光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020.04.006

浴铜灵有机分子材料对钙钛矿薄膜表面的钝化作用

宋　奇，梁春军，何志群*

（北京交通大学 理学院 光电子研究所，北京 100044）

摘　要： 采用2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲（浴铜灵，缩写：BCP）有机小分子作为钙钛矿薄膜与电子传输层之间的界面修饰层，从而使得反型结构的钙钛矿太阳电池性能得到显著改善。通过扫描电子显微镜研究发现：BCP分子可在钙钛矿薄膜样品表面的晶界间充分填充，推测其抑制了界面缺陷态的产生。进一步研究器件内部界面电荷的累积，并结合交流阻抗谱的分析，证实经BCP钝化的钙钛矿太阳电池中界面电荷的累积减少，光生载流子的复合被抑制，电池的光电转换效率由原来的15.7%提升到了17.4%。

关键词： 界面修饰；钙钛矿太阳电池；BCP；缺陷态

中图分类号： TN366　　**文章编号：** 1001－5868(2020)04－0485－04

Surface Passivation of Perovskite Films by Bathocuproine Molecule

SONG Qi，LIANG Chunjun，HE Zhiqun

（Institute of Optoelectronic Technology，School of Science，Beijing Jiaotong University，Beijing 100044，CHN）

Abstract： In this work，organic small molecule 2，9-Dimethyl-4，7-diphenyl-1，10-phenanthroline（bathocuproine，abbr. BCP）was selected as a buffer layer for interface engineering between active and electron-transporting layers（ETL）in a reversed perovskite solar cells. It was found that the device performance was significantly improved after THE deposition of a BCP layer between the ETL and the perovskite layer. It reveals that the spacing between the grains was effectively filled by the BCP by scanning electron microscope，which can be responsible to prevent the generation of defect state at perovskite interface. Further analysis of the charge accumulation in the device in combination with AC impedance measurement proved that the migration of ions and the photon-generated carrier recombination in the perovskite solar device were reduced after the deposition of BCP layer. As a result，the optoelectronic power-conversion-efficiency is improved from 15.7% to 17.4%.

Key words： interface engineering；perovskite solar cells；BCP；defect state

0　引言

有机、无机杂化钙钛矿材料由于其独特的物理化学特性，目前在众多的科学领域吸引了科研人员的广泛关注[1-2]。ABX_3是这一类材料的结构通式，其晶胞呈面心立方结构。在理想的材料内部，三种离子位置固定且呈有序周期性排列[3]。其中A通常指有机阳离子（MA^+，FA^+）和第一主族离子（Rb^+，Cs^+），B主要指金属铅离子（Pb^{2+}），X指卤素阴离子（Cl^-，Br^-，I^-）。结构中的每种离子都显著地影响着钙钛矿材料的物理化学特性，进而在制备的光电器件中发挥着不同的作用[4-6]。通过调节各种离子在钙钛矿材料中的比例以及改善制备工艺，钙钛矿太阳电池的光电转换效率已经达到了23.7%[7]。

溶液旋涂法制备薄膜太阳电池具有易操作、低

收稿日期：2019－04－09.

基金项目：国家自然科学基金项目（61574014，61874008，11474017）；北京市科委项目（Z181100004718004）.

*通信作者：何志群　　E-mail：zhqhe@bjtu.edu.cn

成本的优势。然而,晶体生长受温度、湿度等外部环境的影响,导致多晶钙钛矿薄膜表面的晶界处会产生大量缺陷态[8]。当光子透过玻璃基片激发活性层产生光生电子-空穴对时,缺陷的存在使得电子和空穴在界面处发生复合,阻碍光电流向外部电路的传输,影响光伏器件的光电性能[9]。因此,减少活性层表面的缺陷成为进一步提升钙钛矿光伏器件光电转换效率的重要途径。

本文工作尝试将 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(浴铜灵,缩写:BCP)覆盖在钙钛矿薄膜表面对其钝化,进一步分析发现这可以有效抑制缺陷形成,提高太阳电池的光电转换效率。

1 实验部分

1.1 实验材料

将 NiO_x 纳米颗粒根据文献报道的合成方法溶解在去离子水中,浓度为 20 mg/mL,加热搅拌 2 h 形成纳米分散液作为空穴传输材料[10];碘化铅(PbI_2,纯度 99.99%)、甲基碘化铵(MAI)和富勒烯衍生物 $PC_{61}BM$ 购于西安宝莱特材料公司;BCP(99.9%)购于 Sigama-Aldrich 公司;有机溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF,99.9%)、二甲基亚砜(DMSO,99.9%)、异丙醇(IPA,99%)和氯苯(99%)购于 Sigama-Aldrich 公司;钙钛矿薄膜光伏器件背侧金电极材料(99.9%)购于中诺新材有限公司;透明电极材料为氧化铟锡导电玻璃(ITO),其方阻小于 15 Ω/□。

