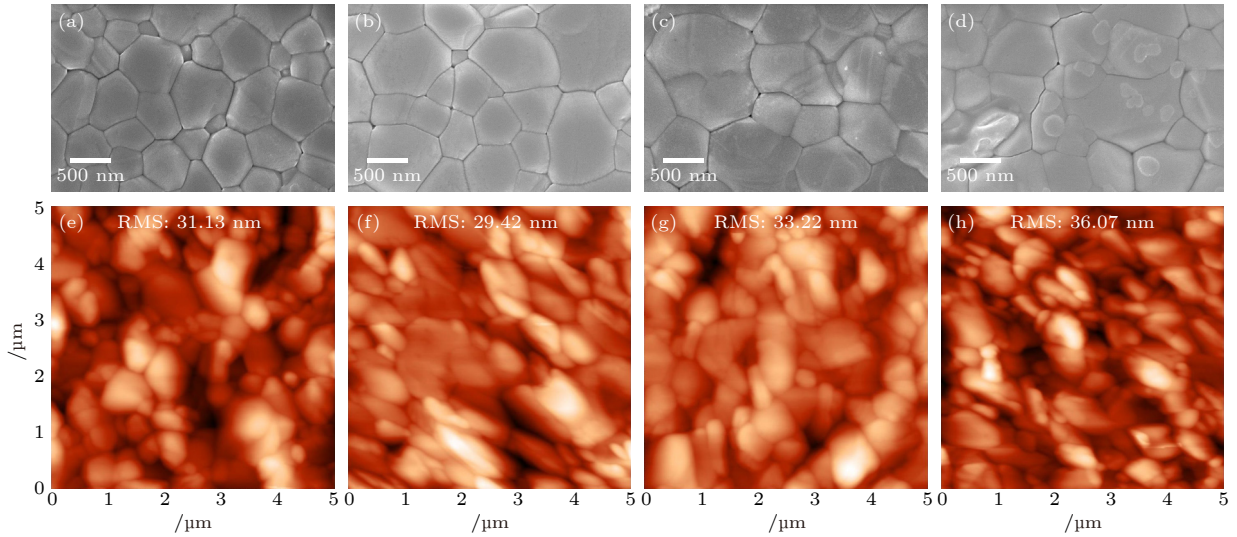


图2 空气中真空萃取制备的钙钛矿薄膜的表面SEM和AFM形貌图 (a), (e) 0 mg/mL; (b), (f) 1.0 mg/mL; (c), (g) 2.0 mg/mL; (d), (h) 5.0 mg/mL

Fig. 2. SEM and AFM morphologies of perovskite films prepared by vacuuming in air with different weight concentrations: (a), (e) 0 mg/mL; (b), (f) 1.0 mg/mL; (c), (g) 2.0 mg/mL; (d), (h) 5.0 mg/mL.

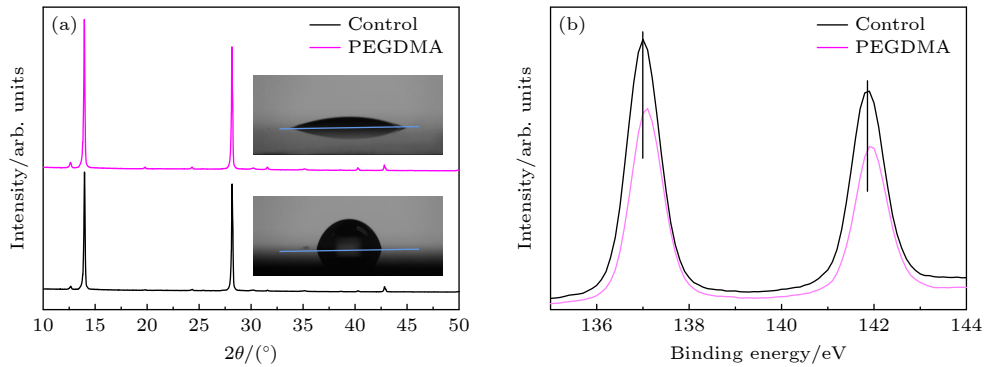


图3 大气环境中真空抽气法制备的钙钛矿薄膜 PEGDMA 处理前后的 (a) XRD 图和接触角, 以及 (b) Pb 元素的 XPS 特征峰

Fig. 3. Perovskite films prepared in atmospheric environment with and without PEGDMA: (a) XRD patterns and contact angles; (b) XPS characteristic peak of Pb.

