



MAPbI₃/Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 钙钛矿 异质结对太阳能电池器件性能的影响

翟航, 崔灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cell, PSC)中的界面是载流子分离与传输的重要通道,高质量的界面有利于载流子的抽取并减少复合,是制备高效率太阳能电池器件的关键。在含有过量碘化铅(PbI₂)的混合离子钙钛矿薄膜(Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃)表面旋涂碘甲烷(MAI)一步制备 MAPbI₃/Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 异质结,通过异质结提升钙钛矿层和空穴传输层(Hole transport layer, HTL)之间的界面质量。结果表明:形成 MAPbI₃/Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ 异质结后,界面载流子的分离与传输能力增强,器件的光吸收能力和外量子效率(External quantum efficiency, EQE)得到了提升,整个电路收集的电流变多,器件最终的短路电流(Short circuit current, J_{sc})从 21.53 mA/cm² 提升到了 23.62 mA/cm²,器件效率(Power conversion efficiency, PCE)从 17.32% 提升至 19.75%。

关键词: 钙钛矿太阳能电池;异质结;MAPbI₃;界面;短路电流

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)11-0781-09

Influence of MAPbI₃/Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ perovskite heterojunction structure on solar cell device performance

ZHAI Hang, CUI Can

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The interface of perovskite solar cell (PSC) is an important channel for charge carrier separation and transportation. A high-quality interface is beneficial to charge carrier extraction and recombination reduction, which is a key for the preparation of an efficient solar cell device. One step method was used to prepare MAPbI₃/Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ heterojunction structure by spin coating of MAI on the surface of Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ perovskite film containing excessive Lead(II) iodide (PbI₂), and the quality of interface between perovskite layer and hole transport layer (HTL) was improved through the heterojunction structure. The results showed that the capacities of charge carrier separation and transmission were improved, and light absorption and External Quantum Efficiency (EQE) of the device were enhanced after MAPbI₃/Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ heterojunction structure was formed. More current was collected by the whole circuit, and the final short-circuit current (J_{sc}) of the device increased to 23.62 mA/cm² from 21.53 mA/cm². The power conversion efficiency (PCE) of the device increased from 17.32% to 19.75%.

Key words: perovskite solar cells; heterojunction structure; MAPbI₃; interface; short-circuit current

收稿日期:2020-06-18 网络出版日期:2020-09-03

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY17F040005)

作者简介:翟航(1995—),男,江苏淮安人,硕士研究生,主要从事钙钛矿太阳能电池方面的研究。

通信作者:崔灿, E-mail: cncui@zstu.edu.cn

0 引言

21世纪以来,随着能源和环境问题的愈发严重,对清洁能源的开发势在必行,太阳能作为储量大、易利用的清洁能源吸引了各国的关注。太阳能电池被认为是利用太阳能的主要方法。钙钛矿太阳能电池作为第三代新型太阳能电池,具有发展快、潜力大、成本低等优点,引起了人们的广泛关注。近年来,科研人员通过组分工程^[1-4]、调节薄膜结晶过程^[5-8]和溶剂工程^[9-12]等方法将钙钛矿电池器件的认证效率提升到了25.2%^[13],达到了较高的水平。当前的研究工作^[14]表明:减少钙钛矿层内部以及钙钛矿层和传输层界面处的载流子复合是提升器件效率的有效方法。

向钙钛矿前驱体溶液中掺杂离子可以有效减少钙钛矿薄膜内部的缺陷,减少载流子复合^[15]。然而,这种方法由于改变了钙钛矿的晶体结构而影响钙钛矿的结晶过程,很难精确地实现对短路电流或者开路电压的调控。例如:将F4TCNQ掺入钙钛矿前驱体溶液钝化碘空位和碘缺陷会促进短路电流的提升^[16];将氟化物掺杂进钙钛矿中能减少卤素离子的缺陷态,提升开路电压^[17]。优化钙钛矿电池器件的结构,减少载流子在传输和抽取过程中的复合^[18-19],可以有效地提升器件的效率。这是因为如果传输层抽取效率低或电子和空穴抽取传输速度不平衡,电子和空穴就会在界面处聚集,电子空穴的非辐射复合会降低器件的效率^[20-22]。因此,界面的调节优化对改进电池器件的效率有着非常明显的作用。Tan等^[23]分别使用PTAA、PTPD、PVDF-HFP对钙钛矿表面进行钝化,研究了钝化层的能带结构对空穴抽取和传输的影响,发现更加连续的能带结构有利于空穴的抽取,器件的性能也得到了改善。此外,制备能带结构匹配的异质结型电池结构还可以有效地加快载流子的传输速度以减少复合。例如,在混合组分钙钛矿 $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ 上旋涂FABr制备 $\text{FAPb}_{3-x}\text{I}_x$ 形成阶梯式的异质结结构^[24]或者在制备 MAPbI_3 薄膜时通过调节MAI与 PbI_2 的比例形成p-n结均可以促进太阳能电池中载流子的定向抽取,减少界面复合,提高效率^[25]。

综上所述,制备出阶梯式能带结构的钙钛矿-钙钛矿异质结结构能有效促进器件效率的提升。本文采用一步法在含有过量碘化铅的 $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.85})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ (CsMAFA)混合离子钙钛矿薄膜表面旋涂MAI制备 $\text{MAPbI}_3/\text{CsMAFA}$

异质结,并研究了两种反应温度下制备的 $\text{MAPbI}_3/\text{CsMAFA}$ 异质结的界面载流子传输性能和太阳能电池器件光电转换性能。通过对异质结结构的研究希望找到一种简单而具有普遍意义的方法来提升器件的效率,这对未来钙钛矿太阳能电池的商业化具有一定的启示意义。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

