

文章编号: 1000-7032(2023)09-1636-08

苯乙胺钝化钙钛矿埋底界面提高太阳能电池性能

张康杰, 闫伟博*, 辛 颢

(南京邮电大学 有机电子与信息显示国家重点实验室&先进材料研究院, 江苏 南京 210023)

摘要: 采用有机小分子钝化钙钛矿下表面(埋底界面)可以有效抑制钙钛矿埋底界面缺陷形成,降低载流子复合几率。本工作通过预先沉积钝化分子苯乙胺(PEA)的方法来钝化钙钛矿埋底界面。钝化后的钙钛矿晶粒大小与表面形貌无明显变化,吸收边和发光波长稍有红移,最高分子占据轨道能级略有提高。“Pb”元素结合能向高能级移动,而“N”元素结合能向低能级移动,并且钙钛矿中 PbI_2 的残留量明显减少,表明钝化分子PEA通过“N”原子与钙钛矿下表面悬挂的“Pb”以及残留 PbI_2 相互作用。基于PEA钝化的钙钛矿电池的开路电压、短路电流密度、填充因子和转换效率分别从1.041 V、21.29 mA/cm²、74.09%和16.41%提高到1.102 V、22.44 mA/cm²、79.28%和19.6%。器件性能的显著提高主要由于载流子的复合降低,归因于:(1)PEA钝化未饱和配位“Pb”引起的缺陷;(2)PEA钝化卤化铅微晶组成的复杂相引起的缺陷;(3)钙钛矿与空穴传输层之间的电荷转移速率的提高。钝化的钙钛矿电池器件稳定性明显增强。这种简便、有效的埋底界面钝化策略可以应用于未来大面积钙钛矿太阳能电池的制备。

关键词: 能量传递钙钛矿;埋底界面;苯乙胺;钝化;太阳能电池

中图分类号: O482.31; TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230120

Passivation of Perovskite Buried-interface Using Phenethylamine for Enhanced Solar Cell Performance

ZHANG Kangjie, YAN Weibo*, XIN Hao

(State Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials (IAM),

Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

* Corresponding Author, E-mail: iamwbyan@njupt.edu.cn

Abstract: Passivation of the lower surface (buried interface) of perovskite using organic small molecules is an effective strategy to suppress carrier recombination. This work focuses on passivation of the buried interface of perovskite by pre-coating the passivation material of phenylethylamine (PEA) before depositing the perovskite film. After passivation treatment, the grain size and morphology of the perovskite crystalline film did not change. After passivation, there is a slight red-shift in the absorption edge and emission wavelength of perovskite, and a slight increase in the energy level of highest occupied molecular orbital. “Pb” binding energy moves to a higher level, while “N” binding energy moves to a lower level. These results confirm that the “N” atoms on PEA molecules can interact with the dangling “Pb” at the buried interface of perovskite. The results showed a significant reduction of residual PbI_2 in perovskite, indicating that PEA molecules reacted with PbI_2 to form a certain complex. Furthermore, the solar cells were fabricated to investigate the passivation effect and the results showed that the open-circuit voltage (V_{oc}), short-circuit current density (J_{sc}), fill factor (FF) and power conversion Efficiency (PCE) of the control perovskite solar cells were 1.041 V, 21.29 mA/cm², 74.09%, and 16.41%, which for PEA-passivated perovskite solar cells, increased to 1.102 V, 22.44 mA/cm², 79.28%, and 19.6%, respectively. The significant improvement of device performance induced by passivation of perovskite buried-interface defects is mainly due to the reduction of

收稿日期: 2023-05-06; 修订日期: 2023-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(61704087); 南京邮电大学自然科学基金(NY222131)

Supported by National Natural Science Foundation of China (61704087); Natural Science Foundation of Nanjing University of Posts and Telecommunications (NY222131)

carrier recombination which mainly attributed to passivation of the defects caused by unsaturated-coordination “Pb”, passivation of the defects caused by the complex phases of PbI_2 microcrystals, and improvement of the charge transfer rate between perovskite and the hole-transporting layer. The stability of passivated perovskite solar cells is significantly enhanced. This simple and effective buried-interface passivation strategy can be applied to the fabrication of large-scale perovskite solar cells in the future.

Key words: perovskite; buried interface; phenethylamine; passivation; solar cells

1 引言

钙钛矿太阳能电池具有光电转换效率高(实验室效率达到25.7%)^[1]、易大面积加工、制造成本低等优点,是当下最具希望替代硅太阳能电池的新一代光伏电池^[2-9]。钙钛矿太阳能电池的结构一般为透明导电玻璃/空穴传输层/钙钛矿吸收层/电子传输层/金属电极(以反式为例)^[10];在钙钛矿薄膜的沉积过程中,在电子/空穴传输层与钙钛矿吸收层之间的界面处容易产生缺陷,这些缺陷会对钙钛矿太阳能电池性能造成不利影响^[11-12]。

