

## 二维界面修饰对全无机 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜光电性能的调控

周青伟<sup>1,2</sup>, 吴凡<sup>1,2</sup>, 罗芳<sup>1,2</sup>, 黄先燕<sup>1,2</sup>, 郭楚才<sup>1,2\*</sup>, 朱志宏<sup>1,2</sup>

- (1. 国防科技大学 前沿交叉学科学院&新型纳米光电信息材料与器件湖南省重点实验室, 湖南长沙 410073;
2. 国防科技大学 南湖之光实验室, 湖南长沙 410073)

**摘要:** 全无机 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池中的电荷传输层与钙钛矿层界面的载流子复合是制约其光电转换效率进一步提升的关键因素。文中采用带隙和带边可调控的二维过渡金属硫族化合物 (MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub>) 材料作为电子传输层和钙钛矿层之间的界面修饰材料和载流子传输材料, 利用晶格匹配的范德华外延生长高质量的钙钛矿薄膜, 同时通过界面能级补偿和势垒消减, 降低钙钛矿层与电子传输层之间的界面电荷损失, 促进全无机 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池器件中载流子的提取与传输, 使器件光电转换效率由初始的 7.94% 提高到 10.02%, 同时开路电压从 1.474 V 提升至 1.567 V。该研究为制备高质量的钙钛矿薄膜同时实现界面能级匹配的高性能光电器件提供了一条新途径。

**关键词:** 太阳能电池; 光电性能; 二维界面修饰; 钙钛矿; 过渡金属硫族化合物

**中图分类号:** TM914.4      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.3788/IRLA20230219

### 0 引言

作为最有前途的新一代光伏技术之一, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 已经实现了 25.7% 的认证光电转换效率, 与商用的硅基太阳能电池相当<sup>[1]</sup>。然而, 这种基于有机-无机杂化钙钛矿的光活性层非常不稳定, 严重阻碍了器件的商业化应用<sup>[2]</sup>。为此, 人们通过无机 Cs<sup>+</sup> 离子取代有机 MA<sup>+</sup> 或 FA<sup>+</sup> 离子制备以无机钙钛矿吸光材料 CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> (x = 0~3) 为基础的全无机钙钛矿太阳能电池, 不仅提升了器件的环境稳定性, 又降低了实际生产的难度和成本<sup>[3]</sup>。在这些无机的钙钛矿材料中, 三溴化的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿具有 2.3 eV 的宽带隙, 同时还有最佳的耐热、耐湿、耐氧和耐紫外光的环境耐受性, 因此, 在串联和半透明太阳能电池中具有很大的应用潜力<sup>[4]</sup>。随着无机钙钛矿薄膜制备工艺、组分工程、界面工程、光谱工程等方法的发展, 全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 器件的光电转换效率 (PCE) 已经由最初的 5.92% 提升至当前的超过 10%<sup>[5]</sup>。然而, 全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 由于界面势垒过高使载流子

在界面处的提取过程缓慢导致复合严重, 严重制约其效率的进一步提升, 因此如何优化界面材料促进界面电荷提取是提高该 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 综合性能的重要研究方向。

近年来, 以 MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 等为代表的二维过渡金属硫族化合物 (TMDCs) 材料由于其独特的物理和化学性质受到了越来越多的关注<sup>[6-7]</sup>。二维 TMDCs 材料由于量子限域效应和边界效应拥有可调控的能带结构, 且其载流子迁移率高、化学结构稳定、制备工艺简单<sup>[8]</sup>。此外, 由于具备与钙钛矿材料匹配的能级结构, 二维 TMDCs 材料既可以作为电子给体又可以作为电子受体, 这使得其在作为界面修饰材料降低电子传输层 (ETL)/钙钛矿层和钙钛矿层/空穴传输层 (HTL) 界面的势垒、实现能级补偿和抑制界面电荷复合等方面具有重要的应用前景<sup>[9]</sup>。然而, 目前采用二维材料作为界面修饰层和载流子传输层降低全无机 PSC 界面势垒和提高界面电荷提取的研究仍处于起步阶段, 相关基础理论问题和改进途径仍有

收稿日期: 2023-04-12; 修订日期: 2023-05-15

基金项目: 国家自然科学基金 (52101257)

作者简介: 周青伟, 男, 助理研究员, 博士, 主要从事二维纳米材料的制备与低维光电子器件方面的研究。

通讯作者: 郭楚才, 男, 副教授, 博士, 主要从事纳米光电材料与器件方面的研究。

待深入研究,如何有效地控制结构和形貌以调控其物理化学性能是二维材料作为高效界面修饰层和载流子传输层的关键。

文中通过界面工程,将不同的二维 TMDCs ( $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ ) 材料应用到全无机  $\text{CsPbBr}_3$  PSCs 器件的 ETL 与钙钛矿界面作为界面修饰层和载流子传输层,制备了结构为  $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{TMDCs}/\text{CsPbBr}_3/\text{C}$  的全无机 PSC 器件。通过构建  $\text{TMDCs}/\text{CsPbBr}_3$  范德华异质结,利用二维 TMDCs 与  $\text{CsPbBr}_3$  的晶格匹配生长高质量的钙钛矿薄膜,同时利用 TMDCs 与钙钛矿的能级匹配效应,促进器件界面的载流子分离与传输并提高器件光电性能,使器件 PCE 由初始的 7.94% 提高到 10.02%,为发展基于二维 TMDCs 材料的全无机钙钛矿光电器件提供了一个新的途径。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

文中实验使用的材料和试剂如下:二水合氯化亚锡 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar)、硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , Macklin)、 $\text{MoS}_2$  粉末 (Aladdin)、 $\text{MoSe}_2$  粉末 (Aladdin)、 $\text{WS}_2$  粉末 (Aladdin)、 $\text{WSe}_2$  粉末 (Aladdin)、溴化铅 ( $\text{PbBr}_2$ , Aladdin)、溴化铯 ( $\text{CsBr}$ , Aladdin)、异丙醇 (IPA, Aladdin)、N, N 二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF, 国药)、甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 国药)、导电玻璃 (FTO,  $12\ \Omega\ \square^{-1}$ )、盐酸、Zn 粉、乙醇、碳浆料 (上海 MaterWin 新材料有限公司)。实验中所有材料和试剂均为原样使用,无进一步纯化。