钛酸四丁酯(AR, Sigma-Aldrich), 盐酸(AR, 国药集团化学试剂股份有限公司), 无水乙醇(AR, 99.800%, Alfa), 碘化铯(AR, 99.999%, Alfa), 溴甲烷(AR, 98.000%, Lumtec), 溴化铅(AR, 99.999%, Alfa), 碘甲脒(AR, 99.500%, 宝莱特), 碘化铅(AR, 99.999%, Alfa), 二甲基甲酰胺(99.800%, Sigma-Aldrich), 二甲基亚砜(99.900%, Sigma-Aldrich), 2,2',7,7'-四[N,N-(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(AR, 99.500%, Lumtec), 锂盐(AR, 99.500%, Sigma-Aldrich), 4-叔丁基吡啶(AR, Sigma-Aldrich, 99.000%), FK-209(AR, 99.500%, Lumtec), 碘甲烷(AR, 99.800%, Lumtec), 乙腈(AR, 99.800%, Sigma-Aldrich), 异丙醇(AR, 99.900%, Alfa), 氯苯(99.800%, Sigma-Aldrich), 金(AR, 99.999%, 北京有色金属股份有限公司), 丙酮(AR, 国药集团化学试剂股份有限公司), 无水乙醇(AR, 国药集团化学试剂股份有限公司), 无水乙醚(AR, 国药集团化学试剂股份有限公司)。

1.2 前驱体溶液的制备

1.2.1 TiO_2 前驱体溶液的制备

取250.0 μL 钛酸正丁酯溶液溶于3.0 mL乙醇溶液中,并加入25.0 μL 盐酸作为稳定剂,搅拌5~10 min,即得二氧化钛(TiO_2)前驱体溶液。

1.2.2 钙钛矿前驱体溶液的制备

过量5% PbI_2 的CsMAFA钙钛矿前驱体溶液:取15.6 mg的碘化铯(CsI)、18.1 mg的溴甲烷(MABr)、66.1 mg的溴化铅(PbBr_2)、166.7 mg的碘甲脒(FAI)和493.7 mg的碘化铅(PbI_2)溶解在1 mL二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)的混合溶液(DMF和DMSO的体积比为7:3)中,然后将配置好的钙钛矿前驱体溶液放置于手套箱中搅拌12 h,并将样品标记为Control。

标准摩尔比的CsMAFA钙钛矿前驱体溶液:取15.6 mg的CsI、18.1 mg的MABr、66.1 mg的

PbBr_2 、166.7 mg 的 FAI 和 470.1 mg 的 PbI_2 溶解在 1 mL DMF 和 DMSO 的混合溶液 (DMF 和 DMSO 的体积比为 7:3) 中,然后将配置好的钙钛矿前驱体溶液放置于手套箱中搅拌 12 h,并将样品标记为 Pb0。

碘甲胺(MAI)溶液:取 2 mg MAI 溶于 1 mL 异丙醇溶液中,搅拌 2 h。

1.2.3 Sprio-OMeTAD 溶液的制备

首先取 100 mg FK-209 溶于 1 mL 乙腈溶液中,搅拌 2 h,配置出钴盐溶液。接着取 520 mg 锂盐溶于 1 mL 乙腈溶液中,搅拌 2 h 制成锂盐溶液。最后取 72.3 mg 的 Sprio-OMeTAD 溶于 1 mL 的氯苯溶液中,分别加入 17.5 μL 的锂盐溶液,28.8 μL 的 4-tBP,60.0 μL 的钴盐溶液。将配置好的 Sprio-OMeTAD 前驱体溶液放置于手套箱中遮光搅拌 12 h 后取出备用。

1.3 钙钛矿太阳能电池器件的制备

1.3.1 FTO 玻璃基底的清洗

将掺氟的二氧化锡透明导电玻璃 (FTO 玻璃) 放置于超声波清洗机中,分别用玻璃清洗液/去离子水/丙酮/乙醇超声清洗 FTO 玻璃 15 min。清洗过程结束后,将清洗干净的 FTO 玻璃放置在干燥箱中干燥,备用。

1.3.2 TiO_2 电子传输层的制备

首先取出清洗干净的 FTO 玻璃,将其放置在紫外臭氧清洗机中处理 15 min,接着将 FTO 玻璃转移到旋涂仪上滴涂 40.0 μL TiO_2 溶液,设定转速为 5000 r/min,持续时间为 30 s。待旋涂完毕后,将 TiO_2 样品放在加热台上 120 $^\circ\text{C}$ 加热 15 min,随后放在马弗炉中 450 $^\circ\text{C}$ 煅烧 40 min。

1.3.3 $\text{MAPbI}_3/\text{CsMAFA}$ 异质结的制备

首先将制备好的 TiO_2 电子传输层用紫外臭氧机处理 15 min,然后取 35.0 μL 含有过量 5% PbI_2 的钙钛矿前驱体溶液滴在 TiO_2 基底上,并分两步进行旋涂。第一步以 500 r/min 转 5 s,第二步以 3000 r/min 转 50 s,并在第二步开始 10 s 后开始滴加氯苯反溶剂(为保证薄膜质量,反溶剂滴加过程需要是形成连续的柱状水滴)。待旋涂过程结束后,将钙钛矿薄膜迅速转移到加热台上于 100 $^\circ\text{C}$ 加热 10 min,等待薄膜冷却至室温后,继续将其放置在旋涂仪上旋涂 100.0 μL 的 MAI 溶液,接着在旋涂仪上以 3000 r/min 转 30 s。MAI 与 CsMAFA 钙钛矿前驱体溶液中过量 PbI_2 反应生成 MAPbI_3 的相结构与温度有关^[26],室温下反应得到 $\beta\text{-MAPbI}_3$,而