钙钛矿吸光层界面处的缺陷主要包括铅间隙缺陷(Pb_i)、碘间隙缺陷(I_i)和铅碘反位缺陷(Pb_i 、 I_{Pb})^[13],这些缺陷往往形成深能级缺陷,成为载流子复合中心,降低器件效率。此外,这些缺陷使钙钛矿易受到外界水或氧分子侵蚀,容易造成钙钛矿的分解,影响器件稳定性^[14]。针对这些缺陷特点,采用分子工程^[15-16]策略进行钝化,可以有效降低载流子复合。目前最常用的钝化策略是采用苯乙基胺碘盐(PEAI)对钙钛矿薄膜表面进行后处理,可以有效钝化钙钛矿表面未饱和配位“Pb”和“I”空位造成的缺陷^[17-18],并且可以改善钙钛矿薄膜的表面形貌,从而提高电池效率。已有文献报道“PEA⁺”的引入可以在钙钛矿表面形成 PEA_2PbI_4 二维结构^[19],有效提高了钙钛矿电池的稳定性。此外,采用氯丙胺(PACL)^[20]、碘化胍^[21]、2-(2-吡啶基)乙胺(2-PyEA)^[22]等含有一 NH_2 官能团的有机分子对钙钛矿表面或体相进行钝化,亦能有效抑制钙钛矿表面“Pb”缺陷的形成。以上钝化策略主要是解决钙钛矿薄膜上表面缺陷钝化问题,而研究表明钙钛矿薄膜的埋底界面存在更多的缺陷。朱瑞团队通过对机械剥离出的埋底界面进行形貌、化学成分、电子结构和光物理性质的研究,证实了埋底界面存在由各种纳米级卤化铅微晶组成的复杂相引起的缺陷^[23]。黄劲松团队采用GIXRD技术论证了钙钛矿薄膜在生长时存在自

上而下的结晶过程,因此在薄膜底部更易形成不稳定、多缺陷的晶粒^[24]。目前,对于埋底界面的钝化工作研究较少并且大都直接使用常见的上表面缺陷钝化材料,效果并不显著^[25-26]。此外,由于钝化材料及溶剂与钙钛矿前驱体溶剂极性不匹配,使得钙钛矿前驱体溶液与基底之间浸润性较差,容易造成钙钛矿薄膜覆盖性差等问题。因此,有必要探索更佳的钙钛矿埋底界面钝化材料。

本研究采用苯乙胺分子钝化钙钛矿薄膜底部缺陷。即在沉积钙钛矿薄膜之前,首先在基底上旋涂苯乙胺(PEA)的DMF溶液作为预钝化层,考虑到钙钛矿前驱体溶液中已经形成了钙钛矿的三维网状结构,可以有效阻止PEA分子从底部向溶液中扩散。因此进一步沉积钙钛矿薄膜,可以使大部分PEA分子保留在钙钛矿埋底界面。研究发现这种钝化策略可以有效抑制钙钛矿埋底界面的缺陷,增强埋底界面的载流子提取效率,将钙钛矿太阳能电池的效率提高约20%。

2 实验

2.1 原料

ITO导电玻璃($6\ \Omega/\square$)购于华南湘城科技有限公司。配置钙钛矿前驱体溶液使用的 PbI_2 (99.9%)、 PbCl_2 (99.9%)从Alfa Aesar购入,MAI依照文献[27]合成。钝化材料 β -苯乙胺(PEA)(98%)从Aladdin购入。 C_{60} (99.9%)、BCP(99.9%)、P3HT(99%)购于西安宝莱特光电科技有限公司。 Ag (99.99%)购于福州英菲讯光电科技有限公司。配制氧化镍溶液使用的乙酰丙酮镍(98%)、二乙醇胺(99%)以及实验中用到的溶剂乙醇(99%)、二甲基甲酰胺(DMF)(99.9%)、氯苯(CB)(99.5%)购于百灵威科技有限公司。

2.2 样品制备

首先,氧化铟锡(ITO)玻璃经过洗涤剂清洗,再依次加入乙醇、丙酮、异丙醇溶液超声清洗,每次清洗15 min。将清洗过的玻璃用氮气枪吹干,

使用前放入等离子清洗仪中处理 10 min。将乙酰丙酮镍和二乙醇胺以 1:1 的比例混合后加入到 15 mL 乙醇溶液当中(0.6 mol/L),在 70 °C 下加热搅拌 12 h 后取上层清液放入反应釜中,在 150 °C 下加热反应 45 min 得到所需的氧化镍前驱体溶液^[28]。将氧化镍前驱体溶液以 2 500 r/min 在 ITO 玻璃上旋涂 30 s,然后在 450 °C 热台上加热 1 h,冷却后放入氮气手套箱备用。将碘甲烷(MAI)、碘化铅(PbI₂)、氯化铅(PbCl₂)以 1:0.9:0.1 的比例混合后加入到 DMF 溶液当中,配置浓度为 1.2 mol/L 的 MAPbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿前驱体溶液。不同于常规的旋涂法制备钙钛矿太阳能电池流程,在旋涂钙钛矿薄膜之前,先将溶有钝化材料 PEA 的 DMF 溶液(0.06 mol/L)涂在氧化镍基底上作为预钝化层(未旋涂 PEA 的作为对照组,后续步骤相同),滴加钙钛矿前驱体溶液后以 4 000 r/min 旋涂 40 s,在 8 s 时滴加氯苯反溶剂,然后在 100 °C 热台上加热 10 min。最后,在钙钛矿薄膜上层依次沉积 30 nm 的 C₆₀、8 nm 的 BCP 和 100 nm 的 Ag 分别作为电子传输层、空穴阻挡层和阴极电极。通过在钙钛矿薄膜上旋涂 P3HT 空穴传输层后再蒸镀顶电极 Ag 的方式制备单空穴器件。

