

基于冠醚络合物修饰的全无机钙钛矿太阳电池性能研究

吕银慧

华北电力大学, 北京, 102206;

摘要: 全无机 CsPbI_3 钙钛矿因其优异的热稳定性和理想的带隙特性而备受关注。然而, 钙钛矿材料的本征缺陷与钙钛矿层/空穴传输层的界面问题仍然制约着器件性能的提升。本文引入了一种络合物钝化策略, 采用二苯并-21-冠-7 (DB21C7) 和卤化铯 (CsX , $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$) 反应形成的 DB21C7- CsX 络合物对钙钛矿薄膜进行后处理。分析结果表明, DB21C7- CsI 为最优钝化材料, 其可以有效补足钙钛矿表面 Cs 空位和 I 空位缺陷, 降低薄膜表面的缺陷态密度。同时, DB21C7- CsI 处理可以使得钙钛矿能级上移, 优化钙钛矿层与空穴传输层的界面结构, 从而促进载流子传输。基于 DB21C7- CsI 修饰的薄膜表面更加均匀平滑, 器件实现了 19.31% 的光电转换效率, 且未封装器件在氮气环境中放置 900 小时后仍能保持初始效率的 91.97%。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 钙钛矿; 全无机钙钛矿太阳电池

DOI: 10.69979/3041-0673.25.11.021

引言

钙钛矿太阳能电池 (Perovskite Solar Cells, PS Cs) 由于具有优异的光电性能、低成本制造以及溶液加工等特性, 展现出巨大的商业化潜力。与有机-无机杂化钙钛矿相比, CsPbI_3 全无机钙钛矿通过用 Cs 离子取代有机阳离子, 在光照和湿热等环境条件下表现出更为卓越的稳定性。因此, 研究人员致力于开发高稳定性与高效率的 CsPbI_3 全无机钙钛矿太阳电池。然而全无机 CsPbI_3 材料本征缺陷与界面问题仍然制约着器件性能与长期稳定性, 进而影响器件的商业应用。在钙钛矿薄膜中, 由于卤素离子的迁移, 钙钛矿表面会产生许多的碘空位缺陷, 进而导致未配位 Pb 缺陷产生^[1]。在晶体结构中, 由于 Cs^+ 的离子半径较小, 容忍因子较低, 钙钛矿结构容易因 $[\text{PbX}_6]4-$ 八面体的倾斜引发畸变, 造成晶体结构不稳定, 且容易引发 Cs^+ 局部脱离晶格位点, 形成 Cs 空位缺陷^[2]。此外, 钙钛矿层和传输层固有的接触问题会使得界面处产生大量缺陷。这些表界面缺陷会作为载流子复合位点, 导致严重的开路电压损失, 进而降低器件性能^[3]。薄膜的表面后处理被认为是减少表面缺陷数量, 提高相稳定性并钝化界面缺陷的一种方法。其中, 主客体络合利用环状主体分子和各种阳离子之间的超分子相互作用, 成为有效解决这些问题的方案。冠醚是一种有效的钝化材料, 其特点是含有醚基团的环状结构和电负性腔。根据环结构的大小, 以及冠醚对未配位 Pb^{2+} 和包括 Cs^+ 、铵阳离子在内的 A 位阳离子的强亲和力, 冠醚可作为不同离子的载体, 形成具有各种阳离子的主

客体络合物。所得络合物不但抑制了载流子捕获, 还增强了钙钛矿对离子迁移、水氧吸附的抵抗力。

因此, 基于主体-客体超分子络合的方法, 我们使用二苯并-21-冠-7 (DB21C7) 作为主体分子和卤化铯 (CsX , $\text{X}=\text{F, Cl, Br, I}$) 络合, 获得了稳定的 DB21C7- CsX 络合物。这些络合物均可溶于氯苯, 与钙钛矿器件制备工艺匹配。其中, 基于 DB21C7- CsI 的络合物表现出更为优异的钝化效果, 大大减少钙钛矿薄膜表面缺陷并改善薄膜形貌, 获得更加均匀致密无针孔的钙钛矿薄膜, 同时提高了薄膜的疏水性, 并增强了器件光电性能和稳定性。经 DB21C7- CsI 修饰的最佳器件获得了 19.31% 光电转换效率 (PCE), 并且未封装的器件在氮气手套箱中放置 900 小时后, target 器件仍能保持初始效率的 91.97%。

