



基于有机胺盐表面修饰的 CsPbI_3 全无机钙钛矿太阳能电池性能的提升

柳 宇, 徐凌波, 崔 灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 有机胺盐表面修饰是钙钛矿太阳能电池中钝化钙钛矿表面缺陷和提升电池稳定性的有效方法。旋涂苯乙基碘化铵 (phenylethylammonium iodide, PEAI) 和四丁基碘化铵 (tetrabutylammonium iodide, TBAI) 溶液在 CsPbI_3 钙钛矿薄膜表面并进行热处理, 修饰钙钛矿表面, 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、稳态-瞬态荧光寿命光谱仪对薄膜的结构形貌和光电性能进行表征分析, 通过电流密度-电压测试、电化学阻抗测试和暗态电流密度-电压测试对比两种表面修饰剂对 CsPbI_3 钙钛矿薄膜和器件性能的影响。结果表明: PEAI 不能与 CsPbI_3 发生离子交换生成低维钙钛矿, 仅通过吸附在表面钝化缺陷并阻碍水汽侵入, 提升薄膜的稳定性; 而 TBAI 可有效进入无机 CsPbI_3 钙钛矿晶格, 形成低维钙钛矿相, 进而改善薄膜形貌、钝化缺陷并提升薄膜的稳定性; TBAI 修饰的电池器件光电转换效率相较于 PEAI 修饰的器件提升了 8.5%, 同时器件的稳定性也得到了增强。该研究为开发适用于全无机 CsPbI_3 钙钛矿的新型表面修饰剂提供了指导和方向。

关键词: 表面修饰; 四丁基碘化铵; 苯乙基碘化铵; 稳定性; CsPbI_3 ; 光电性能

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024) 03-0145-08

引文格式: 柳宇, 徐凌波, 崔灿. 基于有机胺盐表面修饰的 CsPbI_3 全无机钙钛矿太阳能电池性能的提升[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(2): 145-152.

Reference Format: LIU Yu, XU Lingbo, CUI Can. Enhancement of the performance of CsPbI_3 all-inorganic perovskite solar cells based on organic ammonium salt surface modification[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(2): 145-152.

Enhancement of the performance of CsPbI_3 all-inorganic perovskite solar cells based on organic ammonium salt surface modification

LIU Yu, XU Lingbo, CUI Can

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

Abstract: The surface modification of organic amine salt is an effective method to passivate the surface defects of perovskite and improve the stability of perovskite solar cells. The perovskite surface was modified by spin coating phenylethylammonium iodide (PEAI) and tetrabutylammonium iodide (TBAI) solution on the surface of CsPbI_3 perovskite film and heat treatment. X-ray diffraction test, scanning electron microscope test and photoluminescence test were used to characterize the structural morphology and photoelectric properties of the films. The photoelectric properties of the battery devices were analyzed by current-voltage test, electrochemical impedance test and dark state current-voltage test, and the effects of two surface modifiers on the properties of CsPbI_3 perovskite films and devices were compared. The results show that PEAI cannot exchange ions with CsPbI_3 to generate low-dimensional perovskite, and can only adsorb on the surface to passivate the defects and prevent water vapor intrusion, so as to improve the

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: 柳 宇(1998—), 男, 安徽安庆人, 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

stability of the film. TBAI can effectively enter the inorganic CsPbI_3 perovskite lattice to form low-dimensional perovskite phase, and then improve the morphology, passivation defects and stability of the film. The photoelectric conversion efficiency of the TBAI-modified battery device is 8.5% higher than that of the PEAI-modified battery device, and the stability of the device is also enhanced. This study indicates the direction for developing new surface modifiers suitable for all-inorganic CsPbI_3 perovskite.

Key words: surface modification; TBAI; PEAI; stability; CsPbI_3 ; photoelectric performance

0 引言

钙钛矿太阳能电池因其优异的光吸收能力^[1]、相对较长的载流子扩散长度^[2]以及可调节的带隙^[3]等优点受到了广泛关注。同时,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率仅十年时间就从最初的 3.8%^[4]提高到了现在的 25.7%^[5]。钙钛矿化合物的一般化学式可以描述为 ABX_3 , 其中 A 是一价阳离子(甲基铵离子、甲酰胺离子、铯离子等), B 是二价金属阳离子(铅离子、锡离子等), X 则是一价卤化物阴离子(氯离子、溴离子、碘离子等)^[6]。尽管全无机 CsPbI_3 钙钛矿因其优异的热稳定性而备受关注, 但 CsPbI_3 薄膜表面容易存在较多的缺陷而降低了太阳能电池的光电性能, 并且 CsPbI_3 受到水汽的侵蚀会引发相变, 形成不利于吸光的黄相($\delta\text{-CsPbI}_3$), 使得器件性能下降^[7]。因此通过表面修饰以钝化缺陷并提升器件稳定性, 对 CsPbI_3 太阳能电池的发展至关重要^[8]。