经过 100 $^\circ\text{C}$ 退火得到 $\alpha\text{-MAPbI}_3$ 。为此,分别制备了有后续退火和没有后续退火的两种样品。其中,旋涂完 MAI 溶液后,将钙钛矿薄膜在热台上 100 $^\circ\text{C}$ 退火 10 min 的样品标记为 M;旋涂完 MAI 溶液后,将钙钛矿薄膜置于室温下反应的样品标记为 M-WO。

1.3.4 空穴传输层 Sprio-OMeTAD 的制备

在钙钛矿薄膜上旋涂 35.0 μL Sprio-OMeTAD,设定转速为 5000 r/min,持续时间为 50 s。

1.3.5 金电极的制备

使用机械泵及分子泵对蒸镀室内进行抽真空,待蒸镀室内气压达到 7.8×10^{-5} Pa 时启动热蒸发仪。为保证真空蒸镀金电极的平整度及均匀性,在已蒸镀厚度小于 10 nm 时,控制蒸镀速度为 0.02~0.04 nm/s 之间。当蒸镀厚度达到 10 nm 时,调节蒸镀速度为 0.15 nm/s 左右;当蒸镀厚度为 80 nm 时,关闭蒸镀系统,破真空取出样品。

1.4 测试及表征

使用荷兰帕纳科公司的锐影 X 射线衍射仪 (Empyrean) 对钙钛矿的晶体结构进行表征。使用日本岛津公司 (Shimadzu) 的 UV-1800 紫外-可见分光光度计 (UV-vis) 测试钙钛矿薄膜的光吸收。使用 FEI 公司的扫描电子显微镜 (SEM) 表征钙钛矿薄膜的表面形貌。使用爱丁堡仪器公司的 FSL 980 型稳态/瞬态荧光光谱仪 (PL/PL Decay) 表征空穴传输层/钙钛矿界面载流子的传输与复合。使用牛津仪器公司的 MFP-3D 型原子力显微镜 (AFM) 测试钙钛矿的表面电势和表面电流。使用 PV Measurement 公司的模拟太阳光测试系统和 Keithley 2400 数字源表测试钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压 (J-V) 特性,测试时用的太阳光模拟器为 Newport 公司制造的 94123 A 型模拟器,通过标准硅太阳能电池校准。电池的外量子效率 (EQE) 是通过 Enlitech 公司的 QE-R3011 型外量子效率测试系统进行测试。

2 结果与讨论

2.1 过量碘化铅对钙钛矿太阳能电池器件性能的影响

采用 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CsMAFA}/\text{Sprio-OMeTAD}/\text{金}(\text{Au})$ 的器件结构制成钙钛矿太阳能电池。形成 $\text{MAPbI}_3/\text{CsMAFA}$ 异质结需要在 CsMAFA 钙钛矿前驱体引入过量碘化铅 (PbI_2),过量碘化铅与表面的 MAI 反应生成 MAPbI_3 ,因此首先研究前驱体中过量的碘化铅对 CsMAFA 钙钛矿太阳能电

池器件性能的影响。图1是在CsMAFA钙钛矿前驱体溶液中掺入过量5%碘化铅的钙钛矿电池器件与等摩尔化学配比的CsMAFA钙钛矿电池器件性能图。通过对比发现含有过量5%碘化铅的CsMAFA电池器件的短路电流、填充因子和开路电压均有提高,总体效率从之前的17.01%提升到

了17.61%。这是因为前驱体中过量的碘化铅可以钝化钙钛矿薄膜的晶界表面,减少界面处的碘缺陷^[27]。因此,本文采用过量5%碘化铅的CsMAFA器件作为对比样(Control),并在Control样基础上旋涂MAI制备MAPbI₃/CsMAFA异质结。