1 结果与分析讨论

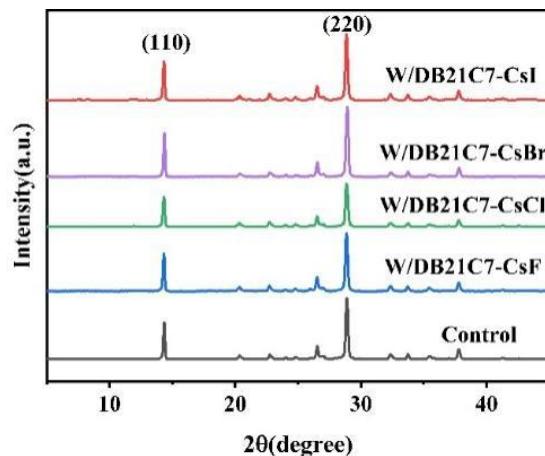


图 1-1 不同冠醚络合物处理后的钙钛矿薄膜的 XRD 图像

我们将 DB21C7 和 CsX 以 1:1.2 摩尔比溶解在氯苯中获得 3 mg mL⁻¹ 的冠醚络合物溶液。为了探究不同 DB21C7-CsX 络合物处理对钙钛矿晶体结构，我们制备了未经过处理、经过 DB21C7-CsF、DB21C7-CsCl、DB21C7-CsBr、DB21C7-CsI 处理的钙钛矿薄膜，将这些薄膜分别命名为 control、W/DB21C7-CsF、W/DB21C7-CsCl、W/DB21C7-CsBr、W/DB21C7-CsI 薄膜，并对这些薄膜进行了 X 射线衍射 (XRD) 测试，如图 1-1 所示。在 14.32° 和 24.88° 的衍射峰分别对应于 CsPbI₃ (110) 和 (200) 晶面，可以看出，DB21C7-CsX 络合物处理后薄膜没有新的衍射峰出现，即 DB21C7-CsX 络合物处理并没有改变薄膜的晶体结构。其中，W/DB21C7-CsI 薄膜表现出最强的衍射峰强度，表明 DB21C7-CsI 修饰增强了薄膜结晶性。因此，我们重点研究了 DB21C7-CsI 络合物修饰对钙钛矿薄膜与器件的影响。为了便于研究，我们将未经过处理、经过 DB21C7-CsI 络合物处理的薄膜重新命名为 control 和 target 薄膜。

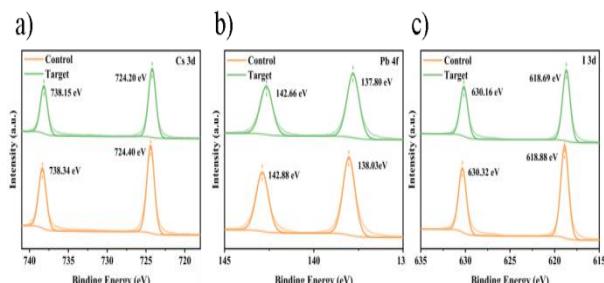


图 1-2 Control 和 target 薄膜的 a) Cs 3d、b) Pb 4f 和 c) I 3d 的 XPS 图谱

通过对 control 和 target 薄膜进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试，我们进一步探究了 DB21C7-CsI 与 CsPbI₃ 的相互作用，如图 1-2 所示。结果表明，control 薄膜中可以观察到 Cs 3d 峰位于 738.34 eV 和 724.40 eV 处，而在 Target 薄膜，Cs 3d 峰向低结合能方向移动，分别位于 738.15 eV 和 724.20 eV 处，这可能归因于 DB21C7-CsI 处理钝化了薄膜表面的 Cs 空位缺陷，使得 Cs 的电子云密度增加从而 Cs 3d 峰结合能降低。同时，DB21C7-CsI 处理后，薄膜的 Pb 4f 峰和 I 3d 峰位也向低结合能方向偏移，表明 DB21C7-CsI 可以为表面提供更多游离的 I⁻，填补表面的 I 空位同时钝化未配位的 Pb 缺陷，增强表面 Pb 和 I 的电子云密度增加从而降低 Pb 4f 和 I 3d 峰的结合能。