目前对全无机 CsPbI_3 钙钛矿的表面钝化研究较少, 而有机-无机钙钛矿的表面修饰得到了充分的研究。因此, 借鉴有机-无机钙钛矿的相关研究方法开展全无机钙钛矿表面钝化研究, 并分析两者的异同, 有助于构建适用于全无机钙钛矿的表面修饰体系。在关于有机-无机钙钛矿表面修饰的研究中, 有机胺盐作为常见的修饰剂如碘化丁基铵(butylammonium iodide, BAI)^[9]、苯乙基碘化铵(phenylethylammonium iodide, PEAI)、四丁基碘化铵(tetrabutylammonium iodide, TBAI)^[11]和溴化胍(guanidinium bromide, GABr)^[12]等都得到了应用, 其中 PEAI 和 TBAI 已经成为有机-无机钙钛矿体系中广泛使用的表面修饰剂。

PEA⁺作为常见的有机胺离子, 其分子构型中含有一个苯环, 表现出良好的疏水性。Lee 等^[10]发现, PEA⁺能够与钙钛矿中的碘铅八面体相互作用形成二维钙钛矿, 从而钝化钙钛矿中的缺陷, 提升电池的光电转换效率。Chen 等^[13]进一步将 PEAI 溶液旋涂在钙钛矿表面并进行退火处理, 通过 PEAI 与钙钛矿表面的 PbI_2 反应生成 PEA_2PbI_4 , 提升了

电池器件的光电转换效率和稳定性。

有机胺离子 TBA⁺ 的分子结构与 PEA⁺ 不同, TBA⁺ 属于季铵盐结构, 拥有较长的碳链, 同样表现出优异的疏水性能。此外季铵盐结构的 TBA⁺ 还具有较强的插层能力。Ai 等^[11]发现, TBA⁺ 能与钙钛矿反应生成一维钙钛矿 TBAPbI_3 , 钝化缺陷并增强钙钛矿的疏水性。Wang 等^[14]进一步将 TBAI 溶液旋涂在钙钛矿表面, 通过 TBAI 与钙钛矿的相互反应生成 TBAPbI_3 , 提升了太阳能电池的光电转换效率和稳定性。以上研究表明, 通过有机胺盐 PEAI 和 TBAI 表面修饰有机-无机钙钛矿以提升电池器件的光电性能具有显著的效果。根据 Wang 等^[15]的报道, 全无机 CsPbI_3 钙钛矿中铯离子与碘铅八面体的结合强度较强, 这可能会导致有机胺盐修饰 CsPbI_3 时在薄膜形貌、缺陷钝化和器件性能方面存在不同的效果。同时在全无机 CsPbI_3 钙钛矿中, 缺乏对不同有机胺盐表面修饰的系统分析, 需要对此进行深入研究。

本文选取两种不同分子构型的有机胺盐 PEAI 和 TBAI 对全无机 CsPbI_3 钙钛矿进行表面修饰, 通过对比两种有机胺盐对钙钛矿薄膜晶体结构、表面形貌、光电性能和太阳能电池性能的影响, 分析不同分子构型有机胺盐与 CsPbI_3 无机钙钛矿表面的作用机理, 为发展适用于全无机 CsPbI_3 钙钛矿的表面修饰体系提供思路。

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%)购自阿法埃莎化学有限公司; 苯乙基碘化铵(PEAI)和 2,2,7,7-四[N, N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.5%)购自西安宝莱特科技有限公司; 氯苯(CB, 99.8%)购自默克化工技术有限公司; 异丙醇(IPA, 99.7%)购自国药集团化学试剂公司; 四丁基碘化铵(TBAI)购自上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 钙钛矿太阳能电池的制备

有机胺盐溶液的制备: 称取 10 mg TBAI 粉末放

入样品瓶中,再加入 10 mL 的异丙醇,随后放在搅拌器上溶解搅拌 6 h,制备 TBAI 溶液;称取 20 mg PEAI 粉末放入样品瓶中,再加入 10 mL 异丙醇,随后放在搅拌器上溶解搅拌 6 h,制备 PEAI 溶液。

电子传输层的制备:本文所使用的钙钛矿太阳能电池器件结构为 ITO/SnO₂/CsPbI₃/TBAI/Ag。将配好的氧化锡溶液(氧化锡胶体与去离子水体积比为 2:1)用移液枪取 40 μ L,滴加在旋涂仪上的 ITO 玻璃表面,旋涂 30 s;随后转移到 100 $^{\circ}$ C 的加热台加热 5 min 以去除水分;然后转移到 150 $^{\circ}$ C 的加热台上退火 30 min,制得电子传输层。

CsPbI₃ 薄膜的制备:取 40 μ L CsPbI₃ 前驱体溶液(0.7 mol/mL 滴加在电子传输层上旋涂 30 s,然后转移到加热台上 180 $^{\circ}$ C 退火 10 min,获得参考样 CsPbI₃ 薄膜;取 40 μ L CsPbI₃ 前驱体溶液(0.7 mol/mL),滴加在电子传输层上,旋涂 30 s;然后转移到加热台上 180 $^{\circ}$ C 退火 10 min 获得钙钛矿薄膜;用移液枪取 100 μ L PEAI 溶液旋涂在钙钛矿表面,在 100 $^{\circ}$ C 下退火 5 min,获得 PEAI 表面修饰的 CsPbI₃ 薄膜,记为 PEAI-CsPbI₃。取 40 μ L CsPbI₃ 前驱体溶液(0.7 mol/mL),滴加在电子传输层上旋涂 30 s;然后转移到加热台上 180 $^{\circ}$ C 退火 10 min 获得钙钛矿薄膜;用移液枪取 100 μ L TBAI 溶液旋涂在钙钛矿表面,在 100 $^{\circ}$ C 下退火 3 min,获得 TBAI 表面修饰的 CsPbI₃ 薄膜,记为 TBAI-CsPbI₃。

