

缺陷钝化获得高性能钙钛矿太阳能电池

李紫玉, 池 丹*

浙江师范大学物理与电子信息工程学院, 浙江 金华

收稿日期: 2025年3月28日; 录用日期: 2025年4月30日; 发布日期: 2025年5月13日

摘 要

本研究通过表面修饰与添加剂等策略, 实现了钙钛矿薄膜体相及表面缺陷的有效调控, 显著提升了反式结构器件的开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)、光电转换效率(PCE)及稳定性。基于硫氰酸胍(GuSCN)的界面钝化研究表明, 该材料可优化钙钛矿/电子传输层界面特性, 促进薄膜晶粒尺寸增大与结晶质量改善, 进而增强载流子分离与输运能力。实验发现, GuSCN对宽带隙钙钛矿的改性效果尤为显著。结合[4-(3,6-二甲基-9H-吡啶-9-基)丁基]膦酸(Me-4PACz)对氧化镍/钙钛矿界面的修饰, 器件PCE从18.51%提升至20.38%。进一步分析 Gu^+ 与 SCN^- 的作用机制发现, Gu^+ 的引入会提高器件电流密度(J_{sc})同时加速钙钛矿薄膜降解, 而 SCN^- 通过前驱体溶液掺杂可同步优化FF与 V_{oc} , 使 V_{oc} 达1.20 V、FF达77.95%。尽管该策略仍存在 J_{sc} 偏低的局限性, 但为缺陷选择性钝化提供了新思路。本研究通过缺陷调控策略, 揭示了界面化学修饰与离子作用机制对器件性能的影响规律, 为开发高效稳定的宽带隙钙钛矿电池奠定了重要实验基础。

关键词

钙钛矿太阳能电池, 表面修饰, 缺陷钝化, 添加剂工程

Defect Passivation for High-Performance Perovskite Solar Cells

Ziyu Li, Dan Chi*

School of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Mar. 28th, 2025; accepted: Apr. 30th, 2025; published: May 13th, 2025

Abstract

This study implements defect management strategies through passivation engineering, surface

*通讯作者。

文章引用: 李紫玉, 池丹. 缺陷钝化获得高性能钙钛矿太阳能电池[J]. 应用物理, 2025, 15(5): 324-337.

DOI: 10.12677/app.2025.155038

modification, and additive engineering, achieving effective control of bulk and surface defects in perovskite films. This approach significantly enhances the open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), power conversion efficiency (PCE), and stability of inverted-structure devices. Interface passivation studies using guanidinium thiocyanate (GuSCN) demonstrate its capacity to optimize the perovskite/electron transport layer interface characteristics, promote grain growth, and improve crystallinity, thereby enhancing carrier separation and transport capabilities. Experimental results reveal that GuSCN modification exhibits particularly remarkable effects on wide-bandgap perovskites. Combined with [4-(3,6-dimethyl-9H-carbazol-9-yl) butyl] phosphonic acid (Me-4PACz) modification at the NiO_x /perovskite interface, the device PCE increased from 18.51% to 20.38%. Further analysis of the mechanism of Gu^+ and SCN^- revealed that the introduction of Gu^+ would increase the current density (J_{sc}) of the device while accelerating the degradation of the perovskite film, while SCN^- could simultaneously optimize FF and V_{oc} through doping in the precursor solution, achieving a V_{oc} of 1.20 V and an FF of 77.95%. Although this strategy still faces limitations in J_{sc} , it provides new insights into selective defect passivation. This work elucidates the impact mechanisms of interfacial chemical modification and ionic interactions on device performance through defect management strategies, establishing crucial experimental foundations for developing efficient and stable wide-bandgap perovskite solar cells.

Keywords

Perovskite Solar Cells, Surface Modification, Defect Passivation, Additive Engineering

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钙钛矿材料表面存在的空位、间隙原子等缺陷会显著增加载流子复合概率, 进而降低电池的光电转换效率与稳定性。针对这一关键问题, 研究人员通过多种方法对钙钛矿表面进行改性钝化处理。近期研究表明, 硫氰酸胍(GuSCN)在促进晶粒再生和缺陷钝化方面表现出显著优势。GuSCN 通过后处理钙钛矿薄膜, 能够促进晶粒再生并钝化表面缺陷, 从而有效降低缺陷态密度并提高光电转换效率。具体作用机制包括化学键合填充空位、界面层优化输运和工艺兼容性优势。GuSCN 通过与钙钛矿表面形成配位键, 有效填充空位并降低缺陷态密度。X 射线光电子能谱(XPS)分析显示, 经 GuSCN 处理后, 表面缺陷态密度显著降低。此外, GuSCN 与钙钛矿表面形成的超薄界面层可改善载流子输运特性, 时间分辨光致发光谱(TRPL)测试表明, 载流子寿命显著延长, 复合速率降低。GuSCN 具有良好的化学稳定性和溶解度, 可通过溶液旋涂法在钙钛矿表面形成均匀改性层, 适用于规模化制备工艺。

因此, 本章节围绕 GuSCN 对钙钛矿太阳能电池的晶粒再生和缺陷钝化效果展开研究。首先, 研究了不同带隙的钙钛矿电池中 GuSCN 的钝化效果, 发现其在带隙为 1.66 eV 的范围内表现出显著的改性作用。对带隙为 1.66 eV 的 $FA_{0.8}Cs_{0.2}Pb(I_{0.8}Br_{0.2})_3$ 钙钛矿器件进行修饰后, 其效率从 17.67% 提高到 20.92%。为探究具有主要改性效果的官能团, 本研究分别利用 Gu^+ 和 SCN^- 对钙钛矿进行修饰。其中, 利用卤化胍 (GuX , $X = I/Br/Cl$) 修饰材料对钙钛矿表面进行修饰以探究 Gu^+ 对改性效果的影响, 利用 $Pb(SCN)_2$ 材料对钙钛矿进行掺杂钝化以探究 SCN^- 对改性效果的影响。结果表明 Gu^+ 会对宽带隙钙钛矿器件的 J_{sc} 性能产生改进效果, 而 SCN^- 在 GuSCN 钝化缺陷提高器件 V_{oc} 和 FF 性能的改性作用中具有主要影响, 并且在与 [4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基] 膦酸 (Me-4PACz) 的氧化镍 (NiO_x) 修饰材料的协同作用下表现出更好

的改性效果。

2. 探究 GuSCN 修饰对不同带隙钙钛矿太阳能电池性能的影响

2.1. 实验过程

将甲脒氢碘酸盐(FAI)、碘化铯(CsI)、碘化铅(PbI_2)与溴化铅(PbBr_2)按照所需, 按照所需 I/Br 比例依次配制出 x 为 0.05、0.1、0.15 和 0.2 的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ 前驱体溶液, 并在 70°C 下搅拌 2 h 以充分溶解。按照浓度将 Me-4PACz、(2-(3,6-二甲氧基-9H-吡啶-9-基)乙基)膦酸(Meo-2PACz)和 2-[(2-氯苯基)(苯基)氨基]苯甲酸乙酯(2PACz)溶解在酒精中配出氧化镍修饰试剂, GuSCN 溶解在异丙醇(IPA)中制备出不同浓度的钙钛矿修饰试剂。