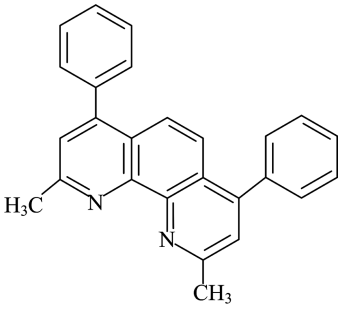
1.2 薄膜与器件制备

ITO 导电衬底依次使用清洗剂、去离子水、丙酮和异丙醇在超声清洗器中超声处理 20 min,并用干燥的氮气将其表面吹干。之后将基片转移到紫外臭氧清洗器中处理 15 min。使用 NiO_x 水溶液旋涂在清洗完毕的 ITO 导电基片上,转速为 2 000 r/min,时间为 60 s。$MAPbI_3$ 钙钛矿前驱体溶液依次使用两个转速旋涂而成:1 000 r/min(15 s)+3 000 r/min(35 s)。在第二个转速旋涂 20 s 时使用移液枪吸取 250 μL 氯苯快速冲洗钙钛矿表面。然后将旋涂完毕的钙钛矿薄膜转移到 100 ℃ 的加热平台进行 10 min 退火。待退火完毕冷却到室温,依次将 $P_{61}CBM$ 溶液、BCP 溶液以 3 000 r/min 的转速旋涂在钙钛矿表面,时间为 40 s。最后,将旋涂完毕的样品转移到真空镀膜腔室蒸镀 80 nm 的金(Au)作为薄膜电池的背侧电极(蒸镀速度为 0.1 nm/s)。

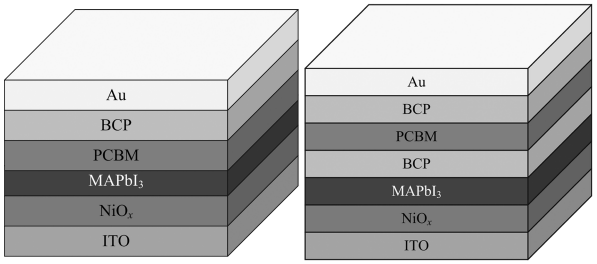
2 实验结果与分析

本文工作所讨论的钙钛矿光伏电池为倒置结构器件(p-i-n 型):ITO/NiO_x/$MAPbI_3$/$PC_{61}BM$/BCP/Au。尝试将 BCP 涂覆在钙钛矿薄膜表面,研究其对器件性能的影响。

图 1(a)是 BCP 小分子结构示意图,从图中可以看出 BCP 是一种具有高度轴对称的二维片状结构的小分子,这使得在选取溶解 BCP 的溶剂时需慎重考虑溶剂的极性强弱。实验发现异丙醇相比于乙醇、丙酮、氯苯等作为溶解 BCP 的有机溶剂具有独特的优势,它既能微溶 BCP,又不会在制备过程中对下层钙钛矿薄膜产生破坏性溶解。本研究将 BCP 溶于异丙醇溶液中,并旋涂在钙钛矿薄膜表面以进一步开展研究。图 1(b)和(c)分别是有无 BCP 溶液对钙钛矿薄膜表面进行界面修饰的器件结构示意图。BCP 小分子溶液在钙钛矿活性层表面的具体实验操作是:吸取浓度为 0.5 mg/mL 的 BCP 溶液 60 μL 静态旋涂在制备好的钙钛矿薄膜表面,转速为 3 000 r/min,时间为 30 s,如图 2 所示。



(a) BCP 分子结构



(b) 修饰前 (c) 修饰后

图 1 BCP 分子结构及使用 BCP 修饰前后的钙钛矿电池结构示意图

实验中使用的 BCP 溶液浓度只有 0.5 mg/mL,而且旋涂过程中转速设置较高,这导致覆盖在钙钛矿层表面的 BCP 较薄,厚度在几纳米。从图 3 中的 UV-vis 吸收光谱测试结果发现,当 BCP 小分子旋涂覆盖在钙钛矿层表面时,测得光吸

收强度的变化非常小。这既能表明旋涂的 BCP 层厚度较小，不会影响在光伏器件中电子经过 $PC_{61}BM$ 层向外电路的传输，同时也能证明溶解 BCP 的异丙醇溶剂并没有溶解破坏钙钛矿活性层的成膜质量。