但是采用 PEGDMA 处理后的钙钛矿薄膜表面初始水接触角为 78° , 相较于未处理的钙钛矿薄膜, 疏水特性明显增强. 此外, 处理后的钙钛矿薄膜水滴稳定 60 s 后钙钛矿薄膜的水接触角为 65° , 相较于未处理的薄膜对水分子在该薄膜表面的扩散起到明显的阻碍作用, 这与钙钛矿结晶强度的提高以及聚合物的夹层覆盖相关. 为了进一步验证 PEGDMA 分子与钙钛矿薄膜间的相互作用, 采用了 XPS 测试表征. 如图 3(b), 当采用 1 mg/mL 的 PEGDMA 的异丙醇溶液后处理新鲜的钙钛矿薄膜表面后, Pb 4f 特征峰的位置向高束缚能移动, 证实后处理得到的 PEGDMA 薄层与钙钛矿中的 Pb 确实发生一定的相互作用, 这主要与 PEGDMA 中的功能基团羰基有关, 先前的研究已经证实羰基基团

具有一定缺陷钝化效果^[22].

图 4(a) 为有无聚合物修饰的钙钛矿薄膜的光学吸收光谱, 测试结果显示聚合物后封装处理前后钙钛矿薄膜的吸收带边仍位于 780 nm, 其带隙位置约为 1.59 eV. 光学吸光度并未展示明显的变化, 与处理前后钙钛矿薄膜的厚度大小没有明显变化相关. 此外, 分别测试了处理前后 Glass/钙钛矿与 ITO/SnO₂/钙钛矿薄膜的荧光强度的变化及荧光淬灭情况. 聚合物夹层修饰后, 钙钛矿薄膜的 PL 荧光发射峰的强度明显增强, 如图 4(b) 所示. 同时, 修饰后 ITO/SnO₂/钙钛矿薄膜的荧光淬灭, 明显增强, 代表具有功能钝化基团的聚合物夹层可以明显增强钙钛矿与电子传输层界面的电子提取及电荷传输能力. 更强的荧光发射强度和更快的荧光

淬灭二者均贡献了提高的光学性能, 有利于器件电学性能的提高.

为了进一步表征缺陷钝化效果制备单电子器件, 其中器件结构为: ITO/SnO₂/钙钛矿 (PEGDMA 处理前后)/C₆₀/Au. 基于该单电子器件的暗态电流-电压曲线 (图 4(c)) 表明, PEGDMA 聚合物处理前后器件的 V_{TFL} 发生明显变化, 由原来的 0.69 eV 降低到 0.36 eV, V_{TFL} 的降低是与钙钛矿薄膜缺陷态密度的降低直接相关, 这与 PEGDMA 功能基团对钙钛矿薄膜的钝化作用相关. 此外, 也测试了 PEGDMA 钝化处理前后器件的阻抗谱 (图 4(d)), 测试结果显示采用 PEGDMA 处理的器件的 R_{rec} 约为未处理器件的 2 倍, 进一步证实

PEGDMA 后处理显著减少了界面处 (钙钛矿/Spiro 界面) 的非辐射复合, 进而贡献了模组器件效率的显著提升.

3.2 钙钛矿模组器件结构设计

钙钛矿模组器件的实物图及对应图案化刻蚀结构如图 5 所示. 器件的有效面积为 18 cm², 通过纳秒激光器将整块模组器件经过激光刻蚀 P1, P2 和 P3 得到模组器件, 刻蚀选择的激光器波长为 1064 nm. 其中 P1 划痕选择的功率是 0.9 W (频率为 70 kHz), 划线宽度为 140 μm , P1 划线主要是刻蚀 ITO 导电层, 实现刚、柔性基底导电层的图案化刻蚀. P2 划线选择的功率是 0.70 W (频率

