



咪唑添加剂对钙钛矿太阳能电池性能的影响

王海军, 徐凌波, 崔 灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 为钝化钙钛矿薄膜中的缺陷并改善薄膜质量, 将咪唑(Imidazole, IM)添加到钙钛矿前驱体中, 并通过旋涂法制备钙钛矿薄膜; 采用 X 射线光电子能谱仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计和稳态-瞬态荧光寿命光谱仪对钙钛矿薄膜形貌、结构和性能进行表征。结果表明: IM 同时具有路易斯酸性与路易斯碱性, 能够有效调控钙钛矿晶体生长, 增大钙钛矿晶粒, 改善钙钛矿薄膜质量; IM 与钙钛矿中未配位的 Pb^{2+} 和 I^- 形成络合, 协同钝化薄膜表面与晶界处的 Pb^{2+} 和 I^- 缺陷; 经过 IM 修饰的电池器件, 其光电转化效率从 15.43% 提高到 17.02%; 具有较大晶粒以及较低缺陷态密度的高质量钙钛矿薄膜, 可以有效阻挡水分子的入侵, 提高电池器件的稳定性。基于 IM 添加剂成功制备了低缺陷的高质量钙钛矿薄膜, 为钙钛矿太阳能电池的商业化生产提供了理论指导。

关键词: 咪唑; 添加剂; 钙钛矿太阳能电池; 缺陷钝化; 光电性能; 钙钛矿薄膜

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 01-0001-10

引文格式: 王海军, 徐凌波, 崔灿. 咪唑添加剂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), 2024, 51(1): 1-10.

Reference Format: WANG Haijun, XU Lingbo, CUI Can. Effects of imidazole additive on the performance of perovskite solar cells[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(1): 1-10.

Effects of imidazole additive on the performance of perovskite solar cells

WANG Haijun, XU Lingbo, CUI Can

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

Abstract: To passivate the defects in perovskite films and improve the quality of the films, imidazole (IM) was added to the perovskite precursor. The perovskite films were prepared by spin-coating method. The morphology, structure and properties of the perovskite films were characterized by X-ray photoelectron spectrometer, scanning electron microscope, X-ray diffractometer, ultraviolet-visible spectrophotometer and steady-transient fluorescence lifetime spectrometer. The results show that IM is both Lewis acidic and Lewis basic, can effectively regulate the growth of perovskite crystals, increase the grain size of perovskite, and improve the quality of perovskite films. IM can also simultaneously form complexation with uncoordinated Pb^{2+} and I^- in perovskite, and collaboratively passivate Pb^{2+} and I^- defects at the film surface and grain boundaries. The photoelectric conversion efficiency (PCE) of the IM-modified cell device increases from 15.43% to 17.02%. The high-quality perovskite films with large grain size and low density of defect states effectively block the invasion of water molecules and improve the stability of the battery device. The successful preparation of high quality perovskite films with low defects based on the IM additive provides theoretical guidance for the commercial production of perovskite solar cells.

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(61704154)

作者简介: 王海军(1996—), 男, 安徽马鞍山人, 硕士研究生, 主要从事太阳能电池方面的研究。

通信作者: 徐凌波, E-mail: xlb@zstu.edu.cn

Key words: imidazole; additive; perovskite solar cell; defect passivation; photoelectric performance; perovskite films

0 引言

近年来,随着社会的高速发展,能源短缺与环境污染问题日益严峻,开发并推广绿色清洁的太阳能电池是缓解能源与环境危机的有效途径之一。有机-无机卤化物钙钛矿材料因激子结合能低、光吸收能力强和载流子扩散长度长等优点受到科研人员的广泛关注,成为下一代光伏发电材料的重要研究方向^[1-2]。钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)的光电转化效率(Power conversion efficiency, PCE)在短短数年间从3.8%提高到25.7%,展现出巨大的商业应用潜力^[3-4]。钙钛矿薄膜有多种可行的制备方法,如溶液旋涂法^[5]、刮涂法^[6]和气相沉积法^[7]等,其中溶液旋涂法因成本低廉和工艺简单,应用十分广泛。由于晶体成核和生长过程快速且不可控,溶液法制备的多晶钙钛矿薄膜晶粒尺寸较小,晶界较多,而且会在表面和晶界处产生大量缺陷(包括未配位的 Pb^{2+} 和 I^-),导致严重的非辐射复合,降低了载流子的寿命,且会影响电池器件的光电性能^[8-9]。此外,大气环境中的水分子和氧气等极易从钙钛矿薄膜的晶界处侵入,导致钙钛矿晶体分解,严重影响电池器件的长期稳定性^[10]。因此,制备具有大尺寸晶粒和低缺陷态密度的高质量钙钛矿薄膜,是实现高效稳定PSCs的关键。

在钙钛矿前驱体中引入添加剂是调控钙钛矿晶体生长、钝化薄膜缺陷以及改善薄膜质量的有效手段。路易斯酸及路易斯碱添加剂含有多种官能团,受到科学研究者的广泛关注。具体而言,路易斯碱分子中含有N、O和S等电子供体,可以与 Pb^{2+} 络合形成路易斯加合物,不仅可以改变钙钛矿薄膜的形貌和结晶动力学^[11],还能将电子提供给钙钛矿中未配位的 Pb^{2+} ,钝化 Pb^{2+} 缺陷^[12];路易斯酸可以与钙钛矿中未配位的卤素离子(如 I^-)形成路易斯加合物,还可以接受卤素离子提供的电子,钝化相应的缺陷,从而抑制载流子的非辐射复合并延长载流子寿命^[13]。Fu等^[14]报道一种路易斯碱添加剂4-羧基苯基异硫氰酸酯(4-carboxyphenyl isothiocyanate, CPIC),CPIC中的 SCN^- 和 $-\text{COOH}$ 基团可以与薄膜中未配位的 Pb^{2+} 配位形成路易斯加合物,有效提高了钙钛矿薄膜的结晶度并增大了钙钛矿晶粒尺寸。Zhao等^[15]将路易斯碱添加剂丙酸叔丁酯(*tert*-

