

## 钙钛矿太阳能电池界面工程优化研究

王 焱<sup>1,3</sup>, 焦忆楠<sup>3</sup>, 郭军霞<sup>2</sup>, 刘 欢<sup>3</sup>, 李 睿<sup>3</sup>, 尚子璇<sup>1</sup>,  
张士东<sup>4</sup>, 王永浩<sup>4</sup>, 耿海川<sup>4</sup>, 侯登录<sup>2</sup>, 赵晋津<sup>1</sup>

(1. 河北师范大学 化学与材料科学学院, 薄膜太阳能电池材料与器件河北省工程研究中心, 石家庄 050024; 2. 河北师范大学 物理学院, 石家庄 050024; 3. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050043; 4. 河北省计量监督检测研究院, 石家庄 050052)

**摘要:** 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(PSCs)具有高能量转换效率、低能耗和低成本等优点, 但 PSCs 界面缺陷引起的非辐射复合严重阻碍了其光电转换性能提升。本研究通过降低氧化镍空穴传输层的粒径尺寸, 提高粒径均匀性, 实现了光生空穴在电池界面的高效传输; 并通过优化钙钛矿薄膜的反溶剂作用时间提升结晶质量, 降低界面非辐射复合, 改善空穴传输层和钙钛矿的界面问题, 使钙钛矿太阳能电池的能量转换效率(PCE)从 10.11%提高到 18.37%。开尔文探针力显微镜(KPFM)研究表明, 界面优化后的钙钛矿薄膜在亮态下的表面接触电位差相比于暗态下增加了 120.39 mV。采用压电力原子力显微镜(PFM)分析钙钛矿薄膜明暗态铁电性能, 发现界面优化后的钙钛矿铁电极化变化微弱, 说明优化界面有效降低了电池界面缺陷和迟滞效应。该研究结果表明, 优化氧化镍空穴传输层, 提高钙钛矿薄膜质量, 减少了界面缺陷, 降低了非辐射复合和电池迟滞效应, 提高了钙钛矿太阳能电池的能量转换效率。

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池; 原子力显微镜; 接触电位差; 铁电极化

中图分类号: O649 文献标志码: A

## Optimization of Interfacial Engineering of Perovskite Solar Cells

WANG Ye<sup>1,3</sup>, JIAO Yinan<sup>3</sup>, GUO Junxia<sup>2</sup>, LIU Huan<sup>3</sup>, LI Rui<sup>3</sup>, SHANG Zixuan<sup>1</sup>, ZHANG Shidong<sup>4</sup>,  
WANG Yonghao<sup>4</sup>, GENG Haichuan<sup>4</sup>, HOU Denglu<sup>2</sup>, ZHAO Jinjin<sup>1</sup>

(1. Engineering Research Center of Thin Film Solar Cell Materials and Devices, Hebei Province, College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China; 2. College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China; 3. Institute of Metrology Hebei Province, Shijiazhuang 050052, China)

**Abstract:** Hybrid organic-inorganic perovskite solar cells (PSCs) have attracted global attention as one of the most

收稿日期: 2023-04-06; 收到修改稿日期: 2023-06-30; 网络出版日期: 2023-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(U2130128, 11772207); 中央引导地方科技发展资金(216Z4302G); 河北省市场监管局科技计划(2023ZC03); 河北省创新能力提升计划(22567604H); 京津冀基础研究合作专项(H2022205047, 22JCZXC00060, E3B33911DF); 河北师范大学博士科研启动基金(L2023B18); 石家庄铁道大学研究生创新资助项目(YC2022068) National Natural Science Foundation of China(U2130128, 11772207); The Central Government Guiding Local Science and Technology Development Project(216Z4302G); The Hebei Administration for Market Supervision Science and Technology Project List(2023ZC03); The Innovation Capability Improvement Plan Project of Hebei Province (22567604H); The Basic Research Cooperation Special Foundation of Beijing-Tianjin-Hebei Region(H2022205047, 22JCZXC00060, E3B33911DF); Ph.D Scientific Research Start-up Fund of Hebei Normal University(L2023B18); Postgraduate Innovation Funding Project of Shijiazhuang Tiedao University(YC2022068)

作者简介: 王 焱(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: yestruggle20@163.com