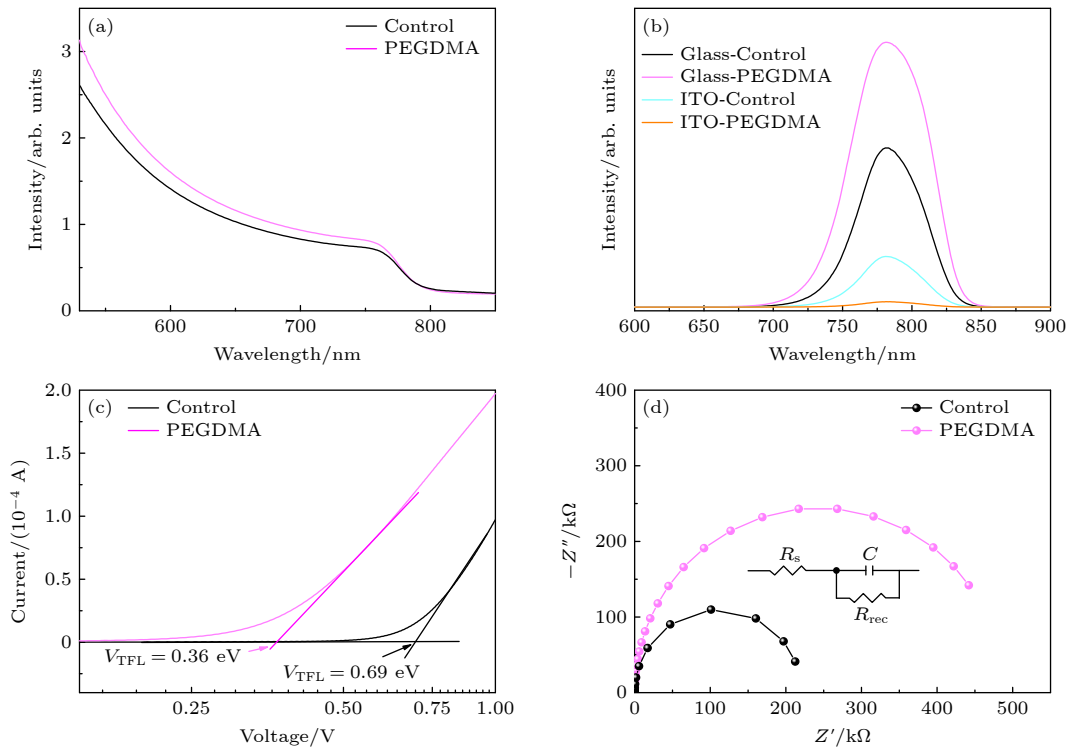


图 4 PEGDMA 聚合物夹层处理前后钙钛矿表面的 (a) 吸收光谱及 (b) 荧光发射光谱; (c) 单电子器件电流-电压曲线及 (d) 标准器件电化学阻抗谱

Fig. 4. (a) Absorption spectrum and (b) fluorescence emission spectrum of perovskite films with polymer layer modified; (c) dark J - V curves of electron-only devices and (d) Nyquist plots of devices.

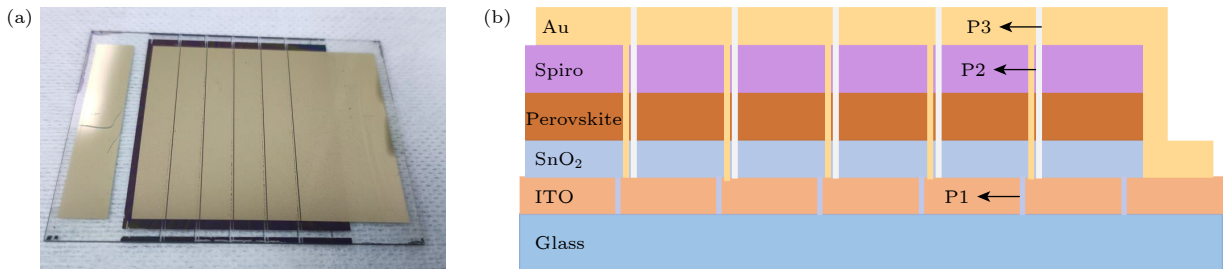


图 5 (a) 钙钛矿模组实物图及 (b) 激光刻蚀结构图

Fig. 5. (a) Photo and (b) cross section structure of laser etching for the perovskite module.

为 50 kHz), 划线宽度为 150 μm , P2 划线主要是刻蚀 SnO_2 /钙钛矿/Spiro 主要功能层. P3 是刻蚀阳极金电极, 选择的刻蚀功率为 0.35 W (频率为 70 kHz), 划线宽度为 100 μm . 如图 5 所示, 整个模组器件有 6 条子电池串联而成, 研究发现刻蚀的宽度, 相应子电池死区面积的占比以及高质量均一厚度的钙钛矿薄膜的大面积成膜是模组器件成功实现图案化刻蚀制备的关键.

