文章编号:1000-7032(2021)07-1029-11

钙钛矿太阳能电池中钝化层对缺陷复合行为的影响

王 松,侯有政,张 帆*,叶 帅,宋 军

(深圳大学物理与光电工程学院光电器件与系统重点实验室,广东深圳 518000)

摘要:有机-无机卤化铅钙钛矿多晶薄膜太阳能电池在近几年的研究中实现了光电转换效率的快速增长。 然而,其多晶结构的活性层导致器件仍然遭受到表面和晶界位置缺陷引起的性能衰减。本研究借助两种有 机氢碘酸盐,即苯乙基碘化胺(Phenethylammonium iodide, PEAI)和邻氟苯乙胺碘(2-Fluorophenylethylammonium iodide, o-F-PEAI),在 CH₃NH₃PbI₃钙钛矿多晶薄膜表面形成钝化层。扫描电子显微镜和原子力显微镜分 析结果显示, PEAI和 o-F-PEAI处理后的钙钛矿薄膜晶界被钝化层明显填充,表面粗糙度也显著下降。另外, 荧光寿命成像分析结果显示钝化后的钙钛矿薄膜具有更多的光子数和更长的荧光寿命。上述结果表明, PEAI和 o-F-PEAI诱导的钝化层可以有效抑制多晶薄膜表面和晶界位置的缺陷复合行为。因此,钝化后的倒 置结构钙钛矿太阳能电池器件功率转换效率(Power conversion efficiency, PCE)可以达到 21%。此外, o-F-PEAI钝化处理后的器件由于氟离子的作用表现出更好的器件稳定性。

关 键 词: 荧光寿命显微成像; 倒置钙钛矿太阳能电池; 表面钝化; PEAI; o-F-PEAI **中图分类号:** TM914.4 **文献标识码:** A **DOI**: 10.37188/CJL.20210103

Effect of Passivation Layer on Trap Assisted Recombination in Inverted Perovskite Solar Cells

WANG Song, HOU You-zheng, ZHANG Fan*, YE Shuai, SONG Jun

(Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518000, China) * Corresponding Author, E-mail: fanzhang@szu.edu.cn

Abstract: Organic-inorganic lead halide perovskite polycrystalline thin film solar cells have achieved rapid growth in photoelectric conversion efficiency in recent years of research. However, the active layer of its polycrystalline structure causes the device to still suffer performance degradation caused by defects in the surface and grain boundary positions. In this study, two organic salts, namely, phenethylammonium iodide (PEAI) and 2-fluorophenylethylammonium iodide (o-F-PEAI), were used to form a passivation layer on the surface of perovskite film. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) analysis results show that the grain boundaries of the perovskite film treated with PEAI and o-F-PEAI are obviously filled with passivation layer, and the surface roughness is also significantly reduced. In addition, the fluorescence lifetime imaging (FLIM) analysis results show that the passivated perovskite film has more photons and longer fluorescence lifetime. The above results indicate that the passivation layer induced by PEAI and o-F-PEAI can effectively inhibit the composite behavior of defects on the surface and grain boundary of the polycrystalline film. Therefore, the power conversion efficiency (PCE) of the inverted structure

收稿日期: 2021-03-23;修订日期: 2021-04-15

基金项目:国家自然科学基金(61804099)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61804099)

perovskite solar cell device after passivation can reach 21%. In addition, the devices after o-F-PEAI passivation show better device stability due to the effect of fluoride ions.

Key words: fluorescence-lifetime imaging microscopy; inverted perovskite solar cell; surface passivation; PEAI; o-F-PEAI

1引言

有机-无机卤化铅钙钛矿太阳能电池因为其 高吸光系数、低激子结合能、长载流子扩散长度以 及快速提高的功率转换效率(Power conversion efficiency, PCE),而成为光伏领域的热门研究方 向^[1-5]。如今,钙钛矿太阳能电池的短路电流密 度(Short circuit current density, J_{sc})已经接近材料 (1.55 eV 的钙钛矿活性层材料)的理论预测极限 26 mA·cm⁻²,然而器件的开路电压(Open-circuit voltage, V_{oc})距离其热力学极限还有很大的进步 空间。因此,科研工作者有望通过提高器件的开 路电压进一步推动钙钛矿太阳能电池达到自身 PCE 的预测极限^[69]。

