

基于埋底界面修饰策略制备正式钙钛矿太阳能电池*

商文丽^{1)3)#} 王立坤^{3)#} 张晓春¹⁾³⁾ 岳鑫²⁾³⁾ 李一锋¹⁾³⁾万政慧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 11 月 4 日收到; 2024 年 11 月 26 日收到修改稿)

二氧化锡是正式钙钛矿太阳能电池理想的电子传输层材料. 二氧化锡与钙钛矿之间的界面缺陷是制约钙钛矿太阳能电池转换效率提高的关键因素. 因此, 本文提出了一种基于埋底界面修饰策略制备正式钙钛矿太阳能电池的方法. 通过在二氧化锡中掺杂甲基溴化胺, 形成埋底界面, 减少了二氧化锡与钙钛矿之间的界面缺陷, 提升了二氧化锡的电子迁移率, 并促进高质量钙钛矿材料的生长, 制备的正式钙钛矿太阳能电池转换效率达 23.12%, 为制备高效正式钙钛矿太阳能电池提供了一种有效策略.

关键词: 正式, 钙钛矿太阳能电池, 埋底界面, 甲基溴化胺**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj**DOI:** 10.7498/aps.74.20241549**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241549

1 引言

钙钛矿太阳能电池因其转换效率高、制备简单、成本低等优点受到广泛关注. 正式结构 (n-i-p) 钙钛矿太阳能电池是最早进行研究的钙钛矿太阳能电池, 其电子传输层 (n 层) 最早选用的是二氧化钛 (TiO_2)^[1-3], 然而 TiO_2 的光催化作用会引起钙钛矿太阳能电池的不稳定. 二氧化锡 (SnO_2) 由于具有光稳定性好、电子迁移率高、易于低温制备等优点, 成为电子传输层理想的材料^[4,5].

SnO_2 与钙钛矿层之间的界面缺陷是限制正式钙钛矿太阳能电池转换效率提高的关键因素^[6-8]. 尤

其是 SnO_2 表面未配位的 Sn^{4+} 和 $-\text{OH}$ 基团会与钙钛矿发生去质子化反应^[9,10]. 为解决这一问题, 很多研究组都进行了相关的工作, 包括用有机材料、无机材料或者纳米颗粒处理 SnO_2 表面以及在 SnO_2 表面沉积低维钙钛矿材料, 从而抑制缺陷, 调整能带匹配. 2019 年, Li 等^[11] 通过在 SnO_2 中引入 NH_4Cl 来抑制深能级缺陷, 提高电子迁移率, 获得了转换效率为 21.38% 的正式钙钛矿太阳能电池. 2020 年, Jung 等^[12] 在 SnO_2 中掺杂 NH_4F 降低 SnO_2 表面的缺陷态密度, 制备的正式钙钛矿太阳能电池, 转换效率达 23.2%. Parida 等^[13] 在 SnO_2 中掺杂 TMACl , TMA^+ 和 Cl^- 可以钝化 SnO_2 中的氧空位缺陷并且提升 SnO_2 的导带, 制备的无机正式

* 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@lnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hwang1606@dicp.ac.cn

钙钛矿太阳能电池转换效率达 13.8%.

从以上研究中可以看出, 铵盐可以有效减少 SnO_2 与钙钛矿的界面缺陷, 并且可以调节 SnO_2 的能带结构, 从而提升钙钛矿太阳能电池性能. 基于此, 本文提出了一种基于埋底界面策略制备正式钙钛矿太阳能电池的方法. 通过在 SnO_2 中掺杂甲基溴化胺 (MABr) 形成埋底界面, 可以减小 SnO_2 表面的缺陷, 提升 SnO_2 的电子迁移率, 并且促进高质量钙钛矿薄膜的生长, 进而制备高效率正式钙钛矿太阳能电池.

2 实验部分

2.1 实验材料与试剂

氟掺杂氧化锡玻璃 (fluorine-doped tin oxide, FTO) 购置于营口奥匹维特新能源科技有限公司; 碘化铅 (98%) 和溴化铅 (98%) 购自梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司; 碘化铯 (99.999%)、甲基溴化胺 (99.9%)、甲脒氢碘酸盐 (99.995%)、甲基氯化胺 (99.995%)、辛基溴化胺 (OABr)、2, 2', 7, 7'-四 (N, N-二 (4-甲氧基苯基) 胺基)-9, 9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD) (99.5%) 均购置于西安浴日光能股份有限公司; SnO_2 胶体前驱体 (二氧化锡 (IV), 15% 水胶体分散液) 购自阿法埃莎 (中国) 化学有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) (99.9%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; [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; 异丙醇 (IPA) (99.9%)、4-叔丁基吡啶 (t-BP) (98%)、乙腈 (99.93%)、双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺锂 (Li-TFSI) (99.99%) 购自西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 氯代苯 (99.5%) 购置于国药集团化学试剂有限公司; 金 (99.999%) 购自中诺新材 (北京) 科技有限公司.

2.2 器件的制备

依次使用去离子水、异丙醇和乙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. 旋涂前, 将清洗好的衬底用氮气吹干并贴好高温胶带作为电极.

将 2.5 cm×2.5 cm 的 glass/FTO 衬底用等离子体设备处理, 采用 23 sccm (1 sccm = 1 mL/min @ (0 °C, 1.013×10⁵ Pa)) 的氩气处理 2.5 min 增加衬