### 1.2 $\text{SnO}_2$ 量子点的制备

$\text{SnO}_2$  量子点 (QD) 制备方法参考文献 [10], 具体过程如下:将 1.015 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 338 mg  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  边搅拌边加入烧杯,溶解于 30 mL 去离子水中,接着于室温下连续敞口剧烈搅拌 36 h 后,得到带有  $\text{SnO}_2$  QD 的黄色乳状悬浮液。然后将悬浮液以 9000 rpm 离心 5 min,形成黄色透明的  $\text{SnO}_2$  QD 溶液。获得的  $\text{SnO}_2$  QD 溶液用  $0.22\ \mu\text{m}$  聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器过滤后使用。

### 1.3 TMDCs 纳米片的制备

实验采用超声剥离法制备二维 TMDCs 纳米片:取 60 mg 不同的 TMDCs ( $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ ) 粉末分别添加到 100 mL IPA 中,然后用超声清洗机

在 300 W 功率下超声处理 10 h;将超声处理后的溶液静置 24 h 后取上层悬浮液以 3500 rpm 转速离心 30 min,分离出未剥离的 TMDCs 粉末沉积物,得到上层的 TMDCs 纳米片悬浊液;最后通过真空干燥将 TMDCs 纳米片悬浊液的浓度控制为 0.1 mg/mL。

### 1.4 全无机 PSC 的制备

实验采用旋涂法制备结构如图 1(a) 所示的全无机  $\text{CsPbBr}_3$  PSC 器件。

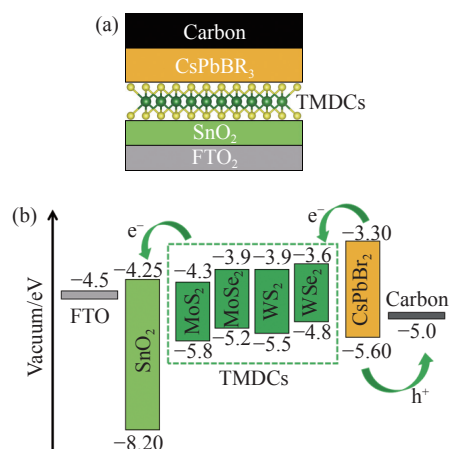


图 1 基于 TMDCs 的全无机  $\text{CsPbBr}_3$  PSC 的器件示意图。(a) 器件结构和 (b) 不同功能层的能级示意图

Fig.1 Schematic diagrams of an all-inorganic  $\text{CsPbBr}_3$  PSC with TMDCs interlayer. Schematic diagrams of (a) device structure and (b) energy levels of different layers in the PSC device

器件制备方法如下:先将 FTO 玻璃用 Zn 粉和盐酸在其上刻蚀出需要的电极图案,然后依次用去污剂、去离子水和乙醇超声清洗。接着将清洗干净并烘干的 FTO 衬底放入等离子清洗机中清洗 5 min,然后在其上旋涂  $\text{SnO}_2$  QDs 溶液制备电子传输层。旋涂  $\text{SnO}_2$  QDs 溶液前先将 FTO 衬底和  $\text{SnO}_2$  QDs 溶液放在  $80\ ^\circ\text{C}$  热台上预热 5 min,然后在预热后的 FTO 衬底上旋涂  $\text{SnO}_2$  QDs 溶液,旋涂条件:转速 2000 rpm 时间 30 s (下文中的旋涂过程均为此条件)。将旋涂好  $\text{SnO}_2$  的 FTO 玻璃 ( $\text{FTO}/\text{SnO}_2$ ) 放在热台上在空气中加热到  $200\ ^\circ\text{C}$  退火 1 h。接着将退火后的  $\text{FTO}/\text{SnO}_2$  衬底冷却到室温,然后在其上旋涂 TMDCs/IPA 溶液,旋涂后在  $100\ ^\circ\text{C}$  的热台上加热 5 min,得到  $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{TMDCs}$  光阳极。接着利用多步旋涂法在其上沉积  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿薄膜:先将  $\text{FTO}/\text{SnO}_2/\text{TMDCs}$  光阳极和 1 M  $\text{PbBr}_2/\text{DMF}$  溶液在  $100\ ^\circ\text{C}$  热台上预热 5 min,

然后在 FTO/SnO<sub>2</sub>/TMDCs 上旋涂 PbBr<sub>2</sub>/DMF 溶液, 再将其转移到 100 °C 热台上退火 30 min; 接着在室温下旋涂 0.07 M CsBr/CH<sub>3</sub>OH 溶液后将样品放在 250 °C 热台上退火 5 min, 多次重复旋涂 CsBr/CH<sub>3</sub>OH 溶液的步骤直到得到高质量的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜。最后, 通过刮涂法将导电碳电极涂覆在钙钛矿膜上, 得到结构为 FTO/SnO<sub>2</sub>/TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub>/C 的全无机钙钛矿太阳能电池。二维 TMDCs 能与 CsPbBr<sub>3</sub> 形成良好的能级匹配<sup>[11-12]</sup>, 如图 1(b) 所示, 从而实现电子的高效提取。

### 1.5 测试与表征

实验通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800)、透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 F20)、紫外-可见光分光光度仪 (Metash UV-8000 A) 和 X 射线衍射 (XRD, Bruker D8 Advance) 表征样品的形貌、结构、透光性和成分组成等。太阳能电池器件测试采用的光源为 AM1.5 G 模拟太阳光 (Newport, Oriol Class A, 91 195 A), 光强为 100 mW/cm<sup>2</sup> (标准晶硅太阳能电池校准),

测试设备为电化学工作站 (CHI660 E)。使用 Horiba 光谱仪 (激发波长为 500 nm) 获得样品的时间分辨的光致发光 (TRPL) 衰减曲线。

## 2 结果与讨论

为了更好地了解实验制备的不同 TMDCs 纳米片的晶体质量与结构以及 TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub> 范德华异质结构的生长机理, 文中利用 TEM 表征了 TMDCs 纳米片的形貌与结构。如图 2(a)~(d) 所示, 通过液相剥离得到二维 TMDCs 成薄片状的结构。MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 纳米片的高分辨 TEM (HRTEM) 图像都呈现出有序原子矩阵和清晰的晶格条纹 (图 2(e)~(f)), 这都表明文中实验制备出了高质量的 TMDCs 纳米薄片。此外, 从它们的 HRTEM 图像可以看出, MoS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 纳米片的 (100) 晶面的晶面距分别为 2.70 Å、2.80 Å、2.79 Å 和 2.80 Å (1 Å=0.1 nm), 这与以前的文献报道是一致的<sup>[13-16]</sup>。