配制浓度为 20 mg/ml 的 NiO_x 修饰溶液, 以 2000 rpm 的速度旋涂 30 s, 并在 120°C 下退火 20 min。将 Me-4PACz、Meo-2PACz 或 2PACz 以 1000 rpm 的速度旋涂 30 s, 在 100°C 下退火 10 min。钙钛矿前驱体溶液以 1000 rpm 的速度旋涂 10 s 再以 4000 rpm 的速度旋涂 30 s, 在 100°C 下退火 10 min。以 6000 rpm 的速度旋涂钙钛矿修饰溶液(GuSCN 溶液) 30 s, 在 100°C 下退火 10 min。

制备出钙钛矿吸收层的样品使用电阻式热蒸发镀膜机依次沉积碳 60(C_{60})(20 nm)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(BCP) (5 nm)和银(Ag) (100 nm), 最终制备出钙钛矿电池。

2.2. 结果与讨论

在钙钛矿太阳能电池的改性工程中, 带隙调控工程是至关重要的一环, 而对钙钛矿前驱体溶液的配方进行调控是带隙调控工程中较为简单的方法。本文采用改变钙钛矿前驱体溶液中 I/Br 比例对钙钛矿带隙进行调控。图 1 是不同 I/Br 比例下的紫外吸收光谱测试结果, 在对数据进行处理后, 测得的结果如下: $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 的带隙为 1.555 eV; $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.05}\text{I}_{0.95})_3$ 的带隙为 1.595 eV; $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.9})_3$ 的带隙为 1.623 eV; $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 的带隙为 1.653 eV; $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 的带隙为 1.685 eV。总的来说, 随着 I/Br 比例的减小, 钙钛矿的带隙会不断增大, 其中 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 属于正常带隙的钙钛矿, I/Br 减小到 0.9/0.1 后钙钛矿光学带隙增加到宽带隙钙钛矿的范围, 属于宽带隙钙钛矿。

在所有钙钛矿前驱体溶液中, 除 I/Br 比例不同外, 其他变量均保持一致。基于此, 制备了五种钙钛矿器件, 并对其光伏特性曲线进行了测试, 结果如图 1 所示。

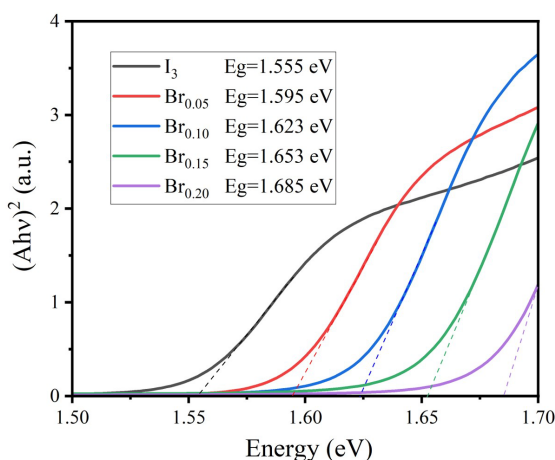


Figure 1. Ultraviolet absorption spectra of perovskite films with different I/Br ratios

图 1. 不同 I/Br 比例钙钛矿薄膜紫外吸收光谱

各类器件 PCE 均为 16%~17% 之间, 差距并不大。在前期研究中发现 GuSCN 在宽带隙钙钛矿太阳能电池中具有较好的改性作用, 为了探究这种改性作用在常规带隙的钙钛矿太阳能电池中是否同样适用, 首先对 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 的器件进行研究。

为了探究 GuSCN 修饰在正常带隙钙钛矿上是否也能像在宽带隙钙钛矿上那样表现出优良性能, 我们采用不同浓度的 GuSCN 对 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜进行了修饰。然而在实验过程中, 我们发现无论怎样改变钙钛矿和 GuSCN 修饰层的退火温度和时间, 在 GuSCN 退火结束后, 钙钛矿薄膜都会在短时间内分解。我们推测 GuSCN 修饰的钙钛矿薄膜在退火后迅速分解可能是由于晶粒再生过程中形成的不稳定晶体结构和 SCN^- 的吸湿性加速了水分吸附, 这两个因素共同作用所致。由于在常规带隙的钙钛矿上 GuSCN 无法表现出较好效果, 因此将带隙稍大的钙钛矿作为研究目标。根据图 2, 综合考虑 FF 与 V_{OC} 后选择将 I/Br 比例为 0.85/0.15 的器件作为主要研究目标, 该配比的钙钛矿电池虽然 V_{OC} 低于 I/Br 比例为 0.8/0.2 的器件, 但 FF 显著高于 I/Br 比例为 0.8/0.2 的器件。

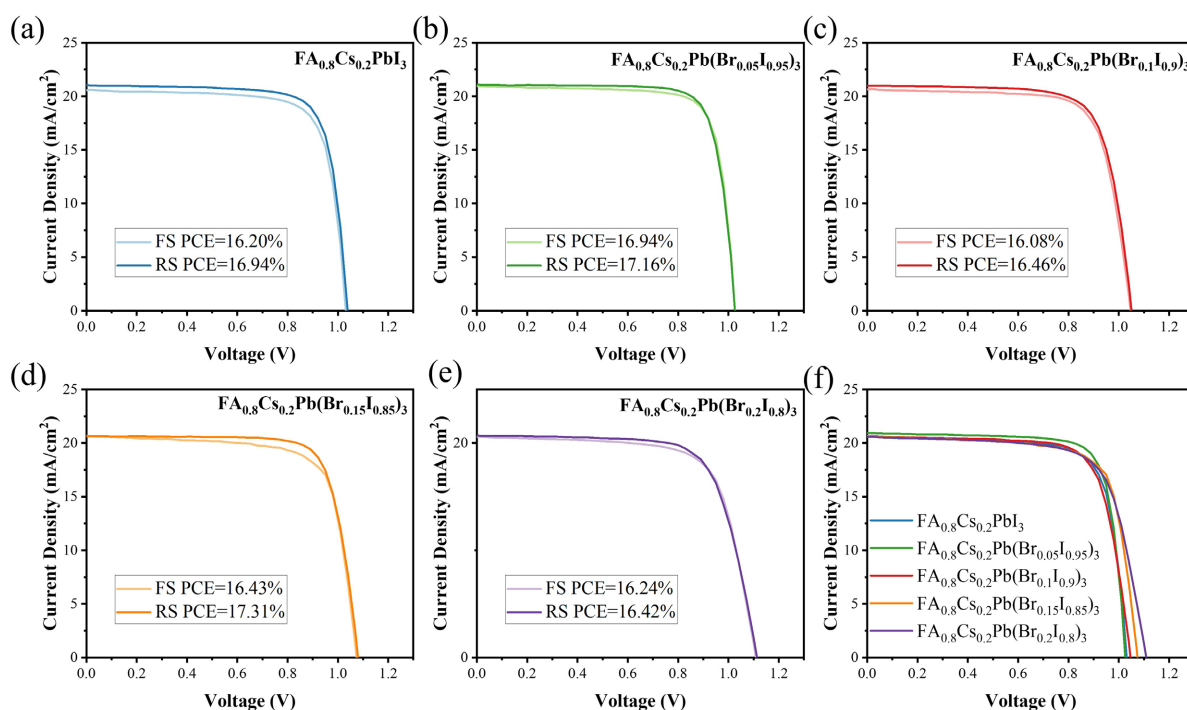


Figure 2. Photovoltaic characteristic (J-V) curves of perovskite solar cells with different Br contents (a) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$, (b) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.05}\text{I}_{0.95})_3$, (c) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.9})_3$, (d) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$, (e) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$, (f) summary of J-V curves of perovskite solar cells with different Br contents

