



$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 SnO_2 /钙钛矿界面对 钙钛矿太阳能电池性能的影响

韩 亮,崔 灿

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘 要: 为了降低电子传输层 (Electron transport layer, ETL) 与钙钛矿层之间的界面缺陷态密度,通过旋涂法在氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 透明导电玻璃上制备一层 SnO_2 电子传输层,并在其上表面旋涂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 以修饰 SnO_2 和钙钛矿光吸收层之间的界面。通过 X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜、电化学阻抗谱等表征手段分析 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰对钙钛矿太阳能电池 (Perovskite solar cells, PSCs) 光电性能的影响。结果表明: NH_4^+ 降低了 SnO_2 的表面羟基 ($-\text{OH}$) 缺陷态密度,增强了界面的疏水性,减少了钙钛矿的形核位点,增大了钙钛矿晶粒; S^{2-} 填补了 SnO_2 表面的氧空位 (O_v),同时部分 S^{2-} 还与未配位 Pb^{2+} 连接减少界面处 Pb 缺陷,抑制了界面处载流子复合;经过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的修饰, PSCs 开路电压从 1.07 V 提高到 1.11 V,光电转化效率达到了 20.53%。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰后的 PSCs 具有更高的光电转化效率、更好的长期稳定性。该研究可为 PSCs 商业化提供新的思路。

关键词: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; 界面修饰; 钙钛矿太阳能电池; 钙钛矿晶粒; 开路电压; 光电转化效率

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2023) 11-0725-09

引文格式: 韩亮,崔灿. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 SnO_2 /钙钛矿界面对钙钛矿太阳能电池性能的影响[J]. 浙江理工大学学报 (自然科学), 2023, 49(6): 725-733.

Reference Format: HAN Liang, CUI Can. Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ modified SnO_2 /perovskite interface on the performance of perovskite solar cells[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(6): 725-733.

Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ modified SnO_2 /perovskite interface on the performance of perovskite solar cells

HAN Liang, CUI Can

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

Abstract: To reduce the interface defect state density between the electron transport layer (ETL) and the perovskite layer, a SnO_2 electron transport layer was prepared on the indium-tin oxide (ITO) transparent conductive glass by spin-coating method, and $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ was spin-coated on the top surface to modify the interface between SnO_2 and perovskite light absorption layer. The effect of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ on the photoelectric performance of perovskite solar cells (PSCs) was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that NH_4^+ reduces the density of surface hydroxyl ($-\text{OH}$) defect states of SnO_2 , thereby enhancing the hydrophobicity of the interface, reducing the nucleation sites of perovskite, and increasing the perovskite grains. At the same time, S^{2-} can fill the oxygen vacancies (O_v) on the surface of SnO_2 and part of S^{2-} is also connected with uncoordinated Pb^{2+} to reduce Pb defects at the interface and inhibit carrier recombination at the interface. Therefore, after the modification of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, the open circuit voltage of

收稿日期: 2023-03-06 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(11804300)

作者简介: 韩 亮(1996—),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事太阳能电池方面的研究。

通信作者: 崔 灿, E-mail: cancui@zstu.edu.cn

the PSCs increases from 1.07 V to 1.11 V, and the photoelectric conversion efficiency reaches 20.53%. The $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -modified PSCs have higher photoelectric conversion efficiency and better long-term stability. This study is expected to provide new ideas for the commercialization of PSCs.

Key words: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; interface modification; perovskite solar cells; perovskite grains; open circuit voltage; photoelectric conversion efficiency

0 引言

近年来,钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)因其低成本、高光电转化效率(Power conversion efficiency, PCE)等优点引起了研究人员的广泛关注^[1-2]。PSCs 中的电子传输层(Electron transport layer, ETL)既传输电子也阻挡空穴,且表面形貌和化学状态影响着上层钙钛矿的生长^[3-4]。目前, TiO_2 和 SnO_2 是使用最广泛的 ETL 材料。介孔 TiO_2 的制备通常需要 400 °C 以上高温退火处理,限制了 TiO_2 在温度敏感基底上的应用^[5]。低温制备的致密性 TiO_2 不仅电子迁移率低,而且与钙钛矿之间的能级不匹配,从而导致器件存在严重的迟滞以及较差的稳定性^[6]。因此,制备工艺简单且导电性和透射率高的 SnO_2 被广泛应用于 PSCs 中^[7-8]。

低温溶液法制备的 SnO_2 纳米晶薄膜表面上会存留许多氧空位(O_v)、—OH 等缺陷,此外,ETL/钙钛矿界面容易出现配位不足的卤化物离子或铅离子缺陷^[9],而这些缺陷会导致界面处的非辐射复合,并阻碍界面电荷输运,导致器件不稳定性问题和开路电压损失^[10-11]。针对这些问题,Tumen-Ulzii 等^[12]用富勒烯吡咯烷三酸(Fullerene pyrrolidine tricarboxylic acid, CPTA)修饰 SnO_2 /钙钛矿界面,CPTA 分子与 SnO_2 表面—OH 发生酯化反应,从而使表面—OH 基团失活,有效降低了 SnO_2 表面缺陷态密度,制备了无迟滞和高度稳定的 PSCs。Yan 等^[13]在 SnO_2 /钙钛矿界面引入一层氯化胆碱自组装单分子层,以消除 SnO_2 表面的氧空位并延长载流子寿命,提高了 PSCs 性能。Hu 等^[14]采用 L-半胱氨酸(L-cysteine, CYS)修饰 SnO_2 和钙钛矿界面,CYS 中的—COOH 优先连接到 SnO_2 , —SH 和— NH_2 与 Pb 配位,使得 SnO_2 和钙钛矿紧密连接,加速界面电荷提取,通过 CYS 和 Pb 之间的配位作用减少界面处的 Pb 缺陷,进一步减少了与缺陷相关的非辐射复合,修饰后的器件 PCE 从 17.85% 提高到 20.19%。