空穴传输层以及银电极的制备:取 35 μ L Spiro-OMeTAD 氯苯溶液旋涂在钙钛矿薄膜上制得空穴传输层;用热蒸发沉积一层 Ag 电极,最后制备的电池有效面积为 0.1 cm²。

1.3 测试与表征

使用扫描电子显微镜(S-4800,日立)表征钙钛矿薄膜的表面形貌(SEM);使用 X 射线衍射仪(Axis Supra,岛津)表征钙钛矿薄膜的晶体结构

(XRD);使用稳态-瞬态荧光寿命光谱仪(FluoTime300,皮库量化)测试钙钛矿薄膜的光致发光(PL);使用经过标准硅电池校准的太阳光模拟测试系统(94022 A,里波)测试钙钛矿太阳能电池的电流-电压特性($J-V$);使用电化学工作站(VersaSTAT4,普林斯顿)测试钙钛矿太阳能电池的阻抗(EIS)。

2 结果与讨论

2.1 有机胺盐表面修饰对 CsPbI₃ 薄膜性能的影响

为初步验证 PEAI 和 TBAI 表面修饰的作用效果,将不同表面修饰的 CsPbI₃ 薄膜置于潮湿环境(相对湿度 40%)中保存以观察薄膜的相变情况。图 1 是不同 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜存放 10 min 的光学照片。

图 1(a)是参考样 CsPbI₃ 薄膜的光学照片,CsPbI₃ 因受到环境中水汽的侵入,薄膜在放置 10 min 后就已经完全变为黄色,即 CsPbI₃ 完全相变为黄相(δ -CsPbI₃)^[16]。 δ -CsPbI₃ 的带隙高达 2.75 eV,不具备光电活性,因此不适合作为钙钛矿太阳能电池的吸光层。图 1(b)和图 1(c)是 PEAI-CsPbI₃ 和 TBAI-CsPbI₃ 薄膜的光学照片,PEAI-CsPbI₃ 和 TBAI-CsPbI₃ 薄膜在空气中放置 10 min 后依旧呈现棕褐色,说明 CsPbI₃ 没有发生相变,初步表明 PEAI 和 TBAI 成功引入到薄膜表面,PEAI 和 TBAI 与薄膜表面的相互作用有效延缓了钙钛矿薄膜的相变。

负载到钙钛矿表面的 PEAI 和 TBAI 可能会改变 CsPbI₃ 钙钛矿的表面结构,为分析两种有机胺盐表面修饰对钙钛矿薄膜表面结构的影响,对 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜进行 X 射线衍射测试(XRD),结果如图 2 所示。图 2 表明:CsPbI₃ 薄膜均在 14.4 $^{\circ}$ 和 28.8 $^{\circ}$ 处出现了 2 个主要的衍射峰,分别对应于 CsPbI₃ 钙

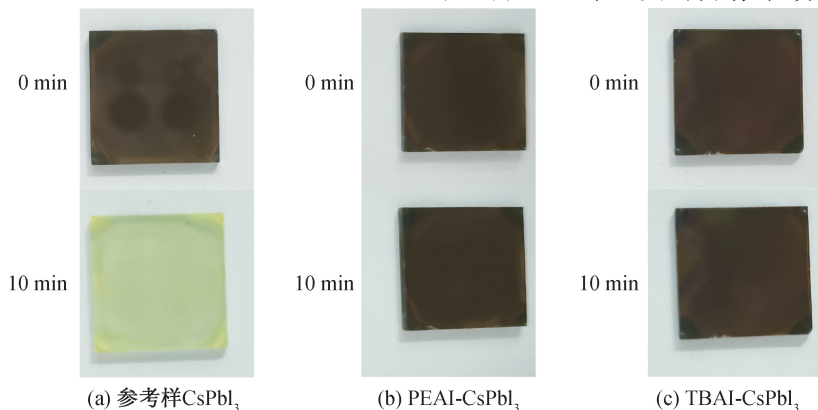


图 1 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜的光学照片

钛矿的(110)和(220)2个晶面。参考样 CsPbI_3 薄膜的 XRD 在 10.15° 处出现了一个明显的衍射峰^[14], 表明 CsPbI_3 发生相变产生了少量的 $\delta\text{-CsPbI}_3$ 。同时参考样 CsPbI_3 薄膜的 (110) 和 (220) 衍射峰强度明显低于 PEAI-CsPbI_3 和 TBAI-CsPbI_3 薄膜, 是由于参考样 CsPbI_3 在测试过程中受到空气中水汽的侵蚀开始发生相变, 降低了薄膜的性能。与有机-无机钙钛矿中 PEAI 表面修饰能够形成二维钙钛矿不同^[13], PEAI-CsPbI_3 薄膜并没有在 XRD 中 5.2° 处观察到二维钙钛矿 PEA_2PbI_4 的特征衍射峰, 说明 PEAI 修饰并没有在 CsPbI_3 钙钛矿表面形成二维钙钛矿; 进一步将 CsPbI_3 薄膜放在 PEAI 溶液中浸泡 1 h, 处理过的薄膜中依旧未观察到新的衍射峰产生, 由于无机 CsPbI_3 钙钛矿中 Cs^+ 与 Pb-I 八面体的结合力较强, PEA^+ 无法在 CsPbI_3 表面发生离子交换形成低维钙钛矿, 仅仅是吸附在钙钛矿表面产生作用。覆盖在薄膜表面的 PEAI 具有良好的疏水性, 因此阻挡了水汽的侵入, 延缓了钙钛矿薄膜的相变^[17-18]。与 PEAI-CsPbI_3 不同, TBAI-CsPbI_3 钙钛矿薄膜在 7.2° 出现了一个新的衍射峰。根据 Ai 等^[11] 的报道, XRD 中 7.2° 处出现的衍射峰属于一维钙钛矿 TBAPbI_3 , 表明 TBAI 修饰能够在 CsPbI_3 钙钛矿表面形成低维钙钛矿。 TBAI 与 PEAI 的不同表现源于其分子构型的差异, 季铵盐结构的 TBA^+ 具有更强的插层能力^[19-20], 因此能打破 Cs^+ 与 Pb-I 八面体的结合, 插入 CsPbI_3 晶格, 生成低维钙钛矿。