钙钛矿太阳能电池中,多晶结构的活性层导 致器件仍然遭受到表面和晶界位置缺陷引起的性 能衰减。为了解决这一问题,一个十分有效的方 法就是对活性层的表面缺陷进行钝化处理^[10-12]。 研究人员已经提出了一系列的钙钛矿表面改善策 略。例如,在钙钛矿表面生长绝缘钝化层,包括聚 苯乙烯(Polystyrene, PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate, PMMA)和聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG), 以抑制表面电荷复合,从 而增加器件的开路电压[13-15]。这些绝缘钝化层 应有合适的厚度,以允许电子隧穿。还有一些二 维钙钛矿薄膜,例如丁铵碘化铅(Butylammonium lead iodide, BA, PbI,) 和苯乙胺碘化铅(Phenethylammonium lead iodide, PEA, PbI,)可以在钙钛矿薄 膜表面形成渐变的2D/3D结构,从而钝化钙钛矿 活性层表面的缺陷^[16-17]。此外,中科院半导体所 的游经碧课题组报道,在混合阳离子钙钛矿表面 沉积苯乙基碘化胺(Phenethylammonium iodide, PEAI)有机盐相比于所生成的二维 PEA₂PbI₄ 可 以更有效地钝化表面缺陷^[18]。上述研究表明,合 适的表面钝化策略可以通过抑制表面缺陷复合, 进一步提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能。

本研究借助两种有机氢碘酸盐,即 PEAI 和邻

氟苯乙胺碘(2-Fluorophenylethylammonium iodide, ^{∕____}`)和 oo-F-PEAI),其结构式如下:PEAI(()) F-PEAI(^r/ⁿH₃L),在 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿多晶 薄膜表面形成钝化层。研究发现, PEAI和 o-F-PEAI 处理后的钙钛矿薄膜晶界被钝化层明显填 充,表面粗糙度也显著下降。另外,借助荧光寿命 成像研究了钙钛矿活性层中的缺陷复合行为。结 果显示,两种钝化后的钙钛矿薄膜具有更多的光 子数和更长的荧光寿命。这个结果说明,PEAI和 o-F-PEAI 诱导的钝化层都可以有效抑制多晶薄 膜表面和晶界位置的缺陷复合行为。本文基于倒 置结构,构建了太阳能电池光伏器件。钝化后的 钙钛矿太阳能电池器件都显示出更高的光电转换 效率,最高可以达到21%,而且没有电流迟滞效 应出现。研究发现,苯环上被单个疏水性氟离子 取代后,钙钛矿薄膜有更好的耐湿性和荧光寿命, 钝化后器件表现出更好的 PCE。最后经过稳定性 测试,o-F-PEAI 钝化处理后的器件表现出更好的 器件稳定性。

2 实 验

2.1 器件制备

首先,氧化铟锡(Indium tin oxide,ITO)玻璃 分别使用去离子水、丙酮、异丙醇进行超声处理 15 min。玻璃基底清洗干净后,用压缩空气吹干, 然后进行 15 min 紫外臭氧处理。将 5 mg/mL Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-triMethylphenyl)aMine] (PTAA)和 0.25 mg/mL 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7, 8,8-tetracyanoquinodimethane(F4-TCNQ)溶解在 氯苯中配制成溶液,然后在 ITO 表面以转速为 4 000 r/min 旋涂 20 s,并在 100 ℃的加热台上退 火 2 min。将 0.5 mg/mL 的 PMMA 溶解在乙酸乙 酯中,PMMA 溶液在 ITO/PTAA-F4-TCNQ 表面以 6 000 r/min 的转速旋涂 20 s,然后在 100 ℃的加 热台上退火 1 min。将 922 mg 碘化铅(Lead(II) iodide, PbI₂)和 327.5 mg 甲基碘化胺(Methylammonium iodide, MAI)(量比为1:1.03)溶解在0.9 mL N, N 二甲基甲酰胺(N, N-Dimethylformamide, DMF)和0.1 mL 二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)的混合溶剂中, 配制成钙钛矿前驱体溶 液。把100 μ L 钙钛矿溶液滴加在 ITO/PTAA: F4-TCNQ/PMMA 表面, 以6 000 r/min 的转速旋涂 20 s。在旋涂进行到6~7 s 时,把 300 μ L 的仲丁醇 清洗反溶剂滴加到湿膜表面, 此时薄膜从黄色快 速转变成棕黑色。旋涂程序结束后把钙钛矿薄膜 在 100 ℃下退火1 min。对于 PEAI 和 o-F-PEAI 处理的钙钛矿薄膜, 在钙钛矿薄膜表面以 6 000 r/min、20 s 沉积不同浓度 PEAI 和 o-F-PEAI 的仲 丁醇溶液。钙钛矿薄膜在 100 ℃的加热台上退火 10 min。