底表面浸润性. 对于 SnO_2 胶体前驱体的制备, 15% SnO_2 胶体前驱体用去离子水稀释, SnO_2 胶体与去离子水的体积比为 1:4, 超声分散 10 min 备用. 将稀释的 SnO_2 胶体前驱体以 2500 rad/min 的转速自旋涂覆 30 s, 然后将 glass/FTO/ SnO_2 衬底在 100 °C 环境空气中退火 10 min. 对于埋底界面修饰的样品, 称取 6 mg 的 MABr 加入 1 mL 稀释好的 SnO_2 胶体前驱体中超声 10 min, 将前驱体以 2500 rad/min 的转速在衬底上旋涂 30 s, 随后置于 100 °C 热板上退火 10 min, 最后转移至等离子体设备中, 用 23 sccm 的氩气处理 2.5 min, 移至手套箱. 在氮气手套箱中称取 0.602 g 碘化铅、0.212 g 碘甲脒、0.019 g 碘化铯、0.008 g 甲基溴化胺、0.025 g 溴化铅加入到带有磁子的样品瓶中, 再加入 0.015 g 甲基氯化胺作为添加剂, 依据碘化铅、碘甲脒、碘化铯、甲基溴化胺、溴化铅的分子量, 可以计算出钙钛矿的组分及具体含量为 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.95}\text{MA}_{0.05})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$. 加入 800 μL N, N-二甲基甲酰胺和 200 μL 二甲基亚砜, 将配制好的钙钛矿溶液放到磁力搅拌器上搅拌 12 h. 搅拌完成后, 使用一个孔径为 0.45 μm 的滤芯将其过滤, 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/ SnO_2 衬底上, 以 30 s, 5000 rad/min 的工艺旋涂 (加速度为 3000 rad/(min·s)), 在剩余 10 s 时滴加 150 μL 氯代苯反溶剂, 然后将其放在热台上 110 °C 退火 20 min. 随后, 将 120 μL 0.25 mg/mL OABr 的异丙醇溶液以 5000 rad/min, 40 s (加速度为 5000 rad/(min·s)) 的工艺旋涂到 glass/FTO/ SnO_2 /PVK 上, 并在 100 °C 热板上退火 10 min. 空穴传输层 Spiro-OMeTAD 溶液的配制: 称取 90 mg Spiro-OMeTAD 粉末溶于 1 mL 氯苯中, 加入 36 μL t-BP 和 22 μL Li 盐溶液. Li 盐溶液是将 520 mg 双 (三氟甲基磺酰基) 亚胺锂溶于 1 mL 乙腈. 在钙钛矿薄膜上旋涂 Spiro-OMeTAD 溶液, 旋涂工艺为 3000 rad/min, 30 s (加速度为 5000 rad/(min·s)), 最后置于热蒸发设备中蒸镀 50 nm 的金电极.

2.3 测试与表征

X-射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS)、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 FLS920 谱仪在室温空气中测得; Mott-Schottky 测试分析使用的是 Zahner Zennium IM6e 电化学工作站测得; 空间电荷限制电流 (space-charge-limited current, SCLC) 的测量在暗态下使用 Keithley 2450 数据源表, 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) 用 Cu K α 1 SmartLab 衍射仪分析 ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$); 原子力显微镜 (AFM) 测试采用 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 埋底界面修饰策略对电子传输层 (SnO_2) 性能的影响

电子传输层 SnO_2 中含有 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 两种离子, 其中 Sn^{2+} 有助于提升 SnO_2 的电导率, 从而改

进从 SnO_2 到电极的电荷提取效率^[14,15]. 为了研究埋底界面修饰策略对 SnO_2 中 Sn^{4+} 的影响, 制备了未修饰样品 (glass/FTO/ SnO_2) 和埋底界面修饰样品 (glass/FTO/ SnO_2 +MABr), 分别测试 XPS, 结果如图 1 所示. 图 1(a) 中未修饰样品中 XPS 图谱的 494.97 eV 和 486.57 eV 两个峰分别对应着 Sn 3d $_{3/2}$ 和 Sn 3d $_{5/2}$, 相比于未修饰样品, 埋底界面修饰样品中的 Sn 3d $_{3/2}$ 和 Sn 3d $_{5/2}$ 两个峰位置均向更高的结合能发生了 0.54 eV 偏移, 说明 MABr 与 SnO_2 之间发生了反应. 通过对 Sn 3d $_{3/2}$ 和 Sn 3d $_{5/2}$ 峰进行分峰拟合可以得出 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 两种离子所占的比例, 从图 1(c), (e) 可以看出, 相比于未修饰样品, 埋底界面修饰样品中的 Sn^{2+} 离子所占的总比例由 65.46% 提升到 66.31%, Sn^{4+} 离子的减少是由于 Sn^{4+} 与 MA^+ 中的 N 原子发生了反应^[16]. 我们还考察了 SnO_2 中 O 1s 的 XPS 测试结果, 从图 1(b) 可以看出, 埋底界面修饰样品中的 O 1s 峰位由 530.60 eV 向更高的结合能偏移了 0.47 eV. 同样地, 通过对 O 1s 峰进行分峰拟合可得出 O^{2-} 和 OH^- 两种离子所占的比例, 如图 1(d), (f) 所示. 从图 1(d),

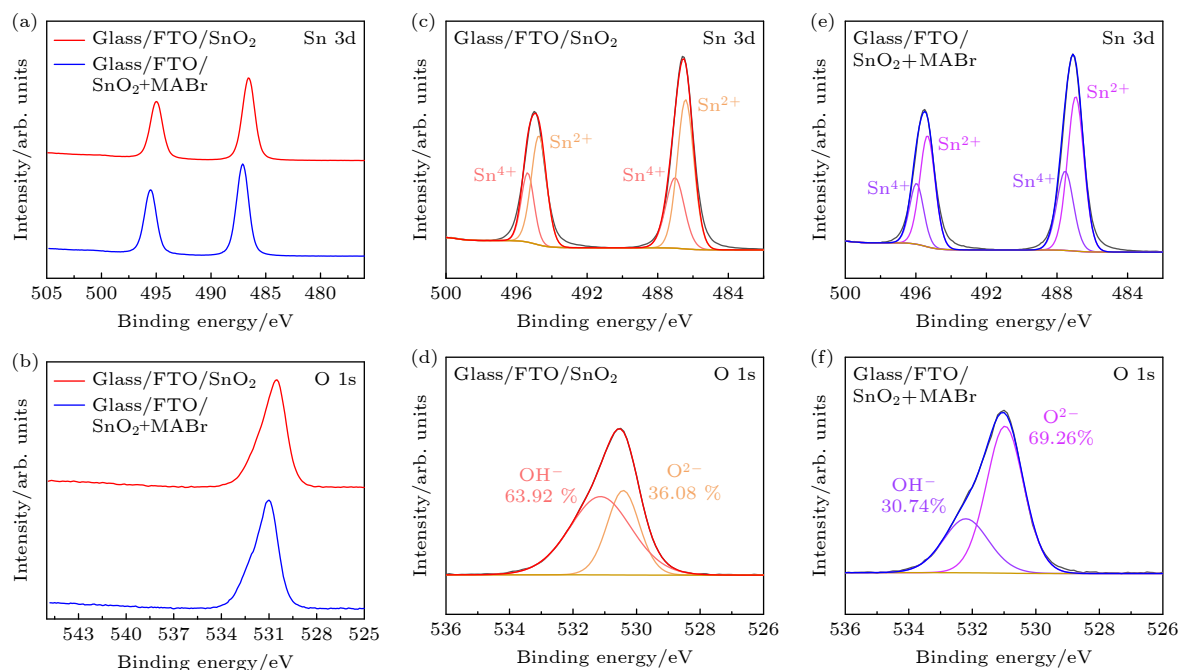


图 1 SnO_2 的 XPS 光谱 (a) 未修饰样品 (红线) 和埋底界面修饰样品 (蓝线) 的 Sn 3d; (b) 未修饰样品 (红线) 和埋底界面修饰样品 (蓝线) 的 O 1s; (c) 未修饰样品 Sn 3d 的拟合光谱; (d) 未修饰样品 O 1s 的拟合光谱; (e) 埋底界面修饰样品 Sn 3d 的拟合光谱; (f) 埋底界面修饰样品 O 1s 的拟合光谱

Fig. 1. XPS spectra of SnO_2 : (a) Sn 3d for unmodified samples (red line) and buried interface modified samples (blue line); (b) O 1s for unmodified samples (red line) and buried interface modified samples (blue line); (c) fitting spectra of Sn 3d for unmodified samples; (d) fitting spectra of O 1s for unmodified samples; (e) fitting spectra of Sn 3d for buried interface modified samples; (f) fitting spectra of O 1s for buried interface modified samples.