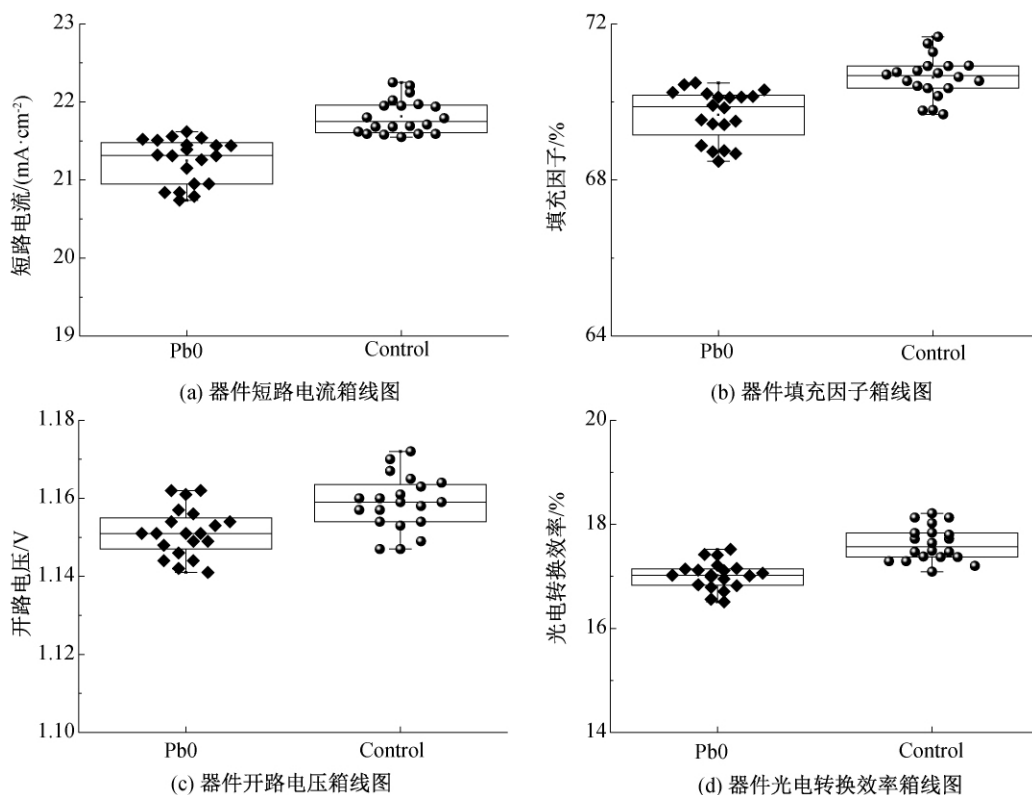


图1 过量5%碘化铅的CsMAFA电池器件与等摩尔化学配比的CsMAFA电池器件的性能图

通过MAI与过量碘化铅反应在CsMAFA层上制备MAPbI₃,形成MAPbI₃/CsMAFA异质结的太阳能电池器件结构,如图2(a)所示。图2(b)显示的是太阳能电池的器件能带图。CsMAFA钙钛矿的价带顶为-5.66 eV,光生空穴由钙钛矿价带跃迁至价带

顶为-5.22 eV的Spiro-OMeTAD时会产生较大的能损,导致电池器件性能的下降。引入价带顶在CsMAFA和Spiro-OMeTAD之间的MAPbI₃形成阶梯式能级的异质结后,载流子的分离与传输过程的能损减小,将有助于促进载流子的分离和空穴的传输。

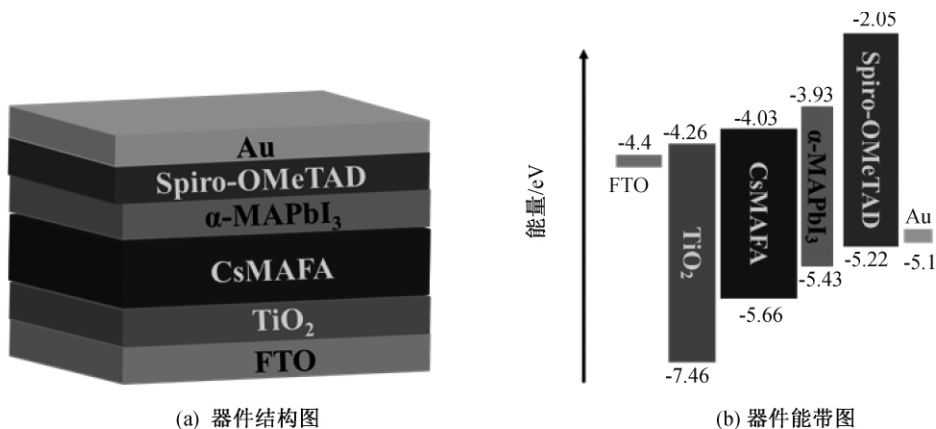


图2 MAPbI₃/CsMAFA异质结太阳能电池器件的结构图和能带图

2.2 MAPbI₃/CsMAFA 异质结钙钛矿薄膜晶体结构

图 3 为 M、M-WO 和 Control 样品的 XRD 图谱。Control 样品的 XRD 图谱显示了 CsMAFA 钙钛矿的特征峰和处于 12.7° 的碘化铅特征峰,表明 CsMAFA 钙钛矿薄膜中存在过量 PbI₂。在旋涂了 MAI 的 M 和 M-WO 样品中,碘化铅特征峰显著减弱,说明无论是退火或者在室温下 MAI 均会与碘化铅反应生成 MAPbI₃。在 M 样品的 XRD 图谱中,碘化铅的特征峰基本消失,表明 MAI 的量是完全充足甚至过量的,能够与 CsMAFA 中过量的碘化铅充分反应。CsMAFA 钙钛矿薄膜上新生成的 MAPbI₃ 也使得 M 样品中钙钛矿的(100), (110), (111)晶面衍射峰强度都得到了增强。在没有后续退火的 M-WO 样品中,还观察到微弱的碘化铅峰,说明室温下 MAI 与碘化铅反应不充分,而退火更加有利于 MAI 的扩散,使其与碘化铅反应更加完全。