图 2. 不同 Br 含量钙钛矿太阳能电池光伏特性(J-V)曲线 (a) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 、(b) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.05}\text{I}_{0.95})_3$ 、(c) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.1}\text{I}_{0.9})_3$ 、(d) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 、(e) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 和 (f) 不同 Br 含量钙钛矿太阳能电池 J-V 曲线汇总

首先对 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 器件的氧化镍进行修饰改性, 利用浓度均为 1 mg/ml 的 Me-4PACz、Meo-2PACz 和 2PACz 对氧化镍层进行修饰, 修饰后器件的 J-V 曲线如图 3。可以发现这三种修饰对于钙钛矿电池的主要作用是提升 V_{OC} , 但均降低了器件的 FF。其中 Me-4PACz 修饰后器件 V_{OC} 提升效果最佳, V_{OC} 从 1.08 V 增加到 1.13 V, J_{SC} 从 20.64 mA/cm^2 变为 20.33 mA/cm^2 , FF 从 77.65% 减小为 75.13%, PCE 从 17.31% 变化到 17.32%。因此后续实验中使用 Me-4PACz 作为 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 钙钛矿电池的氧化镍修饰材料。

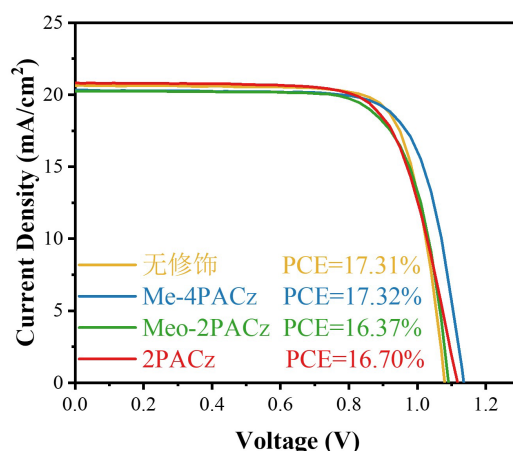


Figure 3. J-V curves of $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ devices with different NiO_x modification

图 3. $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 在不同氧化镍修饰情况下器件 J-V 曲线

确定氧化镍修饰后, 对钙钛矿薄膜进行改性, 使用不同浓度的 GuSCN 溶液进行旋涂和退火工艺, J-V 测试结果如图 4 与表 1。当 GuSCN 浓度为 2.5 mM 时, 钙钛矿器件的效率达到最佳值 18.42%。

对 J-V 特性参数(表 1)进行分析的时候发现, 钙钛矿电池的 V_{oc} 不升反降, 从 1.13 V 降到 1.07 V, 几乎与不加氧化镍修饰和钙钛矿修饰器件的 V_{oc} 相同。同时可以发现 FF 得到了大幅度提升, 从 Me-4PACz 修饰后的 75.13% 提高到了 79.61%, 这说明 GuSCN 在的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 钙钛矿上表现主要在于对 FF 的改善, 但是总的器件效率并未得到大幅度提高。同时在器件制备过程中, 我们发现该 I/Br 比例的钙钛矿器件的成品率偏低, 这说明 GuSCN 的修饰对于带隙为 1.653 eV 的钙钛矿而言并非一个稳定的缺陷钝化和表面修饰策略。

GuSCN 对于带隙为 1.555 eV 的常规带隙钙钛矿器件不具备性能优化能力, 而在带隙为 1.653 eV 的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 钙钛矿上, 可以有效提高器件由氧化镍修饰材料带来的 FF 降低问题, 但同时存在成品率低与 V_{oc} 降低的问题。接下来对带隙为 1.685 eV 的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿进行探究。

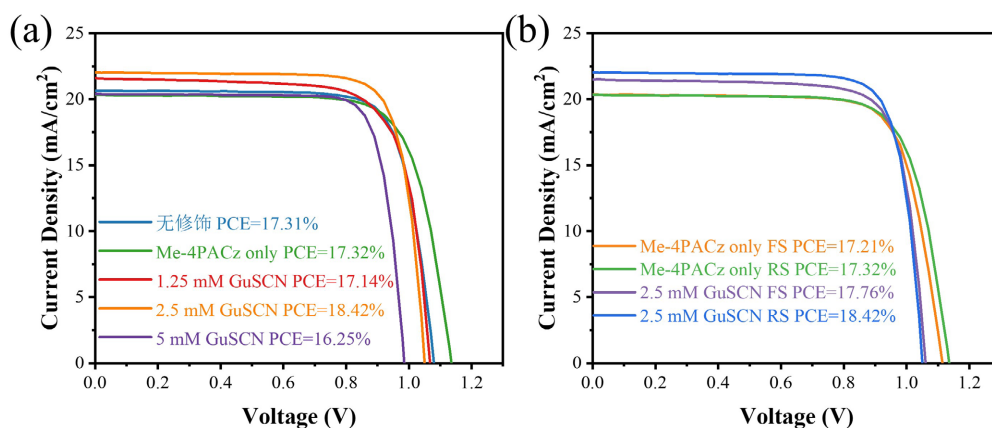


Figure 4. (a) J-V curves of $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ in the case of GuSCN modification at different concentrations and (b) J-V curves with and without GuSCN modification in the case of ME-4PACz as nickel oxide modification

图 4. (a) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 在不同浓度 GuSCN 修饰情况下的 J-V 曲线和(b) 将 Me-4PACz 作为氧化镍修饰情况下有无 GuSCN 修饰的 J-V 曲线

Table 1. $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ J-V characteristic parameters under different concentrations of GuSCN modification
表 1. 不同浓度 GuSCN 修饰情况下的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ J-V 特性参数

Measurement	Reverse or Forward	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
无修饰	Forward	1.07	20.68	73.96	16.43
	Reverse	1.08	20.64	77.65	17.31
Me-4PACz only	Forward	1.11	20.42	75.64	17.21
	Reverse	1.13	20.33	75.13	17.32
1.25 mM GuSCN	Forward	1.06	20.35	70.42	15.17
	Reverse	1.07	21.58	74.41	17.14
2.5 mM GuSCN	Forward	1.06	21.48	77.94	17.76
	Reverse	1.05	22.03	79.61	18.42
5 mM GuSCN	Forward	1.06	20.00	76.64	16.23
	Reverse	0.99	20.37	80.98	16.25

在 Me-4PACz 作为氧化镍修饰的情况下, 对钙钛矿薄膜进行 GuSCN 的修饰, 其 J-V 测试结果如图 5。其中当 GuSCN 修饰浓度为 25 mM 时, 器件 PCE 从 18.51% 提高到了 20.38%, 且 V_{oc} 从 1.13 V 提高到了 1.18 V, 并且 FF 也从 77.54% 提高到了 79.39%。由此可见, GuSCN 的修饰对于 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿起到优秀的缺陷钝化和表面修饰的作用。