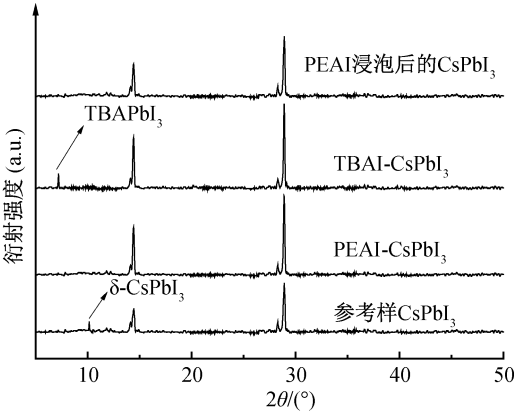


图 2 不同表面修饰的钙钛矿薄膜的 XRD 图

TBAI 表面修饰会引起钙钛矿薄膜表面结构的改变, 从而影响薄膜的表面形貌。对钙钛矿薄膜进行扫描电镜测试 (SEM) 以表征薄膜的表面形貌, 结果如图 3 所示。图 3(a) 是参考样 CsPbI_3 薄膜的 SEM 图, 由于空气中水汽的侵入导致 CsPbI_3 产生相变, 薄膜的晶粒遭到明显破坏。图 3(b) 是 PEAI-CsPbI_3 薄膜的 SEM 图, 相较于参考样薄膜, PEAI-CsPbI_3 薄膜的表面形貌得到了较大改善, 但 PEAI 仅吸附在钙钛矿表面以保护薄膜免受水汽侵入, 并没有对表面结构产生影响, 因此表面依旧比较粗糙且存在些许细小的孔洞。图 3(c) 是 TBAI-CsPbI_3 薄膜的 SEM 图片, 相较于参考样 CsPbI_3 和 PEAI-CsPbI_3 , TBAI-CsPbI_3 薄膜表面更加平整, 晶界和孔洞都明显减少, 是由于 TBAI 修饰能够诱导钙钛矿表面生成 TBAPbI_3 引发表面晶粒的再生长, 说明具有强插层能力的有机胺离子能够有效改善薄膜的表面形貌。

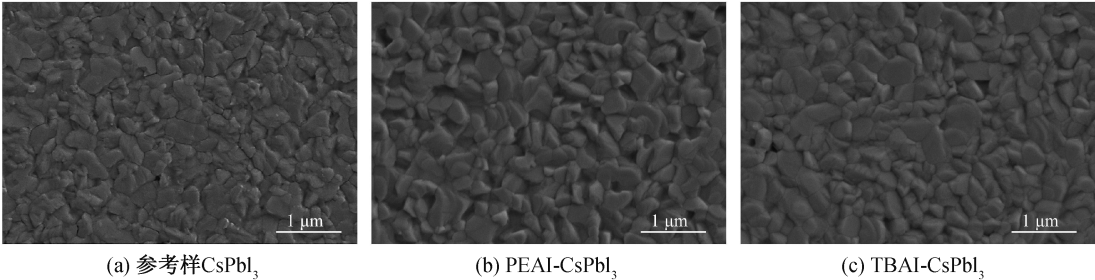


图 3 不同表面修饰的钙钛矿薄膜的 SEM 图

钙钛矿薄膜的表面缺陷作为载流子的非辐射复合中心, 会严重影响钙钛矿太阳能电池的光电性能。为了探究 PEAI 和 TBAI 表面修饰对钙钛矿薄膜表面缺陷的影响, 对旋涂在普通玻璃表面的 CsPbI_3 钙钛矿薄膜进行了光致发光测试 (PL, 激发波长 375 nm), 结果如图 4 所示。图 4 表明: 与参考样 CsPbI_3 薄膜相比, PEAI-CsPbI_3 和 TBAI-CsPbI_3 薄

膜 PL 强度都得到了明显提升。载流子的复合行为分为辐射复合和非辐射复合, CsPbI_3 薄膜内的载流子辐射复合产生 PL 发光峰。因此薄膜内的缺陷越少, 参与辐射复合的载流子越多, PL 强度越强。相反, 薄膜内的缺陷越多, 参与非辐射复合的载流子越多, PL 强度越低。因此 PEAI/TBAI 表面修饰后 PL 强度的提升代表薄膜内载流子的缺陷复合被抑