3.3 钙钛矿模组器件室内外光电性能及稳定性

基于空气中真空萃取制备钙钛矿光吸收层工艺的优化, 首先制备得到了均匀、致密的光吸收层薄膜, 通过 DEGDMA 单体分子的功能化表面处理, 进而得到钙钛矿表面更加平整且晶粒尺寸大小均一的多晶钙钛矿薄膜. 为了进一步揭示 PEGDMA 内封装对模组器件光电性能的影响, 本实验分别对优化前后的刚性和柔性模组器件室内外光伏特性进行了初步的研究.

在标准太阳光模拟器光照下, 测试了刚性模组器件的电流密度-电压 (J - V) 曲线, 图 6(a) 展示了功能性 DEGDMA 聚合物处理前后, 刚性模组器

件 J - V 特性的变化规律. 未处理的模组器件光电转化效率为 18.71%, 采用最优浓度后处理的模组器件光电性能提升到了 19.51%, 主要表现为器件开路电压 (V_{OC}) 和短路电流密度 (J_{SC}) 的提升. 结果表明 V_{OC} 和 J_{SC} 的提升与 DEGDMA 聚合物超薄层的覆盖直接相关, 钙钛矿/Spiro 界面缺陷的钝化及界面优化处理是器件光电性能提升的直接原因, 进而提供了一种新的优化处理策略. 如图 6(b), 基于 PEN 柔性衬底的模组器件的光电性能也被探究, 处理前后柔性衬底的 PCE 由 16.26% 提升到了 18.17%, 相较于刚性器件, 柔性器件的性能得到了更高的提升, 这也进一步说明相较于刚性器件, 柔性器件对界面缺陷及界面优化处理更加关键, 探究多样化界面修饰策略是柔性器件不断取得突破的关键. 其中, 最优的刚性和柔性器件的具体光电性能参数, 见表 1 所列. 此外, 同样的材料组分及制备工艺, 实验对比刚柔性器件的光电性能参数变化, 结果显示室外制备的器件性能几乎与手套箱气氛中制备的器件性能持平, 进一步证实该方法是一种适合室外高湿度制备器件的工艺.

图 7(a) 给出了室内白光 LED(1000 lux, 功率密度: 310 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) 光谱曲线. 从图 7(b) 和图 7(c)

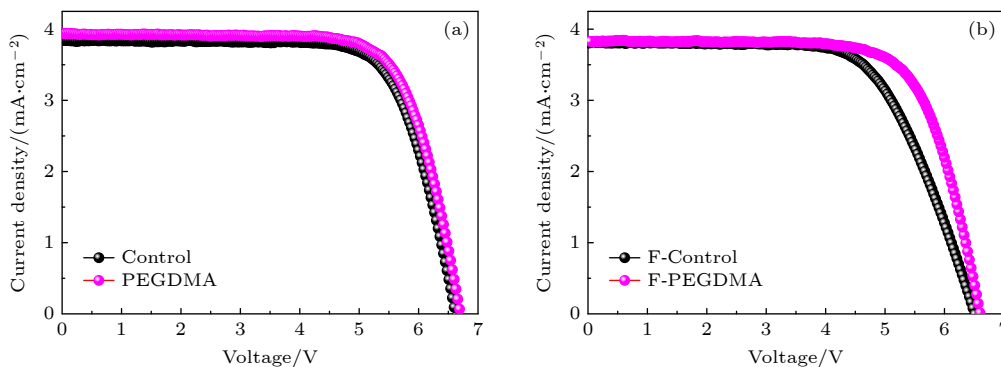


图 6 (a) 刚性和 (b) 柔性钙钛矿模组器件的室外 J - V 曲线图

Fig. 6. The J - V curves of rigid (a) and flexible (b) perovskite module with or without PEGDMA.

表 1 聚合物层修饰的刚性和柔性模组器件室外光电参数比较

Table 1. Comparison of optoelectronic parameters of polymer layer modified rigid and flexible perovskite module devices.