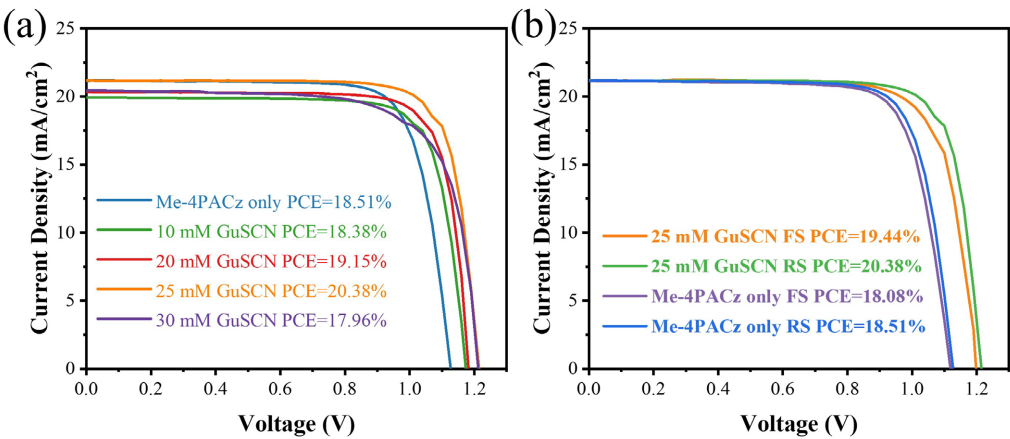


Figure 5. (a) J-V curves of $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ in the case of GuSCN modification at different concentrations and (b) J-V curves with and without GuSCN modification in the case of Me-4PACZ as nickel oxide modification

图 5. (a) $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 在不同浓度 GuSCN 修饰情况下的 J-V 曲线和 (b) 将 Me-4PACz 作为氧化镍修饰情况下有无 GuSCN 修饰的 J-V 曲线

为了探究 GuSCN 对钙钛矿薄膜改性的机理, 我们利用 SEM 测试钙钛矿表面在退火过程中的形貌变化, 结果如图 6 和图 7 所示。在实验中, 我们观察到在使用 GuSCN 修饰后仅进行 30 s 退火的情况下, 钙钛矿表面出现了明显的孔洞和不规则晶粒。这表明在该退火时间内, 钙钛矿晶粒尚未充分生长, 导致表面形态的不完整。随着退火时间的增长, 可以观察到退火 1 min 后钙钛矿表面由于晶粒生长不均匀导致的孔洞消失, 但仍存在不规则的晶粒。退火时长为 3 min 和 5 min 时钙钛矿表面已无明显不规则的晶粒, 但仍存在晶粒生长不完全导致的小孔洞和裂缝。同时表面存在一定数量的小孔洞的现象在退火时间

达到 10 min 后逐渐消失, 并且在退火时间逐步增长的过程中可以明显观察到晶粒大小变化, 晶粒尺寸随着退火时间的增长而变大。

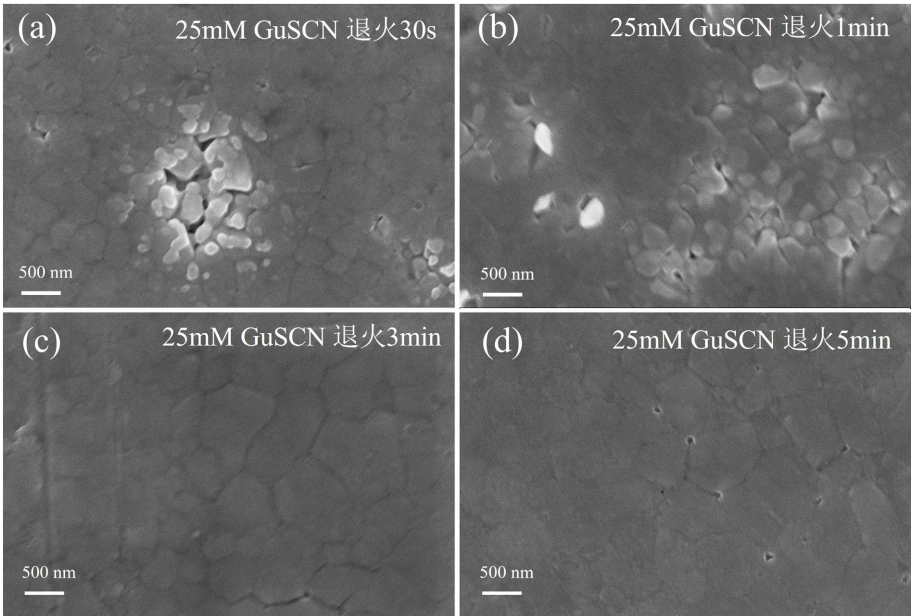


Figure 6. 25 mM GuSCN modified SEM images of different annealing times at 100°C for (a)30 s (b) 1 min (c) 3 min and (d) 4 min
图 6. 25 mM GuSCN 修饰在 100°C 时不同退火时间的 SEM 图像(a) 30 s、(b) 1 min、(c) 3 min 和(d) 4 min

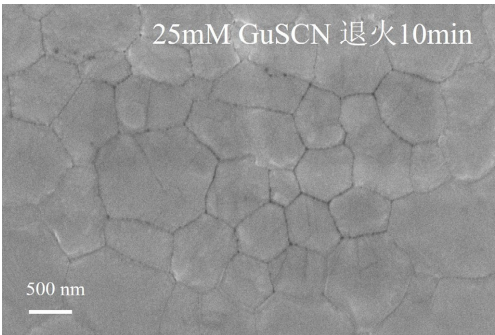


Figure 7. 25 mM GuSCN modified SEM images annealed at 100°C for 10 min
图 7. 25 mM GuSCN 修饰在 100°C 时退火 10 min 的 SEM 图像

通过对钙钛矿表面形貌的研究, 我们发现 GuSCN 的修饰能够显著影响钙钛矿晶粒的尺寸和生长质量。这种良性变化减少了钙钛矿内部的缺陷, 提高了载流子的传输效率, 并改善了由于表面晶粒间裂缝和孔洞造成的漏电流问题。因此, GuSCN 修饰对钙钛矿器件起到了有效的改性作用。这种薄膜质量优化的方法不仅减轻了钙钛矿薄膜中移动卤化物的离子缺陷, 还抑制了离子迁移, 从而钝化了钙钛矿薄膜的缺陷[1] [2]。

在本节的探究中, 同样发现了 GuSCN 对于不同带隙的钙钛矿薄膜产生的改性作用并不相同, 对于常规带隙钙钛矿 GuSCN 修饰并未产生良性影响, 而对于带隙为 1.653 eV 的钙钛矿器件起到了提高 FF 的作

用, 在带隙为 1.685 eV 的钙钛矿上达到了提高各个光伏特性参数的效果。

3. 探究 Gu^+ 系列修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响

3.1. 实验过程

配制出浓度为 1.2 M 的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿前驱体溶液, 将氯化胍(GuCl)、溴化胍(GuBr)和碘化胍(GuI)按照不同浓度溶于 IPA 溶剂中配制出钙钛矿修饰溶液。