WANG Ye (1995-), male, Master candidate. E-mail: yestruggle20@163.com

通信作者: 赵晋津, 教授. E-mail: jinjinzhao2012@163.com

ZHAO Jinjin, professor. E-mail: jinjinzhao2012@163.com

promising photovoltaic materials due to their high efficiency, low energy consumption and low cost. However, non-radiative recombination caused by interface defects severely inhibits the performance of PSCs. To solve this critical issue, the particle size of nickel oxide ( $\text{NiO}_x$ ) hole transport layer was reduced to improve the particle size uniformity and achieve efficient hole transport. Furthermore, the antisolvent acting time of the perovskite film was optimized to reduce the interfacial non-radiative recombination and interfacial defect. As a result, the crystalline quality is improved and power conversion efficiency (PCE) of the perovskite solar cells increase from 10.11% to 18.37%. Kelvin probe atomic force microscopy (KPFM) study shows that the contact potential difference (CPD) of the optimized perovskite film in the illumination condition increases by 120.39 mV compared with that under the dark condition. Analysis by piezoelectric atomic force microscopy (PFM) reveals that the ferroelectric polarization of the optimized interfacial perovskite films hardly changes from illumination to dark states, indicating that reducing interfacial defects can decrease the hysteresis effect of the PSCs. It is concluded that optimizing the  $\text{NiO}_x$  hole transport layer and improving the quality of perovskite film can reduce the interface defects, the non-radiative recombination and the hysteresis effect, and improve PCE of perovskite solar cells.

**Key words:** perovskite solar cell; atomic force microscopy; contact potential difference; ferroelectric polarization

有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料的光电转换应用受到越来越多科学家的关注,尤其是在太阳能电池、光电探测器、光催化、X 射线成像、发光显示器、生物医学示踪剂等领域<sup>[1-8]</sup>。它具有高吸光系数<sup>[9-10]</sup>、制备工艺简单、成本低<sup>[11-13]</sup>、载流子扩散距离长( $\sim 175 \mu\text{m}$ )<sup>[14-16]</sup>、载流子寿命长( $\tau \approx 1000 \text{ ns}$ )<sup>[17]</sup>、电子迁移率( $2000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )和空穴迁移率( $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )高<sup>[18-21]</sup>、带隙可调(1.17~2.30 eV)等优点<sup>[22-25]</sup>,以其组装的钙钛矿太阳能电池(PSCs)最高能量转换效率(PCE)超过 25%<sup>[26]</sup>。PSCs 的基本原理是钙钛矿吸收太阳光产生光生电子-空穴对,通过电子或空穴传输层分离和提取光生电子或空穴<sup>[27-28]</sup>,形成光生电流。然而钙钛矿中的缺陷会捕获光生电子和空穴,严重降低钙钛矿太阳能电池的光电转换性能<sup>[29-30]</sup>。钙钛矿的深能级陷阱导致载流子发生严重的非辐射复合,不利于产生光生电子和空穴,阻碍 PCE 提升<sup>[31-32]</sup>。因此,钝化表面缺陷减少非辐射复合,并提高光电转换性能,对于提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率具有重要意义。

大量研究表明,钝化钙钛矿薄膜表面缺陷可以有效降低电池界面载流子复合,提高钙钛矿电池效率<sup>[33]</sup>。提高钙钛矿薄膜晶粒质量可以有效抑制薄膜的非辐射复合<sup>[34-35]</sup>,提高界面处电子或空穴的传输能力、电池效率和稳定性。Wang 等<sup>[36]</sup>通过控制退火温度制备  $\text{SnO}_2$  薄膜,发现  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  退火时孔隙缺陷最少,最佳 PCE 达到 17.28%。Gao 课题组<sup>[37]</sup>利用新型半导体硅萘菁衍生物(CI-SiNcT),调控能级结构,减少钙钛矿薄膜深能级缺陷,抑制钙钛矿薄膜

的非辐射复合,促进界面电荷传输。Wu 等<sup>[38]</sup>采用不同电子密度分布的有机供体- $\pi$ -受体(D- $\pi$ -A)分子,通过结合配位不足的  $\text{Pb}^{2+}$  阳离子,有效地提高钙钛矿薄膜的结晶质量, PCE 提高了 1.91%。这说明高效调控钙钛矿电池界面缺陷对提升钙钛矿电池性能具有重要意义。

