

PCBM 对钙钛矿太阳能电池界面改性的研究

左宇飞, 刘志军*, 魏 炜, 刘凤霞, 许晓飞, 李志义
(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要:采用富勒烯衍生物(PCBM)修饰界面改性的方法对钙钛矿太阳能电池钙钛矿层和电子传输层进行界面改性,钝化界面缺陷;研究 PCBM 界面修饰对钙钛矿结晶情况和电子传输性能的影响。结果表明,与不添加修饰层的样品相比,修饰后的钙钛矿薄膜更加平整光滑、孔洞减少、结晶性能变好、吸光度有所增加、界面缺陷减少、电子传输性能提高。

关键词:钙钛矿太阳能电池;PCBM;界面改性;结晶;修饰;钝化缺陷;电子传输

中图分类号:O629.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0215-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.043

Study on interface modification of perovskite solar cells by PCBM

ZUO Yu-fei, LIU Zhi-jun*, WEI Wei, LIU Feng-xia, XU Xiao-fei, LI Zhi-yi

(Fluid and Powder Engineering Research and Design Institute, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Fullerene derivatives (PCBM) is used to modify the perovskite layer and electron transfer layer of perovskite solar cells, passivate the interface defect. The effect of PCBM-involved interface modification on perovskite crystallization and electron transfer properties is studied. It is shown that compared with the sample without modification layer, the modified perovskite film is smoother, has less pores and better crystallization property, and exhibits a higher absorbance. In addition, the photoluminescence spectra results show that the modified samples have less interface defects and stronger electron transfer performance.

Key words: perovskite solar cells; PCBM; interface modification; crystallization; embellish; passivation defect; electron transmission

有机-无机杂化钙钛矿材料具有高吸收系数^[1]、带隙可调节^[2-3]和载流子扩散长度长^[4]等优点,以钙钛矿材料作为功能层的太阳能电池引起了研究者极大的关注并成为光伏领域研究的热点。自2009年以来,随着钙钛矿太阳能电池(PSC)的发展,其光电转换效率已经由3.8%提高到28%,具有广阔的发展前景^[5-6]。

PSC的基本结构由5部分组成:①电子收集层(ITO/FTO);②电子传输层(ETL);③钙钛矿活性层;④空穴传输层(HTL);⑤金属电极^[7]。基本的工作原理为:钙钛矿活性层吸收光子产生载流子,即电子和空穴;在能极差的作用下,电子和空穴分别经过ETL和HTL向两侧传输;最后,分别经过电子收集层和金属电极到达外电路形成电流^[8]。由此可知,ETL作为PSC的重要组成部分^[7],对电子的传输尤为重要。常用的ETL材料是二氧化钛(TiO₂),但TiO₂存在的一些缺点限制了PSC的发展^[9-10],如:TiO₂层电子传输性能差,空穴层的扩散长度比

电子传输层长,导致电荷提取的不平衡;TiO₂层和钙钛矿层界面含有大量的缺陷,会导致电子和空穴的复合,造成能量损失^[7,11]。因此,ETL和钙钛矿层之间的界面改性在PSC的研究中显得尤为重要。近年来,为实现对两层之间界面的改性,采用了表面修饰^[12]、形貌优化^[13]和掺杂^[14]等方法。例如:利用金属氧化物(SnO₂、WO_x和ZnO₂等)和TiO₂的协同作用来修饰ETL(TiO₂)以提高器件性能;小分子有机材料结构多样,富含富电子官能团(羟基、羧基和氨基等),能和ETL(TiO₂)相互作用,起到钝化缺陷和界面偶联的作用;在ETL(TiO₂)中掺杂适量的不同金属和非金属元素(锂、锰、氟和氯等)也可以提高器件的性能,使TiO₂膜质量更高、电子提取能力更强和缺陷更少^[15-16]。除了上述方法,一些碳基材料也被应用于PSC界面钝化。Younes等^[17]首次将C₆₀掺杂在电子传输层中,发现C₆₀的掺杂提高了ETL层的电子传输性能,降低了ETL层的表面粗糙度,增强了ETL的疏水性进而提高了器件的稳定