制,证明了 PEAI 和 TBAI 表面修饰对薄膜表面缺陷的钝化效果。同时 TBAI-CsPbI₃ 薄膜 PL 发光峰的强度明显高于 PEAI-CsPbI₃ 薄膜,这是由于 PEAI 表面修饰只是吸附在 CsPbI₃ 表面,而 TBAI 表面修饰在薄膜表面生成了一维钙钛矿,因此 TBAI 表面修饰能更有效地钝化薄膜表面缺陷,也说明了因分子构型不同而具有较强插入能力的有机胺离子在全无机 CsPbI₃ 钙钛矿中表面修饰的显著效果。

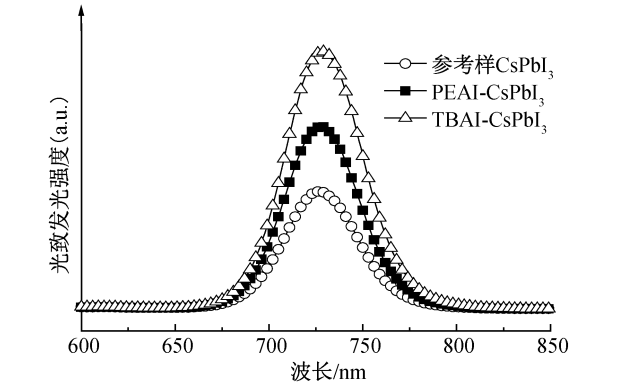


图 4 不同表面修饰的钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱

2.2 有机胺盐表面修饰对 CsPbI₃ 太阳能电池性能的影响

图 5 为不同表面修饰的 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池器件的电流密度-电压测试结果 ($J-V$), 对应

的光伏参数见表 1。由图 5 和表 1 可知:相比于参考样 CsPbI₃ 电池器件, PEAI-CsPbI₃ 和 TBAI-CsPbI₃ 电池器件光电性能都得到了明显地提升,这归因于:一方面, PEAI 和 TBAI 表面修饰钝化了 CsPbI₃ 表面的缺陷;另一方面, 有机胺盐表面修饰有效保护了钙钛矿吸光层被水汽侵入而发生相变, 证明了有机胺盐 PEAI 和 TBAI 表面修饰的显著效果。值得注意的是, TBAI-CsPbI₃ 电池器件获得了 13.04% 的光电转换效率, 相较于 PEAI-CsPbI₃ 器件提升了 8.5%。该效率的提升主要由器件短路电流密度和填充因子的增强带来, 原因可能是薄膜表面形貌的改善促进了钙钛矿层/空穴传输层界面处的载流子传输。

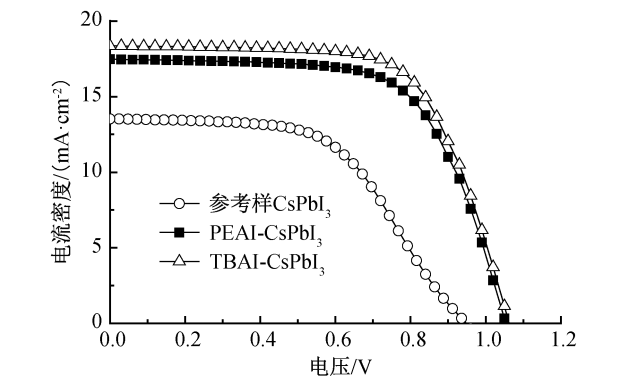


图 5 不同表面修饰的太阳能电池的 $J-V$ 曲线

表 1 不同表面修饰的钙钛矿太阳能电池的光伏参数

电池器件	开路电压/V	短路电流密度/(mA·cm ⁻²)	填充因子/%	光电转换效率/%
参考样 CsPbI ₃	0.93	13.55	54.15	6.89
PEAI-CsPbI ₃	1.05	17.47	65.30	12.02
TBAI-CsPbI ₃	1.06	18.36	67.04	13.04

综上可知,有机胺盐表面修饰能够有效钝化钙钛矿薄膜的表面缺陷并增强薄膜的稳定性,从而提升 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜和电池器件的光电性能。同时 TBAI 表面修饰的效果更为显著,因此下文仅对两种有机胺盐表面修饰的薄膜和器件性能进行表征,分析电池器件性能增强的原因。

为研究 PEAI 和 TBAI 修饰后钙钛矿层/空穴传输层界面处的载流子传输情况,在钙钛矿薄膜(基底为普通玻璃)表面旋涂 spiro-OMeTAD 空穴传输层进行光致发光测试(PL, 激发波长 375 nm),结果如图 6 所示。图 6 表明: TBAI-CsPbI₃ 薄膜的 PL 峰强度明显低于 PEAI-CsPbI₃ 薄膜;与单纯的钙钛矿薄膜 PL 测试不同,当钙钛矿薄膜表面覆盖有空穴传输层时,光激发产生的空穴会由钙钛矿层向空穴传输层转移,引发 PL 淬灭,导致 PL 强度降低。