为了降低钙钛矿电池界面缺陷,提高钙钛矿结晶质量,本研究开展了空穴传输层和钙钛矿界面工程研究。采用热解喷雾方法制备了氧化镍( $\text{NiO}_x$ )空穴传输层,通过调控喷雾量与速度,优化氧化镍空穴传输层晶粒的尺寸均匀性,降低界面缺陷,获得了较高的载流子传输能力。研究同时发现,调控反溶剂滴加时间,可以提高钙钛矿薄膜的结晶质量,有效减少钙钛矿层的表面缺陷和非辐射复合,因此反式结构(p-i-n 型)钙钛矿太阳能电池光电转换性能得到显著提升。进一步采用开尔文探针原子力显微镜(KPFM)和压电力原子力显微镜(PFM)等技术,研究亮态和暗态界面优化后的钙钛矿薄膜性能,解析钙钛矿太阳能电池界面优化对光电转换性能提升的作用机理。

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂

乙酰丙酮镍(95%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。乙腈(AR)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。无水乙醇(AR)、异丙醇(AR)和甲苯(AR)购自国药化学试剂有限公司。碘化铅( $\text{PbI}_2$ , 99%)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP,

AR)、甲胺碘(MAI, AR)、6,6-苯基-C61-丁酸异甲酯(PC<sub>61</sub>BM, AR)和氯苯(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, 99.8%)购自西安宝莱特光电科技有限公司。二甲基亚砜(DMSO, 99.99%)购自默克股份有限公司。 $\gamma$ -丁内酯(GBL, AR)购自北京百灵威科技有限公司。掺杂氟的 SnO<sub>2</sub> 导电玻璃(FTO, 6~8  $\Omega \cdot \square^{-1}$ , 膜厚 550 nm)购自辽宁优选新能源科技有限公司。

## 1.2 钙钛矿太阳能电池制备

(1)清洗 FTO 基底。FTO 基底分别在去离子水、无水乙醇、丙酮和异丙醇溶液中超声处理 20 min, 然后在紫外线臭氧清洗机中清洗 15 min。

(2)喷雾热解法制备 NiO<sub>x</sub> 空穴传输层。称取 0.102 g 乙酰丙酮镍, 加入 19 mL 乙腈, 1 mL 无水乙醇, 经搅拌溶解后得到 5 mg·mL<sup>-1</sup> 的乙酰丙酮镍溶液。在空气氛围中, 将 FTO 基底升温至 530  $^{\circ}\text{C}$ , 分别喷洒 0.32、0.48、0.64、0.80 mL 的乙酰丙酮镍溶液。随后在 530  $^{\circ}\text{C}$  空气热板上退火 40 min, 自然冷却至 150  $^{\circ}\text{C}$ , 并转移到手套箱中, 获得四种不同喷雾量的 NiO<sub>x</sub> 薄膜, 分别命名为 NiO<sub>x</sub>-2、NiO<sub>x</sub>-3、NiO<sub>x</sub>-4、NiO<sub>x</sub>-5。

(3)在手套箱中, 一步自旋涂法制备钙钛矿层。称取 0.207 g MAI 和 0.599 g PbI<sub>2</sub>, 加入 0.3 mL DMSO 和 0.7 mL GBL, 70  $^{\circ}\text{C}$  搅拌 12 h 后, 用 0.22  $\mu\text{m}$  的有机滤头过滤, 获得 MAPbI<sub>3</sub> 前驱体溶液。然后在 NiO<sub>x</sub> 薄膜上滴加 70  $\mu\text{L}$  前驱体溶液, 在 1000 r·min<sup>-1</sup> 下旋涂 10 s 和 6000 r·min<sup>-1</sup> 下旋涂 30 s, 在剩余 5、15 和 25 s 时滴加甲苯反溶剂, 反溶剂的温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ 。最后, 在 100  $^{\circ}\text{C}$  退火 10 min, 得到三种钙钛矿薄膜, 根据滴加反溶剂的剩余时间分别命名为 PTF-5、PTF-15、PTF-25。

(4)旋涂法制备电子传输层(ETL)。在钙钛矿薄膜上滴加 40  $\mu\text{L}$  20 mg·mL<sup>-1</sup> PCBM 的氯苯溶液, 在 4000 r·min<sup>-1</sup> 下旋涂 30 s, 然后在 70  $^{\circ}\text{C}$  退火 10 min。

(5)旋涂法制备阻挡层。在电子传输层上滴加 40  $\mu\text{L}$  4 mg·mL<sup>-1</sup> BCP 的异丙醇溶液, 4000 r·min<sup>-1</sup> 下旋涂 30 s。