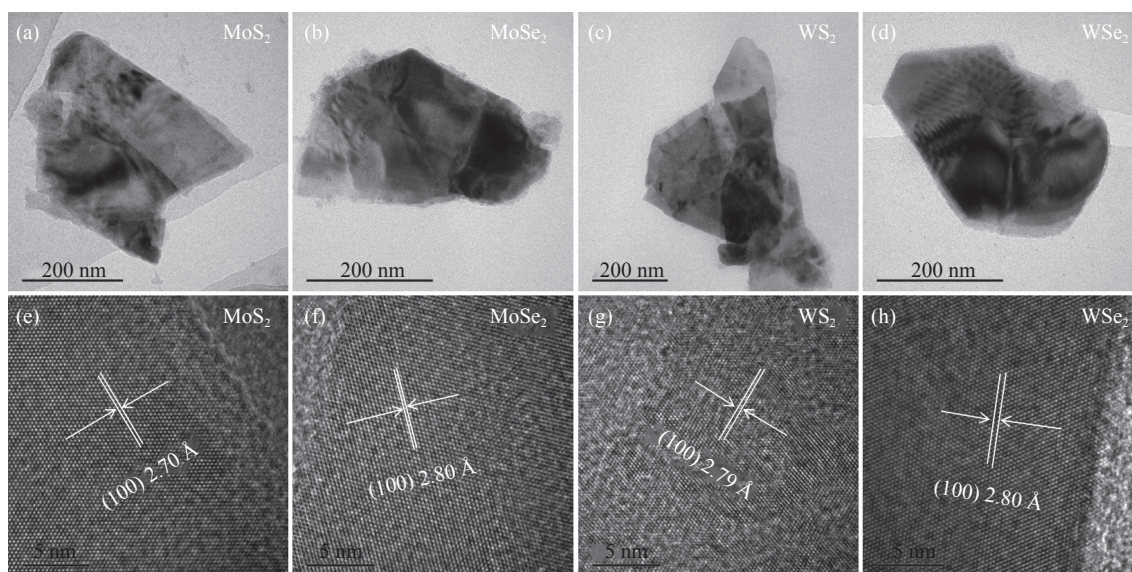


图 2 TMDCs 纳米片的 TEM 和 HRTEM 图。(a)、(e) MoS<sub>2</sub> 纳米片, (b)、(f) MoSe<sub>2</sub> 纳米片, (c)、(g) WS<sub>2</sub> 纳米片和 (d)、(h) WSe<sub>2</sub> 纳米片的 (a)~(d) TEM 图与 (e)~(h) HRTEM 图

Fig.2 TEM and HRTEM image of TMDCs nanoflakes. (a)-(d) TEM pictures and (e)-(f) HRTEM pictures for (a), (e) MoS<sub>2</sub> nanoflake, (b), (f) MoSe<sub>2</sub> nanoflake, (c), (g) WS<sub>2</sub> nanoflake, (d), (h) WSe<sub>2</sub> nanoflake

为了研究 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜在 TMDCs 纳米片修饰的 SnO<sub>2</sub> 表面上的形貌演变, 首先观察了不同 ETL 基底的表面形貌。图 3 为不同放大倍数的 SnO<sub>2</sub> 基底、SnO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 基底、SnO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 基底、SnO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 基底以

及 SnO<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 基底的 SEM 图像。通过对不同 TMDCs 修饰后的基底对应的 SEM 图像与未修饰的基底对比可以看出, TMDCs 纳米薄片修饰后基底表面更平滑且 TMDCs 分布均匀, 这无疑有利于生长高质量的钙



钛矿薄膜。此外,利用紫外-可见分光光度仪测试了不同 TMDCs 修饰的基底在 200~1 100 nm 波段的透过率。测试时首先将紫外-可见分光光度仪在不放基底的情况下进行基线校准,然后放入不同的基底,

分别测得其透过率曲线(图 4)。对比未修饰的 SnO<sub>2</sub> 基底和不同 TMDCs 修饰的基底在可见光波段的透过率曲线可以看出, TMDCs 修饰对基底的透过率影响不大。

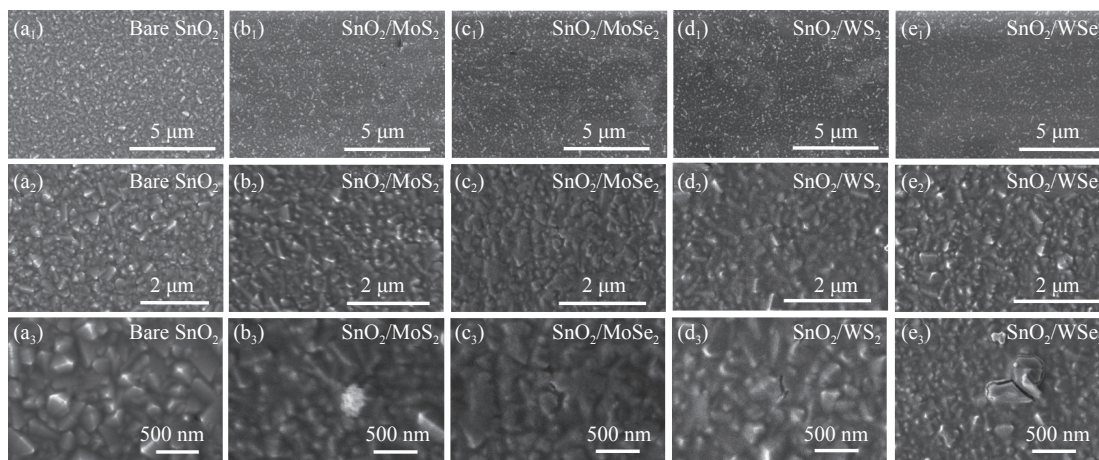


图 3 不同 TMDCs 修饰后的 SnO<sub>2</sub> 基底的 SEM 俯视图。(a<sub>1</sub>)~(a<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub> 基底, (b<sub>1</sub>)~(b<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 基底, (c<sub>1</sub>)~(c<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 基底, (d<sub>1</sub>)~(d<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 基底和 (e<sub>1</sub>)~(e<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 基底在不同放大倍数下的 SEM 俯视图