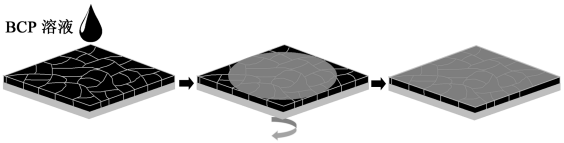


图 2　BCP 的旋涂工艺示意图

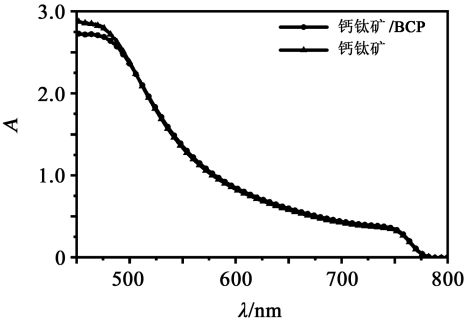
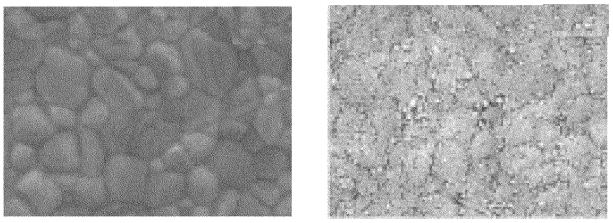


图 3　钙钛矿薄膜和钙钛矿/BCP 薄膜的 UV-vis 吸收光谱

如图 4 所示，采用扫描电子显微镜（SEM）观察发现：经 BCP 钝化后的钙钛矿薄膜表面有一层厚度非常薄的膜层，并且在钙钛矿晶体与晶体之间的晶界处附着大量的白色颗粒，这就是通过旋涂工艺操作处理后的 BCP 小分子。钙钛矿膜层表面晶界处存在大量的缺陷态，这些缺陷态会严重抑制光生载流子向外电路输运，从而阻碍器件光伏性能的提升[9,11]。采用 BCP 钝化工艺能够有效填补晶界处的空隙，进而减少表面缺陷态的产生，达到改善钙钛矿薄膜质量的效果。



（a）　钙钛矿薄膜　　（b）　钙钛矿/BCP 薄膜

图 4　钙钛矿薄膜表面 SEM 形貌

利用 BCP 界面钝化工艺制备成的光伏器件，其光电转化效率比标准器件提升了 11% 左右（从 15.7% 提升到了 17.4%）。通过分析图 5 中的 J-V 特性曲线发现，开路电压（V_{oc}）从 1.0 V 提升到了 1.02 V，短路电流密度（J_{sc}）从 20.81 mA/cm^2 提升到了 21.75 mA/cm^2，填充因子（F_F）从 75.4% 提升到了 78.5%。器件光电转换效率 η 计算公式为

$$\eta=\frac{P_{max}}{P_{in}}=\frac{V_{oc}\times J_{sc}\times F_F}{P_{in}} \tag{1}$$

其中，P_{in} 是太阳光入射光功率，P_{max} 是最大输出功率。P_{in} 取 100 mW/cm^2，由式（1）计算得出经过 BCP 修饰的钙钛矿光伏器件的光电转换效率为 17.4%，相比于未经修饰工艺处理的器件而言，光伏性能得到了明显提升。

表 1 对两组不同条件下制备的钙钛矿太阳电池的性能参数进行了统计。从中可以得出，器件性能的明显改善得益于 BCP 小分子层在活性层和电子传输层之间起到了关键性的钝化修饰作用，从而有效降低了电子-空穴在器件界面处的复合几率，提升了光电流向外电路的输运能力。

表 1　有无 BCP 界面修饰层的样品光伏参数对比

样品	V_{oc}/V	J_{sc}/(mA/cm^2)	F_F/%	η/%
$MAPbI_3$	1.00	20.81	75.40	15.70
$MAPbI_3$/BCP	1.02	21.75	78.50	17.40