butyl acrylate, TBA)添加到钙钛矿中,TBA中 $\text{C}=\text{O}$ 可以与薄膜中未配位的 Pb^{2+} 形成络合,形成更稳定的TBA- PbI_2 路易斯加合物,减缓了钙钛矿结晶速率,并且抑制了钙钛矿中的非辐射复合。Shini等^[16]报道了一种路易斯酸添加剂4-氯苯磺酰氯(4-chlorobenzene sulfonyl chloride, CBSC),CBSC分子中的磺酰基团可以与钙钛矿中未配位的 I^- 结合,有效钝化了钙钛矿薄膜表面的 I^- 缺陷。尽管目前已有大量关于路易斯酸和路易斯碱添加剂的研究,但这些添加剂要么只作为路易斯酸,要么只作为路易斯碱,只能单一地与 Pb^{2+} 或者卤素离子形成络合,仅能有限地改善钙钛矿结晶过程,而且只能钝化钙钛矿薄膜中的一种带电缺陷(如,未配位的配位的 Pb^{2+} 或者未配位的卤素离子)^[17]。因此,开发一种可以同时与多种离子络合、钝化多种缺陷的高效添加剂对改善钙钛矿薄膜质量至关重要。咪唑(Imidazole, IM)作为一种两性分子,同时具有路易斯酸性和路易斯碱性,其有望同时与钙钛矿中未配位的 Pb^{2+} 和 I^- 发生络合,调控钙钛矿结晶动力学,钝化相关带电缺陷,改善钙钛矿薄膜质量^[18-20]。

甲胺铅碘(MAPbI_3)钙钛矿在空气条件下具有良好相稳定性,是目前光伏发电领域备受关注的钙钛矿材料之一。本文通过在 MAPbI_3 钙钛矿前驱体溶液中引入IM添加剂,利用溶液旋涂法制备钙钛矿薄膜及其电池器件,并对钙钛矿薄膜的形貌、结构以及器件性能进行了深入的表征与分析,探究两性IM对钙钛矿薄膜以及太阳能电池性能的影响。IM有效钝化钙钛矿薄膜表面中未配位的 Pb^{2+} 和 I^- 缺陷,协同提升钙钛矿薄膜质量,抑制水分子对薄膜的侵入,提高电池器件的性能与稳定性,该文结果为钙钛矿太阳能电池的商业化应用奠定理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

咪唑(IM, 99.00%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;氧化锡溶液(SnO_2 , 99.99%)购自阿法埃莎化学有限公司;钢掺杂氧化锡导电玻璃(ITO)购自辽宁慧特光电科技有限公司;氯苯(CB, 99.80%),二甲基亚砜(DMSO, 99.00%)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)均购自西格玛奥德里奇贸易有限公司;甲基碘化铵(MAI, 99.50%)、

碘化铅(PbI_2 , 99.99%)和 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.50%)均购自西安宝莱特科技有限公司;乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, AR)购自国药集团化学试剂公司。

1.2 钙钛矿太阳能电池的制备

本文制备的 MAPbI_3 钙钛矿太阳能电池为 ITO/ SnO_2 / MAPbI_3 /Spiro-OMeTAD/Ag 正型平面结构(N-I-P)^[17]。具体方法如下:在清洗后的 ITO 玻璃基底上旋涂 SnO_2 溶液,持续 30 s,在加热台上以 150 °C 加热 30 min;接着开始旋涂钙钛矿前驱体溶液,在旋涂至 21 s 时,滴加 0.7 mL 乙醚反溶剂以萃取薄膜中多余的有机溶剂,旋涂结束后以 100 °C 加热 10 min,得到黑色的钙钛矿薄膜;空穴传输层通过旋涂掺杂的 Spiro-OMeTAD 氯苯溶液制得;最后通过热蒸发沉积一层厚度为 100 nm 的银作为正电极。其中,钙钛矿前驱体溶液的制备方法:将 159 mg 的 MAI 和 461 mg 的 PbI_2 溶解在 635 μL 的 DMF 和 71 μL 的 DMSO 混合溶液中,再在前驱体溶液中分别添加不同量的 IM,最终得到的钙钛矿前驱体中 IM 质量浓度分别为 0、0.5、1.0 mg/mL 和 1.5 mg/mL。

1.3 测试与表征

使用 X 射线光电子能谱仪(K-Alpha, Thermo Fisher Scientific)分析钙钛矿薄膜中 Pb、I 元素的化学环境,得到 XPS;使用扫描电子显微镜(S-4800, Hitachi)对钙钛矿薄膜形貌进行表征,得到 SEM;使用 X 射线衍射仪(Axis Supra, Kratos)对钙钛矿薄膜晶体结构进行表征,得到 XRD;使用紫外-可见分光光度计(UV-2600, Shimadzu)测试钙钛矿薄膜的光吸收情况;使用稳态-瞬态荧光寿命光谱仪(FluoTime300, PicoQuant)测试钙钛矿薄膜的光致发光和载流子衰减寿命,得到 PL 与 TRPL;使用视

频接触角张力仪(JCY, Kruss)测试薄膜表面的水接触角;使用经过标准硅电池校准的太阳光模拟测试系统(94022 A, Newport)测试钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压(J-V)特性;使用电化学工作站(VersaSTAT4, Princeton)测试电池器件的阻抗,得到 EIS。

2 结果与讨论

2.1 IM 添加剂对钙钛矿薄膜的作用机理分析

IM 分子结构见图 1(a)中的插图,其中 1 号位上的 NH 基团可以接受电子,表现出路易斯酸性,而 3 号位上的氮原子具有孤对电子,可以表现出路易斯碱性。为了探究两性 IM 添加剂与钙钛矿之间的相互作用,使用 XPS 对添加 IM 前后的钙钛矿薄膜进行表征,结果如图 1 所示。由图 1(a)可知,当向前驱体中添加 IM 后,薄膜的 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 特征峰均向低结合能方向发生移动,分别从 137.96 eV 和 142.81 eV 移动至 137.83 eV 和 142.69 eV。峰位的移动源于 IM 分子中 3 号位上的氮与钙钛矿中的 Pb^{2+} 发生配位作用,其核外孤对电子进入 Pb^{2+} 的空轨道,使得 Pb 核外电子云密度增大,结合能降低^[21],在这种情况下,IM 起到路易斯碱的作用。图 1(b)显示:添加 IM 后薄膜的 $\text{I } 3d_{5/2}$ 和 $\text{I } 3d_{3/2}$ 特征峰向低结合能移动,分别从 619.10 eV 和 630.55 eV 移动至 618.78 eV 和 630.28 eV,这是因为 IM 中的 NH 基团与钙钛矿中的 I^- 形成了氢键^[22-23]。在这种情况下,IM 起到路易斯酸的作用。XPS 中 Pb 4f 和 I 3d 峰的移动表明,IM 作为两性分子,同时表现出路易斯碱性与路易斯酸性,可以与钙钛矿薄膜中的 Pb^{2+} 和 I^- 发生强电子相互作用,可能影响钙钛矿薄膜的晶体生长,并钝化薄膜中的带电缺陷。