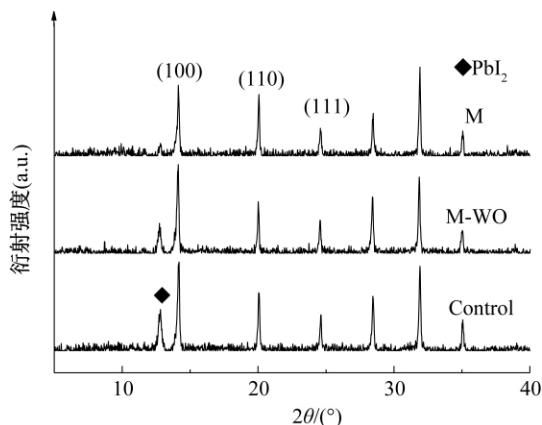


图 3 M、M-WO 和 Control 样品的 XRD 图谱

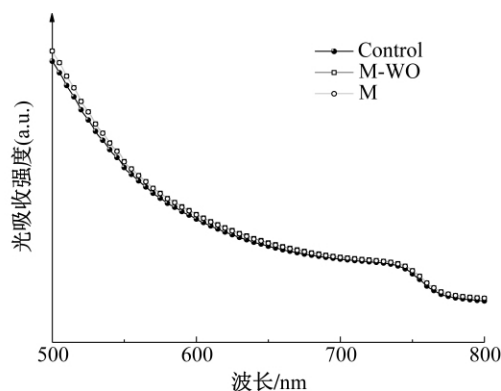
2.3 MAPbI₃/CsMAFA 异质结钙钛矿薄膜的吸收光谱

由于 MAPbI₃ 钙钛矿与 CsMAFA 钙钛矿的 XRD 衍射峰相互重叠,我们使用紫外-可见光吸收光谱进一步证明 MAPbI₃ 钙钛矿的生成。图 4(a) 显示了 M、M-WO 和 Control 样品的紫外-可见吸收光谱。可以看出,相较于 Control 样品,经过 MAI 处理的 M 和 M-WO 样品在可见光区的吸收强度均有提高,且 M 和 M-WO 样品的吸收带边发生了红移。图 4(b) 是对紫外-可见吸收光谱进行计算转换得到的 $(\alpha h\nu)^2$ -光子能量图,根据此图可以计算半导体的禁带宽度,其原理是基于 Tauc、Davis 和 Mott 等提出的公式^[24],被称为 Tauc plot,如式(1):

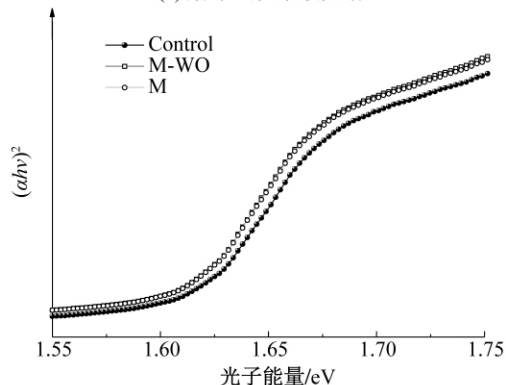
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中: α 为吸光系数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, E_g 为半导体禁带宽度。指数 n 与半导体类型直接相关,直接带隙半导体 n 取 1/2,间接带隙

半导体 n 取 2。通过计算得到 Control 样品的禁带宽度为 1.63 eV, M 和 M-WO 样品的禁带宽度为 1.62 eV。由于 CsMAFA 的禁带宽度是 1.63 eV, MAPbI₃ 的禁带宽度是 1.50 eV,因此 M 和 M-WO 样品相较于 Control 样品带隙变窄归因于 CsMAFA 钙钛矿表面生成了 MAPbI₃。



(a) 紫外-可见吸收光谱



(b) $(\alpha h\nu)^2$ -光子能量曲线

图 4 M、M-WO 和 Control 样品的紫外-可见吸收光谱和 $(\alpha h\nu)^2$ -光子能量曲线

2.4 MAPbI₃/CsMAFA 异质结太阳能电池器件性能

图 5 是 M、M-WO 和 Control 样品的 EQE 图。M-WO 和 Control 样品的 EQE 基本一致,而 M 器件的 EQE 在可见光波段都有明显提升。EQE 测试结果表明 M-WO 样品表面的 MAPbI₃ 虽然增强了光的吸收,但是并未在器件中产生更多的有效光生载流子,而 M 样品表面的 MAPbI₃ 能显著提升光电流。根据文献报道^[26],MAI 在室温下与碘化铅反应的生成 β -MAPbI₃,而经过后续 100 °C 退火得到 α -MAPbI₃。 β -MAPbI₃ 在光照条件下不能产生光生载流子而 α -MAPbI₃ 却有优良的光电响应。因此,我们推测:M-WO 样品 EQE 没有明显提升的原因是 MAI 与 PbI₂ 在室温下反应不充分且生成了 β -MAPbI₃。图 6 是太阳能电池器件性能参数图。M 和 M-WO 器件的开路电压和填充因子与 Control 器件的基本一致。M-WO 器件的短路电流相对与 Control 器件没有明显提升,而 M 器件的短路电