2.3 样品表征

傅里叶红外光谱(FTIR)通过 PerkinElmer 公司 PE-Spectrum Two 型红外光谱仪进行测试。X 射线光电子谱(XPS)和紫外光电子谱(UPS)采用岛津公司 Axis Supra 型 X 射线光电子能谱仪测试。使用 Hitach S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对薄膜进行形貌表征。使用 Bruker 公司生产的 D8 Advance A25 型粉末 X 射线衍射仪(Cu 靶)对钙钛矿薄膜进行晶体结构表征。吸收光谱使用 PerkinElmer 的 Lambda35 型紫外可见分光光度计测试。稳态/瞬态荧光光谱(PL&TRPL)通过爱丁堡 FLS980 型稳态/瞬态荧光光谱仪测试,激发光波长为 470 nm。使用 SOLARBEAN-02-3A 型太阳光模拟器在 100 mW/cm² 的 AM1.5G 光源下测试电池的电流-电压(*J-V*)曲线。使用 Enlitech 公司 QE-R3018 型量子效率测试仪(经过晶硅电池校准)测试电池的外量子效率(EQE)和积分电流。电化学阻抗谱图(EIS)使用上海辰华仪器有限公司 CHI600E 型电化学工作站测试。

3 结果与讨论

首先,通过对钝化前后的钙钛矿薄膜进行傅

里叶红外光谱(FTIR)测试来研究 PEA 分子与钙钛矿薄膜底面缺陷之间的相互作用。图 1(a)、(b)是钙钛矿(黑色)、PEA(红色曲线)、PEA 钝化钙钛矿(蓝色曲线)的 FTIR 图,其中图 1(a)为全谱,图 1(b)为局部放大图。从图 1(b)可以看出,苯乙胺分子的“—NH₂”基团中“N—H”的弯曲振动峰较强,出现在 1 643 cm⁻¹;钙钛矿的“CH₃—NH₃⁺”基团中“N—H”的弯曲振动峰在 1 621 cm⁻¹;PEA 钝化钙钛矿中“N—H”的弯曲振动峰强度相对于原始钙钛矿明显增强,峰位置出现在 1 628 cm⁻¹。这说明苯乙胺分子的一 NH₂ 与钙钛矿中离子结合,使其“N—H”发生位移,并与“CH₃—NH₃⁺”基团中“N—H”振动峰重叠,表现出较强的振动峰。苯乙胺分子的“C—N”伸缩振动峰较弱,出现在 1 216 cm⁻¹;钙钛矿的“CH₃—NH₃⁺”基团中“C—N”的伸缩振动峰在 1 254 cm⁻¹;PEA 钝化钙钛矿中“C—N”的伸缩振动峰强度相对于原始钙钛矿明显增强,峰位置出现在 1 260 cm⁻¹。“N—H”与“C—N”振动峰的移动表明 PEA 分子氨基上带有孤对电子的“N”与钙钛矿中的“Pb²⁺”可能形成了“N…Pb”配位键。

为了证实这个推测,进一步对钝化前后的钙钛矿薄膜进行 XPS 表征。如图 1(c)、(d)所示,PEA 钝化后钙钛矿中的“Pb²⁺”的 4f_{5/2} 和 4f_{7/2} 轨道结合能分别从 143.3 eV、138.4 eV 向更高结合能 143.6 eV、138.7 eV 移动;并且“N1s”的结合能从 402.3 eV 向更低结合能 402.2 eV 移动;这证明 PEA 分子中的“N”与钙钛矿中的“Pb²⁺”存在相互作用^[29-30]。进一步对钝化前后的钙钛矿薄膜进行 XRD 表征。如图 1(e)、(f)所示,钙钛矿薄膜在 13.91°、28.24°、31.68°、40.42° 出现明显的衍射峰,分别对应钙钛矿 MAPbI₃ 的(110)、(220)、(310)和(330)晶面。在 12.44° 出现的衍射峰归于碘化铅(PbI₂),这表明钙钛矿中存在少量未完全反应的 PbI₂。PEA 钝化的钙钛矿薄膜中属于 MAPbI₃ 的特征衍射峰位置及强度比例基本未发生变化。但是,PbI₂ 衍射峰的强度与 MAPbI₃(110)面衍射峰强度比例从 0.17 变为 0.07。PbI₂ 衍射峰相对强度的明显降低表明钙钛矿中过量的 PbI₂ 减少,结合 FTIR 和 XPS 表征结果,说明 PEA 中“N”与钙钛矿埋底界面 PbI₂ 中“Pb²⁺”相结合,形成了相对稳定的物质,这将有效抑制 PbI₂ 微晶组成的复杂相引起的缺陷形成^[23]。