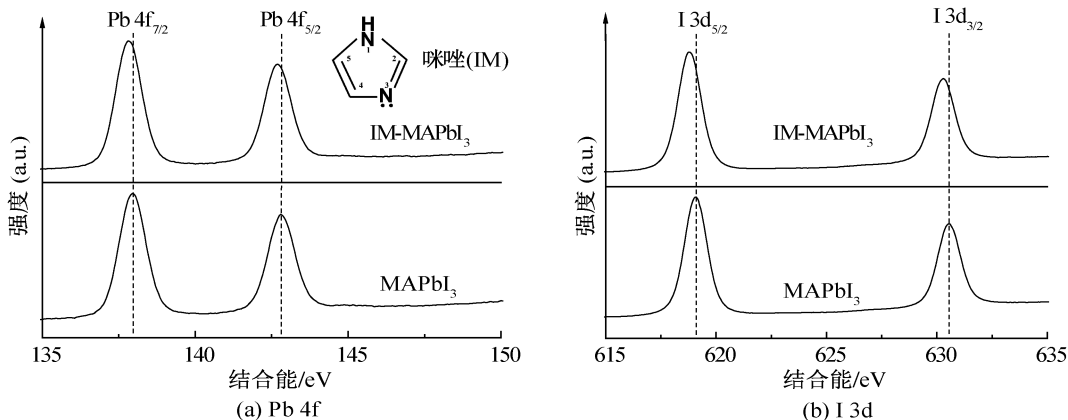


图 1 添加 IM 前后的钙钛矿薄膜的 XPS 谱图

2.2 IM 添加剂对钙钛矿薄膜晶体生长及光电性能的影响

为了探究 IM 添加剂对钙钛矿薄膜形貌的影响,对不同质量浓度 IM 处理的钙钛矿薄膜进行 SEM 表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,未添加 IM 的钙钛矿薄膜晶粒较小,晶界较多,而经过

IM 修饰的钙钛矿晶粒明显增大,薄膜表面更加均匀致密。薄膜晶粒尺寸增大可能是因为两性 IM 与钙钛矿中的 Pb^{2+} 和 I^- 同时发生路易斯酸碱反应,协同调控了钙钛矿的晶体生长过程,延缓了钙钛矿的结晶速率,促进了大尺寸钙钛矿晶粒的形成^[24]。

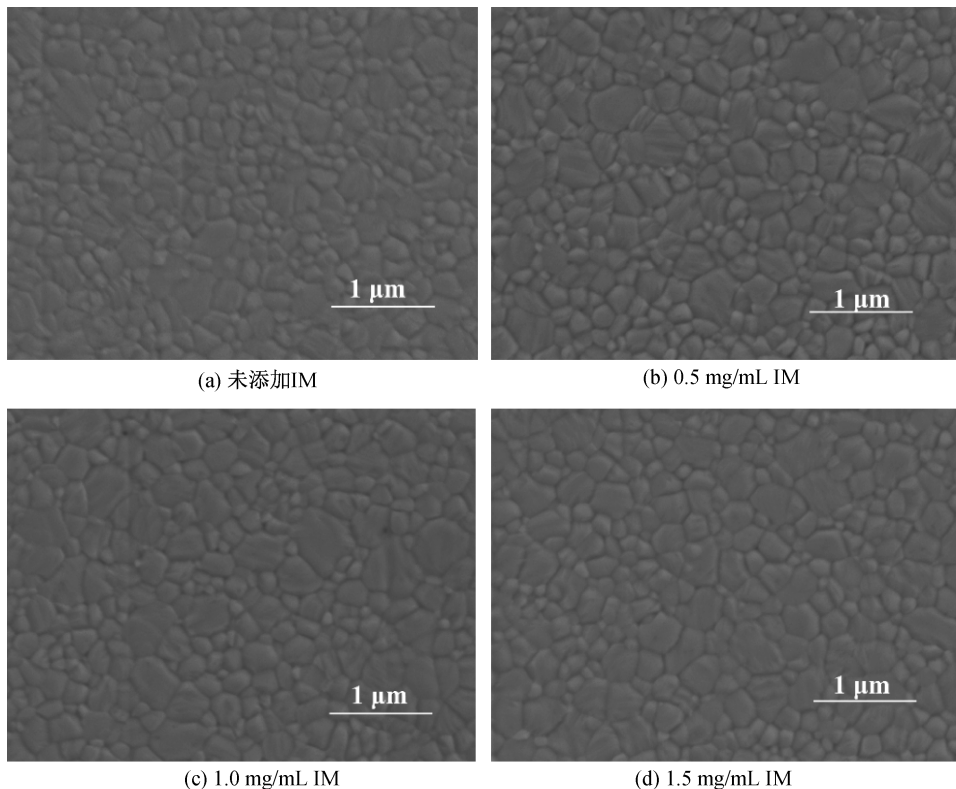


图 2 不同质量浓度 IM 制备的钙钛矿薄膜的 SEM 图

为了直观表征钙钛矿晶粒尺寸的变化,统计了不同质量浓度 IM 制备的钙钛矿薄膜的平均晶粒,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,未添加 IM 的薄膜平均晶粒尺寸只有 214 nm,而当添加 0.5、1.0 mg/mL 和 1.5 mg/mL 的 IM 之后,薄膜的平均晶粒尺寸分别增大至 280、303 nm 和 243 nm。钙钛矿薄膜晶粒增大有利于减少晶界,提高薄膜中载流子的传输能力^[9],其中 1.5 mg/mL IM 修饰的薄膜晶粒尺寸开始减小,原因可能是过多的 IM 干扰了钙钛矿晶体的生长,不利于大晶粒的形成^[8]。