配制浓度为 20 mg/ml 的 NiO_x 修饰溶液, 以 2000 rpm 的速度旋涂 30 s, 并在 120℃ 下退火 20 min。将 Me-4PACz 以 1000 rpm 的速度旋涂 30 s, 在 100℃ 下退火 10 min。钙钛矿前驱体溶液以 1000 rpm 的速度旋涂 10 s 再以 4000 rpm 的速度旋涂 30 s, 在 100℃ 下退火 10 min。以 6000 rpm 的速度旋涂钙钛矿修饰溶液 30 s, 在 100℃ 下退火 10 min。最后使用蒸发镀膜设备依次蒸镀 C_{60} 、BCP 和 Ag 制备出钙钛矿器件。

3.2. 结果与讨论

为了探究 GuSCN 对于钙钛矿的改性作用的主要影响因素, 我们分别对 Gu^+ 和 SCN^- 进行探究。首先对于 Gu^+ 的影响进行探究, 本节将分别使用 GuCl 、 GuBr 和 GuI 三种材料对 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿表面进行修饰改性。

在使用 GuCl 对钙钛矿表面进行修饰的过程中, 我们发现不论如何改变修饰材料的浓度、溶剂、退火温度和退火时间都无法制备出稳定且连续的钙钛矿薄膜, 在退火完成后钙钛矿薄膜已经分解完全。因此我们还进行了 GuCl 掺杂进钙钛矿前驱体溶液中的探究, 但依旧没有办法得到正常效率的器件。

将 GuBr 溶于 IPA 中配制出不同浓度的溶液, 在钙钛矿表面通过旋涂和退火的工艺完成对钙钛矿表面缺陷进行钝化和修饰的作用, J-V 曲线如图 8 所示。结果表明不同浓度的 GuBr 无法对钙钛矿进行缺陷钝化和表面修饰, 并且随着 GuBr 的修饰浓度的上升, 器件的性能越发降低, 从不加 GuSCN 修饰的 18.51% 降低到 4 mg/ml GuSCN 修饰后的 8.95%。因此我们认为 GuBr 无法对 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿起到良好的修饰改性作用。采用相同的溶解试剂对 GuI 进行处理, 分别使用 5 mM、7.5 mM 和 10 mM 的浓度对钙钛矿表面进行修饰, 结果如图 9。修饰浓度为 7.5 mM 的器件效率优于浓度为 5 mM 和 10 mM 的器件, PCE 为 18.07%, 但仍低于不加 GuSCN 修饰器件的 PCE, 且可以观察到光伏特性参数均低于未修饰器件。

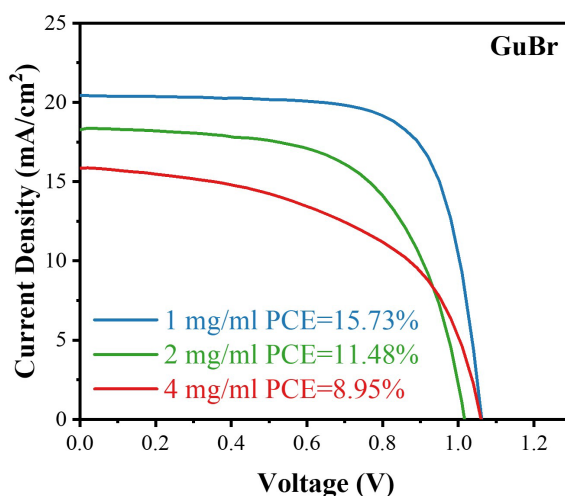


Figure 8. J-V curves of devices modified by different concentrations of GuBr

图 8. 不同浓度 GuBr 修饰时的器件 J-V 曲线

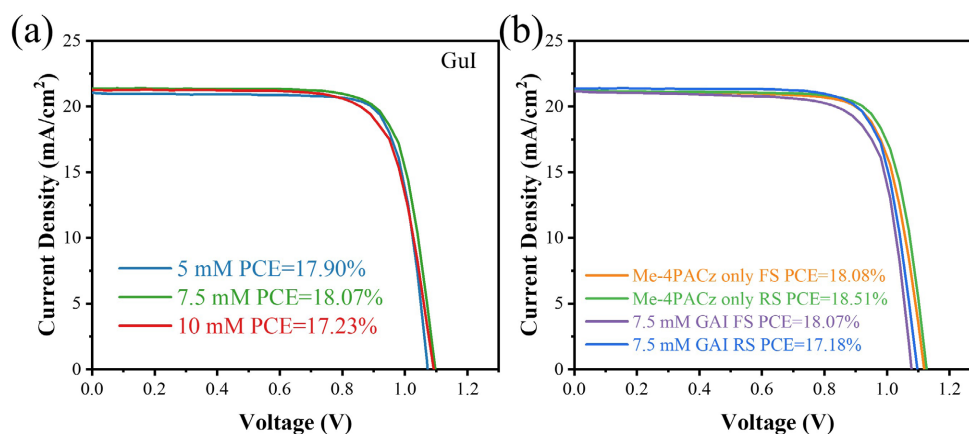


Figure 9. (a) J-V curves of devices with different concentrations of GuI modification and (b) J-V curves of devices with and without GuI modification when Me-4PACz was modified with NiO_x

图 9. (a)不同浓度 GuI 修饰时的器件 J-V 曲线和(b)在 Me-4PACz 修饰氧化镍时有无 GuI 修饰器件的 J-V 曲线

在对 GuCl、GuBr 和 GuI 三种材料进行钙钛矿表面缺陷钝化研究的过程中,我们发现它们均未对 V_{OC} 和 FF 产生正面的效果,但 J_{SC} 较高。因此,我们初步推断, Gu^+ 本身并非导致 GuSCN 对 $FA_{0.8}Cs_{0.2}Pb(Br_{0.2}I_{0.8})_3$ 钙钛矿器件在 V_{OC} 和 FF 上表现出优异性能改进的主要原因,但可能是导致器件 J_{SC} 增加的原因。

除了基本 J-V 特性表征外,还对这三种材料修饰后的钙钛矿表面结构和形貌进行表征研究。

首先对浓度分别为 1 mg/ml 与 2 mg/ml 的三种材料修饰后的钙钛矿表面进行 XRD 测试,测试结果如图 10。在 GuCl 修饰后的钙钛矿的 X 射线衍射(XRD)结果中可以发现在低于 15° 的角度上出现了 PbI_2 与钙钛矿 δ 相的衍射峰[3]-[6]。这说明在 GuCl 修饰后破坏了钙钛矿表面分子、离子间的作用力,导致多余的 Pb 原子与 I 原子反应得到了 PbI_2 ,破坏了表面结构,进而对器件性能产生负面影响[7]。