因此,修饰 SnO_2 /钙钛矿界面是提升 PSCs 性能的有效途径。然而,上述方法通常使用某一离子

或基团减少 SnO_2 /钙钛矿界面单一的缺陷,抑制界面非辐射复合的效果有限。为了进一步提高器件的性能,研究能同时减少 SnO_2 表面缺陷以及钙钛矿底部未配位的 Pb 缺陷的界面修饰材料至关重要。由于钙钛矿前驱体溶液中的溶剂具有较强的极性,上述用来修饰 SnO_2 /钙钛矿界面的有机薄膜在钙钛矿沉积过程很容易被破坏,从而影响界面修饰的效果。因此,为了降低 SnO_2 表面和钙钛矿底面缺陷态密度,并避免被极性溶剂破坏,本文使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 对 SnO_2 /钙钛矿界面进行修饰,并通过各项表征手段系统分析 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰对 SnO_2 /MAPbI₃ 界面缺陷态、钙钛矿薄膜质量和器件光电性能的影响。研究结果为制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池器件提供了参考实例。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

二氧化锡胶体分散液(SnO_2 , 15%)和乙腈(CH_3CN , 99.6%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司;碘化铅(PbI_2 , 99%)、甲基碘化铵(MAI)、2, 2, 7, 7-四(N, N-二(4-甲氧基苯基)氨基)-9, 9-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.5%)、4-叔丁基吡啶(4-t-BP, 99%)和 Li 盐(Li-TFSI, 95%)购自西安宝莱光电特科技有限公司;二甲基亚砜(DMSO, 99.9%)、氯苯(CB, 99.8%)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 99%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, AR)、异丙醇(IPA, 99.7%)、无水乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, AR)均购自国药集团化学试剂公司;钢掺杂氧化锡导电玻璃购自辽宁慧特光电科技有限公司;银(Ag, 99.99%)购自北京有色金属股份有限公司;硫化铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}$, 14%)购自上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 PSCs 的制备

氧化锡钢(Indium tin oxide, ITO)衬底清洗:将刻蚀好的 ITO 导电玻璃经去离子水、乙醇、丙酮和异丙醇依次超声清洗 20 min,用氮气枪将清洗好的 ITO 导电玻璃吹干,紫外臭氧机处理 15 min 以去除其表面有机物。

电子传输层制备:在旋涂仪上将 SnO₂ 溶液滴加到 ITO 玻璃上,旋涂 30 s,结束之后置于 150 ℃ 加热台上退火 30 min。以相同的方法分别将质量浓度 1、2、3 mg/mL 和 4 mg/mL 的 (NH₄)₂S 水溶液旋涂在 SnO₂ 薄膜上,记为 SnO₂/(NH₄)₂S。

钙钛矿薄膜的制备:取 461 mg PbI₂ 和 159 mg MAI,然后向其中加入 635 μL DMF 以及 71 μL DMSO,溶解搅拌 6 h 后得到钙钛矿前驱体溶液。用移液枪取 40 μL 钙钛矿前驱体溶液滴加在 ETL 上进行旋涂,旋涂 21 s 后滴加 0.7 mL 无水乙醚进行萃取。旋涂结束后将样品置于 100 ℃ 加热台,加热 10 min 从而获得高质量的 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜。

空穴传输层的制备:取 72.25 mg 的 Spiro-OMeTAD 粉末,向其中滴加 28.75 μL 的 4-叔丁基吡啶溶液、17.50 μL 520 mg/mL 的锂盐乙腈溶液以及 1 mL 氯苯,搅拌制得 Spiro-OMeTAD 氯苯溶液。用移液枪取 35 μL Spiro-OMeTAD 氯苯溶液,旋涂在钙钛矿薄膜上,制得空穴传输层。

蒸镀 Ag 电极:用热蒸发沉积一层 Ag 电极,最后制得有效面积为 0.1 cm² 的电池。

1.3 测试与表征

使用 Hitachi 的 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 对钙钛矿薄膜表面形貌进行表征;使用 Kratos 的 AXIS Supra X 射线衍射仪 (XRD),对钙钛矿结晶性能进行表征;使用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析 SnO₂ 薄膜 Sn、O、S、Pb 元素的化学态;使用 PicoQuant 的 FluoTime300 稳态/瞬态荧光寿命光谱仪 (PL/TRPL) 测试钙钛矿薄膜的稳态光致发光和瞬态光致发光;使用经过标准硅电池校准的太阳光模拟测试系统 (94022A, Newport) 测试 PSCs 的电流密度-电压 (*J*-*V*) 特性;使用电化学工作站 (VersaSTAT4, Princeton) 在黑暗条件下测试电池电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS),测试频率范围为 1 Hz~1 MHz。

2 结果与讨论

2.1 (NH₄)₂S 修饰对 PSCs 光电性能的影响

为了探索 (NH₄)₂S 修饰 SnO₂/MAPbI₃ 界面对 PSCs 光电性能的影响,本文对基于不同衬底制备的 PSCs 进行光电测试。图 1 为采用不同质量浓度 (NH₄)₂S 修饰 SnO₂/钙 MAPbI₃ 界面的 PSCs 的 *J*-*V* 曲线,相关光电性能参数如表 1 所示。由图 1 和表 1 可知:经过 (NH₄)₂S 修饰的电池器件效率均

得到提升,在 (NH₄)₂S 质量浓度为 3 mg/mL 时, PSCs 光电转化效率最高,达到 20.53%,开路电压 (Open-circuit voltage, *V*_{oc}) 为 1.11 V,短路电流 (Short-circuit current, *J*_{sc}) 为 23.69 mA/cm²,填充因子 (Packing factor, FF) 为 77.76%。因此,本文主要采用 3 mg/mL (NH₄)₂S 修饰 SnO₂/MAPbI₃ 界面的样品与参比样进行对比分析。