为了分析 IM 添加剂对钙钛矿晶体结构的影响,对所有钙钛矿薄膜进行 XRD 测试,结果如图 4 (a)所示。从图 4(a)可以看出,所有样品均具有三个相同的衍射峰,分别位于 14.27° 、 28.62° 和 32.05° 位置处,对应于钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面。添加 IM 后样品的 XRD 衍射峰位置没有发生偏移,表明 IM 没有进入钙钛矿晶格中导致晶格畸变,而只存在于钙钛矿薄膜的晶界和表面处^[25-26];与对照

组薄膜相比,添加 IM 后薄膜的晶面衍射峰强度均有所提高,其中 IM 质量浓度为 1.0 mg/mL 的薄膜衍射峰强度达到最大,表明 IM 对改善钙钛矿结晶具有促进作用。进一步分析所有薄膜(110)晶面衍射峰的半高宽(Full width at half maximum, FWHM)变化情况,结果如图 4(b)所示。从图 4(b)可以看出,对照组薄膜的 FWHM 值较大,随着 IM 质量浓度的增加,FWHM 值逐渐减小,在质量浓度为 1.0 mg/mL 时达到最小,之后开始增加。而根据 Scherrer 方程,FWHM 与钙钛矿晶粒大小成反比关系^[27],即 FWHM 值越大,钙钛矿晶粒尺寸越小。这表明经过 IM 的修饰,钙钛矿薄膜的晶粒尺寸增大,并且在质量浓度为 1.0 mg/mL 时晶粒尺寸达到最大,进一步证实了 SEM 的表征结果。

为了分析 IM 对钙钛矿薄膜光吸收性能的影响,通过紫外-可见吸收光谱对不同质量浓度 IM 处理的钙钛矿薄膜进行表征,结果如图 5(a)所示。从图 5(a)中可以看出,在 400~800 nm 吸收范围内,

所有样品的吸收曲线基本保持一致,由于钙钛矿晶体结晶性的增强,添加两性 IM 的薄膜的吸光度略有提升。将吸收光谱图进一步转换成 T_{auc} 曲线,可以计算出钙钛矿的禁带宽度,结果如图 5(b)所示。

从图 5(b)中可以看出,所有钙钛矿薄膜均具有相同的禁带宽度,约为 1.56 eV,表明 IM 掺杂不会进入钙钛矿晶格中改变其带隙宽度,与 XRD 结果相吻合。

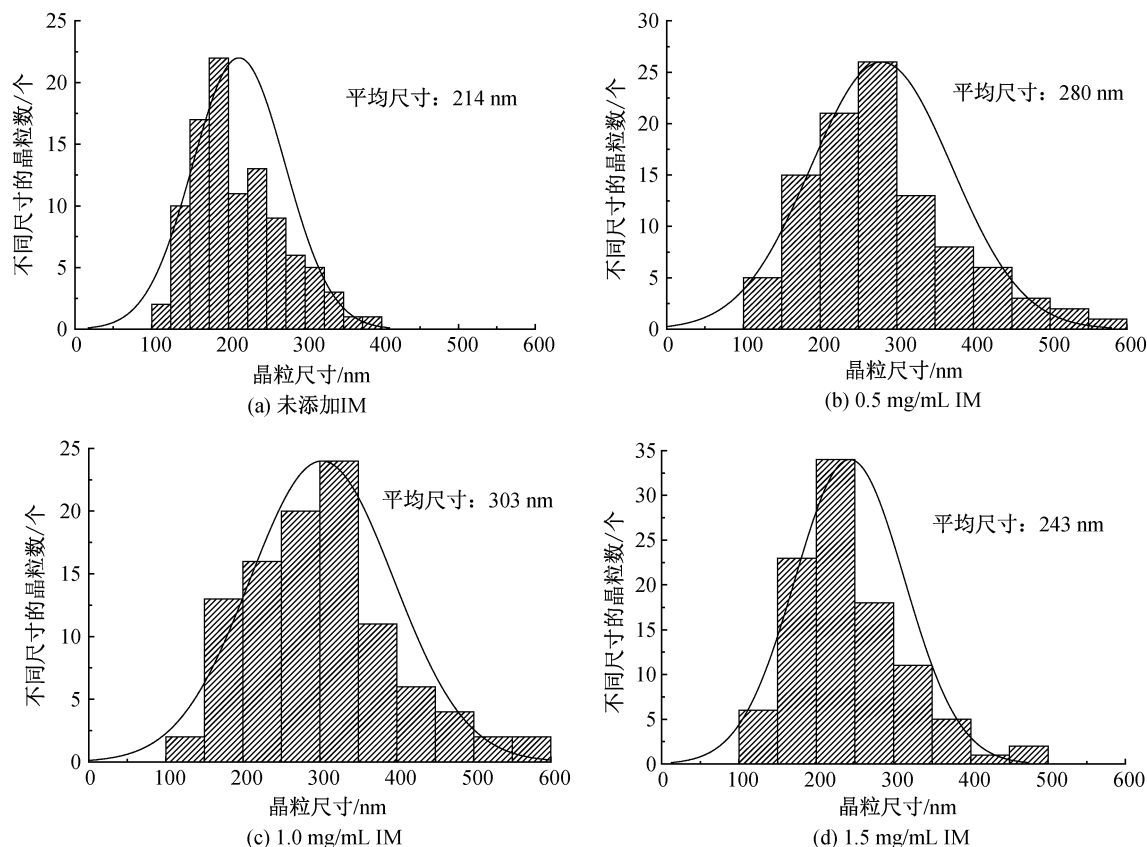
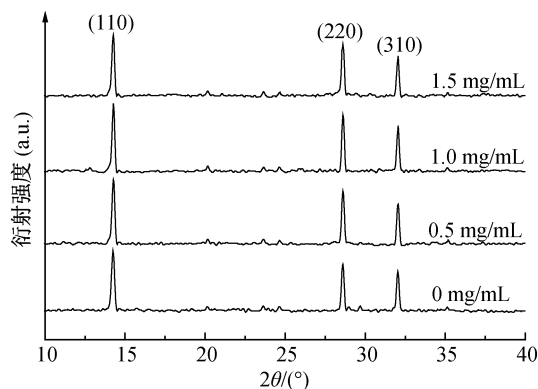
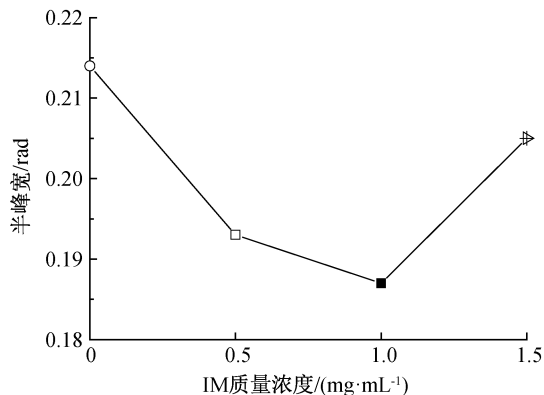