Fig.3 Top-view SEM images of the SnO<sub>2</sub> films with TMDCs modification. Top-view SEM images of the films with different magnifications, (a<sub>1</sub>)~(a<sub>3</sub>) bare SnO<sub>2</sub>, (b<sub>1</sub>)~(b<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, (c<sub>1</sub>)~(c<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>, (d<sub>1</sub>)~(d<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> and (e<sub>1</sub>)~(e<sub>3</sub>) SnO<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>

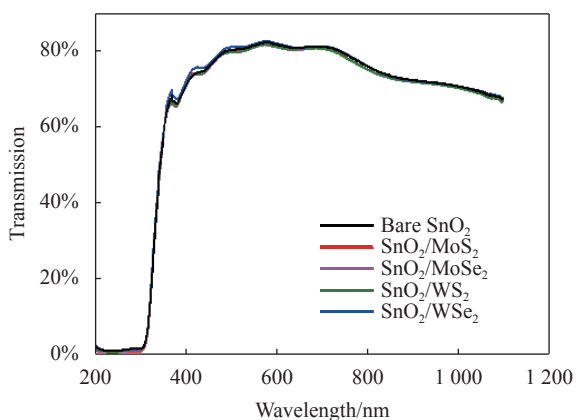


图 4 不同 TMDCs 修饰的 FTO/ETL 基底在可见光波段的透过率曲线

Fig.4 Transmission curves of FTO/ETL substrates with different TMDCs modification at visible wavelengths

接着,研究分析了 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜在 TMDCs 上的生长机理。如图 5(a) 所示, CsPbBr<sub>3</sub> 立方晶体中 (100) 平面的晶面距为 5.83 Å (PDF # 54-0752)<sup>[17]</sup>, 非常接近 TMDCs 的 (100) 晶面距的两倍 (5.4~5.6 Å), 这就使 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体能在 TMDCs 纳米片上沿 (100) 方向

自发外延生长<sup>[18]</sup>。因此,由于异质界面处范德华相互作用的存在, CsPbBr<sub>3</sub> 晶粒的生长过程将受到调控。钙钛矿前驱体在旋涂到 TMDCs 表面后,由于 Pb 和 S、Se 原子之间的相互作用,将实现自组装过程。CsPbBr<sub>3</sub> 和 TMDCs 之间的面内范德华力耦合作用以及 TMDCs 无悬空键的 (100) 晶面为 CsPbBr<sub>3</sub> 在其上的面外取向生长提供了一个出色的模板,同时促进 CsPbBr<sub>3</sub> 形成大尺寸晶粒,并降低缺陷密度<sup>[18]</sup>。

图 5(b)~(f) 是在不同基底上生长的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的俯视 SEM 图像。如图所示,无论是否有 TMDCs 中间层, CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜都能均匀地覆盖住其下的 ETL, 没有任何针孔。仔细观察后可以发现,相对于对照组,在 TMDCs 上生长的 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜表现出明显的晶粒尺寸增大、晶界少、裂纹减少的现象,并且晶粒之间更加紧实,这表明 TMDCs 中间层在调节 CsPbBr<sub>3</sub> 结晶动力学方面具有积极作用。从 CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图也可以看出(图 6),不同 TMDCs 修饰后的钙钛矿的 (111) 晶面的特征峰强度均明显增加,表明 TMDCs 中间层的界面调节促进了钙钛矿薄膜 (111) 晶面的生长,使其薄膜晶体质量得到改善。而

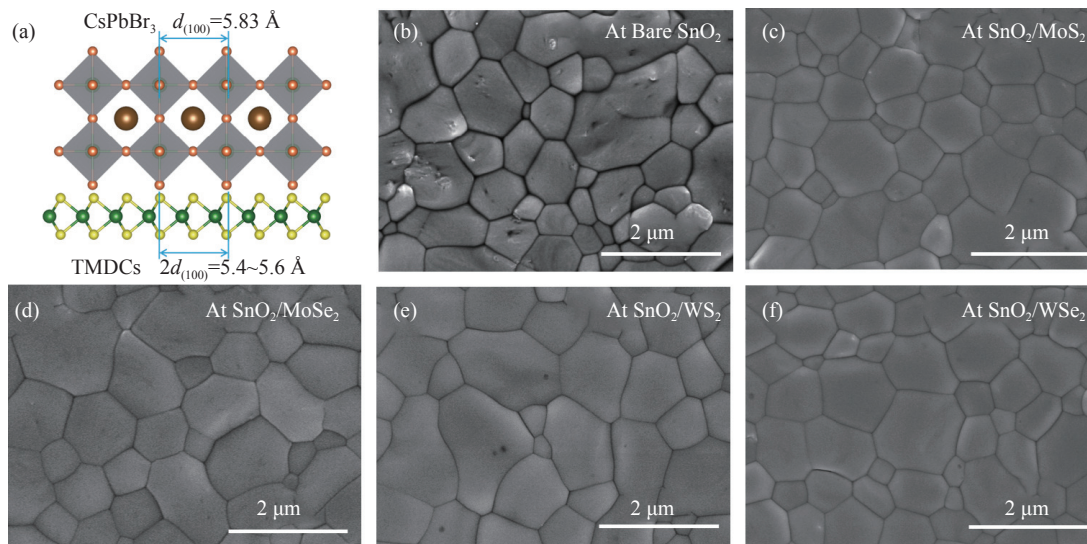


图 5 在 TMDCs 修饰后的基底上生长的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜生长示意图和 SEM 图像。(a) CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿在 TMDCs 上外延生长示意图; 不同基底上生长的钙钛矿薄膜的 SEM 图; (b) 未修饰 TMDCs 的 SnO<sub>2</sub> 基底, (c) SnO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 基底, (d) SnO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> 基底, (e) SnO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 基底和 (f) SnO<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 基底

Fig.5 Schematic diagram and SEM images of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite grown on TMDCs. (a) Schematic diagram of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite grown on TMDCs; Top-view SEM images of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite films grown at the surface of (b) bare SnO<sub>2</sub>, (c) SnO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>, (d) SnO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>, (e) SnO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> and (f) SnO<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>