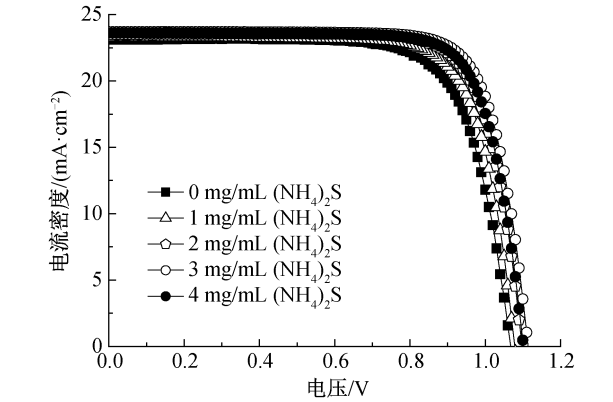


图 1 PSCs 的 *J*-*V* 曲线

表 1 不同质量浓度 (NH ₄) ₂ S 修饰 PSCs 的光电性能参数				
(NH ₄) ₂ S 质量浓度/(mg·mL ⁻¹)	<i>V</i> _{oc} /V	<i>J</i> _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%
0	1.07	23.10	73.53	18.13
1	1.08	23.31	75.62	19.01
2	1.10	23.49	77.25	19.93
3	1.11	23.69	77.76	20.53
4	1.10	23.62	77.31	20.12

2.2 (NH₄)₂S 修饰对 SnO₂/MAPbI₃ 界面的影响

为了研究 (NH₄)₂S 修饰对 SnO₂/MAPbI₃ 界面的影响,使用 XPS 能谱研究界面处各元素化合态的变化,结果如图 2 所示。图 2(a) 为 S 2p 的 XPS 图谱,经过 (NH₄)₂S 修饰,在 168.20 eV 处观察到 S 的峰,表明修饰剂存在;图 2(b) 中 SnO₂ 的 O 1s 峰可卷积成位于 530.76、531.65 eV 和 532.62 eV 的 3 个峰,分别对应 SnO₂ 的晶格氧 (O_L)、表面氧空位 (O_V) 和羟基 (O_C)^[15-17]。对比发现,经过 (NH₄)₂S 修饰,SnO₂ 表面 O_C 的面积比率从 14.29% 降低到 10.27%,(NH₄)₂S 修饰使 SnO₂ 表面羟基缺陷浓度降低,是由于 NH₄⁺ 与—OH 反应所致^[18],SnO₂ 表面 O_V 的面积比率由 26.10% 降为 24.03%。图 2(c) 为 Sn 3d 的 XPS 图谱,经过 (NH₄)₂S 修饰,Sn 的峰位向高结合能移动了 0.35 eV,结合 O 1s 中 O_V 变化情况进行分析,其原因可能是 S²⁻ 填补了 O_V 并形成 Sn—S 键所致^[19]。观察到沉积在 SnO₂/(NH₄)₂S 衬底上的钙钛矿薄膜 Pb

4f(图 2(d))峰位向高结合能移动了 0.08 eV,可能是 S 与 Pb 之间的相互作用引起的^[20]。

基于 XPS 分析,本文对 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面的机理进行了探讨。弱酸性 NH_4^+ 与 SnO_2 表面上的一OH 反应,降低了一OH 的缺陷密

度,而 S^{2-} 填补 O_V 减少 SnO_2 表面 O_V 缺陷密度,部分 S^{2-} 与未配位 Pb^{2+} 之间的相互作用减少了界面处的 Pb 缺陷, $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面缺陷态密度的降低将有助于提高界面载流子的抽取与传输效率并减少非辐射复合(图 3)。