(f) 可以看出, 相比于未修饰样品, 埋底界面修饰样品中的 OH⁻ 离子所占比例由 63.92% 下降到 30.74%, 说明 MA⁺ 与 OH⁻ 离子发生了反应. 据报道, OH⁻ 离子是缺陷态, 会引起非辐射复合^[17]. 因此, OH⁻ 离子的减小可以抑制 SnO₂ 表面的电荷复合, 增强电子传输^[18].

我们进一步通过空间电荷限制电流 (space-charge-limited current, SCLC) 测试考察了埋底界面修饰策略对电子迁移率的影响, 测试结果如图 2(a) 所示. 电子迁移率的计算公式为^[19]

$$\mu_e = \frac{8JL^3}{9\varepsilon_0\varepsilon_r(V_{app} - V_r - V_{bi})}, \quad (1)$$

其中, L 代表钙钛矿电池器件的厚度, μ 为迁移率, ε_0 是真空介电常数, ε_r 是相对介电常数, V_{app} 是外加电压, V_r 是参考电压, V_{bi} 是内建电压.

从 (1) 式计算可以得出, 相比于未修饰样品, 埋底界面修饰的 SnO₂ 样品的电子迁移率由 $0.66 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提升到 $0.90 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 增强了对电子的传输能力.

此外, 图 2(b) 为样品透光率测试结果. 由图 2(b) 可以看出, 埋底界面修饰策略不会降低 SnO₂ 的透光率, 这可以保证太阳能电池有足够的光吸收^[20].

图 3 所示为样品的 SEM, AFM 和水接触角测试结果. 从图 3(a), (b) 可以看出, 埋底界面修饰后的 SnO₂ 的粒径尺寸更大, 表面形貌更加致密. 由于 SnO₂ 粒径尺寸的变大和表面形貌的致密, 相应地, 埋底界面修饰后的 SnO₂ 粗糙度由 16.5 nm 降低到 16.1 nm, 结果如图 3(c), (d) 所示. 水接触角的结果与粗糙度相反, 埋底界面修饰后的 SnO₂ 水接触角由 7.5° 增大到 15.8°, 水接触角变大说明经

埋底界面修饰后, SnO₂ 的疏水性增强, 据文献^[21,22]报道, 疏水性强的电子传输层更有助于形成大尺寸的钙钛矿晶粒.

综上所述, 经 MABr 埋底界面修饰后, SnO₂ 中的 Sn⁴⁺ 和 OH⁻ 含量减少, Sn²⁺ 和 O²⁻ 含量增多, 这会引起 SnO₂ 表面缺陷态密度减少、电子迁移率变大, 从而增强电子的传输. 此外, 经 MABr 埋底界面修饰后, SnO₂ 的粗糙度变小, 疏水性增强, 这些都有利于大尺寸钙钛矿晶粒的生长.

3.2 埋底界面修饰策略对钙钛矿薄膜性能的影响

对于正式钙钛矿太阳能电池, 电子传输层直接影响了钙钛矿薄膜生长的形貌以及缺陷. 为了研究埋底界面修饰策略对钙钛矿薄膜性能的影响, 我们制备了未修饰样品 (glass/FTO/SnO₂/PVK) 和埋底界面修饰样品 (glass/FTO/SnO₂+MABr/PVK). 图 4 所示为不同 SnO₂ 上钙钛矿薄膜的 SEM 结果. 从图 4(a), (b) 可以看出, 在经埋底界面修饰后的 SnO₂ 上生长的钙钛矿薄膜, 晶粒变大, 晶界变少, 这会显著减少钙钛矿表面载流子复合. 从晶粒尺寸数量分布柱状图 (图 4(c)) 可以直观地看出, 未修饰样品中钙钛矿晶粒尺寸大多分布在 250—350 nm 之间; 埋底界面修饰样品中钙钛矿晶粒尺寸大多分布在 350—450 nm 之间. 增大的晶粒尺寸会减少晶界, 进而减少薄膜缺陷, 所以电池的开路电压和填充因子得到了提升^[23,24]. 图 5 为不同 SnO₂ 上钙钛矿薄膜的 AFM 结果和水接触角测试结果. 从图 5(a), (b) 可以看出, 与在未经修饰的 SnO₂ 上生长的钙钛矿薄膜相比, 在经埋底界面修饰后的 SnO₂ 上生长

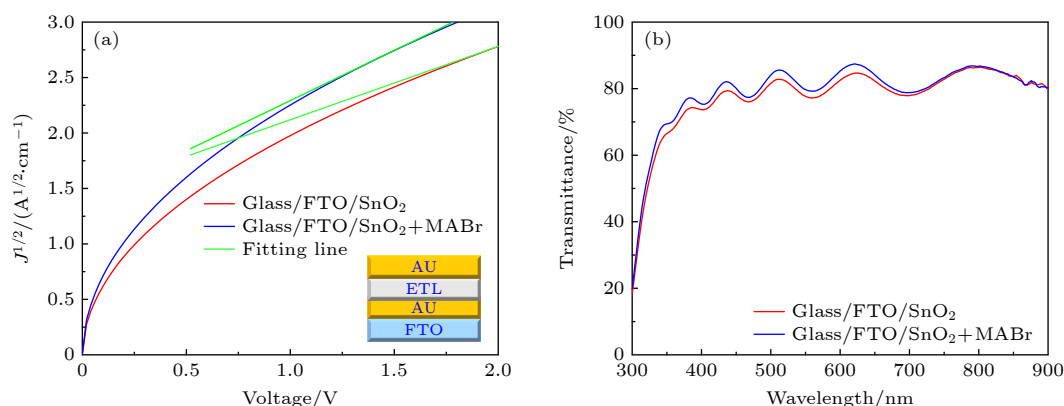


图 2 (a) SnO₂ 薄膜的电子迁移率; (b) 未修饰样品 (红线) 和埋底界面修饰样品 (蓝线) SnO₂ 的透过率光谱

Fig. 2. (a) Electron mobility of SnO₂ films; (b) transmission spectra of SnO₂ for unmodified samples (red line) and buried interface modified samples (blue line).