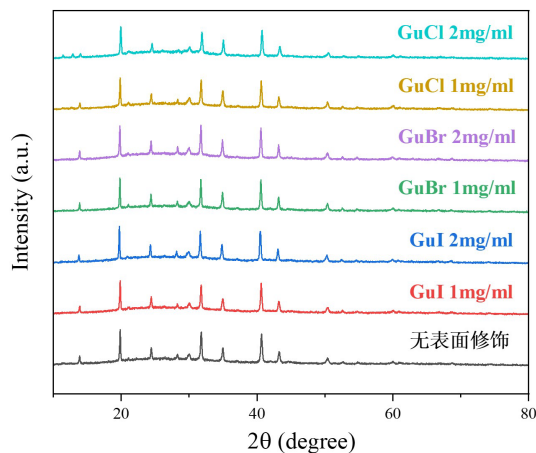


Figure 10. XRD patterns of $FA_{0.8}Cs_{0.2}Pb(Br_{0.2}I_{0.8})_3$ perovskite films modified by GuI, GuBr and GuCl at different concentrations

图 10. 不同浓度 GuI、GuBr、GuCl 修饰 $FA_{0.8}Cs_{0.2}Pb(Br_{0.2}I_{0.8})_3$ 钙钛矿薄膜的 XRD 测试图

为了探究 GuCl、GuBr 和 GuI 三种材料对钙钛矿表面形貌的影响,对修饰后的钙钛矿薄膜进行扫描电子显微镜(SEM)测试,结果如图 11 和图 12。

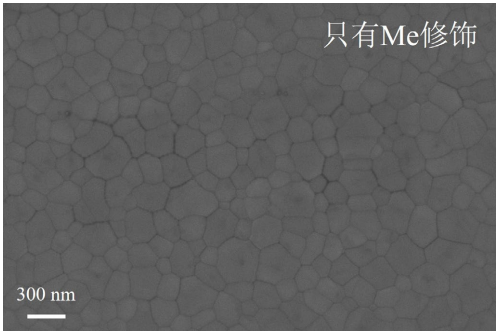


Figure 11. SEM of $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ perovskite films when modified only by Me-4PACz
图 11. 只有 Me-4PACz 修饰时的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿薄膜的 SEM 测试图

不同修饰的 SEM 结果变化不大, 与只有 Me-4PACz 修饰的钙钛矿晶粒并无明显变化, 这也说明这三种修饰对于钙钛矿表面形核没有太大帮助。并且在 GuCl 修饰后的钙钛矿表面可以明显观察到小颗粒, 结合 XRD 测试结果, 这些小颗粒可能是 PbI_2 颗粒。

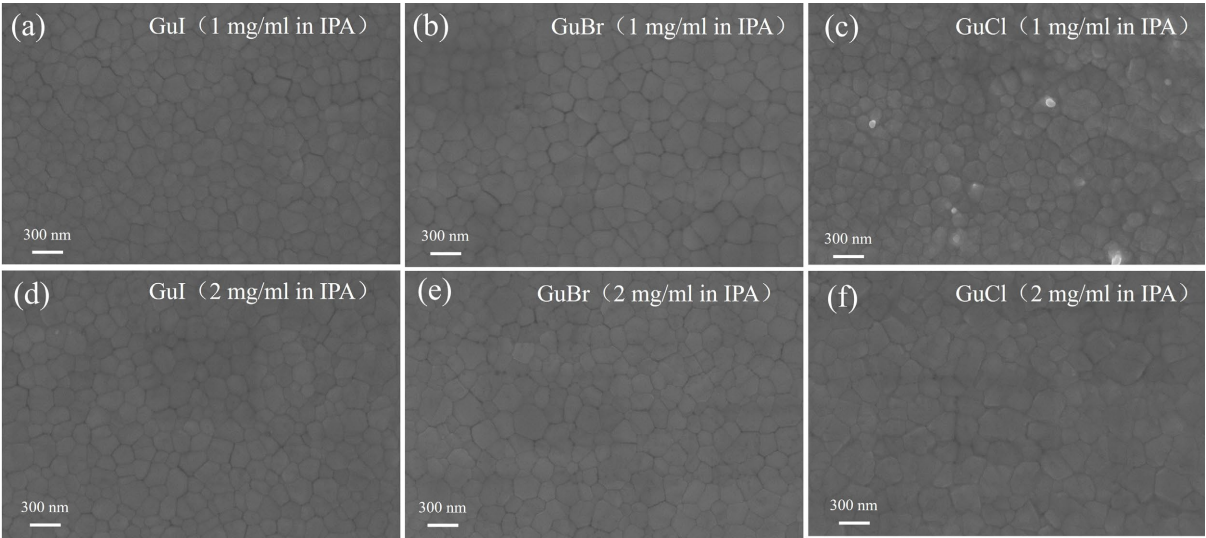


Figure 12. SEM of $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ perovskite films under different concentrations of GuI, GuBr, and GuCl modification (a) 1 mg/ml GuI, (b) 1 mg/ml GuBr, (c) 1 mg/ml GuCl, (d) 2 mg/ml GuI, (e) 2 mg/ml GuBr and (f) 2 mg/ml GuCl
图 12. 不同浓度 GuI、GuBr、GuCl 修饰情况下 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿薄膜的 SEM 测试图(a) 1 mg/ml GuI、(b) 1 mg/ml GuBr、(c) 1 mg/ml GuCl、(d) 2 mg/ml GuI、(e) 2 mg/ml GuBr 和(f) 2 mg/ml GuCl

在本节的探究中, 使用 GuI、GuBr、GuCl 三种修饰对钙钛矿薄膜进行修饰, 但对 V_{oc} 与 FF 没有正面效果, 因此初步认为 GuSCN 对钙钛矿器件在 V_{oc} 和 FF 上的改性作用并不是由其中的 Gu^+ 引起的, 但 Gu^+ 会对器件的 J_{sc} 产生改性效果, 后续工作中将对 SCN^- 的改性作用进行探究。

4. 探究 SCN^- 掺杂对钙钛矿太阳能电池性能的影响

4.1. 实验过程

将 Me-4PACz 以不同浓度(0, 1, 2, 4 mg/ml)溶于酒精中配出 NiO_x 修饰溶液, 以 1000 rpm 的速度旋涂 30 s, 并在 100°C 下退火 10 min。将 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 按照不同摩尔比(0, 0.25, 0.5, 1, 2 mol%)溶于钙钛矿溶液中,

配制出钙钛矿前驱体溶液。

配制浓度为 20 mg/ml 的 NiO_x 修饰溶液, 以 2000 rpm 的速度旋涂 30 s, 并在 120°C 下退火 20 min。将 Me-4PACz 以 1000 rpm 的速度旋涂 30 s, 在 100°C 下退火 10 min。在 Me-4PACz 层表面以 1000 rpm 的速度旋涂钙钛矿前驱体溶液 10 s 后再以 4000 rpm 的速度旋涂 5 s 后滴入 150 μL 氯苯溶液, 并继续旋涂 25 s, 在 100°C 下退火 10 min 后获得的样品依次蒸镀 C_{60} 、BCP 和 Ag 最后制备出单结钙钛矿器件。