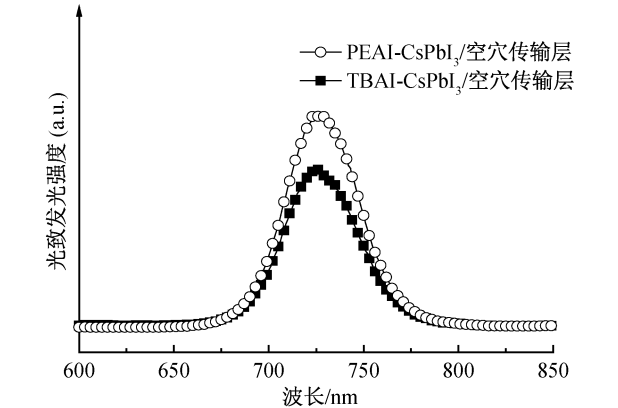


图 6 不同表面修饰的钙钛矿薄膜/空穴传输层样品的稳态荧光光谱

PL 淬灭效果越显著, PL 强度越低, 代表界面处空穴转移能力越强。 TBAI-CsPbI₃ 薄膜 PL 强度的降低表明钙钛矿层能与 spiro-OMeTAD 空穴传输层之

间实现更快的空穴转移。综上可知,相比于 PEAi 修饰,TBAI 表面修饰能够通过形成一维钙钛矿更有效地改善薄膜的表面形貌,从而增强钙钛矿层/空穴传输层的界面接触,促进界面处的空穴传输,因此 TBAI-CsPbI₃ 电池器件获得了更高的短路电流密度和填充因子。

进一步通过电学性能测试分析 PEAi 和 TBAI 表面修饰后电池器件内载流子的复合行为,结果如图 7 所示。

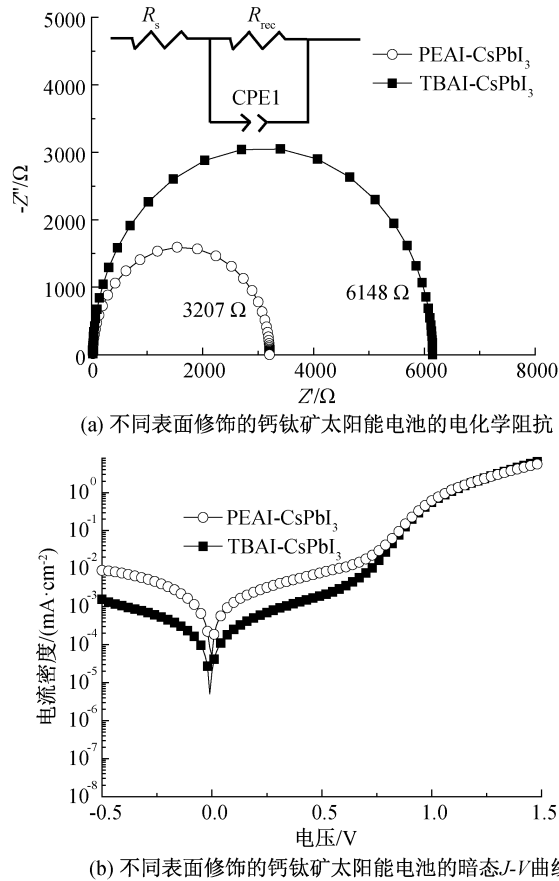


图 7 不同表面修饰的钙钛矿太阳能电池的电学性能

图 7(a)是 CsPbI₃ 电池器件的电化学阻抗测试结果(EIS),测试环境为黑暗环境下施加 0.6 V 的偏压。图 7(a)中的半圆曲线表示电池器件的复合阻抗,半圆的直径越大表明电池器件的复合阻抗越大,从图中可以看出:PEAi-CsPbI₃ 电池器件复合阻抗为 3207 Ω,而 TBAI-CsPbI₃ 器件复合阻抗为 6148 Ω,复合阻抗的增大表明 TBAI 修饰相比 PEAi 修饰能够更有效地抑制载流子的非辐射复合。

图 7(b)是 PEAi-CsPbI₃ 和 TBAI-CsPbI₃ 电池器件的暗态电流密度-电压(J - V)测试结果,从图中可以看出:TBAI-CsPbI₃ 电池器件相比于 PEAi-CsPbI₃ 具有更小的漏电流。根据 Tian 等^[21]的报

道,漏电流减小表明钙钛矿太阳能电池中缺陷复合被抑制,这进一步证明了 TBAI 表面修饰相较于 PEAi 表面修饰能更有效地钝化钙钛矿表面的缺陷。

2.3 有机胺盐表面修饰对 CsPbI₃ 薄膜及太阳能电池稳定性的影响

暴露在大环境中的 CsPbI₃ 薄膜由于水汽的作用,会逐渐发生相变,使得薄膜的吸光度下降。图 8 是经过两种有机胺盐表面修饰的钙钛矿薄膜暴露于空气中紫外-可见光吸收光谱在不同时间的测试结果。