收稿日期:2023-03-08;修回日期:2023-06-17

作者简介:左宇飞(1997-),男,硕士生,研究方向为钙钛矿太阳能电池界面改性,3020964313@qq.com;刘志军(1969-),男,博士,教授,研究方向为储能科学与技术,通讯联系人,liuzj@dlut.edu.cn。

性。Wu 等^[18]利用富勒烯制备了具有钙钛矿-富勒烯梯度异质结 (GHJ) 的高效倒置结构 PSC, 其中电子接受材料富勒烯以梯度分布在钙钛矿层中。研究发现这种结构可以提高电池效率 (PCE), 因为它可以改善光电子收集并减少复合损失, 且对于甲脒阳离子基钙钛矿效果最好。

富勒烯材料具有优异的电子传输性能, 可以钝化金属氧化物和钙钛矿界面的缺陷, 抑制载流子复合, 还可以修饰金属氧化物表面形貌, 改善钙钛矿质量^[19-20]。本文为了钝化缺陷和改善电子传输性能, 采用一种富勒烯衍生物 (PCBM) 界面修饰的方法, 对 ETL (TiO₂) 和钙钛矿层的界面进行改性, 利用 X 射线衍射仪和扫描电镜进行钙钛矿层结晶和表面形貌的表征, 再利用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱进行光电性能测试, 研究 PCBM 修饰对传输性能和钙钛矿层结晶的影响。

1 材料与仪器

1.1 材料

导电玻璃 (FTO, 1.0 cm×1.0 cm×2.2 mm), 购于益阳湘城华南光电有限公司; 碘化铅 (PbI₂, 纯度 99.9%)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 纯度 99.8%)、二甲基亚砜 (DMSO, 纯度 ≥99.9%)、丙酮 (AC, 分析纯)、异丙醇 (IPA, 分析纯)、[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸异甲酯 (PCBM)、乙酸乙酯 (EA, 分析纯)、氯苯 (CB, 分析纯)、甲基碘化铵 (CH₃NH₃I, 纯度 ≥99.5%)、异丁醇 (IBA, 分析纯)、乙酰丙酮 (质量分数为 75%), 购于阿拉丁公司。

1.2 仪器

移液器, 购买于力辰仪器五金专营店; 场发射扫描电镜 7610 Plus Field Emission Scan Ning Electron Microscopy, 日本电子 JEOL 生产; 布鲁克 X 射线衍射仪, 布鲁克公司生产; UV-1800SPC 型双光束紫外/可见分光光度计, 上海美析仪器有限公司生产; 稳态瞬态荧光磷光谱仪, 爱丁堡生产。

2 实验部分

2.1 样品的制备

(1) FTO 基底的清洗

取 FTO 若干, 放入一个合适的器皿中, 在器皿中加入含有洗涤剂的去离子水, 超声清洗 30 min, 再分别用去离子水、AC 和 IPA 超声清洗 30 min, 干净环境下晾干备用。

(2) ETL (TiO₂) 的制备

取清洗后的 FTO 若干, 在其导电的表面滴加 100 μL 的 TiO₂ 前驱体溶液, 进行旋涂 (转速为 3 000 r/min, 时间为 30 s)。旋涂后晾干, 将晾干的 FTO 放入马弗炉内, 125℃ 烘烤 10 min, 升温至 500℃, 再煅烧 30 min, 然后取出自然冷却至室温。

(3) PCBM 修饰层样品的制备

取配制好的 PCBM 氯苯溶液 (6 mg/mL) 100 μL 滴加在 TiO₂ 致密层上, 进行旋涂 (转速为 2 000 r/min, 时间为 30 s)。旋涂后, 立即放入 100℃ 烘箱烘烤 5 min, 取出冷却后备用。