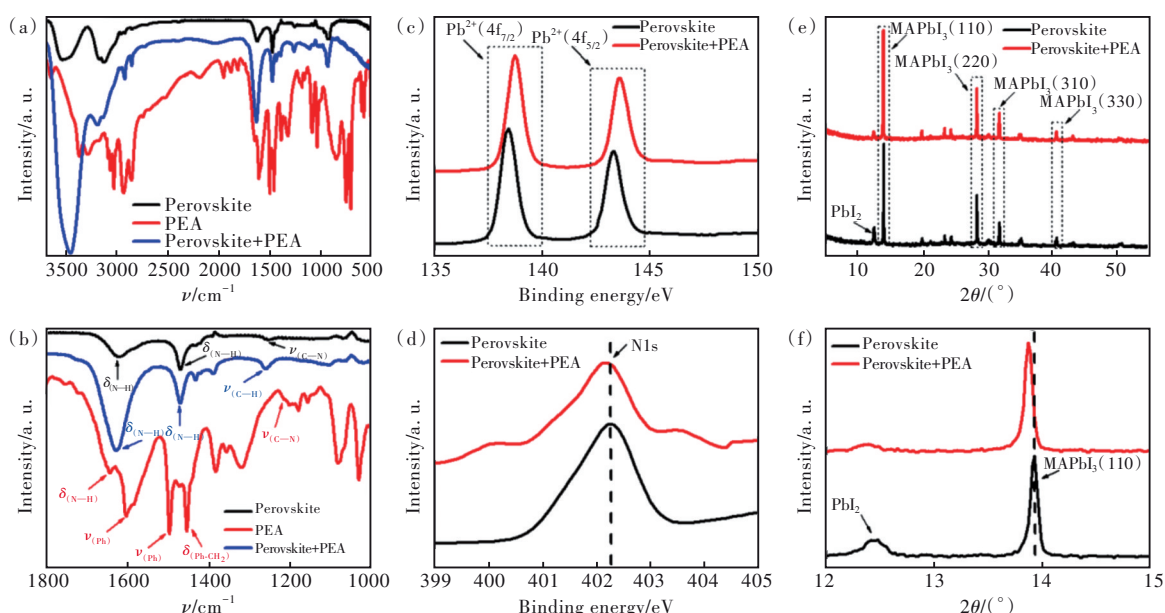


图1 钙钛矿、PEA、PEA钝化钙钛矿的FTIR全谱(a)、局部放大图(b); Pb^{2+} (c)、N1s(d)的XPS谱;(e)XRD谱;(f)局部放大图。

Fig.1 FTIR full spectra(a) and local magnification(b) of perovskite, PEA, and PEA passivated perovskite. XPS spectra of Pb^{2+} (c) and N1s(d). (e)XRD pattern. (f)Local enlarged image.

为了研究PEA钝化对钙钛矿薄膜带隙、能级、晶体质量的影响,进行了紫外-可见吸收、UPS、荧光与SEM的表征。如图2(a)所示,相对于原始钙钛矿薄膜,PEA钝化的钙钛矿薄膜吸收光谱形状与强度基本没有变化,而长波吸收边从769 nm红移到772 nm。由此可得PEA钝化后钙钛矿的光学带隙从1.612 eV降低为1.607 eV。这可能是由于PEA中具有供电子性质的“N”原子通过与钙钛矿体系中的“Pb”作用,增加了钙钛矿杂化轨道的电子云密度,因此钙钛矿的带隙减小^[31]。图2(b)为PEA钝化钙钛矿薄膜前后的UPS图谱,其中左边为费米边(E_{fermi}),右边为截止边(E_{cutoff})。原始钙钛矿 E_{fermi} 为0.97 eV, E_{cutoff} 为16.29 eV,PEA钝化后 E_{fermi} 为1.58 eV, E_{cutoff} 为17.1 eV。通过公式 $E_V = h\nu - (E_{cutoff} - E_{fermi})$ ^[32]($h\nu$ 为HeI紫外灯能量)计算可得原始钙钛矿的HOMO能级位于-5.9 eV;PEA钝化后,钙钛矿的HOMO能级移动到-5.7 eV。而下层 NiO_x 空穴传输层的HOMO能级位于-5.3 eV,因此钝化后的钙钛矿与 NiO_x 之间的势垒明显减小,这有利于界面处载流子的转移与传输,可以降低钙钛矿埋底界面的非辐射复合。图2(c)、(d)分别为PEA钝化前后的钙钛矿薄膜在 NiO_x 基底上的PL、TRPL光谱。图2(c)显示PEA钝化后,钙钛矿薄膜荧光发射峰从768 nm稍红移到774 nm,这与吸收光谱的结果