器件	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{OC}/V	FF/%	PCE/%
Glass/ITO-控制组 (in air)	3.84	6.62	73.6	18.71
Glass/ITO-PEGDMA (in air)	3.94	6.70	73.9	19.51
Glass/ITO-PEGDMA (in N_2)	4.02	6.65	73.3	19.59
PEN/ITO-控制组 (in air)	3.81	6.51	65.6	16.26
PEN/ITO-PEGDMA (in air)	3.83	6.60	71.9	18.17
PEN/ITO-PEGDMA (in N_2)	3.89	6.63	71.3	18.39

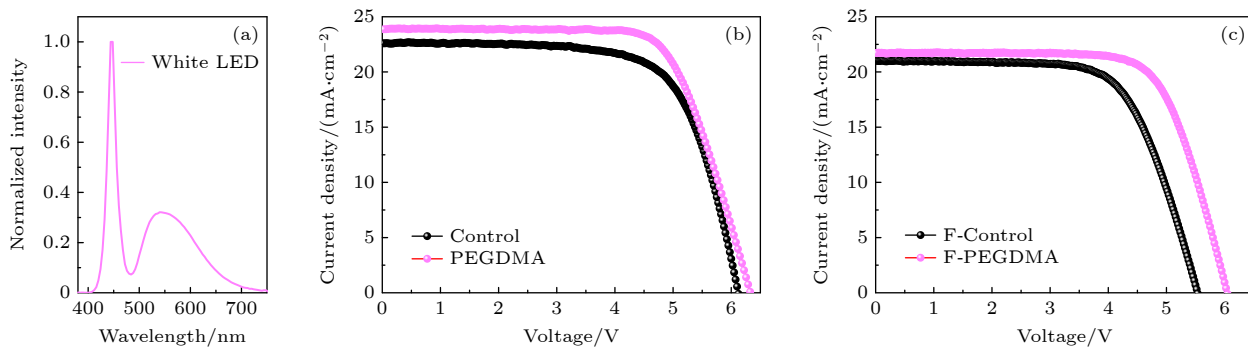


图 7 (a) 室内 LED 白光的光谱曲线及 (b) 刚性和 (c) 柔性钙钛矿模组器件的室内弱光 $J-V$ 曲线

Fig. 7. (a) Illumination spectra of white LED and $J-V$ curves of (b) rigid and (c) flexible perovskite module with or without PEGDMA under white LED.

可以看出, PEGDMA 层优化处理后刚性模组器件的室内弱光光电效率由 30.9% 提升到 34.5%, 柔性器件的室内弱光光电转化效率由 25.13% 提升到 30.2%. 相比于未处理的器件, 刚性器件的室内弱光特性提高了 10.4%, 而柔性器件的室内弱光特性提升显著达到 16.8%, 进一步证实 PEGDMA 聚合物层修饰在柔性器件上潜力巨大. 特别是, J_{SC} 由 $21.00 \mu A \cdot cm^{-2}$ 提升至 $21.72 \mu A \cdot cm^{-2}$, V_{OC} 由 5.53 V 提升至 6.04 V, V_{OC} 提升了 9.2%, 弱光下二者的提升主要得益于钙钛矿表面缺陷的功能化钝化, 与薄膜的荧光特性的显著提升一致.

为了阐明 PEN 在 $150^\circ C$ 下的耐温问题, 进一步验证了柔性 PEN 衬底持续退火过程中, PEN 导电层表面方阻的变化. 根据实验工艺, 初步探究了 0—120 min 内, 退火每间隔 15 min PEN 导电层方阻的测试结果. 测试结果显示短时间内, PEN 导电层的方阻并未发生明显改变, 仍保持在约 $15 \Omega/square$, 如图 8 所示. 初步研究证实, 制备过程中 PEN 短时间 $150^\circ C$ 退火并不会直接导致柔性器件性能的下降.

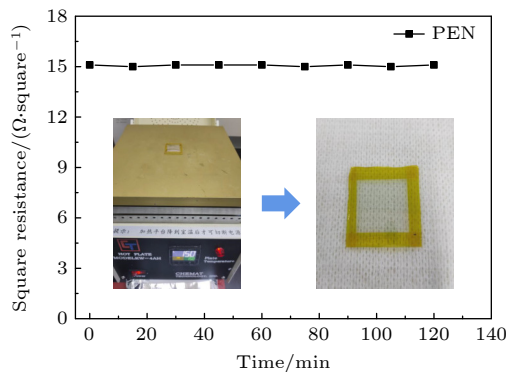


图 8 柔性 PEN 导电层方阻随退火时间 ($150^\circ C$) 的变化曲线

Fig. 8. Curve of square resistance for flexible PEN with annealing time ($150^\circ C$).