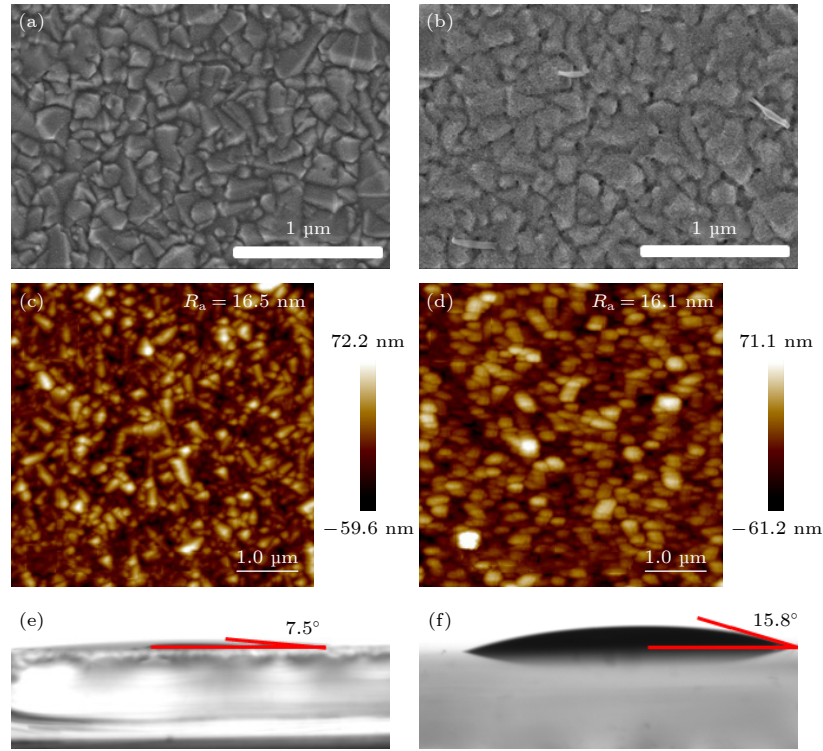


图3 SnO_2 薄膜的 SEM 图 (a) 未修饰样品, (b) 埋底界面修饰样品; SnO_2 薄膜的 AFM 图 (c) 未修饰样品, (d) 埋底界面修饰样品; SnO_2 薄膜的水接触角图 (e) 未修饰样品, (f) 埋底界面修饰样品

Fig. 3. SEM images of SnO_2 films for (a) unmodified samples, (b) buried interface modified samples; AFM images of SnO_2 films for (c) unmodified samples, (d) buried interface modified samples; water contact angle images of SnO_2 films for (e) unmodified samples, (f) buried interface modified samples.

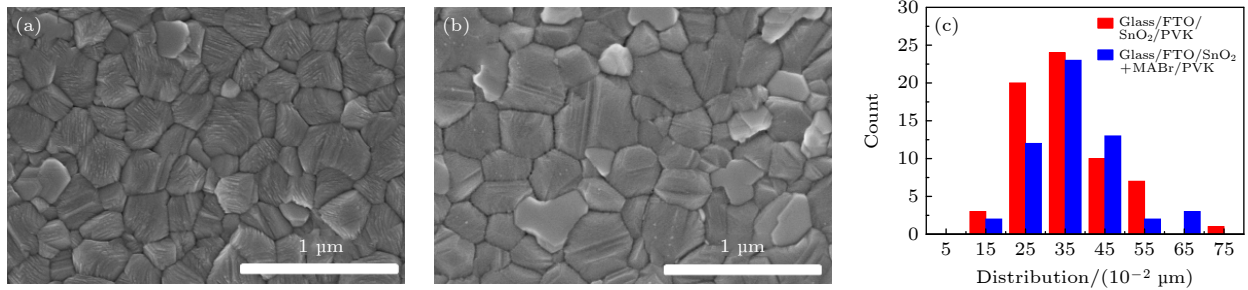


图4 钙钛矿薄膜的 SEM 图 (a) 未修饰样品; (b) 埋底界面修饰样品; (c) 钙钛矿薄膜晶粒尺寸数量分布柱状图

Fig. 4. SEM images of perovskite films: (a) Unmodified samples; (b) buried interface modified samples; (c) histogram of grain size distribution in perovskite thin films.

的钙钛矿薄膜的粗糙度由 17.8 nm 降低到 13.9 nm, 说明埋底界面修饰策略可以使生长的钙钛矿薄膜表面更加平整, 这可以抑制钙钛矿表面的非辐射复合, 并通过与电荷传输层更好的接触来实现界面处的电荷提取. 从图 5(c), (d) 可以看出, 界面修饰策略使钙钛矿薄膜的水接触角由 55.7° 增大到 80.3°, 较大的水接触角可以保护钙钛矿薄膜免遭水汽的侵入, 从而提升钙钛矿薄膜的稳定性^[16].

为进一步考察埋底界面修饰策略对钙钛矿薄膜结构的影响, 我们测试了不同 SnO_2 上生长的钙

钛矿薄膜的 XRD, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 在埋底界面修饰的 SnO_2 上生长的钙钛矿薄膜, (001) 晶相强度得到了增强, FWHM 由 0.160° 减小到 0.148°, 说明埋底界面修饰策略使钙钛矿薄膜晶粒尺寸变大, 这也与图 4 得到的结果相一致. 此外, 我们还测试了钙钛矿薄膜的 PL 和 TRPL 谱, 以考察埋底界面修饰策略对钙钛矿薄膜与电子传输层之间电荷提取能力的影响, 结果如图 7 所示. 从图 7(a) 可以看出, 埋底界面修饰后的钙钛矿薄膜的 PL 峰强度减弱, 说明经埋底界面修饰后 SnO_2

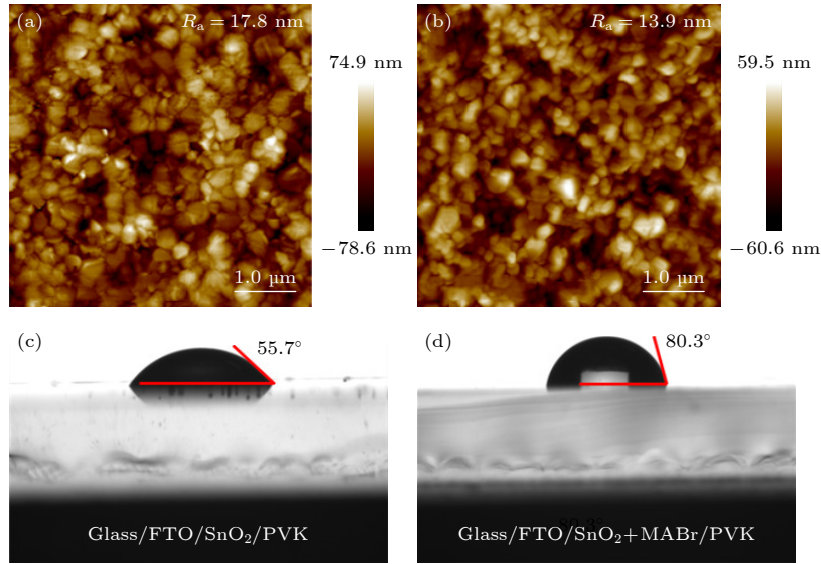


图 5 钙钛矿薄膜的 AFM 图, 其中 (a) 未修饰样品, (b) 埋底界面修饰样品; 钙钛矿薄膜的水接触角图, 其中 (c) 未修饰样品, (d) 埋底界面修饰样品

Fig. 5. AFM images of perovskite films for (a) unmodified samples, (b) buried interface modified samples; water contact angle images of perovskite thin films for (c) unmodified samples, (d) buried interface modified samples.