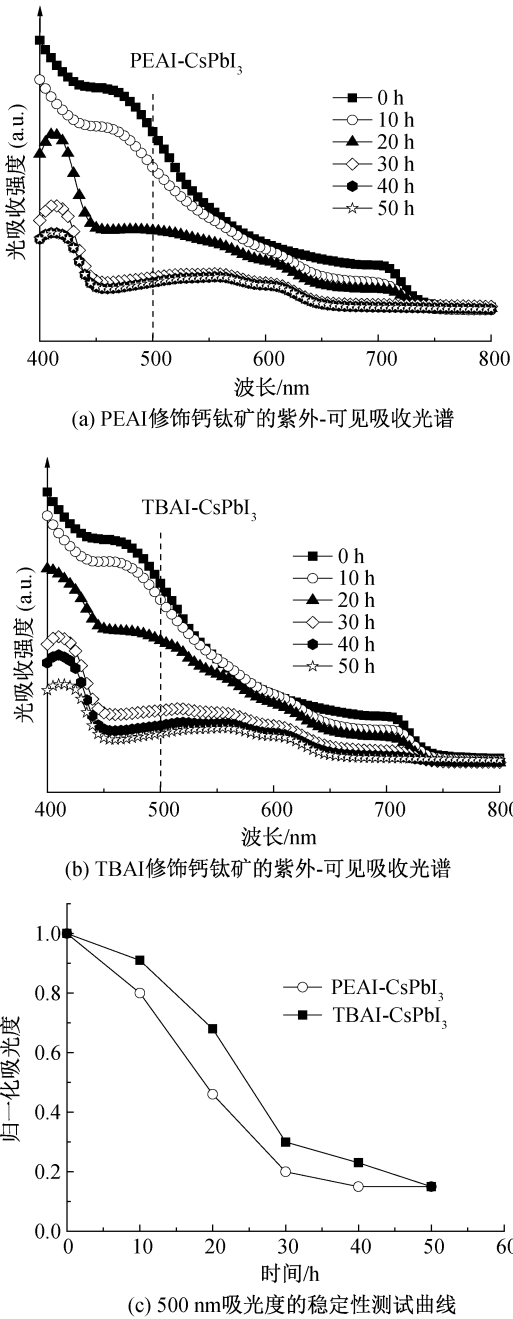


图 8 不同表面修饰的钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱

图 8(a)是 PEAI-CsPbI₃ 的紫外可见吸收光谱,PEAI-CsPbI₃ 薄膜在空气中存放 10 h 时光吸收强度出现了明显的降低,并且在 40 h 时达到最低。图 8(b)是 TBAI-CsPbI₃ 的紫外可见吸收光谱,相比于 PEAI-CsPbI₃,TBAI-CsPbI₃ 的光吸收强度在 50 h 时才达到最低,初步表明 TBAI-CsPbI₃ 薄膜具有更强的稳定性。

进一步选择 500 nm 波长对光吸收强度进行定量分析,归一化的光吸收强度如图 8(c)所示,从图中可以看出:在大气中存放 10 h 后,PEAI-CsPbI₃ 和 TBAI-CsPbI₃ 薄膜均发生了一定程度的相变,其中 PEAI-CsPbI₃ 薄膜在 500 nm 波长处的吸光度仅为初始吸光度的 80%,而 TBAI-CsPbI₃ 薄膜吸光度依旧保持了初始吸光度的 91%。同时,PEAI-CsPbI₃ 的吸光度在 40 h 以后就达到了最低值并保持不变,即 CsPbI₃ 薄膜已经完全相变为 δ -CsPbI₃,

而 TBAI-CsPbI₃ 薄膜在 50 h 后才达到最低值,表明 TBAI 修饰有效延缓了 CsPbI₃ 薄膜在空气中的相变速度,修饰后的钙钛矿薄膜具有更好的稳定性。

为进一步分析 TBAI 表面修饰后钙钛矿薄膜稳定性增强的原因,对钙钛矿薄膜进行了接触角测试,结果如图 9 所示。图 9 表明:PEAI-CsPbI₃ 薄膜表面接触角为 62°,而 TBAI-CsPbI₃ 薄膜表面接触角为 78°,接触角的增大表明 TBAI-CsPbI₃ 相较于 PEAI-CsPbI₃ 具有更好的疏水性。由于 PEAI 表面修饰只是吸附在钙钛矿表面,而 TBAI 表面修饰能够在钙钛矿薄膜表面形成一维钙钛矿,结合力更强,同时修饰后的薄膜表面更加平整,提升了薄膜的疏水性。水汽的侵入是造成 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜相变的主要因素,因此 TBAI-CsPbI₃ 相较于 PEAI-CsPbI₃ 具有更好的稳定性。



图 9 不同表面修饰的钙钛矿薄膜的接触角

为了进一步探究 TBAI 和 PEAI 表面修饰对电池器件稳定性的影响,对两种有机胺盐表面修饰的钙钛矿太阳能电池器件进行了长期稳定性测试,结果如图 10 所示。图 10 表明:TBAI-CsPbI₃ 电池器件光电转换效率的衰减速度明显低于 PEAI-CsPbI₃ 器件,在储存 100 h 后,TBAI-CsPbI₃ 器件的光电转换效率依旧保持了初始效率的 59%,而 PEAI-CsPbI₃ 器件效率仅为初始效率的 41%。因此,具有强插层能力的有机胺盐 TBAI 表面修饰能够在 CsPbI₃ 钙钛矿薄膜形成低维钙钛矿,从而增强钙钛矿薄膜和太阳能电池的稳定性。