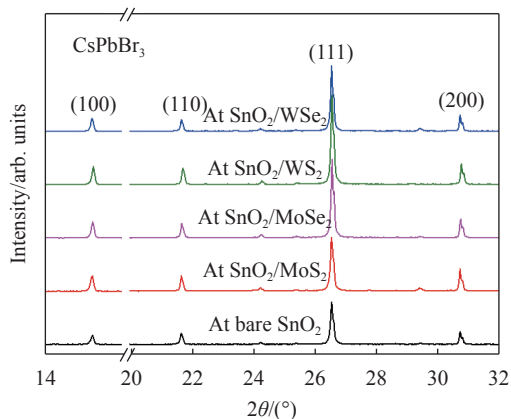


图 6 在不同基底上生长的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿膜的 XRD 曲线

Fig.6 XRD patterns of the CsPbBr<sub>3</sub> perovskite films grown at different surfaces

良好的薄膜晶体质量可以降低钙钛矿层中的电荷陷阱密度, 从而增强器件的光伏性能。

基于 TMDCs 优化的 ETL 界面, 文中进一步评估了 TMDCs 中间层对全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 光伏性能的影响。如图 7 所示, 典型的全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 器件结构为 FTO/SnO<sub>2</sub>/TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub>/C, 包含 FTO 层、SnO<sub>2</sub>/TMDCs 层 (厚约 60 nm)、CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿层 (厚约 500 nm) 和碳电极层等。

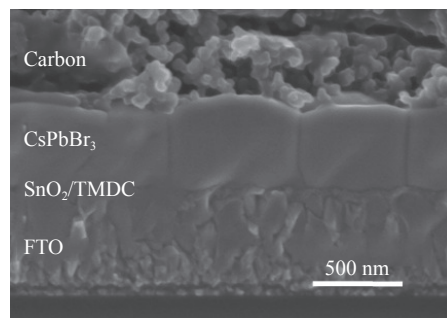


图 7 基于 TMDCs 界面层的全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 器件的截面 SEM 图  
Fig.7 Cross-sectional SEM image of an all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> PSC with TMDCs interlayer

由于 TMDCs 层的导带底的位置在 SnO<sub>2</sub> 层和钙钛矿层的导带底之间, 因此可以形成中间能级, 减小层间的能级差, 从而提高了界面电子的提取效率<sup>[19]</sup>。文中在模拟阳光下 (AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>) 测试了 TMDCs 修饰前后的全无机 PSC 的光伏性能。图 8(a) 是不同 TMDCs 界面修饰器件在光照下的电流-电压 (*J-V*) 曲线, 表 1 列出了不同器件的 PCE、开路电压 (*V*<sub>oc</sub>)、短路电流密度 (*J*<sub>sc</sub>) 和填充因子 (FF) 等光伏数据。相比于未修饰的原始器件, 不同 TMDCs 修饰后的器件效率均有提升, 最高达到 10.02%(WS<sub>2</sub>), 远高于

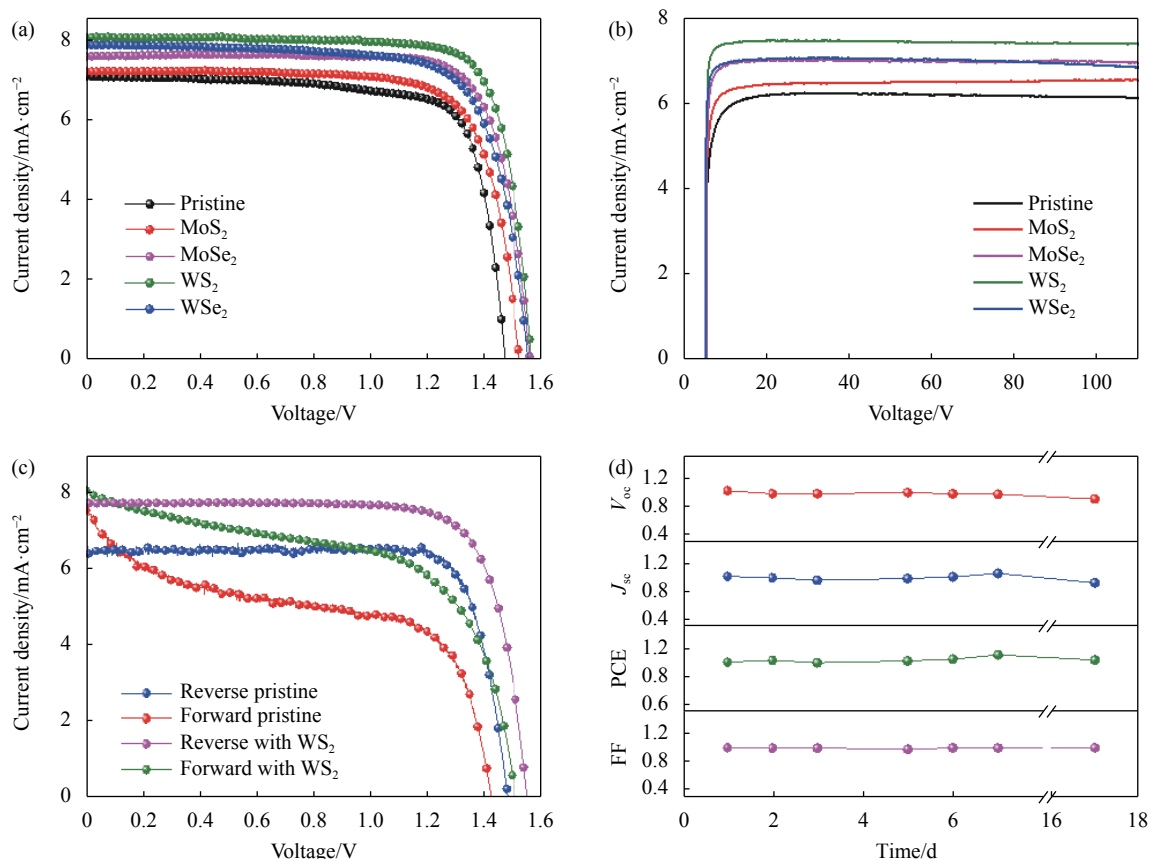


图 8 不同 TMDCs 界面修饰 PSC 器件的光伏性能。不同器件的 (a)  $J-V$  曲线和 (b) 稳定功率输出曲线; (c) 原始器件和  $WS_2$  修饰后器件的正反扫  $J-V$  曲线; (d) FTO/ $SnO_2$ / $WS_2$ /CsPbBr<sub>3</sub>/C 器件在 25 °C 和 80% 湿度条件下的归一化  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , PCE 和 FF 稳定性曲线