表1 本工作主要材料和试剂信息

Tab. 1 Information of materials and reagents used in this work

材料名称	规格和纯度	厂家
碘化铅(PbI ₂)	99.99%	TCI
甲基胺碘化铅(MAI)	99.8%	TCI
N,N二甲基甲酰胺(DMF)	99.5%	Sigma-Aldrich
二甲基亚砜(DMSO)	99.5%	Sigma-Aldrich
氯苯(CB)	99%	Sigma-Aldrich
o-F-PEAI	99.99%	西安宝莱特
PEAI	99.99%	西安宝莱特
仲丁醇(2-butanol)	99.5%	Sigma-Aldrich
乙酸乙酯	99.5%	Sigma-Aldrich
乙醇	99.5%	Sigma-Aldrich
F4-TCNQ	99.5%	Nichem
Bphen	99.5%	Nichem
РТАА	99.5%	Nichem
РММА	99.5%	TCI
РСВМ	99.5%	Nichem

接着在钙钛矿薄膜表面以 2 500 r/min 和 6 000 r/min 旋涂 [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester(PCBM)(20 mg/mL,氯苯)和4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen)(0.7 mg/mL, 乙醇)薄膜。上述薄膜制备过程全部在氮气手套 箱中完成。最后,使用真空蒸镀 100 nm 金属铝作 为钙钛矿太阳能电池的阴极。

2.2 样品表征

我们使用太阳光模拟器(Zolix Sirius-SS)提 供测试光源,利用标准硅太阳能电池(ABET technology)进行校准光源强度,使用数字源表 (keithley2400)测量电池器件的 *J-V*特性曲线,包 括正反扫 *J-V*特性曲线以及稳态曲线。外量子效 率(External quantum efficiency, EQE)曲线使用实 验室自制设备测试。我们使用分光仪(卓立汉 光,Omni-λ300)把太阳能光模拟器(Zolix Sirius-SS)的光源进行分光,得到 300~850 nm 单色光。 通过数字源表(keithley2400)采集数据。钙钛矿 太阳能电池的有效面积为0.06 cm²。以上所有测 试均在湿度大约 60% 的超净环境中进行。

钙钛矿薄膜表面形貌使用德国 Zeiss Supra 55 扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和美国布鲁克的原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)测量。钙钛矿薄膜的 X 射线衍射 谱使用日本 Rigaku 的 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测得。荧光寿命成像使用德国 Becker&Hickl GmbH 荧光寿命成像显微镜(Fluorescence-lifetime imaging microscopy, FLIM)测试。

3 结果与讨论

图 1(a) ~ (c) 为未经钝化(control)、经 PEAI (0.5 mg/mL)和 o-F-PEAI(0.5 mg/mL)处理后的 钙钛矿薄膜表面 SEM 形貌图。未经过钝化处理 的钙钛矿薄膜显示出致密且无针孔的形态,同时 钙钛矿晶粒粗大且有明显的晶界:经过 PEAI 和 o-F-PEAI 盐覆盖的钙钛矿薄膜显示出比未经处 理更加致密光滑的表面形貌,且晶界更不明显。 为了进一步了解以上不同类型的钙钛矿薄膜晶体 特性,我们统计了钙钛矿薄膜晶粒的尺寸大小 (图1(d)~(f)),结果显示未经过处理的钙钛矿 薄膜晶粒平均尺寸是(411.7±166.5) nm,经过 PEAI 处理的为(284.5 ± 129.6) nm, 经过 o-F-PEAI 的为(293.7±139.0) nm。钝化层的加入导 致钙钛矿晶粒尺寸有所下降。在钙钛矿上旋涂 PEAI和 o-F-PEAI, 它们经过共同后退火处理。退 火过程是钙钛矿晶粒长大过程,然而,PEAI和 o-F-PEAI 会沉积在钙钛矿薄膜晶界位置。虽然明 显填补了晶界,但是不可避免地会阻碍晶粒生长 变大。值得庆幸的是,从3种钙钛矿薄膜截面 SEM 图中发现(图1(h)~(g)),薄膜纵向没有明



图 1 对照组((a)、(b)、(h))、PEAI 处理((b)、(e)、(i))和 o-F-PEAI 处理((c)、(f)、(g))后钙钛矿薄膜的表面形貌 图、晶粒尺寸统计直方图和截面形貌图。

Fig. 1 Top-view SEM images, grain sizes distribution, and cross-section SEM images of control ((a), (b), (h)), PEAI ((b), (e), (i)), and o-F-PEAI((c), (f), (g)) treated perovskite films, respectively.