4.2. 结果与讨论

为了探究 SCN^- 对钙钛矿电池的缺陷钝化作用, 采用 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 材料对钙钛矿前驱体溶液进行掺杂研究。首先在没有氧化镍修饰的情况下对钙钛矿前驱体溶液进行掺杂, 掺杂浓度分别是 0.25 mol%、0.5 mol%、1 mol% 和 2 mol%, 测试的 J-V 曲线如图 13(a) 所示。当掺杂浓度为 1 mol% 时, FF 得到了大幅度提升, 从 71.31% 提高到了 82.09%, 但由于 V_{OC} 和 J_{SC} 的下降, PCE 未能得到提高, 反而从 16.42% 降到 16.02%。为了更加直观地看出 FF 的提升趋势, 对约 20 个器件的 FF 进行统计并绘制出了统计分布图, 图 13(b)。从图中可以发现不掺杂的器件 FF 变化较大, 分布不均匀, 且整体低于 80%, 但掺杂 1 mol% 的 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 后器件的 FF 分布更加集中, 且平均值高于 80%。

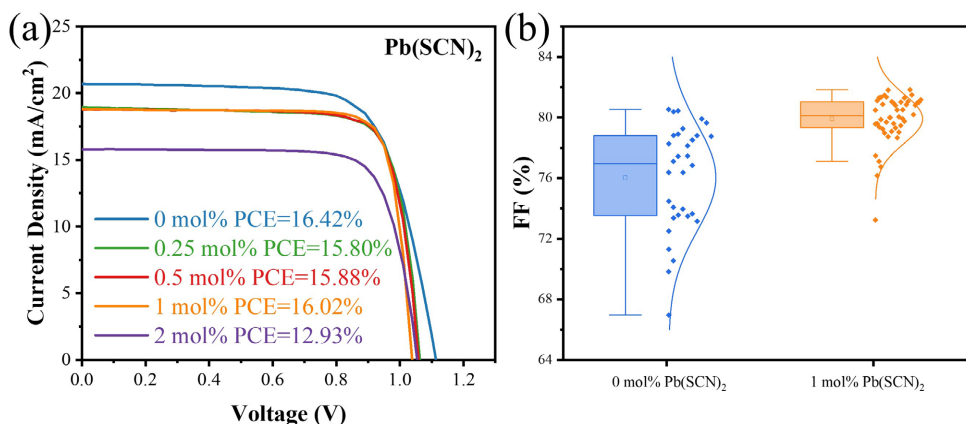


Figure 13. (a) J-V curves of devices with different $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ doping concentrations and (b) statistical distributions of FF parameters of devices with optimal $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ doping concentrations and without doping

图 13. (a) 不同 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 掺杂浓度的器件 J-V 曲线和 (b) 最优 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 掺杂浓度和不掺杂器件的 FF 参数统计分布图

保持 1 mol% $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 的掺杂, 对器件的空穴传输层即氧化镍层进行修饰, 使用不同浓度的 Me-4PACz 修饰对氧化镍进行表面修饰, 测试的 J-V 曲线如图 14(a)。当 Me-4PACz 的修饰浓度到达 1 mg/ml 时的 V_{OC} 提升效果最明显, 从 1.04 V 提高到 1.20 V, 但 FF 从 82.09% 降低到 77.95%, 整体 PCE 从 16.02% 提高到 18.09%。对没有修饰的器件和修饰 1 mg/ml Me-4PACz 的器件 V_{OC} 进行统计, 统计分布图如图 14(b) 所示。在 Me-4PACz 修饰后器件 V_{OC} 的平均值从小于 1.0 V 增大到 1.15 V 以上, 且分布变得更加均匀。这是由于 SCN^- 的电负性大于 I^- 的电负性, 因此 SCN^- 比 I^- 更倾向于与 FA^+ 离子结合[8]-[10], 从而对钙钛矿 A 位缺陷起到钝化效果增强器件性能。

为了更加直观地比较 Me-4PACz 和 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 的作用, 对无修饰、有 Me-4PACz 修饰与同时有 Me-4PACz 修饰且 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 掺杂的三类器件进行分析, J-V 曲线见图 15(a), 光伏特性参数见表 2。Me-4PACz 修饰后对器件的 FF 有所改善, 而在此基础上进行 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 掺杂, 会在改善 V_{OC} 的同时减小 J_{SC} , 整体 PCE 依旧有所改善。将三个条件的器件的 FF 和 V_{OC} 进行统计, 以观察 Me-4PACz 和 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 对器件 FF

和 V_{oc} 的影响, 统计分布图如图 15(b)、图 15(c)。结果显示在 Me-4PACz 修饰后 FF 的平均值有所下降, 但 V_{oc} 的平均值大幅度提高。而在 $Pb(SCN)_2$ 掺杂后 FF 的平均值大幅度提高到 76%, 但仍分布较为分散, 掺杂后的 V_{oc} 的平均值从 1.12 V 左右提高到 1.16 V 以上, 并且分布较为集中。

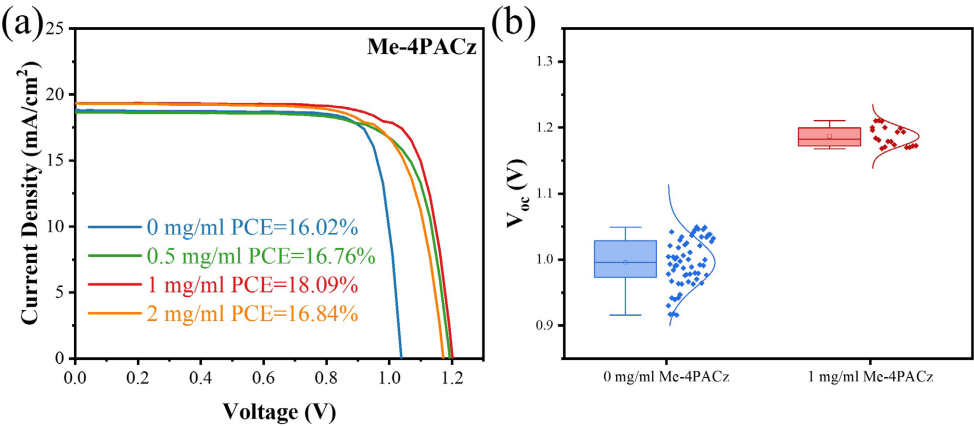


Figure 14. J-V curves of the devices with and without Me-4PACz modification at the $Pb(SCN)_2$ doping concentration of 1 mol% were obtained
图 14. $Pb(SCN)_2$ 掺杂浓度为 1 mol% 时不同 Me-4PACz 修饰浓度的器件 J-V 曲线和(b) 有无 Me-4PACz 修饰器件的 J-V 曲线