(4) 钙钛矿层的制备

钙钛矿前驱体溶液的配制: 将 2.385 g CH₃NH₃I、6.915 g PbI₂、1.063 mL DMSO 和 9.484 mL DMF 放入试管中混合溶解, 然后放入手套箱中室温下搅拌 12 h 后, 取出在干净环境中备用。

一步旋涂法制备钙钛层: 取配制好的钙钛矿前驱体溶液 50 μL, 滴加在 PCBM 修饰层上进行旋涂 (转速为 4 000 r/min, 时间为 30 s); 在旋涂 5 s 后, 快速滴下 100 μL 的氯苯反溶剂, 旋涂至结束, 然后放入 100℃ 烘箱烘烤 30 min 进行退火后处理。

(5) 按上述方法分别制得无 PCBM 层的样品和有 PCBM 层的样品若干。

2.2 测试方法

采用场发射扫描电镜 (SEM) 对钙钛矿薄膜的形貌进行表征, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的结晶情况进行表征, 采用紫外/可见分光光度计 (UV-Vis) 表征薄膜的吸光度, 采用稳态瞬态荧光磷光谱仪对薄膜样品的电子传输性能进行表征。

3 结果与分析

3.1 PCBM 修饰对钙钛矿薄膜表面形貌的影响

钙钛矿层是电池的重要部分, 具有吸收入射光子、产生和传输载流子的作用, 因此, 钙钛矿薄膜结晶的质量和表面覆盖率对 PSC 非常重要。钙钛矿薄膜要尽可能大粒径、光滑平整、较少或无空洞, 大粒径平整的薄膜对入射光吸收得较多, 产生的电子与空穴复合较少。

图 1 和图 2 分别是未修饰和修饰后样品钙钛矿薄膜的扫描电镜图 (放大倍数为 20 000 倍)。从图 2 中可以看出, 其表面较为光滑平整, 粒径较大; 而图 1 样品表面均匀性较差, 粒径较小。图 3 是两样品表面平均粒径分布图。经粒径统计软件粗略计算, 两样品平均粒径分别为 385.80 和 462.76 nm,

修饰后的样品粒径更大些,主要是因为钙钛矿前驱体溶液在不同基底上结晶效果不同,添加修饰层改性后,基底更加平整,更有助于形成良好的结晶。

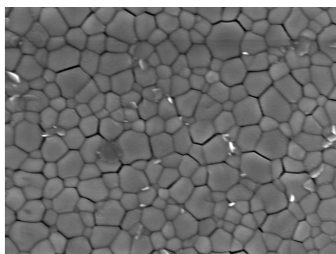


图1 未经修饰改性钙钛矿薄膜的 SEM 图

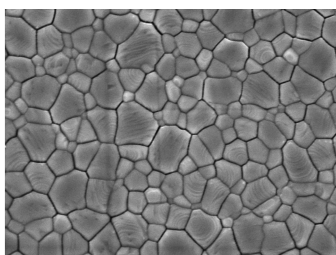
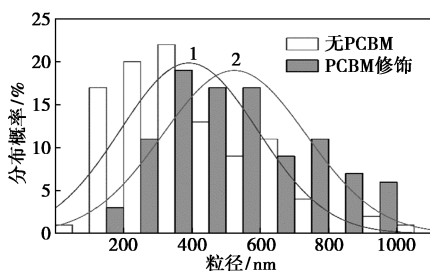