显的晶粒增加。也就是说,光生载流子可以在单 个晶粒中生成、传输和被传输层收集,不用经过晶 界的阻隔,这是钙钛矿太阳能电池高性能的基础。 而钝化晶粒尺寸减小所导致的晶界数量增加,也 会被钝化层填补和覆盖。

为了进一步说明这个问题,我们进行了 AFM 测试。图 2 是 3 种钙钛矿薄膜的表面 AFM 图。 从图 2(a)、(d)可以看到,Control 样品的表面起 伏最为明显,表面粗糙度同样最大,为 9.1 nm。 经过 PEAI(0.5 mg/mL)和 o-F-PEAI(0.5 mg/ mL)钝化处理以后,钙钛矿薄膜表面起伏都显著 下降,表面粗糙度分别降低为 5.0 nm 和 4.6 nm。 我们沿着 AFM 二维表面形貌图的划线给出了高 度起伏曲线,如图 2(g)所示。Control 样品表面起 伏很大,尤其是薄膜表面晶界位置的最大起伏高 度可以达到 60 nm。而 PEAI 和 o-F-PEAI 处理后 的钙钛矿薄膜最大起伏高度分别只有 20 nm 和 15 nm。实验结果表明,PEAI 和 o-F-PEAI 钝化层 可以有效填补钙钛矿晶界,降低表面粗糙度。已 有报道显示,不完美的钙钛矿表面和晶界会诱导 大量深能级缺陷态,导致器件性能和稳定性下 降^[19]。因此,PEAI和 o-F-PEAI 的钝化处理有望 抑制深能级缺陷态的产生。

接下来借助 X 射线衍射仪对 3 种钙钛矿薄 膜的晶体结构和成分进行了深入表征。图 3(a)、 (b)分别是不同浓度 PEAI 和 o-F-PEAI 处理后钙 钛矿薄膜的 X 射线衍射图。图 3(c)、(d)分别是 图 3(a)、(b)的细节放大图。所有的样品都在 14.5°、28.8°和 32.3°出现 3 个特别强的衍射峰, 分别对应于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿的 [110]、[220] 和 [310]衍射峰。在未处理的钙钛矿样品中,在 12.5°出现一个不属于钙钛矿的新衍射峰,对应于 钙钛矿的前驱体碘化铅(PbI₂)。这个结果说明 control 钙钛矿薄膜中还存在着未反应的 PbI₂。随 着 PEAI 和 o-F-PEAI 的覆盖,钙钛矿薄膜中的 PbI₂ 衍射峰在不断地下降,到浓度为 0.5 mg/mL





Fig. 2 (a) - (c)2D AFM images of control, PEAI, and o-F-PEAI treated perovskite films, respectively. (d) - (f)3D ADM images of the three kinds of perovskite films. (g) Height profiles of the three kinds of perovskite films

时完全消失。此时,两种钝化处理的钙钛矿薄膜 XRD 衍射谱中没有出现新的 PEAI 盐和 2D PEA₂PbI₄ 的衍射峰,还不能判断 PEAI 和 o-F-PEAI 与未反应的 PbI₂ 生成了二维钙钛矿还是维 持有机盐本身。通过加大两种有机盐的浓度到 5 mg/mL,XRD 衍射谱中依然没有新的衍射峰出 现,同时钙钛矿 110 向的衍射峰出现了明显的下 降,如图 3(d)所示,说明 3D 钙钛矿的含量在减 少。上述实验结果说明,PEAI 和 0-F-PEAI 在钙 钛矿薄膜表面诱导的钝化层没有形成 2D 钙钛矿 和维持有机盐本身,而是与钙钛矿薄膜中未反应 的 PbI₂ 和[PbI₆]相结合,生成准二维结构或者非 晶的钝化覆盖层,这与 Bai 等以及我们之前的工

作是一致的^[20-21]。

为了研究钝化层对钙钛矿薄膜缺陷复合行为 的影响,我们使用荧光寿命显微镜对 3 种钙钛矿 薄膜进行了荧光寿命成像,结果如图 4 所示。图 4(a)~(c)是 3 种钙钛矿薄膜的荧光寿命成像结 果。图中不同的颜色代表不同的荧光寿命,图片 的亮度代表荧光强度。图 4(d)是 3 种钙钛矿薄 膜的荧光寿命统计直方图,图 4(e)是代表性的时 间分辨荧光衰减曲线。荧光寿命成像技术使用 488 nm 的脉冲激光作为激发光,在 700~800 nm 的探测范围,对钙钛矿薄膜进行荧光寿命成像。 值得注意的是,钙钛矿在短波长范围具有很强的 光吸收强度,因此短波长激发光(488 nm)通常只



- 图 3 (a)不同浓度 PEAI 处理后钙钛矿薄膜的 X 射线衍射图,左上角为 PEAI 盐和 PEA₂PbI₄ 的 X 射线衍射图;(b)不同 浓度 o-F-PEAI 处理后钙钛矿薄膜的 X 射线衍射图;(c)和(d)分别是(a)和(b)的局部放大图。
- Fig. 3 (a) XRD pattern of perovskite films with different PEAI concentration. (b) XRD pattern of perovskite films with different o-F-PEAI concentration. (c), (d) Locally enlarged graphs of (a) and (b), respectively.