一致;而钙钛矿的荧光强度明显降低,说明钙钛矿埋底界面与 NiO_x 之间更快的电荷提取与转移^[33]。如图2(d)所示,原始、PEA钝化钙钛矿膜的TRPL都表现出具有快和慢两部分的双指数衰减,总寿命分别为47.41 ns、23.44 ns,远远低于在玻璃上沉积的相同钙钛矿的寿命(100~200 ns),这主要归因于钙钛矿与 NiO_x 基底之间存在电荷转移。而原始钙钛矿膜的TRPL曲线由慢衰减过程主导,占比81.56%;而PEA钝化钙钛矿的TRPL曲线由快衰减过程主导,占比53.51%。快衰变被认为是由电荷捕获/转移引起的非辐射复合过程,而慢衰变与载流子辐射复合过程有关^[27]。PEA钝化后钙钛矿膜的快衰变寿命的比例显著增加,说明钙钛矿埋底界面与 NiO_x 之间存在更快速、有效的电荷转移,这与PL结果一致,将有利于降低钙钛矿与 NiO_x 界面的载流子复合几率。图2(e)、(f)分别为PEA钝化前后的钙钛矿薄膜SEM表面图,显示PEA钝化后钙钛矿薄膜的尺寸、均匀性、致密性没有明显的变化,这说明PEA钝化对钙钛矿晶体的生长基本没有影响。

为了探究钙钛矿埋底界面钝化对光伏器件性能的影响,我们构建了结构为ITO/ NiO_x /Perovskite或(PEA+Perovskite)/ C_{60} /BCP/Ag的倒置平面太阳能电池。其中ITO为阳极(透明电极)、Ag为阴极(背电极)、 NiO_x 为空穴传输层、 C_{60} 为电子传输层、

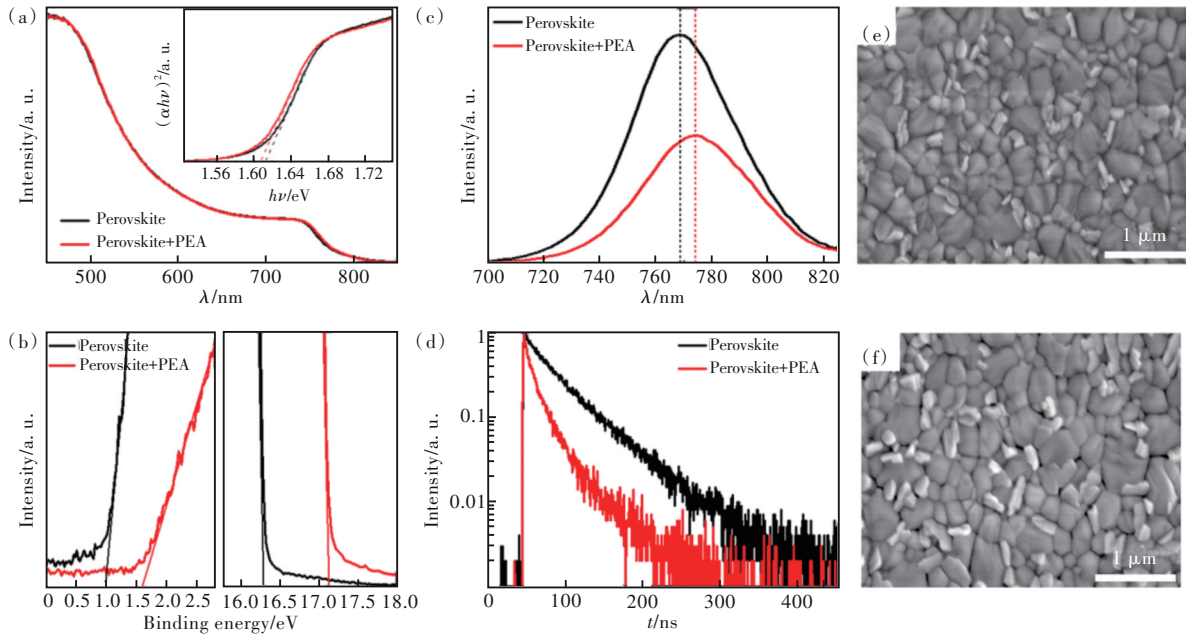


图2 钙钛矿、PEA钝化钙钛矿薄膜的吸收光谱(a)、UPS谱(b)、荧光光谱(c)、时间分辨荧光光谱(d)、SEM谱((e)、(f))。

Fig.2 Absorption spectra(a), UPS graph(b), fluorescence spectra(c), time resolved fluorescence spectra(d) and SEM pattern ((e), (f)) of perovskite and PEA passivated perovskite films.