(6)热蒸发制备 Ag 电极。在阻挡层上通过热蒸发蒸镀 100 nm 厚的 Ag 电极, 形成面积为 0.12 cm<sup>2</sup> 的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(MAPbI<sub>3</sub>)钙钛矿太阳能电池。

## 1.3 AFM 样品制备

采用 1.2 节的方法制备 FTO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 结构的器件。用导电胶带将器件固定于原子力显微镜的导电基底上, 测试钙钛矿薄膜亮态和暗态的 KPFM 和 PFM。采用 491 W·m<sup>-2</sup> LED 光源, 405 nm 波长的光源激发钙钛矿产生光生电子-空穴对。

## 1.4 样品表征

采用 X 射线衍射(XRD)D8 Advance Cu K $\alpha$  (40 kV, 40 mA), 扫描速率为 4 ( $^{\circ}$ )·min<sup>-1</sup>, 测试样品的晶体结构。使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi-SU8010 电子显微镜)分析表面结构。采用 NT-MDT 的 SMENATM 自显式多功能原子力显微镜探头, 通过 KPFM 和 PFM 表征钙钛矿材料的光电性能, PFM 的激励电压为 10 V。实验采用 HA-FM/Pt 导电探针进行测试, 结果用 Gwyddion 软件绘制。采用 Lambda UV/Vis 1050 分光光度计测量样品的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)。在氮气氛围下, 用 100 mW·cm<sup>-2</sup> 模拟太阳光(AM 1.5G)测试电流-电压( $J$ - $V$ )曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiO<sub>x</sub> 薄膜质量对器件的影响

为了探究 NiO<sub>x</sub> 前驱体用量对 PSCs 光电转换性能的影响, 分别采用 NiO<sub>x</sub>-2、NiO<sub>x</sub>-3、NiO<sub>x</sub>-4、NiO<sub>x</sub>-5 钙钛矿薄膜, 制备了四种 FTO/NiO<sub>x</sub>- $n$ /MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/BCP/Ag 钙钛矿太阳电池, 所有器件均在钙钛矿旋涂成膜 15 s 前滴加甲苯反溶剂。在一个标准太阳 100 mW·cm<sup>-2</sup> 的 AM 1.5G 照明条件下, 测量了器件的电流密度-电压( $J$ - $V$ )曲线。如图 S1 所示, 基于 NiO<sub>x</sub>-2 制备的钙钛矿太阳能电池 PCE 为 14.91%, 性能较低, 推测是因为 NiO<sub>x</sub>-2 薄膜未完全覆盖 FTO 基底, 产生大量缺陷, 导致界面上严重的非辐射复合。如图 1(a)所示, NiO<sub>x</sub>-3 薄膜的钙钛矿太阳能电池 PCE 最高, 为 18.38%, 短路电流密度( $J_{\text{sc}}$ )为 23.48 mA·cm<sup>-2</sup>。相比之下, NiO<sub>x</sub>-4 和 NiO<sub>x</sub>-5 薄膜的器件 PCE 较低, 分别为 17.00% 和 15.27%;  $J_{\text{sc}}$  分别为 21.86 和 20.76 mA·cm<sup>-2</sup>。且 NiO<sub>x</sub>-5 薄膜的器件正向扫描 PCE 大于反向扫描的 PCE, 产生了较大的迟滞效应, 推测是由 NiO<sub>x</sub>-5 薄膜内部的缺陷较多导致。因此, 当喷雾量为 0.48 mL 时, NiO<sub>x</sub>-3 薄膜作为空穴传输层获得的太阳能电池效率最高。

为了研究氧化镍颗粒分布均匀性, 采用 SEM 照片和统计分布进行定量分析。NiO<sub>x</sub>-3 的 SEM 表面形貌如图 1(b)所示, 薄膜形貌致密, 晶粒尺寸的均匀性好, NiO<sub>x</sub>-3 中粒径 30~40 nm 的颗粒占比 60.5%, 粒径 40~60 nm 的颗粒占比为 24.1%。NiO<sub>x</sub>-4 的 SEM 表面形貌如图 1(c), 薄膜的均匀性降低, 出现 NiO<sub>x</sub> 晶粒团聚现象, 如图 1(c)中蓝色框线所示。粒径 30~40 nm 和 40~60 nm 的颗粒占比分别为 2.2% 和 78.7%, 相比于 NiO<sub>x</sub>-3 的薄膜, 粒径 40~60 nm 的颗