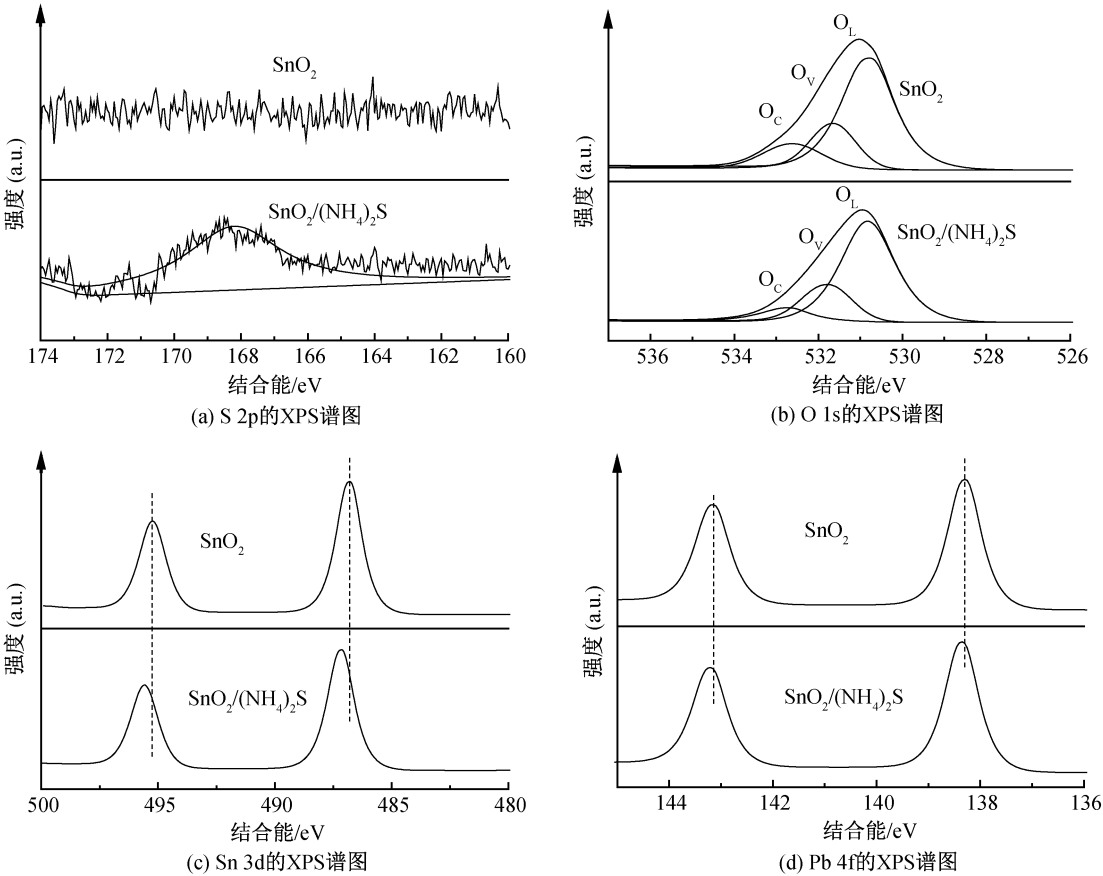


图 2 SnO_2 和 $\text{SnO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 薄膜(S 2p、O 1s、Sn 3d)以及沉积在其上表面 MAPbI_3 钙钛矿薄膜(Pb 4f)的 XPS 谱图

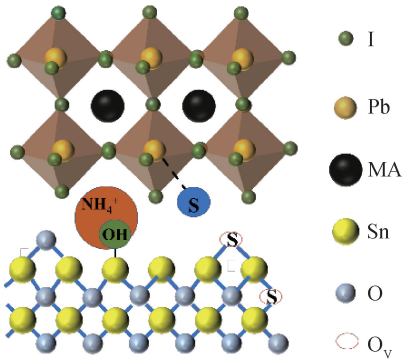


图 3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面的机理示意图

SnO_2 表面润湿性会影响钙钛矿膜的生长形貌,对 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰前后的 SnO_2 衬底进行了水滴接触角测试。基于 $\text{SnO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 薄膜的水滴接触角为 43.9° ,远大于 SnO_2 薄膜的 24.4° (图 4),其原因可能是 NH_4^+ 修饰减少 SnO_2 表面一OH 以及 S^{2-} 填补 O_V 降低 SnO_2 表面能所致^[21-22],从而为钙钛矿成膜提供更加疏水的基底。

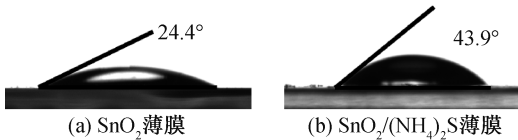


图 4 SnO_2 和 $\text{SnO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 薄膜的水滴测量接触角示意图

2.3 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面对钙钛矿层的影响

钙钛矿薄膜作为器件的吸光层,其形貌和晶体质量可直接影响 PSCs 性能。为了探究 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面对钙钛矿形貌的影响,对沉积在不同衬底的钙钛矿薄膜进行 SEM 测试,结果如图 5 所示。由图 5 可知:沉积在不同衬底上的钙钛矿薄膜均是致密且平整的, $\text{SnO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 衬底上的钙钛矿薄膜具有 364 nm 平均晶粒尺寸,大于 SnO_2 衬底上的钙钛矿薄膜晶粒(299 nm),表明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 SnO_2 /钙钛矿界面有利于大晶粒钙