图 3 不同质量浓度 IM 制备的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸统计分布图



(a) 钙钛矿薄膜的 XRD 图



(b) 钙钛矿薄膜的(110)晶面半高宽

图 4 不同质量浓度 IM 制备的钙钛矿薄膜的 XRD 图和(110)晶面半高宽

为了探究 IM 添加剂对钙钛矿薄膜中缺陷态的影响,对所有钙钛矿薄膜进行了稳态光致发光光谱(PL)测试,结果如图 6(a)所示。图 6(a)显示:所有钙钛矿薄膜的 PL 峰均在 770 nm 处,与图 5(a)吸收光谱显示的吸收边保持一致,且添加 IM 后薄膜的 PL 强度均高于对照组,对照组薄膜的 PL 强度较低,这是因为其薄膜中存在较多缺陷,这些缺陷通常

作为复合中心引起严重的非辐射复合,导致 PL 强度降低^[28];经过两性 IM 的修饰,钙钛矿薄膜中未配位的 Pb^{2+} 和 I^- 缺陷被有效钝化,抑制了非辐射复合,最终使 PL 强度增强。进一步对所有样品进行时间分辨光致发光光谱(TRPL)表征,探究 IM 对钙钛矿薄膜载流子动力学的影响,结果如图 6(b)所示。经过 IM 的修饰,钙钛矿薄膜的 TRPL 曲线随

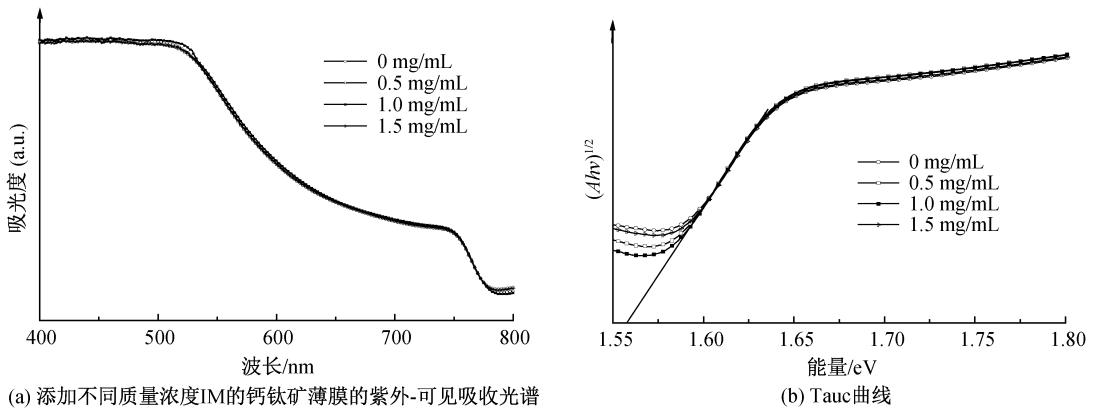


图5 不同质量浓度IM制备的钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱图及Tauc曲线

时间衰减更为缓慢,表明IM有利于提高钙钛矿薄膜的荧光寿命。TRPL衰减曲线由双指数衰减函数(式(1))拟合^[29]:

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

其中: τ_1 和 τ_2 分别代表快速衰减寿命与慢速衰减寿命, A_1 和 A_2 为相应的衰变振幅。平均寿命 τ_{avg} 通过式(2)计算:

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

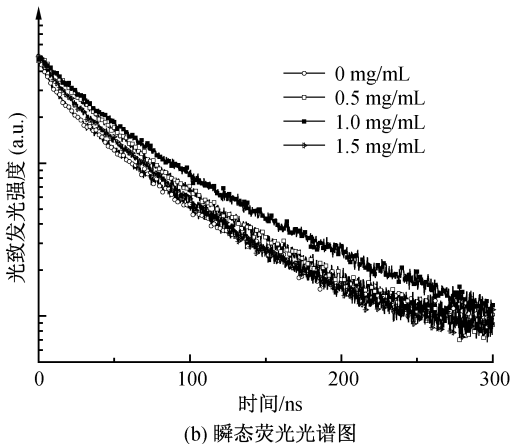
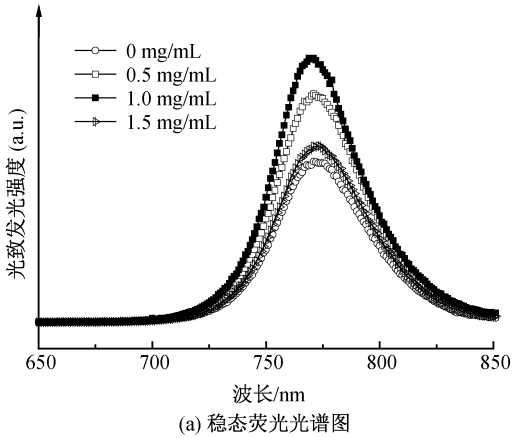


图6 不同质量浓度IM添加剂制备的钙钛矿薄膜的稳态和瞬态荧光光谱图

根据拟合数据结果,未添加IM的钙钛矿薄膜的平均寿命为45.94 ns,而添加0.5、1.0 mg/mL和1.5 mg/mL IM薄膜的平均寿命分别提高到47.21、55.78 ns和65.57 ns。寿命的提高表明薄膜中载流子的非辐射复合受到抑制,辐射复合占据主导地位^[30]。得益于两性IM对钙钛矿薄膜中未配位的 Pb^{2+} 和 I^- 缺陷的钝化作用,薄膜中的非辐射复合中心有效减少,载流子的荧光寿命得以延长,这对后续制备高效钙钛矿太阳能电池具有积极意义。