图4 (a)~(c)对照组、PEAI处理和 o-F-PEAI处理后钙钛矿薄膜的荧光寿命成像;(d)3种钙钛矿薄膜荧光寿命统计直 方图;(e)3种钙钛矿薄膜单个像素点时间分辨荧光衰减曲线。

Fig. 4 (a) – (c) PL lifetime images of control, PEAI, and o-F-PEAI treated perovskite films, respectively. (d) Statistical histograms of PL lifetimes from FLIM images of the three kinds of perovskite films. (e) Representative PL decay curves of the three kinds of perovskite films.

有 100 nm 的穿透深度,相比于薄膜厚度相差很 多。因此,荧光成像测试主要表征了钝化层对钙 钛矿薄膜表面的钝化结果。荧光寿命显微镜通过 对荧光信号进行时间分辨单光子计数,得到每个 像素点的荧光衰减曲线,如图 4(e)所示。曲线前 1.5 μs 为薄膜荧光的充分激发区域,是为了使脉 冲激光充分激发样品,得到更可靠的结果。在激 发光撤销后,由于每个荧光分子处于激发态的时 间长短不一,所以荧光强度整体呈指数衰减。因 此,可以对荧光衰减曲线进行单指数拟合获得荧 光寿命:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau), \qquad (1)$$

其中,当荧光强度衰减为初始强度 Io 的 1/e 时所 用的时间称为荧光寿命 τ,用于表征荧光分子在 激发态的平均停留时间,是荧光分子固有的一个 特征参数,和发光强度大小无关。根据荧光寿命 成像结果可以发现,没有钝化的 control 样品荧光 寿命都集中在 250 ns 左右, 而 PEAI(0.5 mg/mL) 和 o-F-PEAI(0.5 mg/mL)钝化处理后荧光寿命分 别增加到 340 ns 和 345 ns 左右。此外,图 4(d) 中显示 PEAI 和 o-F-PEAI 钝化处理后钙钛矿薄膜 中的光子数也有所增加。通常钙钛矿薄膜中的缺 陷态是作为载流子非辐射复合中心,导致荧光强 度明显下降和寿命显著降低。PEAI和 o-F-PEAI 钝化处理后的钙钛矿薄膜具有较多的光子数和较 长的荧光寿命,说明钙钛矿薄膜中的缺陷态密度 有了明显下降,缺陷诱导的光生载流子的非辐射 复合行为也因此被钝化层明显抑制。

为了进一步了解钝化层对钙钛矿太阳能电池 光伏性能的影响,构建了倒置结构钙钛矿太阳能 电池器件。器件结构如图 5(a)所示:ITO/PTAA: F4-TCNQ/PMMA/CH₃NH₃PbI₃/Passivation layer/ PCBM/Bphen/Al,整个器件的 SEM 截面图显示在 图 5(b)。在整个钙钛矿太阳能电池器件中,透明 ITO 作为器件阳极, PTAA 掺杂 F4-TCNQ 作为器 件的空穴传输层,薄层 PMMA 作为空穴界面钝化 层, CH₃NH₃PbI₃ 作为器件的活性层, PEAI 和 o-F-PEAI 作为表面钝化层, PCBM 作为电子传输层, Bphen 作为阴极界面修饰层,最后蒸镀金属铝作 为器件的阴极。