Fig.8 Photovoltaic performance of the PSCs with and without TMDCs modification. (a)  $J-V$  curves and (b) steady power output curves of different devices; (c)  $J-V$  curves of the pristine device and the device with  $WS_2$  modification under forward and reverse scan directions; (d) Normalized  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , PCE and FF stability curves of FTO/ $SnO_2$ / $WS_2$ /CsPbBr<sub>3</sub>/C device under 25 °C and 80% humidity condition

表 1 不同 TMDCs 界面修饰全无机 PSCs 器件的  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、PCE 和 FF 等光伏参数

Tab.1 Photovoltaic parameters( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , PCE and FF) for all-inorganic PSCs with and without TMDCs modification

All-inorganic PSC devices	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	PCE	FF
FTO/ $SnO_2$ /CsPbBr <sub>3</sub> /C	1.474	7.01	7.94%	76.9%
FTO/ $SnO_2$ /MoS <sub>2</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> /C	1.525	7.13	8.26%	75.9%
FTO/ $SnO_2$ /MoSe <sub>2</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> /C	1.562	7.51	9.26%	78.9%
FTO/ $SnO_2$ / $WS_2$ /CsPbBr <sub>3</sub> /C	1.567	7.97	10.02%	80.2%
FTO/ $SnO_2$ /WSe <sub>2</sub> /CsPbBr <sub>3</sub> /C	1.556	7.79	9.03%	74.5%

原始器件的 7.94% 效率。器件效率的提高主要得益于 TMDCs 界面调节后  $J_{sc}$  和  $V_{oc}$  的显著提高, 它们分别从原始器件的 7.01 mA/cm<sup>2</sup> 和 1.474 V 提高到界面调节后的 7.97 mA/cm<sup>2</sup> 和 1.567 V。TMDCs 修饰后器件性能的提升主要是由于修饰后钙钛矿薄膜质量的提升以及界面势垒的降低, 减少了界面缺陷态密度, 促

进了载流子的分离与传输。为了进一步验证  $J-V$  测试的可靠性, 在器件最大功率点的偏置电压下表征了其稳态功率输出。如图 8(b) 所示, 与原始器件相比, 经过 TMDCs 优化后的器件的效率均有明显增强, 结果与  $J-V$  测量一致。此外, TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub> 范德华异质结的形成可以降低界面势垒, 同时引导晶格重构,



减少钙钛矿薄膜中的缺陷,加速电荷的提取和转移,这些都有利于减小器件正反扫迟滞。如图 8(c) 所示,WS<sub>2</sub> 修饰后的器件的迟滞现象相比于原始器件明显减弱,修饰后的器件的迟滞因子从原始器件的 32.4% 减少到 24.3%。最后,在温度为 25 °C,湿度为 80% 的环境条件下评估了器件的稳定性。如图 8(d) 所示,没有封装的 FTO/SnO<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/CsPbBr<sub>3</sub>/C 器件的 V<sub>oc</sub>、J<sub>sc</sub>、PCE 和 FF 在存储 17 天后可以保持初始值的 90% 以上。这种出色的器件稳定性除了是由于全无机 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿本身的高稳定性外,还归因于其器件顶部碳电极层提供的额外的耐湿性。

为了更好地理解器件中的电荷复合,文中通过暗态下的电容-电压 (C-V) 测试得到器件的 Mott-Schottky 曲线 (图 9),进一步分析 TMDCs 修饰后的全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 性能增加的原因。根据 Mott-Schottky 方程<sup>[20]</sup>:

$$c^{-2} = 2 \frac{V_{bi} - V}{A^2 e \epsilon \epsilon_0 N_A}$$

式中:  $c$  为器件电容;  $V_{bi}$  为器件的内建电势;  $V$  为施加的电压;  $A$  为有效电极面积;  $e$  为元电荷;  $\epsilon$  为钙钛矿的相对介电常数;  $N_A$  为界面的电荷密度。原始器件的  $V_{bi}$  为 1.365 V, TMDCs 修饰后器件的  $V_{bi}$  分别提升到 1.403 V (MoS<sub>2</sub>)、1.452 V (MoSe<sub>2</sub>)、1.466 V (WS<sub>2</sub>) 和 1.407 V (WSe<sub>2</sub>), 这表明 TMDCs 修饰后器件中电荷分离的驱动力增强,耗尽区扩大,因此抑制了电荷复合<sup>[20]</sup>。Mott-Schottky 曲线中较大的斜率 (图 9 中的虚线) 也表明 TMDCs 修饰后器件的界面电荷密度较低<sup>[21]</sup>。这主要是由于 TMDCs 修饰提升了钙钛矿晶体的质量,减少

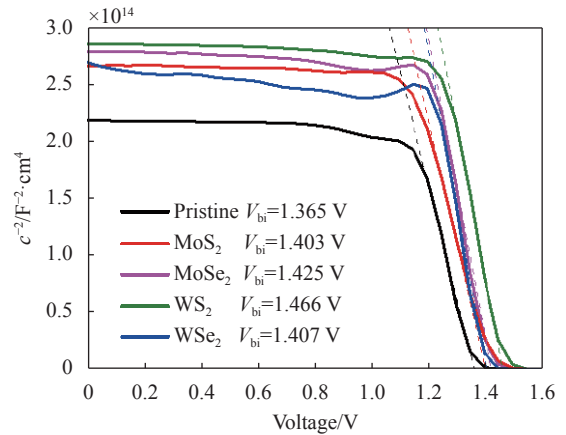


图 9 不同 TMDCs 界面修饰 PSCs 器件的 Mott-Schottky 曲线  
Fig.9 Mott-Schottky curves of the PSCs with and without TMDCs modification

了界面缺陷,而这些缺陷会成为复合中心阻碍载流子转移和提取。

器件优化后性能提升主要是得益于高质量的钙钛矿薄膜和界面能级匹配改善了载流子的传输并抑制了非辐射复合。器件的电子提取能力与其瞬态荧光寿命密切相关。图 10(a) 是钙钛矿薄膜在不同 TMDCs 修饰后的 TRPL 衰减曲线。衰减曲线可以使用如下双指数函数拟合<sup>[22]</sup>:

$$I = Ae^{-(t-t_0)/\tau_1} + Be^{-(t-t_0)/\tau_2}$$

式中:  $I$  为样品被激发的荧光光强;  $\tau_1$  为非辐射复合缺陷相关部分;  $\tau_2$  为辐射复合缺陷的相关部分。根据  $\tau_{ave} = (a_1\tau_1^2 + a_2\tau_2^2) / (a_1\tau_1 + a_2\tau_2)$  计算平均衰减时间  $\tau_{ave}$ , 以评估器件的电子提取能力,其中  $a_1$  和  $a_2$  分别代表  $\tau_1$  和  $\tau_2$  的比例<sup>[23]</sup>。