柔性器件的耐湿度稳定性及耐弯折稳定性至关重要, 研究了柔性模组器件的耐湿度稳定性及耐弯折稳定性, 如图 9 所示.

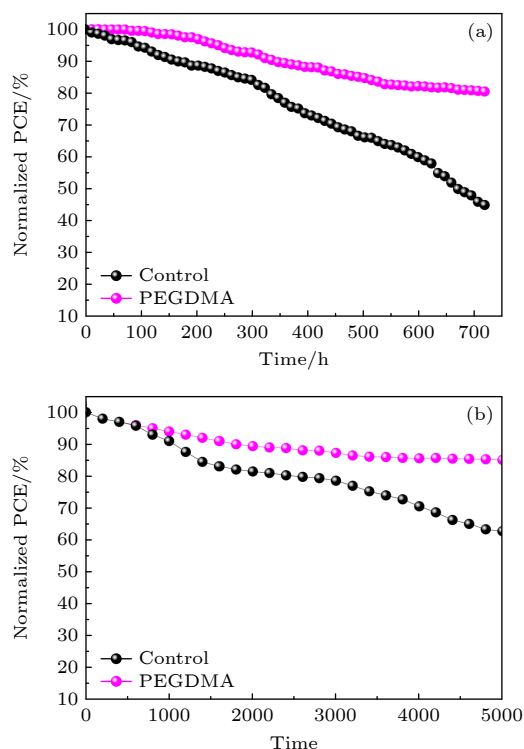


图 9 柔性钙钛矿模组的器件湿度稳定性 (a) 和耐弯折稳定性 (b)

Fig. 9. Humidity (a) and bending stability (b) of flexible perovskite module.

相比于未处理的器件, 在 55% 湿度下, PEGDMA 优化处理后的器件湿度稳定性得到显著提升. 跟踪柔性模组器件在 30 天内光电效率的衰减, 相比于未处理的控制组器件, 效率下降到原来器件效率的 50% 以下, 然而 PEGDMA 优化处理后的器件效率仍维持到原始效率的 90% 以上. 柔性器件效率的显著提升, 进一步证实 PEGDMA 聚合

物薄层可以显著提升器件的抗湿度特性,这与聚合物层的疏水特性密切相关. 针对于柔性器件,器件的耐弯折稳定性是另一大限制稳定性的关键因素. 将优化前后器件,弯曲半径为 10 mm 的情况下,循环弯折 5000 次,每弯折 200 次测试记录一次效率衰减, PEGDMA 处理前后器件的稳定性也得到明显的提升,控制组器件效率衰减为原来的 50%,而优化处理后的器件仅仅衰减为原来的 82%,进而进一步证实 PEGDMA 不仅具有较强的抗湿度稳定性而且耐弯折稳定性也得到显著提升,这归咎于聚合层的机械增韧特性,也证实选择增韧单体分子确实实现了较有效的界面耐弯折稳定性的显著提升.

前期研究证实^[22],含有羰基基团的单体分子聚合后可以与钙钛矿薄膜内的未配位的 Pb^{2+} 进行螯合,可以显著地提升钙钛矿器件的铅泄漏问题. 本实验基于多烷基链含有羰基基团的丙烯酸单体进行了水浸湿研究. 分别将制备好的刚柔性器件浸入盛满去离子水的烧杯中,完全浸泡 1 h,并对两不同器件浸泡后的去离子水进行回收,进而采用化学手段研究了浸泡不同模组器件在不同时刻 Pb 元素浓度的变化,对应的变化规律如图 10 所示. 研究证实,具有疏水特性的聚合物薄层可以显著提升器件的湿度稳定性,主要的原因是含有羰基基团的配位螯合阻碍了水分子对钙钛矿薄膜的直接损坏.

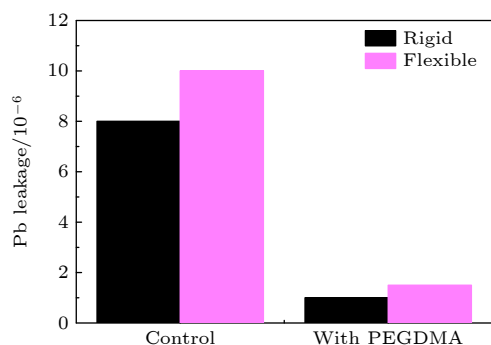


图 10 钙钛矿模组器件的水侵蚀研究及铅泄漏评估
Fig. 10. Water erosion study and lead leakage assessment of perovskite module.