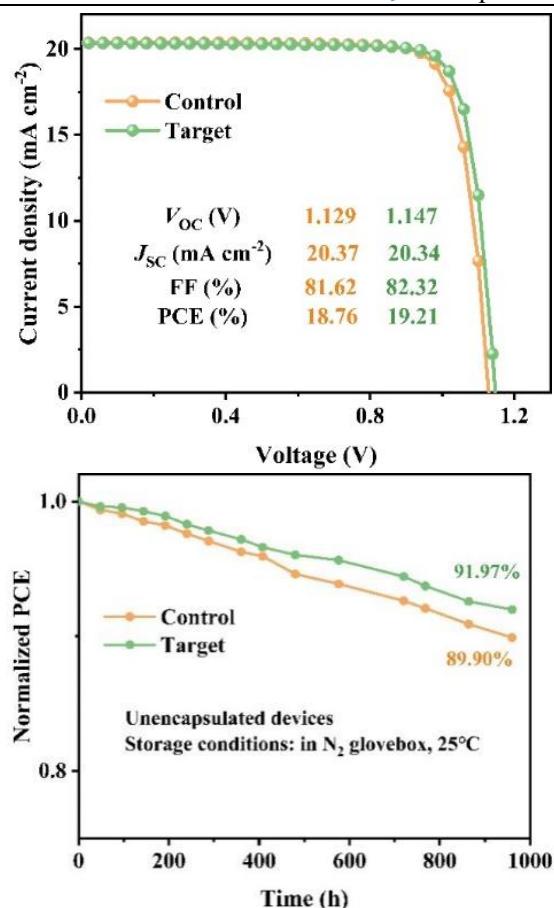


图 1-3 a) Control 和 target 器件的 J-V 测试曲线；b) 未封装器件的长期稳定性测试

为了探究 DB21C7-CsI 修饰对器件光电性能的影响，我们制备了 DB21C7-CsI 修饰前后的钙钛矿器件，并进行了 J-V 测试，结果及相应光伏参数如图 1-3 所示。Target 器件的开路电压 (VOC)、短路电流密度 (JSC) 和填充因子 (FF) 分别为 1.147 V、20.34 mA cm⁻²、82.32%，最终器件 PCE 为 19.21%，明显高于 control 器件 (18.76%)，说明 DB21C7-CsI 修饰提高了器件光电性能。最后，为了评估 DB21C7-CsI 修饰对器件运行稳定性的影响，我们对未封装的 control 和 target 器件在氮气手套箱中进行了长期运行稳定性测试。结果表明，在室温的氮气手套箱中放置 900 小时后，未封装的 target 器件仍能保持 91.97% 的初始效率，而 control 器件的效率下降到初始效率的 89.90%，表明 DB21C7-CsI 修饰改善了器件的稳定性。

2 结论

综上所述，我们基于主体-客体分子络合策略，利用 DB21C7-CsX (X=F, Cl, Br, I) 络合物来钝化钙钛矿表面。其中，DB21C7-CsI 络合物修饰表现出更为优异的

钝化效果。, DB21C7-CsI 络合物的引入可以减少薄膜表面缺陷, 使 CsPbI₃ 能级向上移动, 优化界面排列, 从而促进载流子传输, 有效提高了器件的光电性能和稳定性。基于该络合物修饰的钙钛矿太阳能电池实现了 19.31% 的光电转换效率, 且未封装器件在氮气环境中储存 900 小时后仍能保持初始效率的 91.97%。这一结果为超分子络合物在钙钛矿层优化中的应用提供了新的见解和参考。

参考文献

[1] Kim S. J. Kim Y. Chitumalla R. K. , et al. Interfacial Engineering through Lead Binding Using Crown Ethers in Perovskite Solar Cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 92: 263–270.

[2] Huang J. Wang H. Jia C. et al. Advances in Crystallization Regulation and Defect Suppression Strategies for All-Inorganic CsPbX₃ Perovskite Solar Cells[J]. Progress in Materials Science, 2024, 141: 101223.

[3] Xiang W. Liu S. Tress W. Interfaces and Interfacial Layers in Inorganic Perovskite Solar Cells[J]. Angewandte Chemie, 2021, 133(51): 26644–26657.

作者: 吕银慧(2000-10月), 女, 汉族, 河南南阳人, 硕士研究生在读, 单位: 华北电力大学, 研究方向: 钙钛矿太阳电池。