2.3 IM添加剂对钙钛矿太阳能电池性能的影响

为了分析IM添加剂对PSCs器件性能的影响,对不同质量浓度IM制备的电池器件进行电流密度-电压测试,结果如图7所示,相应的光伏参数见表1。由图7和表1可知:对照组PSCs的光电转化效率仅为15.43%,其中短路电流(J_{sc})为21.06 mA/cm²,填充因子(Fill factor, FF)为69.57%,开路电压(V_{oc})为1.053 V;而经过IM修饰的电池器件的效率均有所提高,其中质量浓度为1.0 mg/mL的电池器件的光电转化效率达到17.02%(J_{sc} 为22.24 mA/cm²,FF为72.07%, V_{oc} 为1.062 V),电池器件效率的提升主要源于FF与 J_{sc} 的提高,而FF与 J_{sc} 的提升归因于两性IM添加剂有效增大了钙钛矿晶粒尺寸,降低了薄膜中的

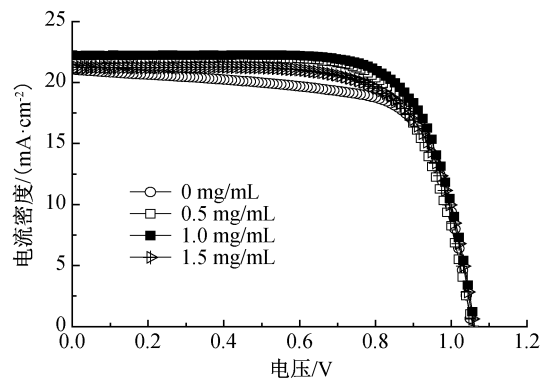


图7 钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线

表 1 不同质量浓度 IM 修饰的钙钛矿
太阳能电池的光伏性能参数

IM 质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	V _{oc} /V	J _{sc} / (mA·cm ⁻²)	填充 因子/%	光电转化 效率/%
0	1.053	21.06	69.57	15.43
0.5	1.058	21.85	70.71	16.34
1.0	1.062	22.24	72.07	17.02
1.5	1.059	21.26	70.26	15.82

缺陷态密度,改善了钙钛矿薄膜质量,提升了载流子的传输能力。

下文将通过电学测试探究 IM 提升器件效率的潜在机理。

为进一步阐明 IM 对钙钛矿薄膜中缺陷的钝化作用,采用空间限制电荷法 (Space charge limited current, SCLC) 分别对制备的单电子器件和单空穴器件进行表征,以估算钙钛矿薄膜中的电子和空穴缺陷态密度,结果如图 8 所示。缺陷态密度(N_{trap})

通过式(3)计算:

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

(3)

其中: ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为钙钛矿相对介电常数, e 为基本电荷, L 为钙钛矿层厚度, V_{TFL} 为陷阱填充极限电压。根据计算结果,IM 修饰的电池器件的电子缺陷态密度从对照组的 $1.20\times10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 降低到 $9.55\times10^{15}\text{ cm}^{-3}$ (图 8(a));空穴缺陷态密度从对照组的 $1.52\times10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 降低到 $1.03\times10^{16}\text{ cm}^{-3}$ (图 8(b))。通常,路易斯碱倾向于钝化钙钛矿薄膜中带正电的空穴缺陷(如未配位的 Pb^{2+})^[31],路易斯酸倾向于钝化薄膜中带负电的电子缺陷(如未配位的 I^-)^[16]。而 IM 作为两性路易斯酸碱添加剂,可以同时钝化钙钛矿薄膜中的电子缺陷和空穴缺陷,显著降低薄膜中的缺陷态密度,抑制非辐射复合,有利于提高电池器件的光电性能。

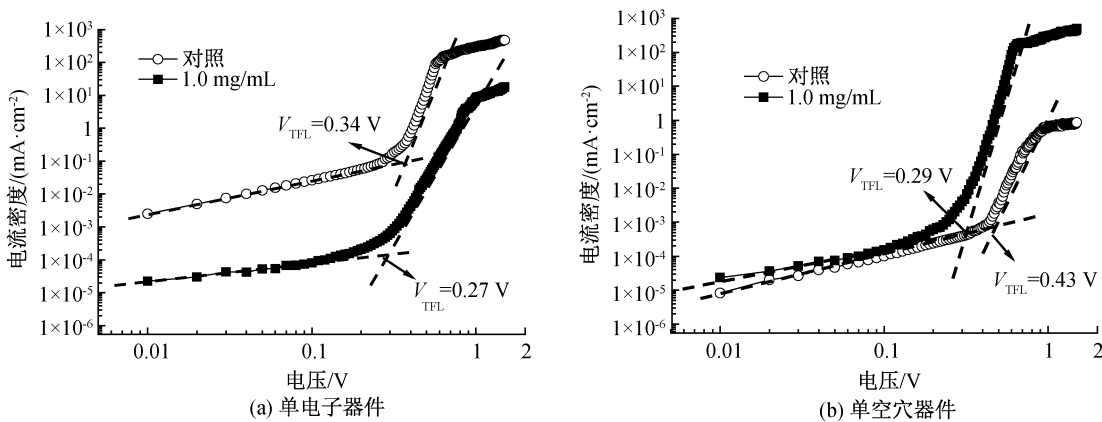


图 8 不同电池器件的暗态电流密度-电压曲线

在黑暗条件下测试了两组电池器件的电化学阻抗谱(EIS),结果如图 9 所示,图 9 中的插图为模拟等效电路图,相应的拟合参数见表 2。在 EIS 测试中, R_s 为整个电池器件的串联电阻,对应于拟合曲线的起始值; R_{tr} 为载流子传输电阻,代表载流子在界面传输的难易程度,对应于拟合曲线的小圆弧; R_{rec} 为载流子复合电阻,代表载流子界面复合的难易程度,对应于拟合曲线的大圆弧^[32]。由图 9 和表 2 可知:经过 IM 的修饰,电池器件的 R_s 值从 25.0 Ω 减小至 17.7 Ω ,表明器件整体的串联电阻变小,有利于提高电池器件的 J_{sc} 与 FF; R_{tr} 值从对照组的 9343.4 Ω 减小至 6165.8 Ω ,表明 IM 有利于提高界面的载流子传输; R_{rec} 值从 70963.5 Ω 增大至 79532.6 Ω ,表明 IM 有效抑制了载流子在界面处的复合。