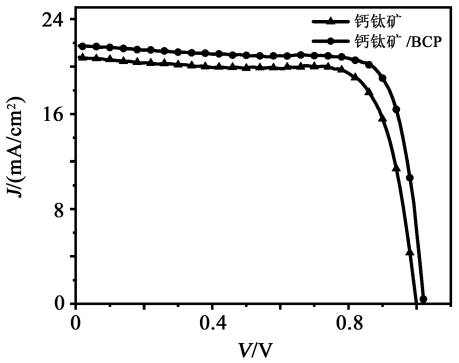


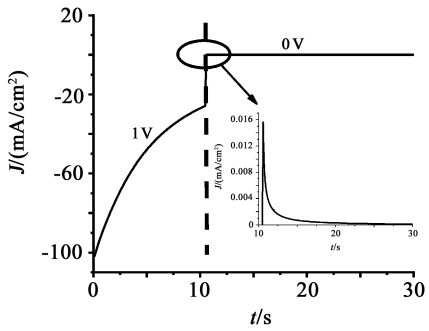
图 5　有无 BCP 层界面修饰的最优光伏器件的 J-V 性能对比

对于钙钛矿太阳电池而言，有机、无机杂化钙钛矿材料独特的物理化学特性使得半导体材料内部的离子不会稳定地在其原有序列上固定不动，而是会在电极两侧施加恒定外电场时产生明显移动。这将导致晶体内部原有的结构遭到破坏，阻碍了器件光电转换效率的进一步提升，甚至为日后进入商业化，解决器件长期工作稳定性的研究工作带来巨大的挑战。通过测量器件中电荷在界面处的积聚程度能够得出离子在器件内部移动的强弱，进而对器件性能的改善提供有效的证明。

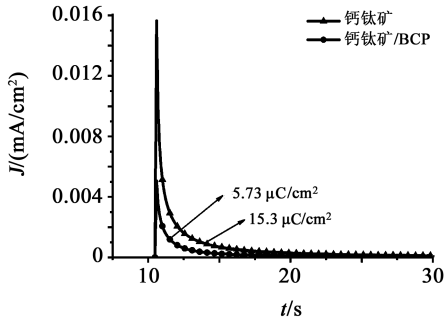
通过测量器件中的电荷积聚过程，可以窥测 BCP 分子对界面的修饰作用。实验采用 Keithley 源表进行测量，具体实验仪器设置与前期研究类似[12]，结果如图 6 所示。

如图 6（a）所示，当在器件两侧电极处施加

1.0 V 的偏压，持续 10 s，随后瞬间将电压切换到 0 V(短路状态)，界面处离子电荷会发生重新分布，在进入短路状态的瞬间会随时间产生很小的电流。此时将电流密度对时间积分就能计算出离子电荷的密度。在图 6(b)中，标准器件的界面电荷密度为 15.3 $\mu C/cm^2$，而使用 BCP 钝化修饰处理后，器件的界面电荷密度降为 5.73 $\mu C/cm^2$，这一结果表明 BCP 修饰层有效地降低了活性层界面处电荷的积累，说明活性层中离子的移动被有效地束缚，进而提高钙钛矿光伏器件的转化效率和稳定性。



(a) 界面离子电荷



(b) 有无 BCP 层修饰的光伏器件界面电荷密度

图 6 实验测量结果

通过交流阻抗谱(EIS)的测试能够对光伏器件内部载流子的复合电阻(R_{rec})、界面接触电阻(R_{co})的变化进行分析[7]。图 7 是对不同条件下制备的钙钛矿太阳电池运用交流阻抗测试后所绘制的 Nyquist Plots 分析图，每条曲线显示了两个大小不同的半圆，高频和低频区域半圆的半径分别表示载流子传输过程中的 R_{rec} 和 R_{co} 值[13]。分析图 7 可以得出，与标准器件相比，使用 BCP 钝化修饰制备的钙钛矿光伏电池具有更大的 R_{rec} 和更小的 R_{co}。这表明 BCP 修饰层的使用大大增强了电荷向外电路输运的能力，有效地抑制了电子传输层与活性层之间电子-空穴的复合，从而使得器件的光电性能在模拟光源照射下得到了显著提升。

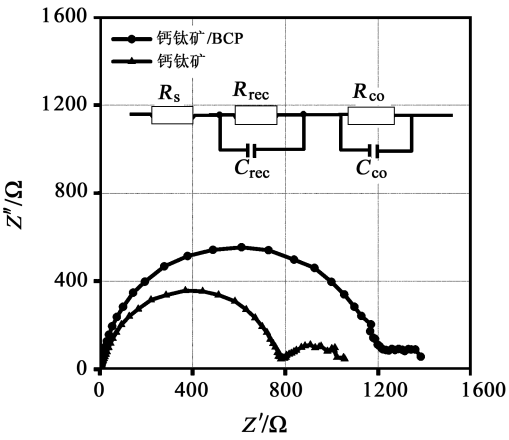


图 7 交流阻抗谱

3 结论

本文采用 BCP 作为钙钛矿活性层与电子传输层之间的钝化层，研究其对钙钛矿薄膜以及光伏器件性能的影响。*J-V* 特性曲线表明，光伏器件的光电流密度和填充因子经 BCP 溶液钝化修饰后明显得到改善，光电转换效率从 15.7% 提升到了 17.4%。SEM 扫描电镜图像显示 BCP 小分子均匀填充在钙钛矿晶界处，直观地表明 BCP 小分子对钙钛矿薄膜表面的晶界缺陷态起到了显著的钝化修饰效果。器件界面电荷积聚能力和交流阻抗谱的测试结果进一步证明 BCP 界面修饰后的器件中活性层离子的移动以及界面电子-空穴的复合得到了有效的抑制。这一工作为今后在钙钛矿薄膜表面探索新型修饰钝化层，提升器件光电性能的研究开辟了切实可行的新途径。