钛矿薄膜的生长。钙钛矿薄膜平均晶粒尺寸的增大,主要归因于 (NH₄)₂S 修饰增加了衬底表面的疏

水性,抑制了钙钛矿的非均匀形核并减少其成核中心数量,从而导致钙钛矿薄膜的平均晶粒尺寸增大^[21]。

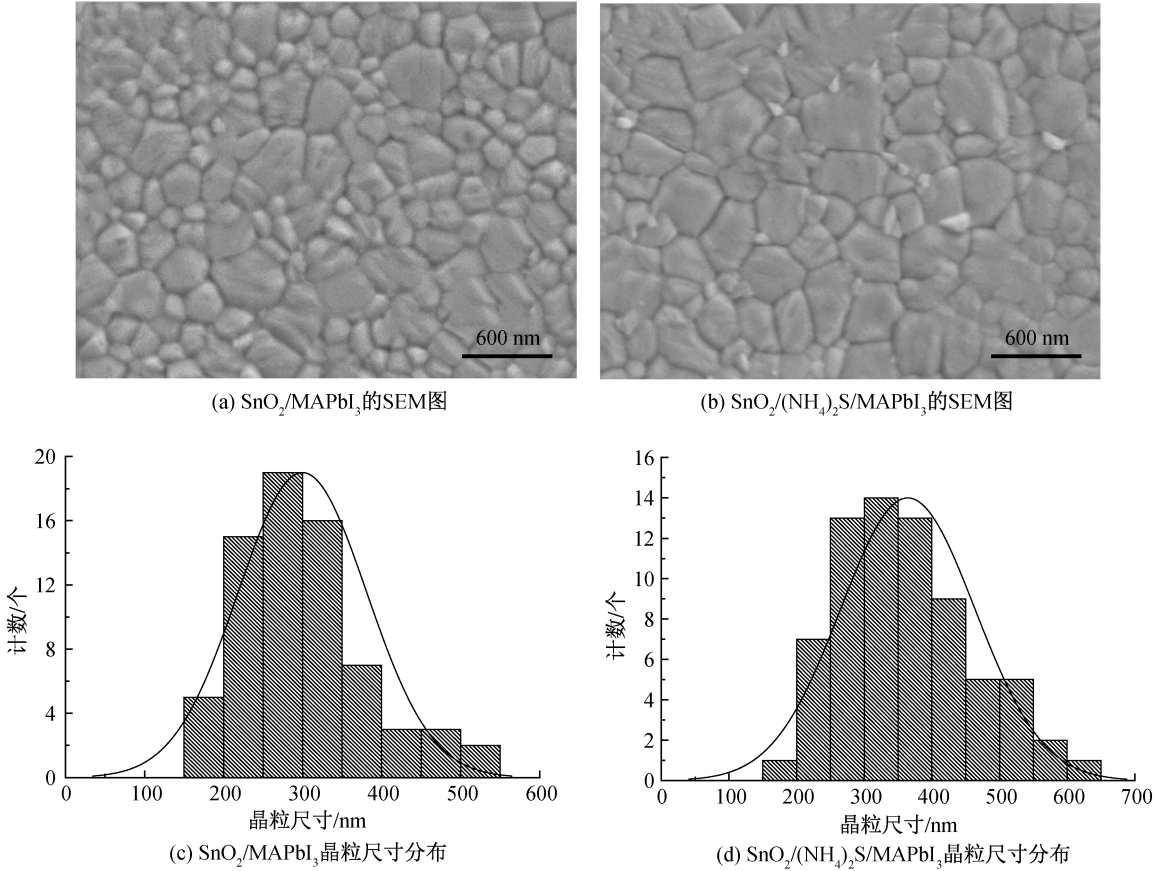


图 5 SnO₂ 和 SnO₂/(NH₄)₂S 上沉积的 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的 SEM 图和晶粒尺寸分布统计图

沉积在 SnO₂ 和 SnO₂/(NH₄)₂S 衬底上钙钛矿薄膜的 XRD 图谱如图 6 (a) 所示,位于 14.25°、28.63°和 32.02°的衍射峰分别对应于 MAPbI₃ 钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面^[23]。经过 (NH₄)₂S 修饰后,钙钛矿薄膜的(110) 晶面衍射峰强度提高,

半高宽(Full width at half maximum,FWHM)由原来的 0.181°降低到 0.168°(图 6(b)),说明(NH₄)₂S 修饰后的基底有利于提高钙钛矿薄膜的结晶性。因此,高质量的钙钛矿薄膜对于减少非辐射复合引起的电流损失非常重要。

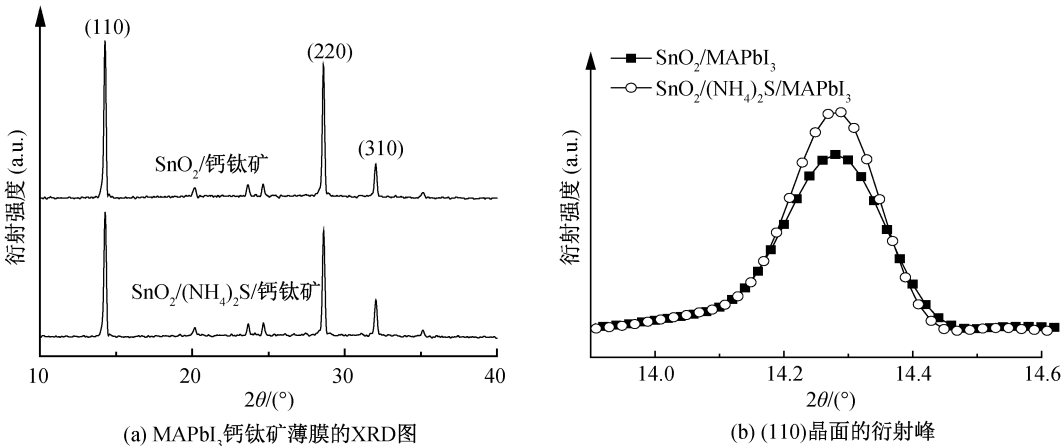


图 6 SnO₂ 和 SnO₂/(NH₄)₂S 上沉积 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的 XRD 图和(110)晶面的衍射峰图

为了分析 (NH₄)₂S 修饰前后 SnO₂/钙钛矿界面处缺陷态的变化情况,对 SnO₂ 和 SnO₂/(NH₄)₂S

上沉积的钙钛矿薄膜进行 PL 和 TRPL 测量。图 7 (a)为钙钛矿薄膜的 PL 图,SnO₂/(NH₄)₂S/钙钛矿

薄膜的峰强低于 SnO₂/钙钛矿的峰强。进一步研究了钙钛矿薄膜的 TRPL(图 7(b)),使用双指数衰减方程拟合载流子寿命,拟合方程见式(1):

$$I(t)=A_1\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)+A_2\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)+I_0 \quad (1)$$

其中: A_1 和 A_2 是载流子衰变的振幅, τ_1 和 τ_2 是快衰减时间常数和慢衰减时间常数。 τ_{avg} 是载流子的平均寿命,用式(2)计算:

$$\tau_{\text{avg}}=(A_1\times\tau_1^2+A_2\times\tau_2^2)/(A_1\times\tau_1+A_2\times\tau_2) \quad (2)$$

拟合后的数据如表 2 所示, τ_1 可归因于 ETL/钙钛矿界面的电荷抽取,而 τ_2 与钙钛矿薄膜中的载

流子复合有关。(NH₄)₂S 修饰后的 τ_1 从 9.49 ns 降到 4.43 ns,且 τ_1 组分的衰减幅度从 61.19%增加到 74.71%,表明钙钛矿薄膜内的主要衰变机制是电荷提取,因此能观察到 PL 峰的强度降低^[24]。此外,SnO₂/钙钛矿薄膜的 τ_{avg} 为 101.83 ns,而 SnO₂/(NH₄)₂S/MAPbI₃ 薄膜的 τ_{avg} 降低至 72.04 ns。(NH₄)₂S 修饰样品中载流子寿命的显著降低与 PL 峰强的降低非常吻合。以上结果表明 (NH₄)₂S 修饰后界面处载流子传输和提取加快,进一步证实了 (NH₄)₂S 修饰 SnO₂/钙钛矿界面有利于界面缺陷态密度的降低^[25],从而提升 PSCs 的 V_{OC} 以及 FF。