流却有显著增加,这与 EQE 的测试结果相吻合。最终,旋涂了 MAI 并经过退火处理的 M 器件的光电转换效率显著提升。

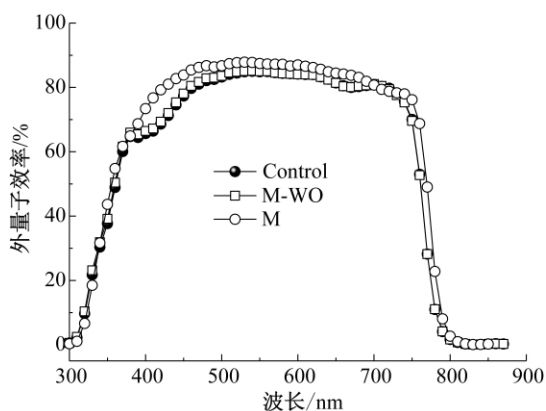


图5 M、M-WO 和 Control 太阳能电池器件的 EQE 图

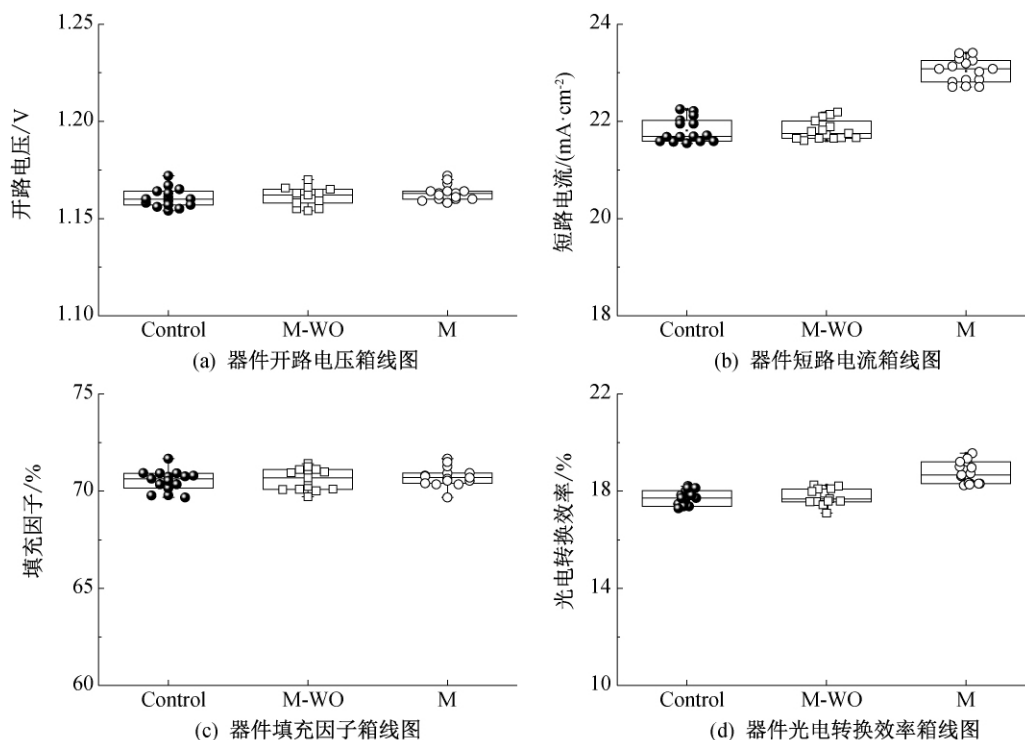


图6 M、M-WO 和 Control 太阳能电池器件的器件性能图

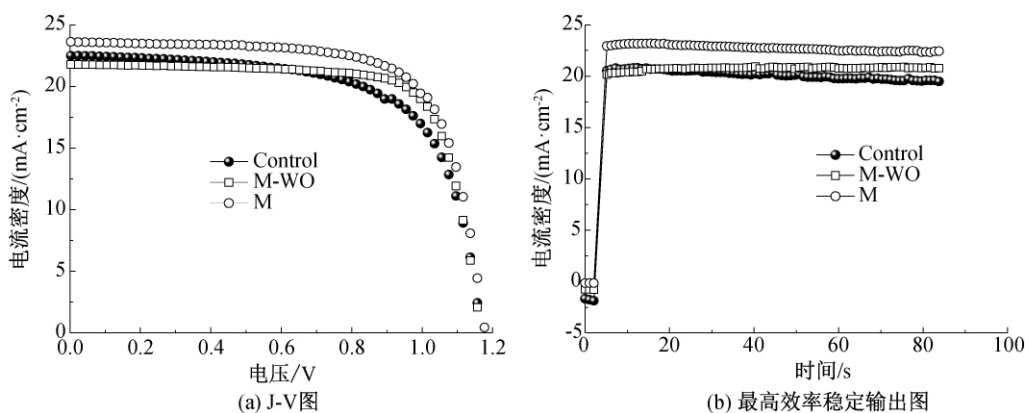


图7 最高效率的 M 器件、M-WO 器件和 Control 器件的 J-V 图和最高效率稳定输出图

图 7(a)是 M 和 Control 样品的最佳器件的 J-V 图。如图 7(a)所示, M 器件性能的提升主要来源于短路电流的提升,由 Control 器件的 21.53 mA/cm^2 提高到 23.62 mA/cm^2 ,器件的效率也相应地从 17.32% 提升到 19.75% 。而 M-WO 器件的短路电流和器件效率相较于 Control 器件基本没有提升。图 7(b)是电池器件在最大输出功率对应的电压下恒定输出一段时间(80 s)的电流变化图。Control 器件的稳定性较差,随着时间的延长,电流输出缓慢下降,而 M 和 M-WO 器件有着相当好的稳定电流输出。综合以上测试,可以看出,后续的 100°C 退火能显著提高 $\text{MAPbI}_3/\text{CsMAFA}$ 异质结的质量,提升太阳能电池的光电转换效率和稳定性。

2.5 MAPbI₃/CsMAFA 异质结太阳能电池性能提升的机理分析

图 8 为 Control 样品和 M 样品的稳态荧光 (PL) 光谱图和瞬态荧光光谱图, 测试样品的基底为普通玻璃。通过钙钛矿在玻璃基底上表面的 PL 强度变化可以分析载流子在界面处的传输过程。如图 8(a) 所示, M 样品的 PL 强度更低, 表明钙钛矿体内和界面发生复合的载流子减少, MAPbI₃/CsMAFA 异质结有利于载流子的分离。用双指数衰减函数拟合图 8(b) 瞬态 PL 图谱可以得到钙钛矿薄膜载流子的寿命。拟合公式如下:

$$F(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + y_0 \quad (2)$$

其中: A_1 、 A_2 指的是衰变的幅度, τ_1 是快速衰减的寿命, τ_2 是慢速衰减的寿命, y_0 是抵消基线位移的常数^[28]。衰减的主要是由于缺陷引起的载流子复合^[29]。 τ_1 与表面复合有关, τ_2 与钙钛矿材料体内的辐射复合有关。分析拟合后的结果发现, τ_1 从 Control 样品的 11.24 ns 增加到 M 样品的 19.64 ns, 表明在表面的缺陷变少了; 而 τ_2 从 Control 样品的 164.61 ns 减少到 M 样品的 77.98 ns, 表明钙钛矿薄膜体内的载流子被 MAPbI₃/CsMAFA 异质结快速分离。