4 结 论

本文采用“真空萃取”实现了在高湿度大气环境下制备得到均匀且致密的高质量钙钛矿薄膜,并

选用具有功能基团羰基的丙烯酸酯单体低温光聚合后处理钙钛矿薄膜的策略对钙钛矿与空穴传输层界面进行优化处理. 通过对丙烯酸酯单体分子浓度的优化,获得了表面更加平整致密的钙钛矿薄膜,钙钛矿薄膜的荧光强度及荧光淬灭增强,表明超薄聚合物层的界面覆盖钝化了钙钛矿表面缺陷,同时促进了电荷的有效提取和传输,进而降低了载流子在界面的复合,显著地提升了模组器件的电流密度和开路电压. 最后,聚合物薄层的优化处理,刚性、柔性钙钛矿模组器件分别实现了 19.51% 和 18.17% 的效率,且处理前后室内白光下柔性模组器件分别实现了 25.13% 和 30.2% 的室内弱光光电转化效率,最大输出功率分别为 1.4 μW 和 1.7 μW . 稳定性测试展示,聚合物层良好的疏水特性和柔韧性贡献了湿度稳定性和弯折稳定性的显著提高,且功能基团也表现出杰出的固铅内封装特性. 这种简单的低温光聚合界面修饰工艺对高效率、高稳定性刚性及柔性钙钛矿模组器件的结构设计提供了一种新思路.

参考文献

- [1] Brenner T M, Egger D A, Kronik L, Hodes G, Cahen D 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 15007
- [2] Wolf S D, Holovsky J, Moon S J, Löper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [3] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [4] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [5] Leijtens T, Lim J, Teuscher J, Park T, Snaith H 2013 *Adv. Mater.* **25** 3227
- [6] <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>
- [7] Ding Y, Ding B, Kanda H, Usiobo O J, Gallet T, Yang Z H, Liu Y, Huang H, Sheng J, Liu C, Yang Y, Querez V I E, Zhang X F, Audinot J N, Redinger A, Dang W, Mosconic E, Luo W, Angelis F D, Wang M K, Dörflinger P, Armer M, Schmid V, Wang R, Brooks K G, Wu J H, Dyakonov V, Yang G J, Dai S Y, Dyson P J, Nazeeruddin M K 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 598
- [8] Rana P J S, Febriansyah B, Koh T M, Muhammad B T, Salim T, Hooper T J N, Kanwat A, Ghosh B, Kajal P, Lew J H, Aw Y C, Yantara N, Bruno A, Pullarkat S A, Ager J W, Leong W L, Mhaisalkar S G, Mathews N 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2113026
- [9] Wang Y, Yang H, Zhang K, Tao M Q, Li M Z, Song Y L 2022 *ACS Energy Lett.* **7** 3646
- [10] Zhang K, Wang Y, Tao M Q, Guo L T, Yang Y R, Shao J Y, Zhang Y Y, Wang F Y, Song Y L 2023 *Adv. Mater.* **35** 2211593
- [11] Brooks K G, Nazeeruddin M K 2021 *Adv. Energy Mater.* **11**

- 2101149
- [12] Castriotta L A, Zendejdel M, Nia N Y, Leonardi E, Löffler M, Paci B, Generosi A, Rellinghaus B, Carlo A D 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103420
- [13] Babayigit A, Haen J D, Boyen H G, Conings B 2018 *Joule* **2** 1205
- [14] Konstantakou M, Perganti D, Falaras P, Stergiopoulos T 2017 *Crystals* **7** 291
- [15] Gu L, Wang S, Fang X, Liu D, Xu Y, Yuan N, Ding J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 33870
- [16] Jang G, Kwon H C, Ma S, Yun S C, Yang H, Moon J 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901719
- [17] Gu L L, Fei F, Xu Y B, Wang S B, Yuan N Y, Ding J N 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 2949
- [18] Li H Y, Bu T L, Li J, Lin Z P, Pan J Y, Li Q H, Zhang X L, Ku Z L, Cheng Y B, Huang F Z 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 18724
- [19] Vesce L, Stefanelli M, Herterich J P, Castriotta L A, Kohlstädt M, Würfel U, Carlo A D 2021 *Solar RRL* **5** 2100073
- [20] Xu J, Dong H, Xi J, Yang Y, Yu Y, Ma L, Chen J B, Jiao B, Hou X, Li J R, Wu Z X 2020 *Nano Energy* **75** 104940
- [21] Xu J, Xi J, Dong H, Ahn N, Zhu Z L, Chen J B, Li P Z, Zhu X Y, Dai J F, Hu Z Y, Jiao B, Hou X, Li J R, Wu Z X 2021 *Nano Energy* **88** 106286
- [22] Zhu X Y, Dong H, Chen J B, Xu J, Li Z J, Yuan F, Dai J F, Jiao B, Hou X, Xi J, Wu Z X 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2202408