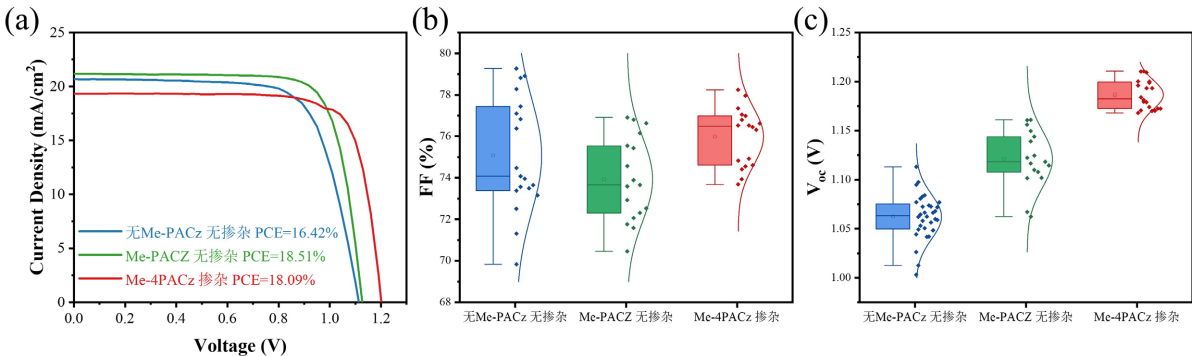


Figure 15. (a) J-V curves with different Me-4PACz modification and $Pb(SCN)_2$ doping and Statistical distribution plots of J-V characteristic parameters for different Me-4PACz modifications with $Pb(SCN)_2$ doping (b) FF and (c) V_{oc}
图 15. (a) 不同 Me-4PACz 修饰与 $Pb(SCN)_2$ 掺杂情况下的 J-V 曲线和不同 Me-4PACz 修饰与 $Pb(SCN)_2$ 掺杂情况下的 J-V 特性参数统计分布图(a) FF 和(b) V_{oc}

Table 2. J-V characteristic parameters with different Me-4PACz modification and $Pb(SCN)_2$ doping
表 2. 不同 Me-4PACz 修饰与 $Pb(SCN)_2$ 掺杂情况下的 J-V 特性参数

Measurement	Reverse or Forward	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
无 Me-4PACz (无掺杂)	Forward	1.11	20.61	71.05	16.24
	Reverse	1.11	20.70	71.31	16.42
1 mg/ml Me-4PACz (无掺杂)	Forward	1.12	21.15	76.38	18.08
	Reverse	1.13	21.17	77.54	18.51
1 mg/ml Me-4PACz (掺杂 1 mol% $Pb(SCN)_2$)	Forward	1.18	19.34	70.96	16.16
	Reverse	1.20	19.34	77.95	18.09

上述结果表明, SCN^- 对钙钛矿的 FF 和 V_{OC} 提升效果明显, 且结合氧化镍修饰材料 Me-4PACz 能对器件的 V_{OC} 达到更进一步的提升效果。因此我们认为 GuSCN 对 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿太阳能电池在 V_{OC} 和 FF 的性能改进作用主要源于 SCN^- 而非 Gu^+ 。

5. 总结

本文探索了 GuSCN 修饰对不同带隙钙钛矿太阳能电池的改性作用。为了确定作用来源, 我们分别研究了 Gu^+ 和 SCN^- 的改性效果, 通过 GuCl 、 GuBr 与 GuI 的表面修饰实验考察 Gu^+ 作用, 采用 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 掺杂探究 SCN^- 影响。

(1) GuSCN 修饰对于带隙为 1.555 eV 的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 钙钛矿器件性能存在负面效果, 对于 1.653 eV 的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.15}\text{I}_{0.85})_3$ 钙钛矿器件可以提高其 FF, 对于 1.685 eV 的 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿器件可以同时提高 V_{OC} 和 FF, 并将 PCE 从 18.51%提高到 20.38%。

(2) GuCl 、 GuBr 与 GuI 均不能对 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{Pb}(\text{Br}_{0.2}\text{I}_{0.8})_3$ 钙钛矿器件性能起到提高作用, 不是 GuSCN 修饰改性的主导因素。

(3) SCN^- 掺杂可以提高器件的 FF, 这一结果表明 SCN^- 是 GuSCN 修饰改性的主要原因, 其中 SCN^- 由于其大于 I 的电负性, 比 I 更易与 FA^+ 结合, 进而对钙钛矿缺陷进行钝化, 提高钙钛矿器件性能。并且 SCN^- 与氧化镍修饰材料 Me-4PACz 协同作用后可以达到更优效果。

因此 GuSCN 对于宽带隙钙钛矿的修饰改性效果主要是由 Gu^+ 和 SCN^- 协同钝化产生, 其中 SCN^- 对钙钛矿器件的 V_{OC} 和 FF 产生较好的改进能力, Gu^+ 在器件 J_{sc} 改性上发挥作用。

致 谢

感谢池丹老师对实验与文章撰写的指导。

参考文献

- [1] Zheng, X., Alsalloum, A.Y., Hou, Y., Sargent, E.H. and Bakr, O.M. (2020) All-Perovskite Tandem Solar Cells: A Roadmap to Uniting High Efficiency with High Stability. *Accounts of Materials Research*, **1**, 63-76. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00017>
- [2] Luo, Z., Liu, B., Luo, X., Xu, P., Kwok, H. and Li, G. (2021) 44.3: Enhancing the Performance and Stability of Sky-Bule Perovskite Light-Emitting Diodes with Guanidinium Thiocyanate Additive. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **52**, 542-546. <https://doi.org/10.1002/sdtp.15192>
- [3] Chen, T., Xie, J., Wen, B., Yin, Q., Lin, R., Zhu, S., et al. (2023) Inhibition of Defect-Induced α -to- δ Phase Transition for Efficient and Stable Formamidinium Perovskite Solar Cells. *Nature Communications*, **14**, Article No. 6125. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41853-y>
- [4] Fei, C., Li, N., Wang, M., Wang, X., Gu, H., Chen, B., et al. (2023) Lead-Chelating Hole-Transport Layers for Efficient and Stable Perovskite Minimodules. *Science*, **380**, 823-829. <https://doi.org/10.1126/science.ade9463>
- [5] Guaita, M.G.D., Szostak, R., da Silva, F.M.C., de Moraes, A., Moral, R.F., Kodalle, T., et al. (2023) Influence of Methylammonium Chloride on Wide-Bandgap Halide Perovskites Films for Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article 2307104. <https://doi.org/10.1002/adfm.202307104>
- [6] Hui, W., Chao, L., Lu, H., Xia, F., Wei, Q., Su, Z., et al. (2021) Stabilizing Black-Phase Formamidinium Perovskite Formation at Room Temperature and High Humidity. *Science*, **371**, 1359-1364. <https://doi.org/10.1126/science.abf7652>
- [7] Zhang, X., Zhou, W., Chen, X., Chen, Y., Li, X., Wang, M., et al. (2022) Dual Optimization of Bulk and Surface via Guanidine Halide for Efficient and Stable 2D/3D Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article 2201105. <https://doi.org/10.1002/aenm.202201105>
- [8] Nguyen, T.T., Kim, J., Kim, Y.S., Nguyen, B.P. and Jo, W. (2023) Wide-Bandgap Perovskites for Multijunction Solar Cells: Improvement of Crystalline Quality of $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_{1.4}\text{Br}_{1.6}$ by Using Lead Thiocyanate. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 10254-10266. <https://doi.org/10.1039/d3ta01211e>
- [9] Kim, D., Jung, H.J., Park, I.J., Larson, B.W., Dunfield, S.P., Xiao, C., et al. (2020) Efficient, Stable Silicon Tandem

Cells Enabled by Anion-Engineered Wide-Bandgap Perovskites. *Science*, **368**, 155-160.
<https://doi.org/10.1126/science.aba3433>

- [10] Liu, C., Yang, Y., Chen, H., Xu, J., Liu, A., Bati, A.S.R., *et al.* (2023) Bimolecularly Passivated Interface Enables Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells. *Science*, **382**, 810-815. <https://doi.org/10.1126/science.adk1633>