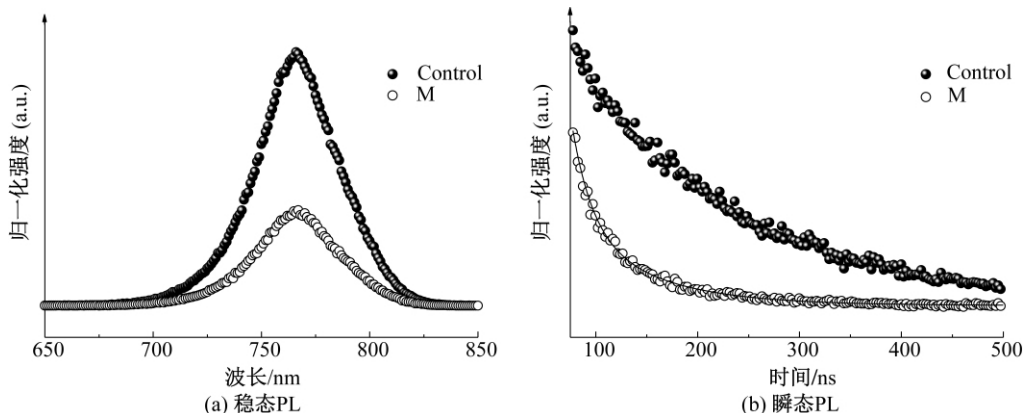


图 8 Control 样品和 M 样品的稳态 PL 图和瞬态 PL 图

图 9(a) 和 (b) 显示了 Control 样品和 M 样品的开尔文探针力显微镜 (KPFM) 表征结果, 其中 KPFM 测试均在暗态条件下进行。在表面生成 MAPbI₃ 后, 薄膜的表面电势从 95.58 mV 降低到 67.90 mV, 表明在黑暗条件下, 异质结结构具有更

深的费米能级, 在光照之后, 分裂的准空穴费米能级和准电子费米能级之间会具有更大的能级差, 而准空穴费米能级的下降会使得其与 Spiro-OMeTAD 的最高占据分子轨道更加匹配从而减少了非辐射复合。

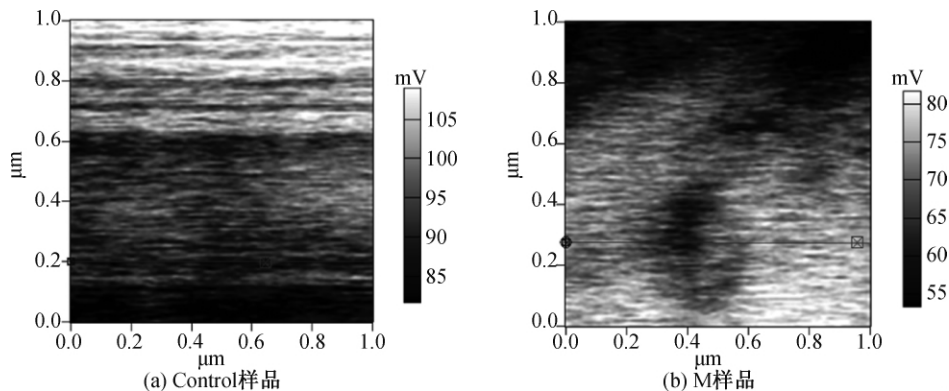


图 9 Control 样品和 M 样品的开尔文探针力显微镜 (KPFM) 图像

对 M 样品和 Control 样品的表面进一步进行导电原子力显微镜的表征 (C-AFM), 通过 C-AFM 来分析 MAPbI₃/CsMAFA 异质结表面电荷的变化情况。图 10 是 Control 样品和 M 样品的 C-AFM 测试结果。表 1 显示了 Control 样品和 M 样品中钙

钛矿薄膜的表面电流。如图 10 及表 1 所示, 在形成 MAPbI₃/CsMAFA 异质结后, 钙钛矿薄膜的表面最大电流从 39.05 pA 提升到 59.34 pA, 平均电流从 22.30 pA 提升到 27.89 pA, 再次表明 MAPbI₃/CsMAFA 异质结能促进表面载流子的分离效率。