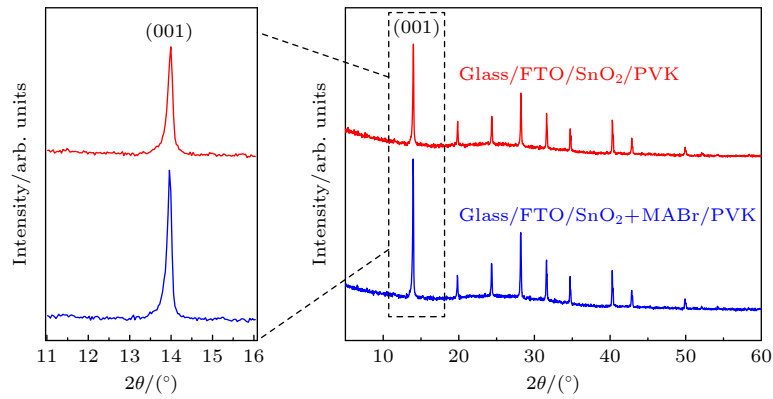


图 6 未修饰样品 (红线) 和埋底界面修饰样品 (蓝线) 的 XRD 图和 (001) 晶相的放大图

Fig. 6. XRD patterns of unmodified samples (red line), buried interface modified samples (blue line), and enlarged images of the (001) crystal phase.

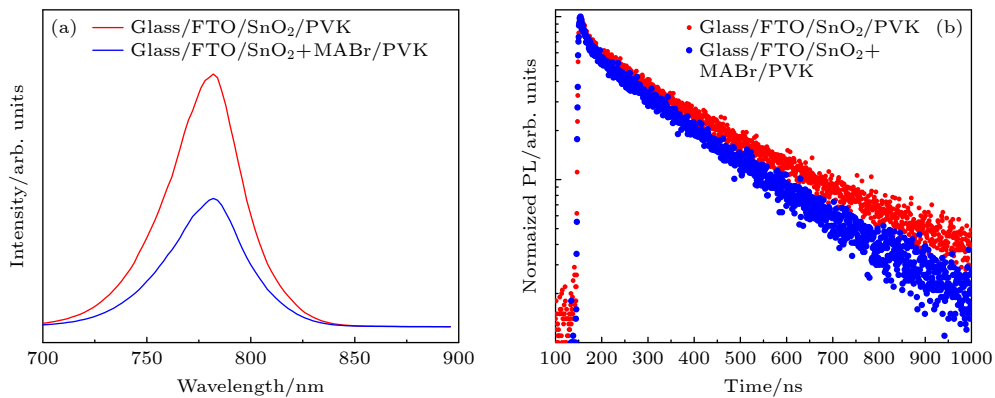


图 7 钙钛矿薄膜的 (a) PL 图谱和 (b) TRPL 图谱, 其中红线为未修饰样品, 蓝线为埋底界面修饰样品

Fig. 7. (a) PL spectra and (b) TRPL spectra of unmodified samples (red line) and buried interface modified samples (blue line).

表 1 未修饰样品钙钛矿薄膜; 埋底界面修饰样品的钙钛矿薄膜的 TRPL 光谱拟合参数

Table 1. TRPL spectral fitting parameters for unmodified perovskite film samples and buried interface modified perovskite film samples.

	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	$T_{\text{average}}/\text{ns}$
Glass/FTO/SnO ₂ /PVK	20.83	430.0	229.93	1.31	27.63
Glass/FTO/SnO ₂ +MABr/PVK	16.62	3165.42	243.48	1.24	17.91

与钙钛矿薄膜之间的电荷提取能力变强. 图 7(b) 为不同 SnO₂ 上生长的钙钛矿薄膜的 TRPL 谱, 从图中可以看出, 埋底界面修饰后的钙钛矿薄膜的载流子衰减速率变快. 更进一步地, 利用双指数模型拟合 TRPL 衰减曲线来计算载流子寿命, 载流子寿命可以用 (2) 式计算:

$$f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + B. \quad (2)$$

平均寿命由 (3) 式计算得出:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (3)$$

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. 计算得到的载流子寿命具体参数如表 1 所示. 结果显示在未修饰 SnO₂ 上生长的钙钛矿薄膜载流子平均寿命达 27.63 ns, 在埋底界面修饰的 SnO₂ 上生长的钙钛矿薄膜载流子平均寿命达 17.91 ns, 降低了 12.65 ns. 载流子寿命的降低说明埋底界面修饰策略抑制了钙钛矿薄膜与电子传输层之间的非辐射复合.

为了进一步量化 SnO₂/钙钛矿表面的缺陷态密度, 根据空间电荷的限制电流模型, 对纯电子器件 glass/FTO/SnO₂/PVK/PCBM/Ag 以及 glass/FTO/SnO₂+MABr/PVK/PCBM/Ag 进行暗态的 I - V 测试, 结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 未修饰器件和埋底界面修饰器件的陷阱填充极限电压 (V_{TFL})^[25] 分别为 0.29 V 和 0.24 V. 在确定陷阱填充极限电压之后, 缺陷态密度 N_t 可由 (4) 式计算:

$$N_t = \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{\text{TFL}}}{eL^2}, \quad (4)$$

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, ϵ_0 为真空介电常数 (8.8542×10^{-14} F/cm), 由缺陷态密度公式可以得出未修饰器件和埋底界面修饰器件的 N_t 分别为 $6.01 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 这再次说明埋底界面修饰策略可以减少钙钛矿的缺陷态密度, 从而会提升电池的开路电压和填充因子.