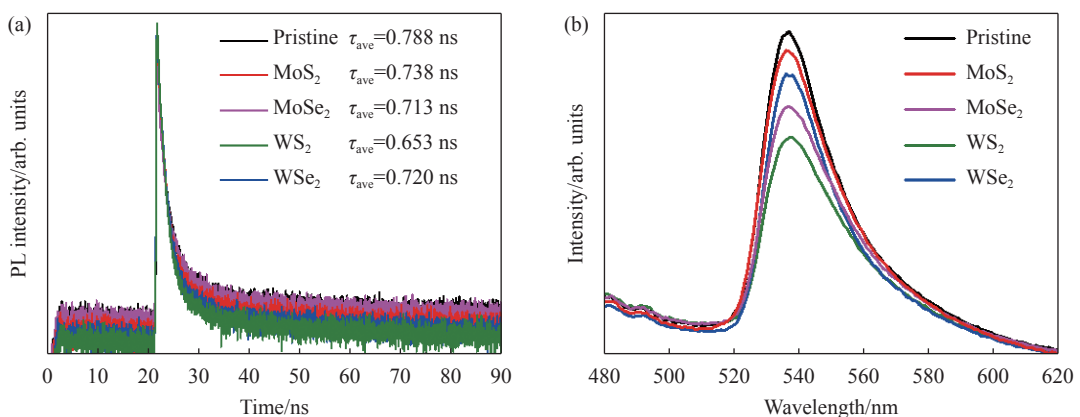


图 10 不同 TMDCs 修饰的钙钛矿薄膜的 (a) TRPL 衰减曲线和 (b) PL 曲线

Fig.10 (a) TRPL decay curves and (b) PL curves of perovskite films with and without TMDCs modification

表 2 列出了拟合得出的  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  和  $\tau_{ave}$  等相应参数。从表中可以看出,不同 TMDCs 修饰后的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜的  $\tau_{ave}$  均有不同程度的降低,原始薄膜的  $\tau_{ave}$  为 0.788 ns, TMDCs 修饰后分别降低到 0.738 ns (MoS<sub>2</sub>)、0.713 ns (MoSe<sub>2</sub>)、0.653 ns (WS<sub>2</sub>) 和 0.720 ns (WSe<sub>2</sub>)。由于 TMDCs 修饰后器件中 ETL/钙钛矿界面用于电子提取的导带具有更好的能级匹配,同时界面缺陷更少,因此电荷提取更快,使 CsPbBr<sub>3</sub> 在不同

的 TMDCs 修饰层上均表现出较短的载流子寿命。此外,钙钛矿薄膜的 PL 峰强度也高度依赖于电子-空穴的辐射复合。在将 TMDCs 引入界面时,钙钛矿薄膜的 PL 峰强度显著降低(图 10(b)),这表明电子从钙钛矿到 SnO<sub>2</sub> ETL 的提取能力增强,因此钙钛矿导带上光生电子的寿命无疑会缩短,这也与前面的 TRPL 测试结果一致。

表 2 不同 TMDCs 修饰的钙钛矿薄膜对应的 TRPL 拟合参数

Tab.2 TRPL fitting parameters of perovskite films with and without TMDCs modification

Sample	$\tau_1$ /ns	$a_1$	$\tau_2$ /ns	$a_2$	$\tau_{ave}$ /ns
Pristine	0.538	66.08%	8.349	33.92%	0.788
MoS <sub>2</sub>	0.572	75.69%	7.783	24.31%	0.738
MoSe <sub>2</sub>	0.468	64.09%	10.732	35.91%	0.713
WS <sub>2</sub>	0.537	80.64%	6.428	19.36%	0.653
WSe <sub>2</sub>	0.579	78.68%	6.875	21.32%	0.720

### 3 结 论

文中针对制约全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 效率提升的界面能级匹配和钙钛矿晶体质量导致的载流子复合等问题,利用不同的二维 TMDCs 材料作为界面修饰层促进界面电荷提取以提高全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 的性能。通过在 ETL 与 CsPbBr<sub>3</sub> 界面之间引入二维 TMDCs 层状材料,构建 TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub> 范德华异质结,利用晶格匹配的范德华外延生长以及 TMDCs 的二维层状结构特点,生长高质量的 CsPbBr<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜,同时减小界面能级势垒,降低钙钛矿层与 ETL 之间的界面电荷损失,将碳基全无机 CsPbBr<sub>3</sub> PSC 器件的效率从 7.94% 提升到 10.02%,同时开路电压从 1.474 V 提升至 1.567 V。文中为制备高质量的钙钛矿薄膜同时实现界面能级匹配开辟了一条新途径,其不仅可用于制备高性能 PSC,而且还可用于其他基于钙钛矿薄膜的光电器件。

#### 参考文献:

[1] Wu C, Fang W, Cheng Q, et al. MXene-regulated perovskite vertical growth for high-performance solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(43): e202210970.

[2] Wang Z, Shi Z, Li T, et al. Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the a cation and X anion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(5): 1190-1212.

[3] Zhang J, Hodes G, Jin Z, et al. All-inorganic CsPbX<sub>3</sub> perovskite solar cells: progress and prospects [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(44): 15596-15618.

[4] Liang J, Wang C, Wang Y, et al. All-inorganic perovskite solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(49): 15829-15832.

[5] Zhou Q, Du J, Duan J, et al. Photoactivated transition metal dichalcogenides to boost electron extraction for all-inorganic tribrominated planar perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(16): 7784-7791.

[6] Chen Hongfu, Luo Man, Shen Niming, et al. Research progress of two-dimensional layered materials-based heterojunction photodetectors (Invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(1): 20211018. (in Chinese)

[7] Wang Yifang, Wu Kan, Chen Jianping. All-optical thermal modulator based on MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>-PVA thin film (invited) [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(1): 0103003. (in Chinese)

[8] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(2): 16098.