参考文献：

[1] Prasanna R, Leijtens T, Dunfield S P, et al. Design of low bandgap tin-lead halide perovskite solar cells to achieve thermal, atmospheric and operational stability[J]. Nature Energy, 2019, 4(11): 939-947.

[2] Jung M, Ji S, Kim G, et al. Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications[J]. Chemical Society Rev., 2019, 48(7): 2011-2038.

[3] Tsai H, Asadpour R, Blancon J C, et al. Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells[J]. Science, 2018, 360(6384): 67-70.

[4] Saliba M, Matsui T, Seo J, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(6): 1989-1997.

(下转第 541 页)

Heat and Mass Transfer, 2019, 138: 194-207.

[13] 史晓军，李　珊，魏亚东，等. 纳米流体矩形微通道热沉结构参数多目标优化[J]. 西安交通大学学报，2018，52(5)：56-61.
Shi Xiaojun, Li Shan, Wei Yadong, et al. Multi-objective optimization on the geometrical parameters of a nanofluid-cooled rectangular microchannel heat sink[J]. J. of Xi'an Jiaotong University, 2018, 52(5): 56-61.

[14] Shi X, Li S, Mu Y, et al. Geometry parameters optimization for a microchannel heat sink with secondary flow channel[J]. Inter. Commun. in Heat and Mass Transfer, 2019, 104: 89-100.

[15] Hadad Y, Ramakrishnan B, Pejman R, et al. Three-objective shape optimization and parametric study of a micro-channel heat sink with discrete non-uniform heat flux boundary conditions[J]. Appl. Thermal Engin., 2019, 150: 720-737.

[16] Rao R V, More K C, Taler J, et al. Dimensional optimization of a micro-channel heat sink using Jaya algorithm[J]. Appl. Thermal Engin., 2016, 103: 572-582.

作者简介：

王志敏(1996－)，男，硕士研究生，主要研究方向为材料强度及其可靠性；

叶贵根(1983－)，男，博士，副教授，主要研究方向为微电子器件可靠性、冲击动力学、金属材料切削机理等。

(上接第 488 页)

[5] Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells[J]. Nature, 2015, 517: 476-480.

[6] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(6): 1989-1997.

[7] Min H, Kim M, Lee S, et al. Efficient, stable solar cells by using inherent bandgap of α-phase formamidinium lead iodide [J]. Science, 2019, 366(6466): 749-753.

[8] Wu X, Trinh M T, Niesner D, et al. Trap states in lead iodide perovskites[J]. J. of the American Chemical Society, 2015, 137(5): 2089-2096.

[9] Heo S, Seo G, Lee Y, et al. Deep level trapped defect analysis in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy[J]. Energy & Environmental Science: EES, 2017(5): 1128-1133.

[10] Jiang F, Choy W C, Li X, et al. Post-treatment-free solution-processed non-stoichiometric $NiO_{(x)}$ nanoparticles for efficient hole-transport layers of organic optoelectronic devices[J]. Adv. Materials, 2015, 27(18): 2930-2937.

[11] Tu Yongguang, Yang Xiaoyu, Su Rui, et al. Diboron-assisted interfacial defect control strategy for highly efficient planar perovskite solar cells[J]. Adv. Mater., 2018, 30(49): 1805085.1-1805085.8.

[12] Zhang H, Lin H, Liang C, et al. Organic-inorganic perovskite light-emitting electrochemical cells with a large capacitance[J]. Adv. Functional Materials, 2015, 25(46): 7226-7232.

[13] Niu T, Lu J, Munir R, et al. Stable high-performance perovskite solar cells via grain boundary passivation[J]. Adv. Mater., 2018, 30(16): 1706576.

作者简介：

宋　奇(1992－)，男，河北张家口市人，硕士，主要从事光电子材料与器件方面的研究；

何志群(1959－)，女，博士，教授，博士生导师，主要从事有机聚合物发光材料与器件、显示技术，以及有机聚合物新能源材料及太阳光伏电池方面的研究。