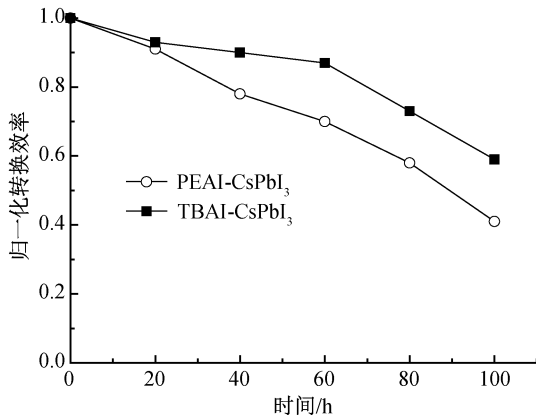


图 10 不同表面修饰的钙钛矿太阳能电池的稳定性测试曲线

成一维钙钛矿 TBAPbI₃,有效改善钙钛矿薄膜的表面形貌。

b)相比于 PEAI 表面修饰,TBAI 修饰能更有效地钝化表面缺陷,促进钙钛矿/空穴传输层界面处的空穴转移,从而增强电池器件的短路电流密度和填充因子,TBAI-CsPbI₃ 器件获得了 13.04% 的效率,相较于 PEAI-CsPbI₃ 器件提升了 8.5%。

c)相比 PEAI 表面修饰,TBAI 修饰的 CsPbI₃

3 结 论

本文通过使用 TBAI 和 PEAI 两种有机胺盐对钙钛矿薄膜进行表面修饰,对比分析了两者对钙钛矿薄膜形貌结构、光学性质及电池性能的影响,主要结论如下:

a)PEAI 和 TBAI 表面修饰能够有效延缓 CsPbI₃ 的相变,提升薄膜和电池光电性能。相比于 PEAI,TBAI 表面修饰能在 CsPbI₃ 钙钛矿表面生

薄膜具有更好的疏水性和稳定性。TBAI-CsPbI₃ 电池器件在潮湿环境中(相对湿度 60%)放置 100 h 后,电池效率仍能保持初始效率的 59%,而 PEAI-CsPbI₃ 电池器件效率仅为初始效率的 41%。

综上可知,季铵盐结构的 TBAI 能与 CsPbI₃ 相互作用形成低维钙钛矿,相较于仅吸附在 CsPbI₃ 表面的 PEAI,TBAI 表面修饰能够更有效钝化薄膜表面缺陷并提升电池效率和稳定性。本文研究为设计适用于 CsPbI₃ 钙钛矿的表面修饰剂提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1764-1769.
- [2] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃[J]. Science, 2013, 342(6156): 344-347.
- [3] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(3): 982-988.
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [5] Park J, Kim J, Yun H S, et al. Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides[J]. Nature, 2023, 616(7958): 724-730.
- [6] Xia J M, Liang C, Gu H, et al. Surface passivation toward efficient and stable perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6(1): 12296.
- [7] Steele J A, Jin H D, Dovgaliuk I, et al. Thermal unequilibrium of strained black CsPbI₃ thin films[J]. Science, 2019, 365(6454): 679-684.
- [8] 陈俊杰, 宋立新, 熊杰. 2'-羟基苯乙酮二步钝化钙钛矿缺陷[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(2): 195-202.
- [9] Liu B, Long M, Cai M, et al. Interfacial charge behavior modulation in 2D/3D perovskite heterostructure for potential high-performance solar cells[J]. Nano Energy, 2019, 59: 715-720.
- [10] Lee D S, Yun J S, Kim J, et al. Passivation of grain boundaries by phenethylammonium in formamidinium-methylammonium lead halide perovskite solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(3): 647-654.
- [11] Ai Y Q, Zhang Y, Song J, et al. In situ perovskitoid engineering at SnO₂ interface toward highly efficient and stable formamidinium lead triiodide perovskite solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(43): 10567-10573.
- [12] Huang Y W, Li Y H, Lim E L, et al. Stable layered 2D perovskite solar cells with an efficiency of over 19% via multifunctional interfacial engineering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(10): 3911-3917.
- [13] Chen P, Bai Y, Wang S C, et al. In situ growth of 2D perovskite capping layer for stable and efficient perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(17): 1706923.
- [14] Wang H H, Zhang Z, Milic J V, et al. Water stable haloplumbate modulation for efficient and stable hybrid perovskite photovoltaics[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(25): 2101082.
- [15] Wang Y, Zhang T Y, Kan M, et al. Bifunctional stabilization of all-inorganic α -CsPbI₃ perovskite for 17% efficiency photovoltaics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(39): 12345-12348.
- [16] Meng H G, Shao Z P, Wang L, et al. Chemical composition and phase evolution in DMAI-derived inorganic perovskite solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(1): 263-270.
- [17] Sanehira E M, Marshall A R, Christians J A, et al. Enhanced mobility CsPbI₃ quantum dot arrays for record-efficiency, high-voltage photovoltaic cells[J]. Science Advances, 2017, 3(10): 4204.
- [18] Wang Y, Zhang T Y, Kan M, et al. Efficient α -CsPbI₃ photovoltaics with surface terminated organic cations[J]. Joule, 2018, 2(10): 2065-2075.
- [19] Ebina Y, Sasaki T, Watanabe M. Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates[J]. Solid State Ionics, 2002, 151(1/2/3/4): 177-182.
- [20] Ida S, Okamoto Y, Matsuka M, et al. Preparation of tantalum-based oxynitride nanosheets by exfoliation of a layered oxynitride, CsCa₂Ta₃O_{10-x}N_y, and their photocatalytic activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(38): 15773-15782.
- [21] Tian C M, Zhao Y, Han X F, et al. All-in-one additive enables defect passivated, crystallization modulated and moisture resisted perovskite films toward efficient solar cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139345.