[9] Bati A S R, Batmunkh M, Shapter J G. Emerging 2D layered



- materials for perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(13): 1902253.
- [10] Yang G, Chen C, Yao F, et al. Effective carrier-concentration tuning of SnO<sub>2</sub> quantum dot electron-selective layers for high-performance planar perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(14): 1706023.
- [11] Kang J, Tongay S, Zhou J, et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(1): 012111.
- [12] Zhou Q, Duan J, Wang Y, et al. Tri-functionalized TiO<sub>x</sub>Cl<sub>4-2x</sub> accessory layer to boost efficiency of hole-free, all-inorganic perovskite solar cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50: 1-8.
- [13] Voiry D, Yamaguchi H, Li J, et al. Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 850-855.
- [14] Yang T, Zheng B, Wang Z, et al. Van der Waals epitaxial growth and optoelectronics of large-scale WSe<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub> vertical bilayer p-n junctions [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1906.
- [15] Chen X, Liu G, Zheng W, et al. Vertical 2D MoO<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> core-shell nanosheet arrays as high-performance electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(46): 8537-8544.
- [16] Zhou Q, Su S, Cheng P, et al. Robust ferromagnetism in zigzag-edge rich MoS<sub>2</sub> pyramids [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(24): 11578-11584.
- [17] Zhao Y, Duan J, Wang Y, et al. Precise stress control of inorganic perovskite films for carbon-based solar cells with an ultrahigh voltage of 1.622 V [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104286.
- [18] Tang G, You P, Tai Q, et al. Solution-phase epitaxial growth of perovskite films on 2D material flakes for high-performance solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(24): 1807689.
- [19] Yan L, Xue Q, Liu M, et al. Interface engineering for all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells with efficiency over 14% [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1802509.
- [20] Liu Z, Chang J, Lin Z, et al. High-performance planar perovskite solar cells using low temperature, solution-combustion-based nickel oxide hole transporting layer with efficiency exceeding 20% [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(19): 1703432.
- [21] Liu Y, He B, Duan J, et al. Poly(3-hexylthiophene)/zinc phthalocyanine composites for advanced interface engineering of 10.03%-efficiency CsPbBr<sub>3</sub> perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12635-12644.
- [22] Chen W, Wu Y, Yue Y, et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers [J]. *Science*, 2015, 350(6263): 944-948.
- [23] Duan J, Zhao Y, Yang X, et al. Lanthanide ions doped CsPbBr<sub>3</sub> halides for HTM-free 10.14%-efficiency inorganic perovskite solar cell with an ultrahigh open-circuit voltage of 1.594 V [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(31): 1802346.

## Control of photoelectric properties in all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> thin films with two-dimensional interface modification

Zhou Qingwei<sup>1,2</sup>, Wu Fan<sup>1,2</sup>, Luo Fang<sup>1,2</sup>, Huang Xianyan<sup>1,2</sup>, Guo Chucui<sup>1,2\*</sup>, Zhu Zhihong<sup>1,2</sup>

(1. College of Advanced Interdisciplinary Studies & Hunan Provincial Key Laboratory of Novel Nano-Optoelectronic Information Materials and Devices, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Nanhu Laser Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

### Abstract:

**Objective** As a new generation photovoltaic technology, perovskite solar cells (PSCs) have achieved a comparable efficiency to commercial silicon-based solar cells, demonstrating great application potential. However, these photoactive layers based on organic-inorganic hybrid perovskites are very unstable, which seriously hinders their commercial application. Therefore, all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> perovskite has attracted enormous attention due to its outstanding environmental tolerance to heat, moisture, oxygen and UV light. Unfortunately, the device efficiency based on CsPbBr<sub>3</sub> perovskite is relatively lower compared to that of the PSCs device with organic-inorganic hybrid perovskites. The recombination of charge carriers at the interface between

the charge transport layers and the perovskite layer in all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> PSCs is the key factor that restricts the further improvement of its photoelectric conversion efficiency (PCE). In recent years, two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs) materials represented by MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> have attracted more and more attention due to their unique physical and chemical properties. With the advantages such as adjustable band gap and band edge, high carrier mobility, stable chemical properties and matching energy level with perovskite materials, two-dimensional TMDCs are regarded as effective interface modification materials to promote interface charge extraction in all inorganic CsPbBr<sub>3</sub> PSCs. However, the current research on using two-dimensional materials as interface modification layers and charge carrier transport layers in all-inorganic PSC is still in its infancy.

**Methods** Through interface engineering, various two-dimensional TMDCs (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>) materials are introduced at the interface between the perovskite layer and the electron transport layer of the all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> PSCs with an FTO/SnO<sub>2</sub>/TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub>/C structure. The two-dimensional TMDCs here act as both interface modification materials and carrier transport layers. Through interface level compensation and barrier reduction with TMDCs interlayers, the carrier extraction and transport in all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> PSC devices are promoted (Fig.1). Moreover, by constructing TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub> van der Waals heterostructure, high-quality CsPbBr<sub>3</sub> perovskite thin films with large and compact grains are grown via lattice matched van der Waals epitaxy (Fig.5).

**Results and Discussions** The interface charge loss between the perovskite layer and the electron transport layer is reduced, and the carrier extraction in the all-inorganic CsPbBr<sub>3</sub> PSC devices are enhanced, so that the PCE of the devices is increased from the initial 7.94% to 10.02%, and the open-circuit voltage is increased from 1.474 V to 1.567 V (Fig.8). In addition, Mott-Schottky curves are measured in the dark by performing capacitance-voltage characterization, which demonstrates an enhanced built-in potential, indicating the enlarged driving force for charge transportation with TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub> heterostructure (Fig.9). Finally, the time-resolved photoluminescence decay measurements are performed to investigate the photoluminescence decay lifetimes, which are closely related to the electron extraction ability. Due to better energy level matching of TMDCs with perovskite layers, CsPbBr<sub>3</sub> perovskite layers show shorter carrier lifetimes on TMDCs interlayer (Fig.10), which further confirms the enhanced electron extraction ability from perovskite to the electron transport layer.

**Conclusions** A novel strategy is developed to prepare high-quality perovskite films by constructing TMDCs/CsPbBr<sub>3</sub> van der Waals heterostructure and achieve high-performance photoelectric devices through interfacial energy level matching, which provides a new way for the development of all-inorganic perovskite optoelectronic devices based on two-dimensional TMDCs materials.

**Key words:** solar cells; photoelectric property; two-dimensional interface modification; perovskite; transition metal chalcogenides

**Funding projects:** National Natural Science Foundation of China (52101257)