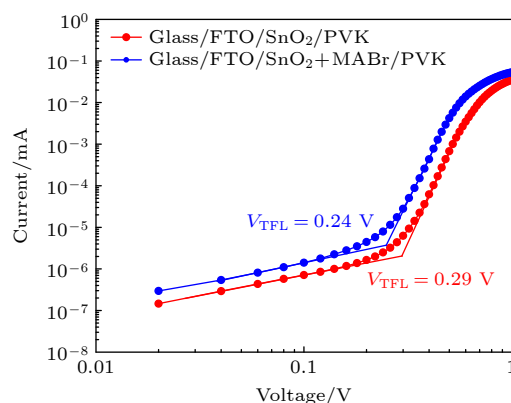


图 8 未修饰样品 (红线) 和埋底界面修饰样品 (蓝线) 的 SCLC 曲线

Fig. 8. SCLC curves of unmodified samples (red line) and buried interface modified samples (blue line).

综上所述, 埋底界面修饰策略可以促进高质量钙钛矿薄膜的生长, 钙钛矿薄膜晶粒尺寸变大且晶界变少, 有利于减小钙钛矿薄膜的缺陷; 表面粗糙度变小, 水接触角变大, 有利于提升钙钛矿薄膜的稳定性; 电子传输层 SnO₂ 与钙钛矿薄膜之间的缺陷变少, 有利于电荷的提取.

3.3 埋底界面修饰策略对钙钛矿太阳能电池性能的影响

我们制备了结构为 glass/FTO/SnO₂/PVK/Spiro-OMeTAD/Au 未修饰钙钛矿太阳能电池和结构为 glass/FTO/SnO₂+MABr/PVK/Spiro-OMeTAD/Au 埋底界面修饰钙钛矿太阳能电池, 研究界面修饰策略对钙钛矿太阳能电池性能的影响. 相关测试结果如图 9 所示. 图 9(a) 为两种电池的正反扫 J - V 结果, 未修饰钙钛矿太阳能电池正反扫的转换效率分别为 17.70% 和 21.57%, 埋底界面修饰钙钛矿太阳能电池正反扫的转换效率分别为 22.56% 和 23.12%. 具体参数如表 2 所示. 在钙钛矿器件 J - V 测试中, 由于离子迁移、界面载流子动力学和钙钛矿薄膜中的深陷阱效应等影响往往导致正反扫 J - V 曲线不重合, 这种迟滞现象是钙钛矿中比较常见的. 通常采用迟滞因子 (hysteresis-index, H) 来

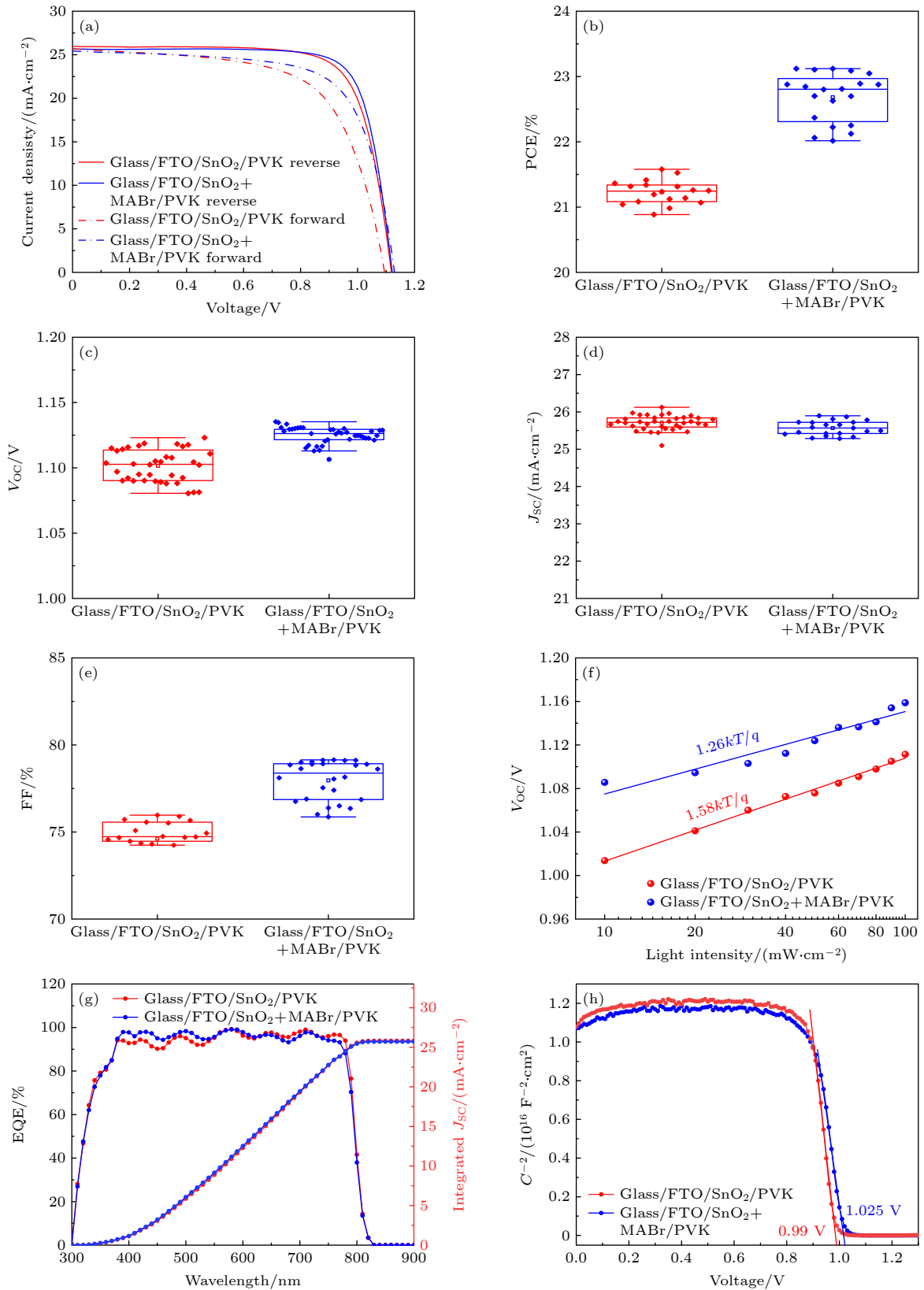


图 9 钙钛矿电池 (a) 正向和反向扫描的 $J-V$ 曲线; (b) PCE 箱线图; (c) V_{OC} 箱线图; (d) J_{SC} 箱线图; (e) FF 箱线图; (f) V_{OC} 随光强变化曲线图; (g) EQE 曲线图; (h) 莫特-肖特基曲线

Fig. 9. Perovskite solar cells: (a) $J-V$ curves for forward and reverse scans; (b) box plot of PCE; (c) box plot of V_{OC} ; (d) box plot of J_{SC} ; (e) box plot of FF; (f) curves of V_{OC} varying with light intensity; (g) EQE curves; (h) Mott-Schottky curves.