图2 PCBM 修饰改性后钙钛矿薄膜的 SEM 图

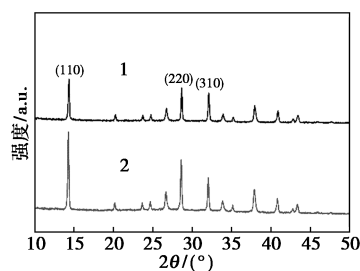


1—未改性;2—经过 PCBM 改性

图3 未经修饰改性和修饰改性的钙钛矿薄膜粒径分布图

3.2 PCBM 修饰对钙钛矿薄膜结晶性能的影响

PCBM 修饰层改性可以提高钙钛矿结晶质量。图4 分别是经过 PCBM 改性和未进行改性的钙钛矿吸光层的 XRD 图谱。其中峰位 2θ 14.22° 、 28.54° 和 32.00° 分别与钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面对应,这与文献中报道的钙钛矿四方晶相结构相一致,图谱中的3个峰位证明了制备的钙钛矿薄膜中存在钙钛矿结构^[21]。另外,XRD 图谱中峰值的强弱可以在一定程度上反映出薄膜中钙钛矿的含量和结晶情况。可以看出,在 ETL 和钙钛矿层之间界面经过修饰层改性的样品的 XRD 衍射峰的峰值明显高于未被改性的样品,表明改性后的样品结晶程度更好,这与钙钛矿吸光层表面光滑平整的形貌相对应,再次证实了钙钛矿前驱体溶液在修饰层上结晶效果更好。

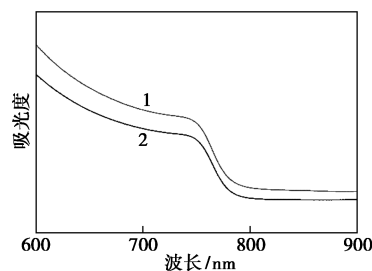


1—未改性;2—经过 PCBM 改性

图4 有无 PCBM 修饰层改性样品的 XRD 图

3.3 PCBM 修饰对钙钛矿薄膜吸光性能的影响

PCBM 修饰改性和未被修饰改性制得样品的钙钛矿吸光层紫外-可见吸收光谱如图5 所示。由图5 可知,样品的吸收带边几乎没有变化,说明经 PCBM 修饰钙钛矿的带隙没有改变,与未被修饰的样品相比,在 $600\sim 900\text{ nm}$ 范围修饰后的钙钛矿薄膜对光具有较强的吸收,说明经修饰后的钙钛矿薄膜晶体生长更好,结晶质量更高。



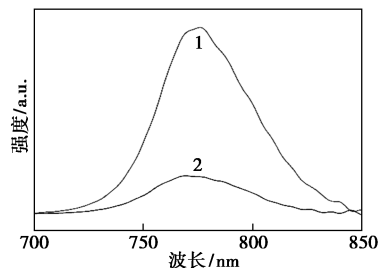
1—经过 PCBM 改性;2—未改性

图5 有无 PCBM 修饰层改性样品的 UV-Vis 光谱图

综上,经过 SEM、XRD 和 UV-Vis 分析可以看出,PCBM 修饰后的样品钙钛矿的薄膜结晶度更好,覆盖率更高,光吸收能力也明显增强。

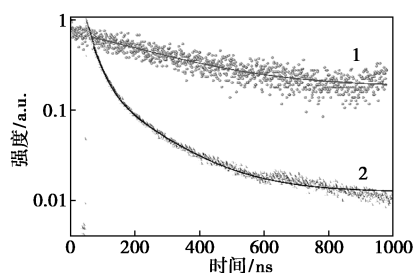
3.4 PCBM 修饰对电子传输性能的影响

采用稳态光致发光光谱(PL)和时间分辨光致发光光谱(TRPL)研究了 PCBM 修饰层对样品电子传输性能的影响,其谱图分别如图6 和图7 所示。



1—未改性;2—经过 PCBM 改性

图6 有无 PCBM 修饰层改性样品的 PL 图谱



1—未改性;2—经过 PCBM 改性

图 7 有无 PCBM 修饰层改性样品的 TRPL 图谱

当光照后,钙钛矿薄膜会产生电子和空穴,一部分电子和空穴在钙钛矿层中和界面处直接复合,能量以辐射复合的形式损失,产生荧光峰,另一部分通过 ETL 传递。由图 6 可知,经改性后的样品 PL 强度降低,表明钙钛矿产生载流子辐射复合减少,PCBM 层有助于提高 TiO_2 和钙钛矿层间电子的提取能力,这是由于 PCBM 层电子传输性能优异,可以钝化 TiO_2 和钙钛矿层之间的界面缺陷,减少了电子和空穴的辐射复合损失,促进了电子的传输。