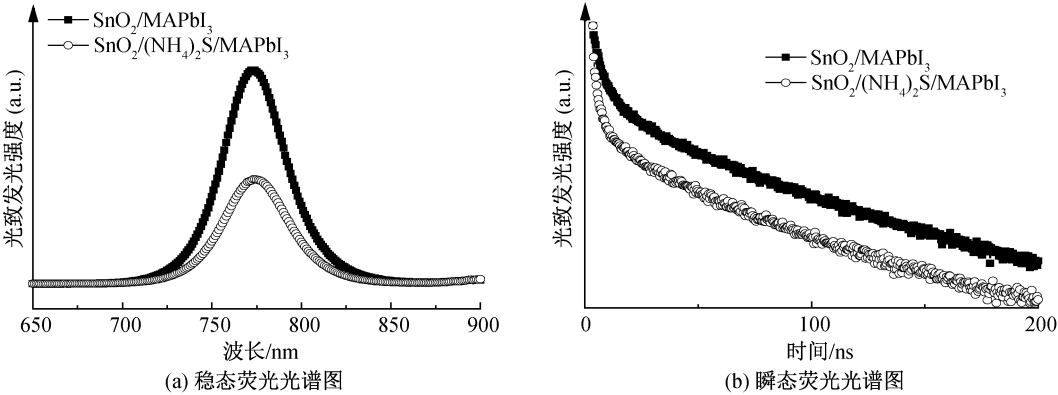


图 7 SnO₂和 SnO₂/(NH₄)₂S 上沉积 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的 PL 和 TRPL 图

表 2 不同衬底上沉积 MAPbI₃ 钙钛矿薄膜的 TRPL 相关拟合参数

电子传输层	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$	τ_1/ns	τ_2/ns	$A_1/\%$	$A_2/\%$
SnO ₂	101.83	9.49	113.95	61.19	38.81
SnO ₂ /(NH ₄) ₂ S	72.04	4.43	82.73	74.71	25.29

为了进一步研究 (NH₄)₂S 修饰对钙钛矿薄膜的缺陷态密度的影响,制作了单电子结构器件 (ITO/ETL/钙钛矿/PCBM/Ag) 进行空间电荷限制电流 (Space-charge limited current, SCLC) 测试,结果如图 8 所示。由图 8 可知:曲线有 3 个区域,欧姆区域、陷阱填充区域及无陷阱 SCLC 区域,欧姆区域和陷阱填充区域的切线交点为陷阱填充的极限电压 (V_{TFL});经过 (NH₄)₂S 修饰的单电子结构器件 V_{TFL} 为 0.24 V,低于未修饰单电子结构器件的 V_{TFL} (0.35 V)。钙钛矿薄膜缺陷态密度 (N_{trap}) 用式(3)计算:

$$N_{\text{trap}}=\frac{2\epsilon_0\epsilon V_{\text{TFL}}}{eL^2} \quad (3)$$

其中: ϵ_0 表示真空介电常数, ϵ 是钙钛矿的相对介电常数(28.8), e 是电子电荷, L 为钙钛矿薄膜厚度。通过计算,(NH₄)₂S 修饰后的钙钛矿薄膜 N_{trap} 为 $3.78\times10^{15}\text{ cm}^{-3}$,低于未修饰样品的 5.51×10^{15}

cm^{-3} 。结果表明,(NH₄)₂S 修饰可有效降低钙钛矿薄膜缺陷态密度。结果与钙钛矿薄膜质量提高以及 S^{2-} 与未配位 Pb^{2+} 有强烈的相互作用以减少钙钛矿底部 Pb 缺陷相对应^[26]。

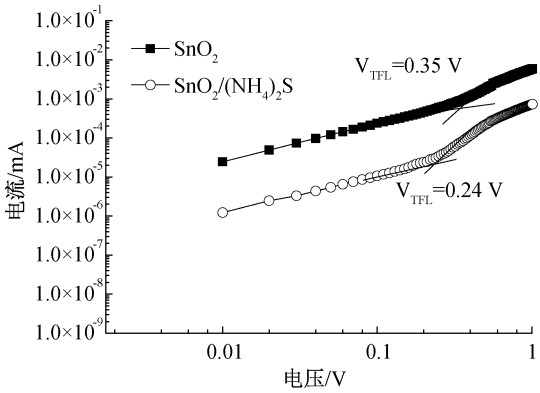


图 8 单电子结构器件的 SCLC 曲线

2.4 (NH₄)₂S 修饰对 PSCs 器件性能分析

为进一步验证 (NH₄)₂S 修饰对界面载流子传

输和抽取的影响,在 0.2 V 的偏置电压下测试了 PSCs 器件的电化学阻抗谱,结果如图 9 所示,相关参数统计见表 3,其中 R_s 表示器件的串联电阻。图 9 和表 3 显示:经过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰器件的 R_s 从 29.21 Ω 降低为 23.99 Ω ,表明器件整体的串联电阻降低;高频区域的 R_{ct} 表示界面传输电阻,低频区域的 R_{rec} 表示界面复合电阻, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰后的 R_{ct} 减小以及 R_{rec} 增大,说明界面处电荷传输加快,同时电荷复合受到抑制,是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰降低了 SnO_2 /钙钛矿界面缺陷、抑制电荷的非辐射复合所致。