表 2 钙钛矿太阳能电池参数
Table 2. Parameters of Perovskite Solar Cells.

Devices		V_{OC}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%
glass/FTO/SnO ₂ /PVK/Spiro-OMeTAD/Au	Forward	1.09	25.67	63.88	17.70
	Reverse	1.11	25.96	75.08	21.57
glass/FTO/SnO ₂ +MABr/PVK/Spiro-OMeTAD/Au	Forward	1.12	25.84	77.78	22.56
	Reverse	1.12	25.80	79.90	23.12

定量衡量迟滞程度, 如 (5) 式所示:

$$H = \frac{P_r - P_f}{P_f}, \quad (5)$$

其中, P_r 为反向扫描的电池效率, P_f 为正向扫描的电池效率. 通过计算可以得出, 未修饰钙钛矿太阳电池和埋底界面修饰钙钛矿太阳电池的迟滞因子 (H) 分别为 17% 和 3%, H 值减小说明埋底界面修饰策略可以有效减小钙钛矿太阳电池的迟滞现象. 图 9(b)—(e) 分别为钙钛矿太阳电池的转换效率、开路电压、短路电流密度和填充因子的统计分布图. 可以看出, 埋底界面修饰策略钙钛矿太阳电池转换效率的提高得益于开路电压和填充因子的提高. 为研究埋底界面修饰策略对电池填充因子的影响, 我们测试了 V_{OC} 随光强变化的曲线, 如图 9(f) 所示. 钙钛矿太阳电池的 V_{OC} 与光强的对数具有线性相关性, 如 (6) 式所示:

$$K = \frac{nk_B T}{q}, \quad (6)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数, n 是理想因子, T 是热力学温度, q 是基本电荷. 斜率与 $k_B T/q$ 的偏差被指定为陷阱辅助复合^[26]. 从图 9(f) 可以看出, 相比未修饰样品的斜率 1.58, 埋底界面修饰策略样品的斜率为 1.26, 斜率较小, 说明有效抑制陷阱辅助复合. 因此, 电池的填充因子得以提高. 图 9(g) 为未修饰电池和埋底界面修饰电池的 EQE 图, 从图中可以看出, 埋底界面修饰电池的短路电流密度和未修饰器件的短路电流密度几乎相等, 说明 MABr 的掺杂没有降低 SnO₂ 的透光率.

为研究埋底界面修饰策略对开路电压的影响, 我们测量了电池的电容-电压曲线, 如图 9(h) 所示. 根据 Mott-Schottky 方程^[27,28], 可得到内建电场 (V_{bi}):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{e} \right), \quad (7)$$

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. 结果如图 9(h) 所示, 未修饰样品的内建电势为 0.99 V, 埋底界面修饰样品的内建电势提升为 1.025 V. 内建电场的增强会促进光生载流子的分离, 因此埋底界面修饰策略会提升电池的开路电压.

综上所述, 埋底界面修饰策略可以提高电池的内建电场, 抑制电池的陷阱辅助复合, 进而提高电池的开路电压、填充因子和转换效率, 并且有效抑制了电池的迟滞现象.

4 结 论

本研究工作采用埋底界面修饰策略制备高效正式钙钛矿太阳电池. 结果表明, 经埋底界面修饰后, SnO₂ 中的 Sn⁴⁺ 和 OH⁻ 含量减小, Sn²⁺ 和 O²⁻ 含量增大, 这有利于 SnO₂ 表面缺陷态密度减小、电子迁移率变大, 从而增强 SnO₂ 中电子的传输. 此外, 埋底界面修饰策略可以促进高质量钙钛矿薄膜的生长, 在埋底界面上生长的钙钛矿薄膜晶粒尺寸更大, 表面粗糙度更小, SnO₂ 与钙钛矿薄膜界面之间的缺陷更少, 更有利于电荷的提取. 基于埋底界面制备的正式钙钛矿太阳电池, 内建电场更大, 陷阱辅助复合更少, 电池的开路电压和填充因子更大, 转换效率更高. 最终, 基于埋底界面修饰策略将正式钙钛矿太阳电池的转换效率由 21.57% 提升至 23.12%. 因此, 本研究工作为高效正式钙钛矿太阳电池的制备提供了简洁有效的优化手段及设计思路.

参考文献

- [1] Zhang Y Q, Liu X T, Li P W, Duan Y Y, Hu X T, Li F Y, Song Y L 2019 *Nano Energy* **56** 733
- [2] Liang C, Li P W, Zhang Y Q, Gu H, Cai Q B, Liu X T, Wang J F, Wen H, Shao G S 2017 *J. Power Sources* **372** 235
- [3] Yang S M, Wen J L, Liu Z K, Che Y H, Xu J, Wang J G, Xu D F, Yuan N Y, Ding J N, Duan Y W, Liu S Z 2021 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103019
- [4] Bu T L, Li J, Zheng F, Chen W J, Wen X M, Ku Z L, Peng