通过 TRPL 光谱(图 7)可以更深层次地研究光生载流子,即光生电荷的传输过程。对实验数据利用双指数衰减曲线的方法进行拟合,产生了两个时间常数 τ_1 和 τ_2 ,分别代表载流子不同阶段的复合情况。 τ_1 反映载流子在钙钛矿层中的复合情况; τ_2 则与载流子在通过钙钛矿薄膜与 ETL 的界面时由于存在界面缺陷而复合有关。TRPL 曲线的拟合结果如表 1 所示。通过 τ_1 、 τ_2 及各衰减分量的相对振幅分数 A_1 和 A_2 计算样品的平均荧光寿命 τ_{avg} [$\tau_{\text{avg}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$],结果表明修饰改性后样品的 τ_{avg} 大幅度降低,说明 PCBM 层改善了 TiO_2 和钙钛矿层界面之间的接触,增强了界面电子的提取和传递。在 τ_1 变化不大的情况下, τ_{avg} 大幅度降低主要与 τ_2 有关。荧光寿命 τ_2 的减小说明,修饰改性层的引入使 TiO_2 和钙钛矿层之间的界面缺陷减少,界面处载流子的复合减少,电子传输能力增强。

表 1 有无修饰层改性样品的 TRPL 曲线拟合结果

样品	τ_1/ns	$A_1/\%$	τ_2/ns	$A_2/\%$	$\tau_{\text{avg}}/\text{ns}$
无 PCBM	13.83	24.26	319.19	75.74	315.01
PCBM 改性	13.23	70.71	59.44	29.29	43.29

4 结论

本文采用了 PCBM 修饰的方法对 TiO_2 和钙钛

矿层之间界面进行改性,研究 PCBM 修饰改性对样品钙钛矿薄膜结晶情况和电子传输性能的影响。采用 SEM、XRD、UV-Vis、PL/TRPL 测试手段对其进行表征,结果表明,PCBM 修饰改善了钙钛矿薄膜形貌,增加了薄膜晶体尺寸,提高了钙钛矿的结晶质量,钝化了界面处的缺陷,提升了电子传输能力。

参考文献

- [1] Li N X, Tao S X, Chen Y H, *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.
- [2] Eperon G E, Stone K H, Mundt L E, *et al.* The role of dimethylammonium in bandgap modulation for stable halide perovskites [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1856-1864.
- [3] Zhang J T, Zhai G M, Gao W H, *et al.* Accelerated formation and improved performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells via solvent coordination and anti-solvent extraction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(8): 4190-4198.
- [4] Yang X Y, Fu Y Q, Su R, *et al.* Superior carrier lifetimes exceeding 6 μs in polycrystalline halide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(39): 2002585.
- [5] 薛王欣,张婧,楚亮.钙钛矿太阳能电池的商业化进展与挑战[J].*化学通报*, 2022, 85(10): 1154-1160, 1223.
- [6] 吴克跃.基于三维 ZnO/TiO_2 复合纳米结构的钙钛矿太阳能电池增效研究[J].*皖西学院学报*, 2018, 34(5): 102-105.
- [7] 叶小琴.钙钛矿太阳能电池中电荷传输层的低温合成与改性研究[D].武汉:华中科技大学, 2021.
- [8] 傅琨.钙钛矿太阳能电池的研究现状和进展[J].*当代化工研究*, 2019, (1): 128-130.
- [9] Tan S, Yavuz I, Weber M H, *et al.* Shallow iodine defects accelerate the degradation of α -phase formamidinium perovskite [J]. *Joule*, 2020, 4(11): 2426-2442.
- [10] Gao F, Zhao Y, Zhang X W, *et al.* Recent progresses on defect passivation toward efficient perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(13): 1902650.
- [11] Sun X L, Li L, Shen S S, *et al.* $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ bilayer electron transport layer for high efficiency perovskite solar cells [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(2): 249.
- [12] 陈捷达,李东栋,朱绪飞,等.柔性钙钛矿电池的机械稳定性提升策略[J].*光学精密工程*, 2022, 30(19): 2332-2352.
- [13] 王茜,孙相彧,魏静.热涂法改善无机钙钛矿薄膜形貌[J].*科技视界*, 2020, (8): 50-52.
- [14] 刘钰雪,明逸东,吴聪聪.氯掺杂甲胺基钙钛矿电池的性能及其改进[J].*物理学报*, 2022, 71(20): 264-272.
- [15] 王昊. TiO_2 表面修饰及掺杂对钙钛矿太阳能电池界面电荷传输的影响作用[D].太原:中北大学, 2022.
- [16] Halin D S C, Azhari A W, Salleh M A A, *et al.* Metal-doped TiO_2 thin film as an electron transfer layer for perovskite solar cells: A review [J]. *Coatings*, 2022, 13(1): 4.