Preparation and optoelectronic characteristics of perovskite module devices in air assisted by polymer inner packaging layer^{*}

Xu Jie^{1)†} Feng Ze-Hua¹⁾ Liu Bing-Ye¹⁾ Zhu Xin-Yi²⁾
Dai Jin-Fei²⁾ Dong Hua²⁾ Wu Zhao-Xin²⁾

¹⁾ (School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

²⁾ (Shaanxi Key Laboratory of Photonics Technology for Information, School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 27 June 2023; revised manuscript received 12 September 2023)

Abstract

The preparation of traditional organic-inorganic lead-halogen hybrid perovskite solar cells often requires strict nitrogen glove box conditions, thus hindering their industrial scalability. This study develops a large-area perovskite film formation process and designs a novel device structure to achieve a dual enhancement of module device efficiency and stability in a high humidity air environment (55%). High-quality perovskite thin films are successfully prepared by vacuum extraction in ambient air, followed by a double-end low-temperature photopolymerization process utilizing acrylate monomer molecules for inner encapsulation modification of the freshly formed perovskite thin films. The influences of these techniques on the photoelectric characteristics of perovskite thin films and devices are investigated. The results indicate that uniform and dense perovskite films can be achieved in ambient air with a pumping time of 60 s. By adjusting the concentration of ethylene glycol dimethacrylate monomer molecules used in the low-temperature photopolymerization process, the surface defects on the perovskite film can be effectively controlled. The optimal concentration of 1 mg/mL results in perovskite film with optimal morphology and fluorescence intensity. Furthermore, rigid module device and flexible module device (effective area: 18 cm²), based on the polymer inner encapsulation, demonstrate outstanding outdoor photoelectric conversion efficiencies of 19.51% and 18.17%, respectively (with the highest indoor low-light conversion efficiencies of 34.5% and 30.2%, respectively). Notably, the untreated flexible device exhibits a significant decline in photoelectric conversion efficiency, falling below 50% of the initial value after one month of exposure to air. In contrast, device incorporating the polymer inner encapsulation layer maintains over 90% of their original efficiency, highlighting their excellent humidity resistance stability. Moreover, the polymer encapsulation layer also greatly improves the bending stability of the flexible device. This research paves the way for industrial-scale producing perovskite solar cells and addressing the challenges associated with humidity and large-area fabrication. The findings contribute to advancing perovskite solar cell technology and offering a pathway for high-efficiency and stable devices suitable for practical applications.

Keywords: perovskite solar cell, module, low temperature photopolymerization, polymer internal encapsulation

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

DOI: 10.7498/aps.72.20231055

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2023-JC-QN-0693), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12004298), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2020M673399), and the Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students of Xi'an University of Architecture and Technology, China (Grant No. X2023110).

[†] Corresponding author. E-mail: jiexu@xauat.edu.cn

聚合物内封装层辅助空气中钙钛矿模组器件制备及其光电特性

徐洁 冯泽华 刘冰野 朱欣怡 代锦飞 董化 吴朝新

Preparation and optoelectronic characteristics of perovskite module devices in air assisted by polymer inner packaging layer

Xu Jie Feng Ze-Hua Liu Bing-Ye Zhu Xin-Yi Dai Jin-Fei Dong Hua Wu Zhao-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 248802 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231055

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231055>

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

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>

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>

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>

背电极材料、结构以及厚度等影响钙钛矿太阳能电池性能的研究

Influence of back electrode material, structure and thickness on performance of perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(19): 198404 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211037>

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>