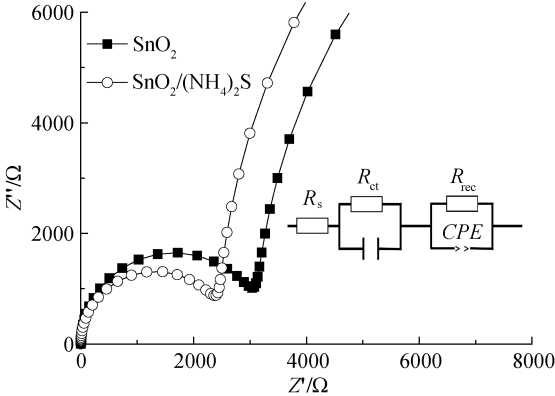


图 9 PSCs 的 EIS 图(插图为等效电路图)

表 3 PSCs 的电化学阻抗参数			
电子传输层	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_{rec}/Ω
SnO_2	29.21	3737.00	1.72×10^4
$\text{SnO}_2/(\text{NH}_4)_2\text{S}$	23.99	2401.00	2.07×10^4

为了探究实验的可重复性,本文对 10 组器件光电性能参数进行统计分析,结果如图 10 所示。图 10 表明, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰能有效提高 PSCs 器件效率,主要归因于 V_{oc} 和 FF 的提升,是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰极大地降低了 SnO_2 /钙钛矿界面缺陷态密度,抑制了界面缺陷引起的非辐射复合,加快了载流子的传输、抽取。器件的 J_{sc} 略微提升,主要归因于钙钛矿薄膜结晶度的提高,使得载流子收集增强。

器件的环境稳定性对 PSCs 商业化进程至关重要。图 11 为在空气中无封装保存 16 d 的 PSCs 稳定性测试曲线。经过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰的 PSCs 器件保持了初始 PCE 的 90.6%,而未经修饰的器件仅为 72.5%(图 11),器件环境稳定性的提高可能是因为经过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的修饰,界面处疏水性的增强以及钙钛矿薄膜结晶质量的提高。

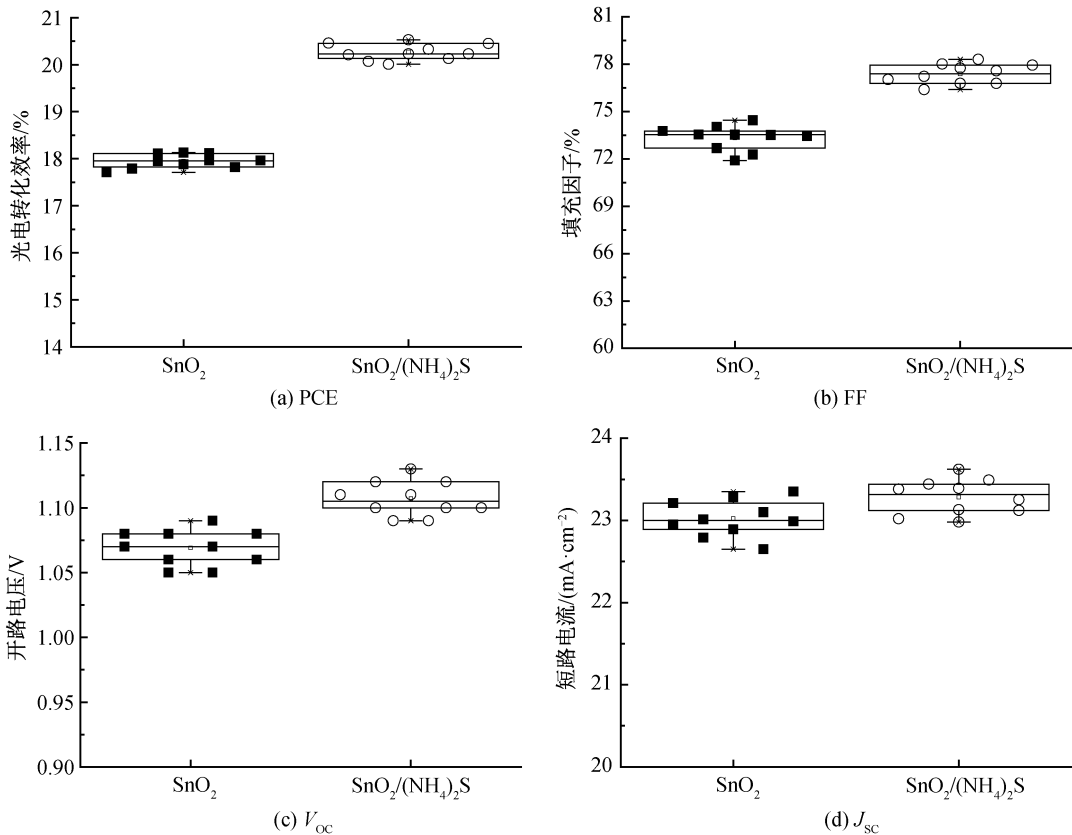


图 10 PSCs 的器件光电参数结果统计

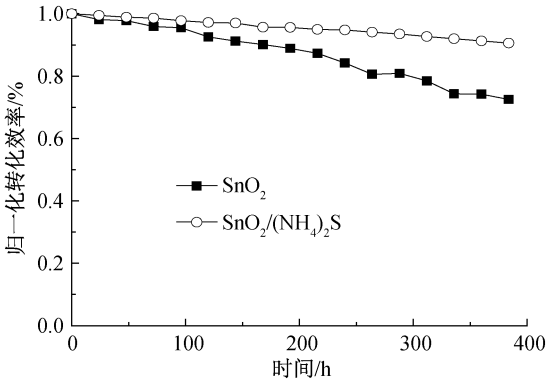


图 11 PSCs 的稳定性测试曲线

3 结 论

本文通过使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面,探讨了 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 对 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面缺陷、钙钛矿形貌及 PSCs 光伏性能的影响,主要结论如下:

- a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面,有助于减少 SnO_2 表面—OH 和 O_V 缺陷,同时部分 S^{2-} 与未配位 Pb^{2+} 连接减少钙钛矿薄膜底部的 Pb 缺陷;
- b)降低 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面的缺陷态密度能抑制界面处载流子的非辐射复合,加快电荷的传输与抽取,提升 PSCs 的 V_OC 和 FF;
- c) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面,使得 SnO_2 薄膜表面疏水性增强,进而提高钙钛矿结晶质量,有利于提高器件的电子收集效率;
- d)经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰钙钛矿太阳能电池的光电转化效率达到 20.53%,且在相对湿度为 35%的情况下,无封装保存 16 d 仍能保持初始效率的 90.6%,稳定性显著增强。

使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 修饰 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面的方法简单、高效,制备的电池器件高效稳定,为 PSCs 商业化提供了一种新思路。

参考文献:

[1] Wang G, Wang C, Gao Y, et al. Passivation agent with dipole moment for surface modification towards efficient and stable perovskite solar cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 64: 55-61.

[2] Zhang C, Ren X, He X, et al. Post-treatment by an ionic tetrabutylammonium hexafluorophosphate for improved efficiency and stability of perovskite solar cells [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 64: 8-15.

[3] Xiao B, Li X, Yi Z, et al. High-performance planar

perovskite Solar Cells with a Reduced Energy Barrier and Enhanced Charge Extraction via a Na_2WO_4 -Modified SnO_2 Electron Transport Layer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(6): 7962-7971.

[4] Dalapati G K, Sharma H, Guchhait A, et al. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(31): 16621-16684.

[5] Luo T, Ye G, Chen X, et al. F-doping-enhanced carrier transport in the SnO_2 /Perovskite Interface for High-Performance Perovskite Solar Cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(37): 42093-42101.

[6] Chen Y, Wang Q, Tang W, et al. Heterocyclic amino acid molecule as a multifunctional interfacial bridge for improving the efficiency and stability of quadruple cation perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2023, 107: 108154.

[7] Lv P, Yang Y, Li N, et al. Hypervalent potassium xanthate modified SnO_2 for highly efficient perovskite solar modules[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 456: 140894.

[8] Lin Z, Xu X, Dong H, et al. Enhancing the efficiency of perovskite Solar Cells by Bidirectional Modification of the Perovskite and Electron Transport Layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(1): 1097-1104.

[9] Dunlap-Shohl W A, Li T, Mitzi D B. Interfacial effects during Rapid Lamination within MAPbI_3 Thin Films and Solar Cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(7): 5083-5093.

[10] Soe K T, Thansamai S, Thongprong N, et al. Simultaneous surface modification and Defect Passivation on Tin Oxide-Perovskite Interfaces using Pseudohalide Salt of Sodium Tetrafluoroborate[J]. Solar RRL, 2023, 7(1): 2200964.

[11] Gao Z, Wang Y, Choy W C H. Buried interface Modification in Perovskite Solar Cells: A Materials Perspective[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(20): 2104030.

[12] Tumen-Ulzii G, Matsushima T, Klotz D, et al. Hysteresis-less and stable perovskite solar cells with a self-assembled monolayer [J]. Communications Materials, 2020, 1(1): 31.

[13] Yan J, Lin Z, Cai Q, et al. Choline Chloride-Modified SnO_2 Achieving High Output Voltage in MAPbI_3 Perovskite Solar Cells [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(4): 3504-3511.

[14] Hu R, Hou W, Han G, et al. Interfacial chemical

- bridge constructed by l-cysteine for highly efficient perovskite solar cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 149: 111698.
- [15] Wang P, Zhao J, Liu J, et al. Stabilization of organometal halide perovskite films by SnO_2 coating with inactive surface hydroxyl groups on ZnO nanorods [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 339: 51-60.
- [16] Parida B, Jin I S, Jung J W. Dual Passivation of SnO_2 by Tetramethylammonium Chloride for High-Performance CsPbI_2Br -Based Inorganic Perovskite Solar Cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(15): 5850-5858.
- [17] Zhang H, Xu S, Guo T, et al. Dual effect of Superhalogen Ionic Liquids Ensures Efficient Carrier Transport for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(25): 28826-28833.
- [18] Jung E H, Chen B, Bertens K, et al. Bifunctional surface Engineering on SnO_2 Reduces Energy Loss in Perovskite Solar Cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(9): 2796-2801.
- [19] Ai Y, Liu W, Shou C, et al. SnO_2 surface defects tuned by $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Solar Energy*, 2019, 194: 541-547.
- [20] Xiao B, Li X, Qian Y, et al. Simultaneous interface passivation and defect compensation for high-efficiency planar perovskite solar cells [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 604: 154431.
- [21] Xu P, He H, Ding J, et al. Simultaneous passivation of the SnO_2 /Perovskite Interface and Perovskite Absorber Layer in Perovskite Solar Cells Using KF Surface Treatment[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(10): 10921-10930.
- [22] Wang R, Wu J, Wei S, et al. Gadolinium-doped SnO_2 electron transfer layer for highly efficient planar perovskite solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 544: 231870.
- [23] 邵梦婷,林萍,崔灿. 锡酸钡/钙钛矿的界面修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 49(1): 50-58.
- [24] Zhang S, Si H, Fan W, et al. Graphdiyne: Bridging SnO_2 and perovskite in Planar Solar Cells [J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(28): 11573-11582.
- [25] 谢丹艳,崔灿. NaCl 修饰 SnO_2 /钙钛矿界面的高效钙钛矿太阳能电池[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 41(6): 746-754.
- [26] Liu Z, Deng K, Hu J, et al. Coagulated SnO_2 colloids for high-performance planar Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis and Improved Stability [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131: 11621-11628.

(责任编辑:张会巍)