(下转第 223 页)

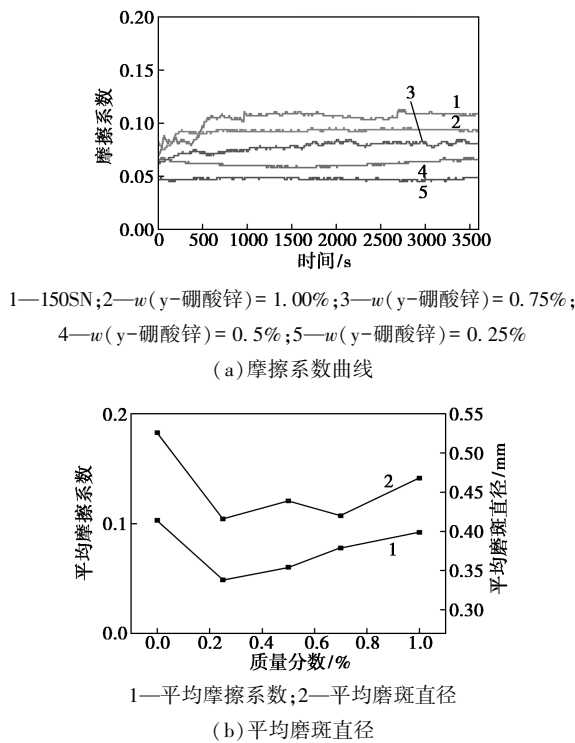


图 10 γ -硼酸锌在不同质量分数下的摩擦系数曲线及平均磨斑直径

改变硼酸锌的结构,并同时提高了纳米润滑油添加剂的稳定性,改善了其分散性,使其更容易分散在基础油(150SN)中,并促进了硼酸锌在减摩抗磨中的性能。

(2) 硼酸锌作为纳米润滑油添加剂,通过沉积在摩擦表面形成一层润滑膜,减少了摩擦直接接触区的磨损。经油酸表面修饰后的硼酸锌显著提高了润滑油的减摩抗磨性能,使润滑油平均摩擦系数降低了 60%,磨斑直径下降了 21.5%。