图5(c)是最优性能的 Control, PEAI, o-F-PEAI 器件的 J-V 曲线,器件的光伏性能参数汇总在表2 中。未经过处理的 Control 器件,在正向扫描(或反 向扫描)下,具有 22.8 mA/cm² (22.9 mA/cm²)的 Jsc 1.04 V(1.04 V)的开路电压 0.74(0.77)的填充 因子(Fill Factor, FF)以及 17.5% (18.3%)的 PCE。 Control 器件由于较大的表面缺陷浓度,导致 J-V 迟 滞效应存在。使用浓度为0.5 mg/mL的 PEAI 对钙 钛矿薄膜进行处理以后,PEAI 器件获得了最佳的光 伏性能。正向扫描(或反向扫描)下,PEAI器件的 J_{sc} 为23.5 mA/cm²(23.6 mA/cm²), V_{0c} 为1.15 V (1.15 V), FF 为 0.78 (0.78), PCE 为 20.9% (21.0%)。使用浓度为 0.5 mg/mL 的 o-F-PEAI 对钙钛矿薄膜进行处理以后, o-F-PEAI 器件获得 了最佳的光伏性能。正向扫描(或反向扫描)下,o-F-PEAI 器件的 J_{sc}为 23.9 mA/cm²(23.7 mA/cm²), Voc为1.15 V(1.15 V), FF为0.77(0.77), PCE为 21.1% (21.1%)。十分明显地, PEAI 和 o-F-PEAI 处理以后,器件性能由于表面和晶界位置的缺陷钝 化导致器件性能明显提高,同时 J-V 迟滞效应也被 明显抑制。图5(d)是3种器件外量子效率曲线, 根据外量子效率曲线积分, Jsc 分别为 22.1, 22.6, 22.9 mA/cm²,这些数值与 J-V 曲线测量的结果相 当吻合。此外,测试了3种器件最大功率点的稳态 输出曲线,如图5(e)所示。Control器件在持续光照 条件下有微弱的性能衰减,从18.6%下降到17.9%。

表 2 Control、PEAI、o-F-PEAI处理后性能最高的钙钛矿太阳能电池的光伏性能参数

Tab. 2 Photovoltaic performance parameters of best-performing control, PEAI treated and o-F-PEAI treated perovskite solar cells

器件	方向	$V_{\rm oc}/{ m V}$	$J_{\rm SC}/({ m mA}\cdot{ m cm}^{-2})$	FF	PCE/%
正 Control	正向	1.04	22.8	0.74	17.5
	反向	1.04	22.9	0.77	18.3
正向 PEAI 反向	正向	1.15	23.5	0.78	20.9
	反向	1.15	23.6	0.78	21.0
正向 o-F-PEAI 反向	正向	1.15	23.9	0.77	21.1
	反向	1.15	23.7	0.77	21.1



图 5 (a)本研究中钙钛矿太阳能电池的器件结构图;(b)PEAI处理后器件的界面 SEM 图;(c)Control,PEAI,o-F-PEAI 处理后性能最高的钙钛矿太阳能电池短路电流密度-电压曲线;(d)3种器件的外量子效率曲线;(e)3种器件的稳 态效率输出曲线;(f)3种器件的光伏性能箱式图

Fig. 5 (a) Schematic representation device structure of the perovskite solar cells. (b) Cross-section SEM image of the full device. (c) *J-V* curves of the best-performing control, PEAI-treated, and o-F-PEAI-treated perovskite solar cells. (d) EQE spectra of the three kinds of perovskite solar cells. (e) Steady-state power output of the three kinds of perovskite solar cells. (e) Box diagram of photovoltaic performance for the three kinds of perovskite solar cells.

而 PEAI 和 o-F-PEAI 钝化后的器件几乎没有性能 衰减。钝化后的器件表现出更好的光照稳定性。 此外,绘制了 3 种器件(6 个)的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 PCE 箱式图,如图 5(f) 所示。其结果进一步确认 了钝化层对钙钛矿太阳能电池光伏性能的提高 作用。 更多的光电测试被用于进一步分析钝化层 对钙钛矿太阳能电池的器件性能影响。图 6(a)、(b)分别显示了3种器件的开路电压与不 同光强的响应关系和尼奎斯特曲线。在不同光 强度下,测试 Voc响应可以获取器件的理想因 子。理想因子与器件中的陷阱辅助重组密切相 关,理想因子越靠近1则说明器件的缺陷越少。 可以看到未处理的器件理想因子为1.36,明显 大于 PEAI 和 o-F-PEAI 器件的 1.21 和 1.20。 这个结果进一步证实,PEAI 和 o-F-PEAI 钝化处



层对提高器件的效率具有重要意义。图6显示 了3种器件的尼奎斯特曲线,测试是在暗态环 境加0.9 V的偏压下完成。曲线可以被图6(b) 上部的等效电路图很好地拟合,从而获得器件 的串联电阻和复合电阻。Control,PEAI,o-F-PEAI 处理后钙钛矿太阳能电池串联电阻没有出现明显 的增大,分别为29.9,31.1,32.0 Ω 。而 PEAI 和 o-F-PEAI 处理后器件的复合电阻从6.1 k Ω 分别 增加到7.1 k Ω 和7.9 k Ω 。复合电阻的提高说明 钝化层对器件缺陷诱导的非辐射复合有明显抑制 作用。



图 6 (a) Control, PEAI, o-F-PEAI 处理后钙钛矿太阳能电池开路电压与不同光强的响应关系; (b) 3 种器件的尼奎斯特曲线。

Fig. 6 (a) Open-circuit voltage *versus* light intensity for the control, PEAI treated and o-F-PEAI treated perovskite solar cells. (b) Nyquist plots measured at 0.9 V applied voltage for the three kinds of devices.