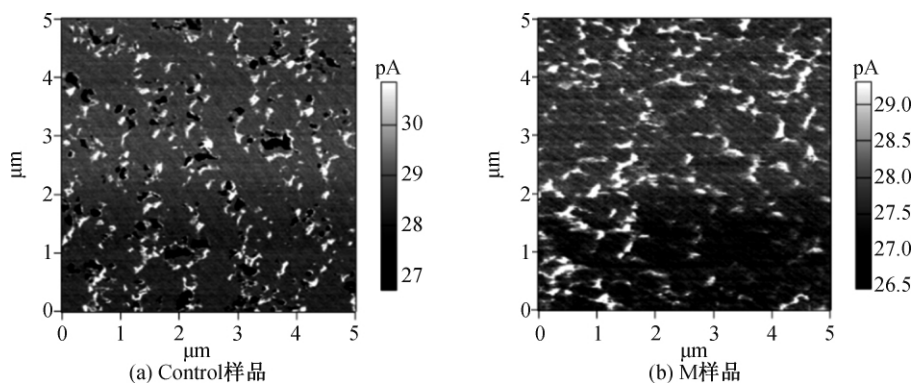


图10 Control样品和M样品导电原子力显微镜(C-AFM)图像

表1 导电原子力显微镜的表面电流

样品	最大值/pA	平均值/pA
Control	39.05	22.30
M	59.34	27.89

3 结 论

本文在含有过量碘化铅的 CsMAFA 混合离子钙钛矿薄膜表面旋涂 MAI 溶液原位制备了 MAPbI₃/CsMAFA 的 3D-3D 的异质结。研究结果表明,在室温下制备的 MAPbI₃/CsMAFA 异质结能够提升光吸收,但是不能提高太阳能电池的性能,而经过后续 100 °C 退火处理的 MAPbI₃/CsMAFA 异质结能够提升光吸收,促进载流子分离和传输,最终使得太阳能电池器件的短路电流从 21.53 mA/cm² 提升到了 23.62 mA/cm²,效率从 17.32% 提升至 19.75%。

参考文献:

- [1] Saliba M, Matsui T, Seo JY, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [2] Yan K, Long M, Zhang T, et al. Hybrid halide perovskite solar cell precursors: Colloidal chemistry and coordination engineering behind device processing for high efficiency [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(13): 4460-4468.
- [3] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells [J]. *Nature*, 2015, 517(7535): 476-480.
- [4] Shi T, Yin W-J, Hong F, et al. Unipolar self-doping behavior in perovskite CH₃NH₃PbBr₃ [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(10): 103902.
- [5] Rajagopal A, Yao K, Jen A K Y. Toward perovskite solar cell commercialization: A perspective and research

roadmap based on interfacial engineering [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1800455.

- [6] Huang F, Dkhissi Y, Huang W, et al. Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells [J]. *Nano Energy*, 2014, 10: 10-18.
- [7] Li L, Chen Y, Liu Z, et al. The additive coordination effect on hybrids perovskite crystallization and high-performance solar cell [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9862-9868.
- [8] Wu Y, Islam A, Yang X, et al. Retarding the crystallization of PbI₂ for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 2934-2938.
- [9] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 897-903.
- [10] Rong Y, Tang Z, Zhao Y, et al. Solvent engineering towards controlled grain growth in perovskite planar heterojunction solar cells [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(24): 10595-10599.
- [11] Chen H, Wei Z, He H, et al. Solvent engineering boosts the efficiency of paintable carbon-based perovskite solar cells to beyond 14% [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502087.
- [12] Luo P, Xia W, Zhou S, et al. Solvent engineering for ambient-air-processed, phase-stable CsPbI₃ in perovskite solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(18): 3603-3608.
- [13] National Renewable Energy Laboratory(NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart [R/OL]. (2020-04-06) [2020-06-14]. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf>.
- [14] Zheng X, Chen B, Dai J, et al. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations [J]. *Nature*

- Energy, 2017, 2(7): 1-9.
- [15] Son D Y, Lee J W, Choi Y J, et al. Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2016, 1(7): 1-8.
- [16] Liu C, Huang Z, Hu X, et al. Grain boundary modification via F4TCNQ to reduce defects of perovskite solar cells with excellent device performance [J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(2): 1909-1916.
- [17] Li N, Tao S, Chen Y, et al. Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells [J]. Nature energy, 2019, 4(5): 408-415.
- [18] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. Nature, 2013, 499 (7458): 316-319.
- [19] Wei D, Ji J, Song D, et al. A TiO_2 embedded structure for perovskite solar cells with anomalous grain growth and effective electron extraction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(4): 1406-1414.
- [20] Wetzelaer G J A, Scheepers M, Sempere A M, et al. Trap-assisted non-radiative recombination in organic-inorganic perovskite solar cells [J]. Advanced Materials, 2015, 27(11): 1837-1841.
- [21] Correa-Baena J P, Tress W, Domanski K, et al. Identifying and suppressing interfacial recombination to achieve high open-circuit voltage in perovskite solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10 (5): 1207-1212.
- [22] Lin Y, Chen B, Zhao F, et al. Matching charge extraction contact for wide-bandgap perovskite solar cells [J]. Advanced Materials, 2017, 29 (26): 1700607.
- [23] Tan F, Tan H, Saidaminov M I, et al. In situ back-contact passivation improves photovoltage and fill factor in perovskite solar cells [J]. Advanced Materials, 2019, 31(14): 1807435.
- [24] Cho K T, Paek S, Grancini G, et al. Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(2): 621-627.
- [25] Cui P, Wei D, Ji J, et al. Planar p-n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3% [J]. Nature Energy, 2019, 4(2): 150-159.
- [26] Quarti C, Mosconi E, Ball J M, et al. Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition; Implications for perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(1): 155-163.
- [27] Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, et al. Beneficial effects of PbI_2 incorporated in organo-lead halide perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6 (4): 1502104.
- [28] Yang D, Zhou X, Yang R, et al. Surface optimization to eliminate hysteresis for record efficiency planar perovskite solar cells [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(10): 3071-3078.
- [29] You J, Yang Y, Hong Z, et al. Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells [J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(18): 183902.

(责任编辑:刘国金)