参考文献

- [1] 岳鹏,张玉娟,张平余,等.润滑油纳米添加剂的研究进展[J].表面技术,2020,49(9):19-34.
- [2] 邵书豪,程东,谢延楠,等.电解液中 MoS_2 和 SiC 浓度与配比对铝合金微弧氧化膜层摩擦学性能的影响[J].材料热处理学报,2018,39(11):87-93.
- [3] 惠阳,刘贵民,杜建华,等.基于第三体的制动材料摩擦磨损行为研究进展[J].材料导报,2021,35(19):19153-19160.
- [4] 吴耀庆.树脂基复合摩擦材料摩擦磨损机理研究及有限元模拟[D].北京:中国地质大学,2013.
- [5] 魏美英,汪海风,王菊华,等. MoS_2 填充 PTFE 复合材料的制备及性能研究[J].材料导报:纳米与新材料专辑,2013,27(1):59-61.
- [6] 王若兰. Al_2O_3 复相陶瓷/铁基复合材料磨料磨损性能研究[D].西安:长安大学,2018.
- [7] 陶庆爽. TC_4 表面钎及氧化钎合金层制备及性能研究[D].太原:太原理工大学,2019.
- [8] 王丽丽,张伟,赵兴堂,等.微结构尺寸对轴承摩擦磨损性能的影响[J].摩擦学学报,2021,41(5):723-730.
- [9] 佟金,高子博,霍超,等.低温下铜纳米颗粒对 UHMWPE 复合材料摩擦磨损性能影响[J].吉林大学学报:工学版,2021,51(2):493-500.
- [10] Jum L, Shuping X, Shiyang G. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1995, 51(4): 519-532.
- [11] 安强,祁文军,左小刚. TA15 钛合金表面原位合成 TiC 增强钛基激光熔覆层的组织与耐磨性[J].材料工程,2022,50(4):139-146.
- [12] 屈孟男,姚亚丽,何金梅,等.减摩抗磨类新型润滑油添加剂的研究进展[J].化工进展,2016,35(7):2156-2165.
- [13] 陈文婷,刘光胜,陈晓蓉,等.无机富勒烯类二硫化钨作为 PAO6 润滑油添加剂摩擦学性能的研究[J].无机盐工业,2022,54(1):45-50.
- [14] 杨绿,周元康,李屹,等.纳米坡缕石润滑油添加剂对灰铸铁 HT200 摩擦磨损性能的影响[J].材料工程,2010,(4):94-98.
- [15] 樊学峰,许永坤,李萌.同混合工艺对 PTFE 复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2022,50(4):65-69,75.
- [16] Ghalme S, Koinkar P, Bhalerao Y. Tribology in industry effect of aluminium oxide (Al_2O_3) nanoparticles addition into lubricating oil on tribological performance[J]. Tribology in Industry, 2020, 42(3):494-502.
- [17] 袁超,刘宁,李岗,等.用作润滑添加剂的纳米粒子的研究进展[J].热处理,2020,35(5):8-14,21.
- [18] 贾正锋,夏延秋,邵鑫.水热法油酸修饰纳米硼酸锌的制备及摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2012,37(9):70-74.
- [19] 李鹏,张东恒,程亮,等.纳米硼酸锌添加剂的合成及其抗磨性能的研究[J].润滑油,2014,(2):23-26.
- [20] Zhao C, Chen Y, Jiao Y, et al. The preparation and tribological properties of surface modified zinc borate ultrafine powder as a lubricant additive in liquid paraffin [J]. Tribology International, 2014, 70: 155-64. ■
- [17] Younes E M, Gurung A, Bahrami B, et al. Enhancing efficiency and stability of inverted structure perovskite solar cells with fullerene C_{60} doped PC_{61}BM electron transport layer[J]. Carbon, 2021, 180: 226-236.
- [18] Wu Y Z, Yang X D, Chen W, et al. Perovskite solar cells with 18.21% efficiency and area over 1 cm^2 fabricated by heterojunction engineering[J]. Nature Energy, 2016, 1(11):16148.
- [19] Zhou Y Q, Wu B S, Lin G H, et al. Interfacing pristine C_{60} onto TiO_2 for viable flexibility in perovskite solar cells by a low-temperature all-solution process [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(20):1800399.
- [20] Fang Y, Bi C, Wang D, et al. The functions of fullerenes in hybrid perovskite solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(4):782-794.
- [21] 曹功辉,陈凤翔.氟离子添加剂对钙钛矿太阳能电池性能的调节[J].人工晶体学报,2019,48(8):1474-1479,1486. ■

(上接第 218 页)