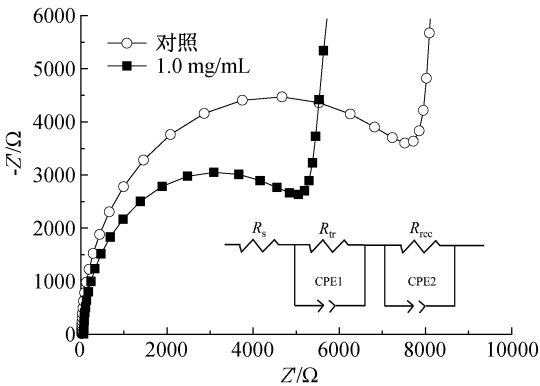


图 9 不同电池器件的 EIS 图

表 2 未添加 IM 与添加 1.0 mg/mL IM 钙钛矿
太阳能电池的电化学阻抗参数

IM 质量浓度/(mg·mL ⁻¹)	R_s/Ω	R_{tr}/Ω	R_{rec}/Ω
0	25.0	9343.4	70963.5
1.0	17.7	6165.8	79532.6

通过对 PSCs 进行暗态电流密度-电压测试,进一步分析 IM 对电池器件电学性能的影响^[33],结果如图 10 所示。与对照组电池器件相比,IM 修饰的电池器件显示出更低的暗电流密度(见图 10),表明 IM 添加剂降低了电池器件的泄漏电流,其原因是 IM 有效钝化了薄膜中的缺陷,减少了载流子的复合损失。

2.4 IM 添加剂对钙钛矿电池稳定性的影响

通过对对照组与添加 1.0 mg/mL IM 的钙钛矿薄膜进行水接触角测试,表征添加 IM 后钙钛矿薄膜的疏水能力变化,结果如图 11 所示,对照组薄膜的水接触角为 61.8°,而经过 IM 修饰的薄膜水接触角增大至 72.4°,表明 IM 添加剂提高了钙钛矿薄膜的疏水能力。薄膜疏水能力的提升主要得益于两

性 IM 有效增大了钙钛矿晶粒,减少了晶界,从而抑制了水分子从晶界处的入侵,提高了薄膜的抗湿能力。

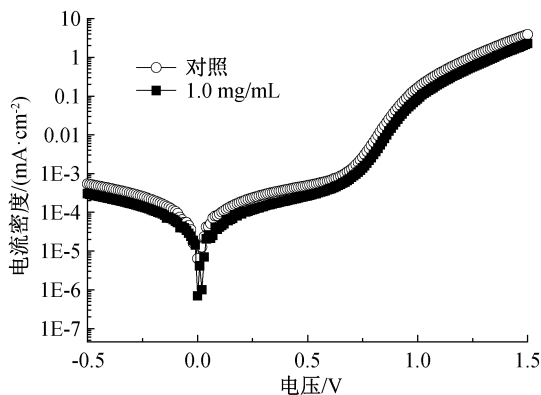


图 10 IM 修饰的电池器件的暗态电流密度-电压曲线

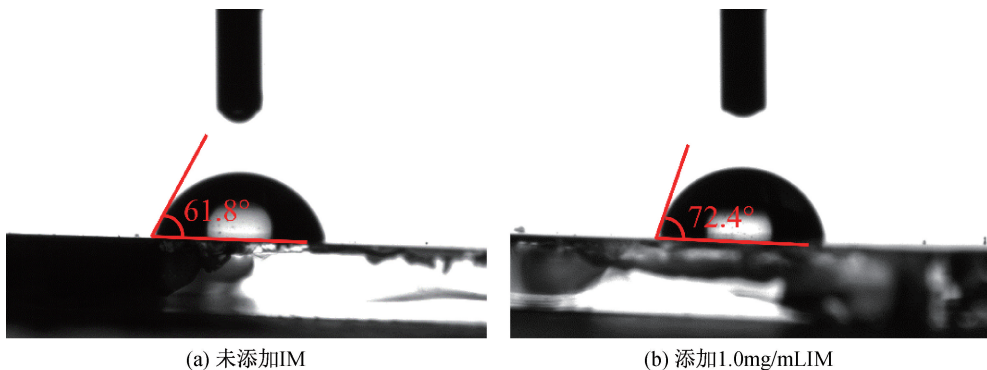


图 11 钙钛矿薄膜的水接触角

在空气环境(相对湿度为 25%)下测试了添加 IM 前后电池器件的稳定性变化,结果如图 12 所示。从图 12 可以看出,对照组器件在 400 h 后 PCE 下降到初始 PCE 的 73.5%,而 IM 修饰的电池器件依旧可以保持 84.7% 的初始 PCE。以上结果表明,两性 IM 添加剂有效提高了钙钛矿薄膜的抗湿能力,从而使电池器件的稳定性得到一定提升。

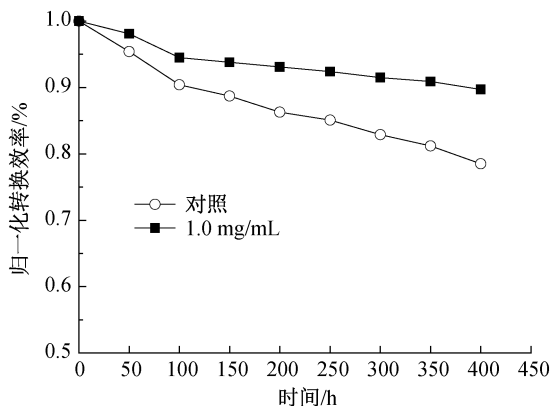


图 12 IM 修饰前后的电池器件的稳定性测试曲线

3 结 论

本文将两性 IM 添加到钙钛矿前驱体溶液中,通过分析 IM 对钙钛矿薄膜形貌、结构以及太阳能电池器件性能的影响,主要得出以下结论:

a)IM 作为两性路易斯酸碱添加剂,可以与钙钛矿前驱体之间发生路易斯酸碱反应,调控钙钛矿晶体的生长过程,增大钙钛矿晶粒尺寸,改善钙钛矿薄膜质量。

b)IM 可以同时与钙钛矿中未配位的 Pb^{2+} 和 I^- 发生强电子相互作用,协同钝化薄膜中的两种带电缺陷,显著降低薄膜中的缺陷态密度,抑制钙钛矿薄膜中的非辐射复合。

c)IM 的添加有效提升了电池器件的光电性能,光电转化效率最高达到 17.02%,相较于对照组器件提升了 10.30%。

d)IM 添加剂有效提高了钙钛矿薄膜的疏水能力,从而提高了电池器件的稳定性,PSCs 在空气环境中(相对湿度为 25%)放置 400 h 后仍能保持初始

效率的 84.7%。

综上所述,IM 作为一种两性路易斯酸碱添加剂,在增大钙钛矿晶粒尺寸以及钝化薄膜缺陷等方面具有显著的促进作用,有效解决了当前溶液法制备的钙钛矿薄膜质量较差的问题,为制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池提供了一种简单有效的方法,为钙钛矿太阳能电池的商业化生产提供了可行的参考实例。