- Y, Zhong J, Cheng Y B, Huang F Z 2018 *Nat. Commun.* **9** 4609
- [5] You S, Zeng H P, Ku Z L, Wang X Z, Wang Z, Rong Y G, Zhao Y, Zheng X, Luo L, Li L, Zhang S J, Li M, Gao X Y, Li X 2020 *Adv. Mater.* **32** 2003990
- [6] Wang R, Xue J J, Wang K L, Wang Z K, Luo Y Q, Fenning D, Xu G W, Nuryyeva S, Huang T Y, Zhao Y P, Yang J L, Zhu J H, Wang M H, Tan S, Yavuz I, Houk K N, Yang Y 2019 *Science* **366** 1509
- [7] Yang Y G, Lu H Z, Feng S L, Yang L F, Dong H, Wang J O, Tian C, Li L N, Lu H L, Jeong J, Zakeeruddin S M, Liu Y H, Grätzel M, Hagfeldt A 2021 *Energy Environ. Sci.* **14** 3447
- [8] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X W, Yang X L, Chen Y, Chu Z M, Ye Q F, Li X X, Yin Z X, You J B 2019 *Nat. Photonics* **13** 460
- [9] Lou Q, Han Y F, Liu C, Zheng K H, Zhang J S, Chen X, Du Q, Chen C, Ge Z Y 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2101416
- [10] Zhang Z A, Jiang J K, Liu X, Wang X, Wang L Y, Qiu Y K, Zhang Z F, Zheng Y T, Wu X Y, Liang J H, Tian C C, Chen C C, 2021 *Small* **18** 2105184
- [11] Liu Z Z, Deng K M, Hu J, Li L 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 11497
- [12] Jung E H, Chen B, Bertens K, Vafaie M, Teale S, Proppe A, Hou Y, Zhu T, Zheng C, Sargent E H 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2796
- [13] Parida B, Jin I S, Jung J W 2021 *Chem. Mater.* **33** 5850
- [14] Park S Y, Zhu K 2022 *Adv. Mater.* **34** 2110438
- [15] Yu Z H, Yang Z B, Ni Z Y, Shao Y C, Chen B, Lin Y Z, Wei H T, Yu Z J, Holman Z, Huang J S 2020 *Nat. Energy* **5** 657
- [16] Yang L, Feng J S, Liu Z K, Duan Y W, Zhan S, Yang S M, He K, Li Y, Zhou Y W, Yuan N Y, Ding J N, Liu S Z 2022 *Adv. Mater.* **34** 2201681
- [17] Osman M B S, Dessouky A Z M T, Kenawy M A, El-Sharkawy A A 1996 *J. Therm. Anal.* **46** 1697
- [18] Yu H, Yeom H I, Lee J W, Lee K, Hwang D, Yun J, Ryu J, Lee J, Bae S, Kim S K, Jang J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704825
- [19] Yang D, Zhou X, Yang R X, Yang Z, Yu W, Wang X L, Li C, Liu S Z, Chang R P H 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3071
- [20] Kim M, Jeong J, Lu H Z, Lee T K, Eickemeyer F T, Liu Y H, Choi I W, Choi S J, Jo Y, Kim H B, Mo S I, Kim Y K, Lee H, An N G, Cho S, Tress W R, Zakeeruddin S M, Hagfeldt A, Kim J Y, Grätzel M, Kim D S 2022 *Science* **375** 302
- [21] Liu C, Cheng Y B, Ge Z 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 1653
- [22] Chen Z L, Dong Q F, Liu Y, Bao C X, Fang Y J, Lin Y, Tang S, Wang Q, Xiao X, Bai Y, Deng Y H, Huang J S 2017 *Nat. Commun.* **8** 1890
- [23] Wang H Y, Xu H J, Wu S H, Wang Y, Wang Y, Wang X H, Liu X D, Huang P 2023 *Chem. Eng. J.* **476** 146587
- [24] Li Y, Zheng J L, Chen X L, Sun C, Jiang H, Li G R, Zhang X Y 2021 *J. Alloys Compd.* **886** 161300
- [25] Yang S M, Liu W D, Han Y, Liu Z K, Zhao W J, Duan C Y, Che Y H, Gu H S, Li Y B, Liu S Z 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2002882
- [26] Li Z, Sun X L, Zheng X P, Li B, Gao D P, Zhang S F, Wu X W, Li S, Gong J Q, Luther J M, Li Z A, Zhu Z L 2023 *Science* **382** 284
- [27] Ji X F, Bi L Y, Fu Q, Li B L, Wang J W, Jeong S Y, Feng K, Ma S X, Liao Q G, Lin F R, Woo H Y, Lu L F, Jen A K Y, Guo X G 2023 *Adv. Mater.* **35** 2303665
- [28] Heo J, Lee S W, Yong J, Park H, Lee Y K, Shin J, Whang D R, Chang D W, Park H J 2023 *Chem. Eng. J.* **474** 145632

Fabrication of n-i-p perovskite solar cells based on strategy of buried interface modification*

SHANG Wenli ¹⁾³⁾# WANG Likun ³⁾# ZHANG Xiaochun ¹⁾³⁾ YUE Xin ²⁾³⁾
LI Yifeng ¹⁾³⁾ WAN Zhenghui ³⁾ YANG Huayi ⁴⁾ 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*)

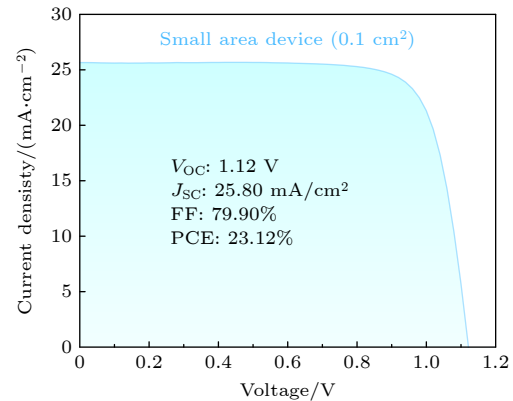
3) (*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

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

(Received 4 November 2024; revised manuscript received 26 November 2024)

Abstract

Normal (n-i-p) perovskite solar cells (PSCs) have received increasing attention due to their advantages such as high conversion efficiency and good stability. Tin dioxide is an ideal electron transport layer material for normal perovskite solar cells. Among various available electron transport layers, tin dioxide stands out because of its excellent stability, low density of defect states, and appropriate energy levels. The interface defects between tin dioxide and perovskite are the key factors restricting the improvement of the conversion efficiency in perovskite solar cells. Therefore, a method of fabricating normal perovskite solar cells based on the buried interface modification strategy is proposed in this work. By doping methylammonium bromide into tin dioxide to form a buried interface, the interface defects between tin dioxide and perovskite are reduced, the electron mobility of tin dioxide is enhanced, and the growth of high-quality perovskite materials is promoted. The conversion efficiency of the normal perovskite solar cells reaches 23.12%, providing an effective strategy for fabricating high-efficiency normal perovskite solar cells.



Keywords: normal, perovskite solar cells, buried interface, MABr

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

DOI: 10.7498/aps.74.20241549

CSTR: 32037.14.aps.74.20241549

* 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



基于埋底界面修饰策略制备正式钙钛矿太阳电池

商文丽 王立坤 张晓春 岳鑫 李一锋 万政慧 杨华翼 李婷 王辉

Fabrication of n-i-p perovskite solar cells based on strategy of buried interface modification

SHANG Wenli WANG Likun ZHANG Xiaochun YUE Xin LI Yifeng WAN Zhenghui YANG Huayi
LI Ting WANG Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 028401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241549

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241549>

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

锂掺杂提高硫氰酸亚铜的电学特性及在钙钛矿太阳电池中的应用

Improved electrical properties of cuprous thiocyanate by lithium doping and its application in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221222>

反应等离子体沉积二氧化锡电子传输层及其在钙钛矿太阳电池中的应用

Electron transport layer of tin dioxide deposited by reactive plasma and its application in perovskite solar cells

物理学报. 2023, 72(17): 178401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230693>

低温溶液加工CsPbBr₃纳晶薄膜制备钙钛矿太阳电池

Perovskite solar cells prepared by processing CsPbBr₃ nanocrystalline films in low temperature solution

物理学报. 2024, 73(22): 228101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241152>

基于双修饰策略制备高性能反式钙钛矿太阳能电池

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

物理学报. 2024, 73(24): 248401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241238>

钙钛矿太阳电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

肖特基钙钛矿太阳电池结构设计与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>