BCP为空穴阻挡层、钙钛矿 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 作吸光层。太阳能电池器件的性能表征结果如图3、表1所示。图3(a)与表1显示,基于原始钙钛矿吸光层的最佳太阳能电池器件的开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)和光电转换效率(PCE)分别为1.041 V、21.29 mA/cm^2 、74.09%和

16.41%,与文献报道的相同结构的钙钛矿电池器件性能相似^[31]。经过0.04 mol/L的PEA钝化埋底界面,电池器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF和PCE参数都得到明显提升,分别为1.085 V、22.09 mA/cm^2 、76.18%和18.26%。继续增加钝化材料PEA的浓度到0.06 mol/L,电池器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF和PCE参数继

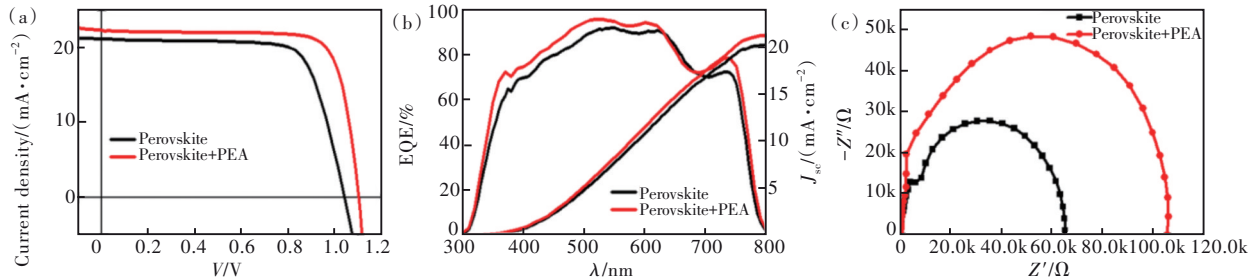


图3 基于钙钛矿、PEA钝化钙钛矿吸光层的太阳能电池。(a) J - V 曲线;(b)EQE与积分电流曲线;(c)交流阻抗曲线。

Fig.3 Solar cells based on perovskite and PEA passivated perovskite absorbing layer. (a) J - V curve. (b)EQE and integral current curve. (c)Electrochemical impedance curve.

表1 基于钙钛矿、PEA钝化钙钛矿太阳能电池的性能参数

Tab.1 The performance parameters of perovskite and PEA-passivated perovskite solar cells

器件	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
Perovskite	1.032	21.08	73.18	15.92±0.50
Perovskite (champion)	1.041	21.29	74.09	16.41
Perovskite+PEA (0.04 mol/L)	1.085	22.09	76.18	18.26±0.40
Perovskite+PEA (0.06 mol/L)	1.099	22.24	78.25	19.12±0.49
Perovskite+PEA (0.08 mol/L)	1.097	22.15	77.80	18.85±0.52
Perovskite+PEA (champion)	1.102	22.44	79.28	19.61

续提升至 1.099 V、22.24 mA/cm²、78.25% 和 19.12%。基于 PEA 钝化钙钛矿电池器件性能尤其是 V_{oc} 和 FF 参数的显著增加表明器件内部载流子的复合程度显著降低。而当钝化剂 PEA 的浓度增加到 0.08 mol/L, 电池器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 PCE 参数分别为 1.097 V、22.15 mA/cm²、77.80% 和 18.85%。相对于 0.06 mol/L 时, 器件参数都出现了稍微下降, 由此说明过量的 PEA 分布在钙钛矿埋底界面, 会增加埋底界面的电阻, 对电池性能起到负作用。图 3(b) 是 PEA 钝化前后最佳钙钛矿太阳能电池器件的 EQE、积分电流曲线, 所得到的积分电流分别是 20.26 mA/cm² 和 21.36 mA/cm², 基本与图 3(a) 中 $J-V$ 曲线的 J_{sc} 一致, 误差在 5% 范围内。钝化前后钙钛矿电池的 EQE 曲线形状没有明显变化, 但是 PEA 钝化电池的 EQE 曲线(除了 630~680 nm) 基本在整个波长范围内都高于原始钙钛矿电池, 因此其器件表现出更高的 J_{sc} 。图 3(c) 是钙钛矿电池器件在暗场下的交流阻抗曲线, 基于 PEA 钝化后的钙钛矿电池在中频区出现更大的圆弧, 它对应于器件的复合电阻; 这表明 PEA 钝化的钙钛矿器件复合电阻更大, 即载流子的复合程度更低^[31]。这主要归因于 PEA 与钙钛矿薄膜埋底界面过量的 PbI₂、以及晶格