参考文献:

- [1] He X, Deng Y, Ouyang D, et al. Recent development of halide perovskite materials and devices for ionizing radiation detection[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(4): 1207-1261.
- [2] Zhang A, Lv Q. Organic-inorganic hybrid perovskite nanomaterials: synthesis and application [J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(41): 12641-12659.
- [3] Fu L, Li H, Wang L, et al. Defect passivation strategies in perovskites for an enhanced photovoltaic performance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(11): 4017-4056.
- [4] Wu S, Liu M, Jen A K-Y. Prospects and challenges for perovskite-organic tandem solar cells[J]. *Joule*, 2023, 7(3): 484-502.
- [5] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [6] Marques A S, Faria R M, Freitas J N, et al. Low-temperature blade-coated perovskite solar cells [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(19): 7145-7154.
- [7] Burns R, Ngqoloda S, Klue S C, et al. Temperature-dependent phase stable hybrid halide perovskite films by chemical vapor deposition[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(9): 4258-4264.
- [8] Wang M, Li B, Yuan J, et al. Repairing defects of halide perovskite films to enhance photovoltaic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 37005-37013.
- [9] Giesbrecht N, Schlipf J, Grill I, et al. Single-crystal-like optoelectronic-properties of MAPbI₃ perovskite polycrystalline thin films [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(11): 4822-4828.
- [10] Battula R K, Sudakar C, Bhyrappa P, et al. Single-crystal hybrid lead halide perovskites: growth, properties, and device integration for solar cell application[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(10): 6338-6362.
- [11] Kruszyńska J, Sadegh F, Patel M J, et al. Effect of 1, 3-disubstituted urea derivatives as additives on the efficiency and stability of perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(11): 13617-13626.
- [12] Zhang J, Li J, Yang Y, et al. Functionalized rare-earth metal cluster-based materials as additives for enhancing the efficiency of perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(11): 13318-13326.
- [13] Wang S, Wang A, Deng X, et al. Lewis acid/base approach for efficacious defect passivation in perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12201-12225.
- [14] Fu S, Ma Y, Zhang Z, et al. 4-Carboxyphenyl isothiocyanate as a Lewis base additive for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Synthetic Metals*, 2023, 293: 117276-117282.
- [15] Zhao M, Yan J, Yu G, et al. Grain boundary defects passivated with *tert*-butyl methacrylate for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(10): 11298-11305.
- [16] Shini F, Thambidurai M, Dewi H A, et al. Interfacial passivation with 4-chlorobenzene sulfonyl chloride for stable and efficient planar perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(23): 9044-9051.
- [17] 葛肖瑜,崔灿. 3,4,5-三羟基苯甲酸对钙钛矿薄膜质量和太阳能电池性能的影响[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(1): 31-37.
- [18] Zhang Y, Grancini G, Fei Z, et al. Auto-passivation of crystal defects in hybrid imidazolium/methylammonium lead iodide films by fumigation with methylamine affords high efficiency perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 105-111.
- [19] Wang H, Ouyang Y, Zou W, et al. Enhanced activation energy released by coordination of bifunctional lewis base d-tryptophan for highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 58458-58466.
- [20] Xie L, Chen L, Nan Z, et al. Understanding the cubic phase stabilization and crystallization kinetics in mixed cations and halides perovskite single crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(9): 3320-3323.
- [21] Fu R, Zhao Y, Li Q, et al. Enhanced long-term stability of perovskite solar cells by 3-hydroxypyridine dipping[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(11): 12617-12620.

- 1829-1831.
- [22] Wang X, Ran X, Liu X, et al. Tailoring component interaction for air-processed efficient and stable all-inorganic perovskite photovoltaic [J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(32): 13354-13361.
- [23] Wang P, Liu J, Shang W, et al. Rational selection of the lewis base molecules targeted for lead-based defects of perovskite solar cells: the synergetic co-passivation of carbonyl and carboxyl groups[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(3): 653-662.
- [24] Yuan Y, He A, Hao X, et al. Chlorobenzene solvent annealing of perovskite thin films for improving efficiency and reproducibility of perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(31): 24208-24219.
- [25] Wang Q, Lin F, Chueh C, et al. Enhancing efficiency of perovskite solar cells by reducing defects through imidazolium cation incorporation[J]. *Materials Today Energy*, 2018, 7: 161-168.
- [26] Li S, Deng C, Tao L, et al. Crystallization control and defect passivation via a cross-linking additive for high-performance FAPbBr₃ perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125 (23): 12551-12559.
- [27] 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.
- [28] Liu P, Xiang H, Wang W, et al. A bilateral cyano molecule serving as an effective additive enables high-efficiency and stable perovskite solar cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 62: 243-251.
- [29] Chen J, Lv J, Liu X, et al. A study on theoretical models for investigating time-resolved photoluminescence in halide perovskites [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(11): 7574-7588.
- [30] Alharbi E, Krishna A, Baumeler T, et al. Methylammonium triiodide for defect engineering of high-efficiency perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6 (10): 3650-3660.
- [31] Wu Y, He Y, Li S, et al. Efficient inverted perovskite solar cells with preferential orientation and suppressed defects of methylammonium lead iodide by introduction of phenothiazine as additive[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 823(3): 153717.
- [32] Xiong S, Hou Z, Zou S, et al. Direct observation on p-to n-type transformation of perovskite surface region during defect passivation driving high photovoltaic efficiency[J]. *Joule*, 2021, 5(2): 467-480.
- [33] Jiang H, Jiang G, Xing W, et al. High current density and low hysteresis effect of planar perovskite solar cells via PCBM-doping and Interfacial Improvement [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35): 29954-29964.

(责任编辑:廖乾生)