最后,详细研究和分析了3种器件的稳定性。 图 7 是 Control, PEAI, o-F-PEAI 处理后钙钛矿太 阳能电池的效率随时间衰减曲线。在没有测试时 把器件保存在湿度为30%左右的暗箱中,测试时 在60%的空气中测试。没有钝化的器件在空气 中表现出最差的空气稳定性。由于铝电极的活性 很高,在潮湿环境下很快与钙钛矿反应,导致器件 快速衰减。因此,Control 器件在存放 24 h 以后剩 下自身0.1%的效率。PEAI 钝化以后器件表现 出更好的环境稳定性,在24h存储后还拥有自身 41%的光电转换效率。这是因为, PEAI 盐拥有更 长的烷基链,相比于 MA*离子更为疏水,PEA*离 子与钙钛矿[PbI。]单元之间的范德华相互作用更 强^[22-23]。因此, PEAI 器件相比于 Control 器件表 现出更好的环境稳定性。研究还发现, o-F-PEAI 钝化处理后的器件,由于氟离子的作用拥有更好 的环境稳定性,在24h存储以后还拥有初始64%

的效率,这个结果符合对 F 元素的预期。因为



图 7 Control, PEAI, o-F-PEAI 处理后钙钛矿太阳能电池 的效率随时间衰减曲线,器件保存在温度为 25 ℃、 湿度为 30% 的暗箱中。

Fig. 7 Efficiency degradation tracking of the unencapsulated control, PEAI treated, and o-F-PEAI treated perovskite solar cells under 30% relative humidity(RH) at 25 °C in a dark chamber. 有报道显示疏水性氟化分子具有疏水特性,可以 用于增强钙钛矿的湿度稳定性^[24-26]。尽管耐湿 性还与薄膜质量有关,但对比 PEAI 和 o-F-PEAI 钝化处理后的两种质量相似的薄膜时,氟化钝化 层比非氟化明显具有更高的湿度稳定性。

4 结 论

本研究发现,苯乙基碘化胺(PEAI)和邻氟苯乙 胺碘(o-F-PEAI)可以在 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿多晶薄 膜表面形成钝化层,通过表面覆盖和填补晶界降低 钙钛矿薄膜的表面粗糙度。其次,借助荧光寿命成 像测试结果,还发现钝化后的钙钛矿薄膜具有更多 的光子数和更长的荧光寿命,进一步说明 PEAI 和 o-F-PEAI 诱导的钝化层可以有效抑制多晶薄膜表面 和晶界位置的缺陷复合行为。基于倒置结构构建了 太阳能电池光伏器件。钝化后的钙钛矿太阳能电池 器件显示出更高的光电转换效率,最高可以达到 21.1%,并且没有电流迟滞效应出现。最后,发现 o-F-PEAI 中的 F 离子为钙钛矿薄膜提供了更好的稳定性, 因此在 24 h 存储以后还拥有初始 64% 的效率。

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.20210103.

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells
 [J]. J. Am. Chem. Soc., 2009,131(17):6050-6051.
- [2] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. Science, 2013,342(6156):341-344.
- [3] SALIBA M, MATSUI T, DOMANSKI K, et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance [J]. Science, 2016,354(6309):206-209.
- [4] GRÄTZEL M. The light and shade of perovskite solar cells [J]. Nat. Mater., 2014, 13(9):838-842.
- [5] NREL. Best research-cell efficiency chart [EB/OL]. 2021-03-18. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.
- [6] 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.
- [7] SHAO Y C, YUAN Y B, HUANG J S. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells [J]. Nat. Energy, 2016,1(1):15001-1-6.
- [8] TRESS W, MARINOVA N, INGANAS O, et al. Predicting the open-circuit voltage of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra: the role of radiative and non-radiative recombination [J]. Adv. Energy Mater., 2015,5(3):1400812-1-6.
- [9] YAO J Z, KIRCHARTZ T, VEZIE M, et al. Quantifying losses in open-circuit voltage in solution-processable solar cells
 [J]. Phys. Rev. Appl., 2015,4(1):014020-1-10.
- [10] 李兴鳌,刘维,楚亮. 钙钛矿太阳能电池缺陷钝化的研究进展 [J]. 南京邮电大学学报(自然科学版), 2021,41 (1):9-16.