中未饱和配位的“Pb”配位, 抑制了缺陷的形成, 降低了载流子的复合。

采用空间电荷限制电流(SCLC)法考察了原始钙钛矿晶体薄膜与 PEA 钝化后钙钛矿晶体薄膜中的缺陷情况, 构筑了结构为 ITO/NiO_x/Perovskite/P3HT/Ag 的单载流子器件, 获得了 $I-V$ 曲线。如图 4(a) 所示, 基于单空穴器件得出的原始钙钛矿和 PEA 钝化钙钛矿的缺陷填充极限电压 V_{TFL} 分别为 0.78 V 和 0.51 V。根据缺陷态密度计算公式 $N_{defects} = 2\epsilon\epsilon_0V_{TFL}/eL^2$ (ϵ 和 ϵ_0 分别为真空介电常数和钙钛矿相对介电常数, e 为元电荷, L 为钙钛矿层厚度), V_{TFL} 的减小表明 PEA 钝化钙钛矿中缺陷浓度 (N_{defect}) 降低。图 4(b) 为暗场下钙钛矿电池的 $J-V$ 曲线, 显示出钝化后电池的漏电流明显降低, 说明器件内部载流子复合降低, 进一步证实了钙钛矿缺陷的减少。为进一步考察 PEA 钝化对 PSCs 器件性能的影响, 进行了器件稳定性测试。将器件保存在 25 °C、氧含量 10⁻⁴ (100 ppm) 的惰性气体环境中, 在湿度 ~30% 的空气中进行 $J-V$ 曲线测试。如图 4(c) 所示, 器件在保存 50 d 后, 基于原始、PEA 钝化的钙钛矿电池效率分别降低了 62% 和 38%, 可以看出钝化后钙钛矿电池的稳定性明显增强。

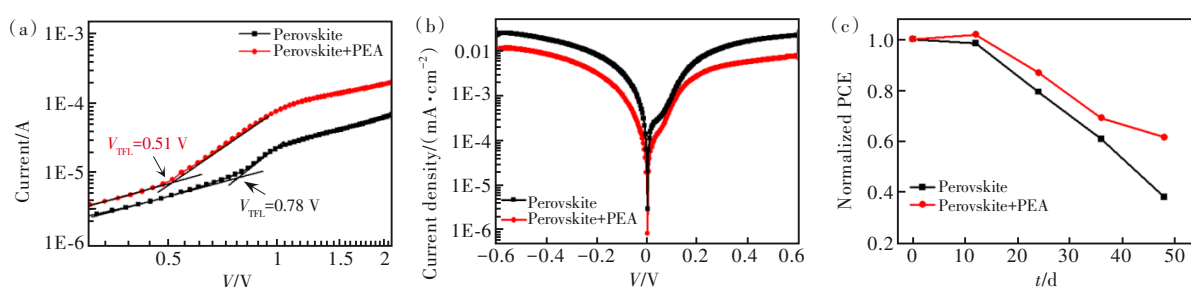


图 4 (a) 基于钙钛矿、PEA 钝化钙钛矿单载流子器件 $I-V$ 曲线; (b) 钙钛矿太阳能电池暗场 $J-V$ 曲线; (c) 钙钛矿太阳能电池效率衰减曲线。

Fig. 4 (a) $I-V$ curves of single-carrier devices. (b) $J-V$ curve of perovskite solar cells under darkness. (c) Efficiency decay curves of perovskite solar cells.

4 结 论

本工作通过旋涂方式将钝化材料 PEA 预先沉积到基底上, 达到钝化钙钛矿层埋底界面缺陷的目的。钝化分子 PEA 通过 N 原子与钙钛矿晶格中未饱和配位的“Pb”相互作用, 钝化了未饱和配位“Pb”引起的缺陷; PEA 与 PbI₂ 也发生作用, 使得钙钛矿中 PbI₂ 的残留量明显减少, 钝化了卤化铅微晶组成的复杂相引起的缺陷。钝化后钙钛矿太阳能电池器件性能参数 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 显著

提高, PCE 从 16.41% 提高到 19.6%。这主要归因于钙钛矿埋底界面处缺陷的减少和电荷转移速率的提高能够有效降低载流子的复合。钝化钙钛矿电池器件稳定性也明显增强。这种简便、有效的钝化策略有望应用于大面积钙钛矿太阳能电池的制备。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230120>.

参 考 文 献:

- [1] PARK J, KIM J, YUN H S, *et al.* Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides [J]. *Nature*, 2023, 616(7958): 724-730.
- [2] RONG Y G, HU Y, MEI A Y, *et al.* Challenges for commercializing perovskite solar cells [J]. *Science*, 2018, 361(6408): eaat8235-1-7.
- [3] WANG P, WU Y H, CAI B, *et al.* Solution-processable perovskite solar cells toward commercialization: progress and challenges [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(47): 1807661-1-37.
- [4] LUO X H, LIN X S, GAO F, *et al.* Recent progress in perovskite solar cells: from device to commercialization [J]. *Sci. China Chem.*, 2022, 65(12): 2369-2416.
- [5] WOJCIECHOWSKI K, FORGÁCS D. Commercial applications of indoor photovoltaics based on flexible perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(10): 3729-3733.
- [6] CAI B, MA Y Z, YANG B, *et al.* A new descriptor for complicated effects of electronic density of states on ion migration [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, doi: 10.1002/adfm.202300445.
- [7] 于超, 陈琛, 吴丹, 等. 喷墨打印钙钛矿光电器件的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 159-175.
YU C, CHEN C, WU D, *et al.* Research progress of inkjet printed perovskite optoelectronic devices [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 158-175. (in Chinese)
- [8] 陈捷达, 李东栋, 朱绪飞, 等. 柔性钙钛矿电池的机械稳定性提升策略 [J]. *光学精密工程*, 2022, 30(19): 2332-2352.
CHEN J D, LI D D, ZHU X F, *et al.* Strategy of improving mechanical stability of flexible perovskite solar cells [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2022, 30(19): 2332-2352. (in Chinese)
- [9] 朱云飞, 赵雪帆, 王成麟, 等. 赝卤素阴离子工程在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 579-597.
ZHU Y F, ZHAO X F, WANG C L, *et al.* Research progress on application of pseudo-halide anion engineering in perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 579-597. (in Chinese)
- [10] LIN X S, CUI D Y, LUO X H, *et al.* Efficiency progress of inverted perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(11): 3823-3847.
- [11] CHEN P, BAI Y, WANG L Z. Minimizing voltage losses in perovskite solar cells [J]. *Small Struct.*, 2020, 2(1): 2000050-1-14.
- [12] FU L, LI H, WANG L, *et al.* Defect passivation strategies in perovskites for an enhanced photovoltaic performance [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(11): 4017-4056.
- [13] BUIN A, PIETSCH P, XU J X, *et al.* Materials processing routes to trap-free halide perovskites [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(11): 6281-6286.
- [14] ONO L K, LIU S Z, QI Y B. Reducing detrimental defects for high-performance metal halide perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(17): 6676-6698.
- [15] LIU S, GUAN Y J, SHENG Y S, *et al.* A review on additives for halide perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(13): 1902492-1-28.
- [16] KE W J, XIAO C X, WANG C L, *et al.* Employing lead thiocyanate additive to reduce the hysteresis and boost the fill factor of planar perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(26): 5214-5221.
- [17] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X W, *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [18] ZHUANG J, MAO P, LUAN Y G, *et al.* Interfacial passivation for perovskite solar cells: the effects of the functional group in phenethylammonium iodide [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(12): 2913-2921.
- [19] WANG T, FU Y P, JIN L R, *et al.* Phenethylammonium functionalization enhances near-surface carrier diffusion in hybrid perovskites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(38): 16254-16264.
- [20] ZHANG Y, LI Y, ZHANG L, *et al.* Propylammonium chloride additive for efficient and stable FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(47): 2102538-1-10.
- [21] ZHANG K C, SPÄTH A, ALMORA O, *et al.* Suppressing nonradiative recombination in lead-tin perovskite solar cells

- through bulk and surface passivation to reduce open circuit voltage losses [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(10): 3235-3243.
- [22] LI G D, SONG J, WU J H, *et al.* Efficient and stable 2D@3D/2D perovskite solar cells based on dual optimization of grain boundary and interface [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(10): 3614-3623.
- [23] YANG X Y, LUO D Y, XIANG Y R, *et al.* Buried interfaces in halide perovskite photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(7): 2006435-1-10.
- [24] CHEN S S, XIAO X, CHEN B, *et al.* Crystallization in one-step solution deposition of perovskite films: upward or downward? [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7(4): eabb2412-1-9.
- [25] CHEN B, CHEN H, HOU Y, *et al.* Passivation of the buried interface *via* preferential crystallization of 2D perovskite on metal oxide transport layers [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(41): 2103394-1-8.
- [26] YIN X, ZHAI J F, DU P F, *et al.* 3D NiO nanowall hole-transporting layer for the passivation of interfacial contact in inverted perovskite solar cells [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(5): 1006-1012.
- [27] YAN W B, HE Z X, JIANG J J, *et al.* Highly thermal-stable perylene-bisimide small molecules as efficient electron-transport materials for perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(42): 14773-14781.
- [28] ZHU Z L, BAI Y, ZHANG T, *et al.* High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(46): 12571-12575.
- [29] XIONG Z H, LAN L K, WANG Y Y, *et al.* Multifunctional polymer framework modified SnO₂ enabling a photostable α -FAPbI₃ perovskite solar cell with efficiency exceeding 23% [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(11): 3824-3830.
- [30] LI F Z, DENG X, QI F, *et al.* Regulating surface termination for efficient inverted perovskite solar cells with greater than 23% efficiency [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(47): 20134-20142.
- [31] YAN W B, YANG W S, ZHANG K J, *et al.* Enhancing performance and stability of perovskite solar cells through surface defect passivation with organic bidentate lewis bases [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(36): 32383-32392.
- [32] LIU Y N, DUAN J J, ZHANG J K, *et al.* High efficiency and stability of inverted perovskite solar cells using phenethyl ammonium iodide-modified interface of NiO_x and perovskite layers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(1): 771-779.
- [33] WANG D, GUO H L, WU X, *et al.* Interfacial engineering of wide-bandgap perovskites for efficient perovskite/CZTSSe tandem solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 32(2): 2107359-1-9.



张康杰(1997-),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,2019年于湘潭大学获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池的研究。
E-mail: 1459556349@qq.com



闫伟博(1982-),男,河南周口人,博士,讲师,2011年于南开大学获得博士学位,主要从事有机光电功能材料、有机太阳能电池和钙钛矿太阳能电池的研究。
E-mail: iamwbyan@njupt.edu.cn