LI X A, LIU W, CHU L. Recent advances on defect passivation of perovskite solar cells [J]. J. Nanjing Univ. Posts Telecommun. (Nat. Sci. Ed.), 2021,41(1):9-16. (in Chinese)

- [11] GUO F W, YANG B, YUAN Y B, et al. A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection [J]. Nat. Nanotechnol., 2012,7(12):798-802.
- [12] JENG J Y, CHEN K C, CHIANG T Y, et al. Nickel oxide electrode interlayer in CH₃NH₃PbI₃ perovskite/PCBM planarheterojunction hybrid solar cells [J]. Adv. Mater., 2014,26(24):4107-4113.
- [13] TIDHAR Y, EDRI E, WEISSMAN H, et al. Crystallization of methyl ammonium lead halide perovskites: implications for photovoltaic applications [J]. J. Am. Chem. Soc., 2014,136(38):13249-13256.
- [14] WANG D, LIU Z H, ZHOU Z M, et al. Reproducible one-step fabrication of compact MAPbl_{3-x}Cl_x thin films derived from mixed-lead-halide precursors [J]. Chem. Mater., 2014,26(24):7145-7150.
- [15] 胡婷. 杂化界面层及其聚合物和无铟钙钛矿太阳能电池 [D]. 南昌:南昌大学, 2017. HUT. Nanostructred Hybrids Interlayer for Polymer Solar Cells and Indium Free Perovskite Solar Cells [D]. Nanchang:

Nanchang University, 2017. (in Chinese)

- [16] 魏静, 王秋雯, 孙相彧, 等. 准二维钙钛矿太阳能电池的研究进展 [J]. 中国光学, 2021,14(1):100-116.
 WEI J, WANG Q W, SUN X Y, et al. Research progress of quasi-two-dimensional perovskite solar cells [J]. Chin. Opt., 2021,14(1):100-116. (in Chinese)
- [17] 王宏磊, 吕文珍, 唐星星, 等. 二维钙钛矿材料及其在光电器件中的应用 [J]. 化学进展, 2017, 29(8):859-869.
 WANG H L, LV W Z, TANG X X, et al. Two-dimensional perovskites and their applications on optoelectronic devices [J].
 Progr. Chem., 2017, 29(8):859-869. (in Chinese)
- [18] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. Nature, 2013,501(7467):395-398.
- [19] NI Z Y, BAO C C, LIU Y, et al. Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells [J]. Science, 2020,367(6487):1352-1358.
- [20] ZHANG F, HUANG Q X, SONG J, *et al.* Growth of amorphous passivation layer using phenethylammonium iodide for high-performance inverted perovskite solar cells [J]. *Sol. RRL*, 2020, 4(2):1900243-1-8.
- [21] BAI Y, XIAO S, HU C, et al. Dimensional engineering of a graded 3D-2D halide perovskite interface enables ultrahigh V_{oc} enhanced stability in the p-i-n photovoltaics [J]. Adv. Energy Mater., 2017,7(20):1701038-1-8.
- [22] QUAN L N, YUAN M J, COMIN R, et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites [J]. J. Am. Chem. Soc., 2016,138(8):2649-2655.
- [23] GRANCINI G, ROLDáN-CARMONA C, ZIMMERMANN I, et al. One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering [J]. Nat. Commun., 2017,8:15684-1-8.
- [24] SLAVNEY A H, SMAHA R W, SMITH I C, et al. Chemical approaches to addressing the instability and toxicity of leadhalide perovskite absorbers [J]. Inorg. Chem., 2017, 56(1):46-55.
- [25] ZHOU Q,LIANG L S,HU J J, et al. High-performance perovskite solar cells with enhanced environmental stability based on a (p-FC₆H₄C₂H₄NH₃)₂[PbI₄] capping layer [J]. Adv. Energy Mater., 2019,9(12):1802595-1-11.
- [26] LIU Y H, AKIN S, PAN L F, et al. Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22% [J]. Sci. Adv., 2019,5(6):eaaw2543-1-9.



王松(1992 -),男,江西宜春人,硕 士研究生,2016 年于南昌航空大学 获得学士学位,主要从事钙钛矿太 阳能电池的研究。 E-mail: 417810363@qq.com



张帆(1990 -),男,山西侯马人,博士, 副研究员,2017 年于太原理工大学获 得博士学位,主要从事高性能钙钛矿 太阳能电池的研究。 E-mail: fanzhang@ szu. edu. cn