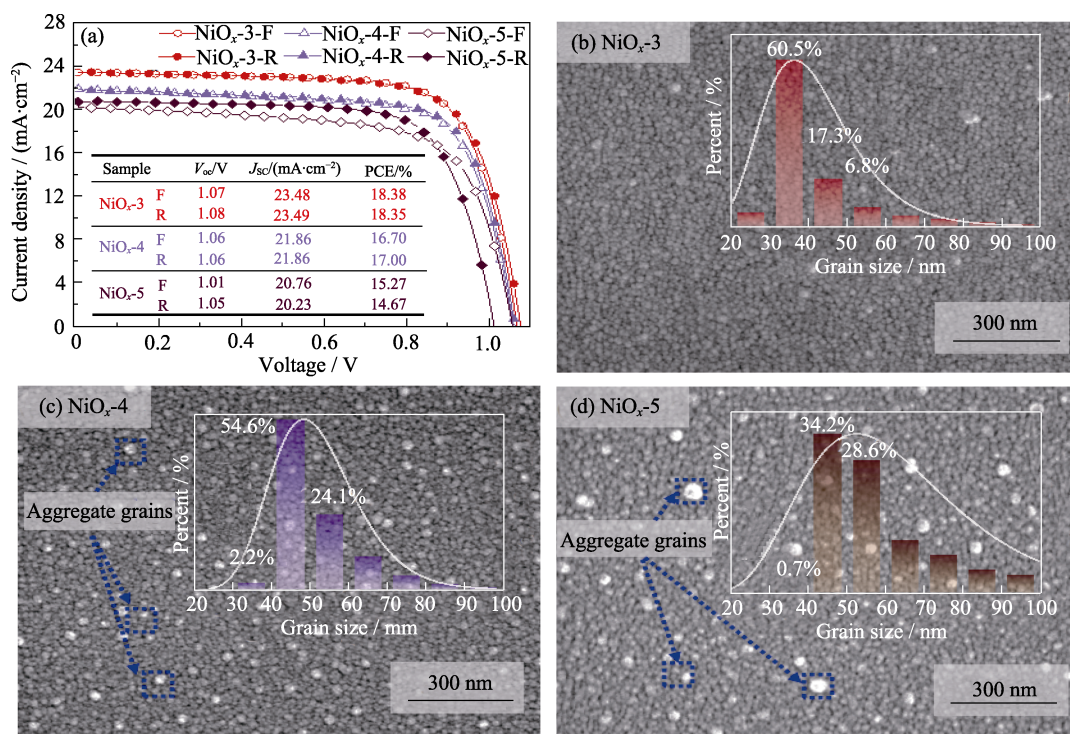


图 1 NiO<sub>x</sub>-3、NiO<sub>x</sub>-4、NiO<sub>x</sub>-5 钙钛矿太阳能电池的(a)  $J$ - $V$  曲线和(b-d)相应钙钛矿薄膜的 SEM 形貌  
Fig. 1 (a)  $J$ - $V$  curves of PSCs and (b-d) SEM morphologies for NiO<sub>x</sub>-3, NiO<sub>x</sub>-4 and NiO<sub>x</sub>-5  
“F” and “R” refer to forward scanning and reverse scanning, respectively

粒占比提高了 54.6%，说明 NiO<sub>x</sub>-4 的晶粒尺寸比 NiO<sub>x</sub>-3 增大。NiO<sub>x</sub>-5 的表面形貌如图 1(d)所示，NiO<sub>x</sub> 薄膜的晶粒尺寸均匀性大幅度降低，NiO<sub>x</sub> 晶粒出现较严重的团聚现象，粒径 30~40 和 40~60 nm 的颗粒占比分别为 0.7%和 62.8%，相较于 NiO<sub>x</sub>-3，粒径 40~60 nm 的晶粒占比提高了 38.7%。NiO<sub>x</sub>-3、NiO<sub>x</sub>-4 和 NiO<sub>x</sub>-5 的表面形貌表明，随着前驱体用量增加，粒径尺寸逐渐变大，且出现了黏附现象，使晶粒团聚，导致不均匀性增加。因此，NiO<sub>x</sub> 前驱体的用量为 0.48 mL 时 NiO<sub>x</sub>-3 薄膜的表面晶粒分布均匀致密，晶粒较小，表面形貌缺陷少，有利于空穴传输<sup>[39]</sup>，因此 NiO<sub>x</sub>-3 组装的钙钛矿太阳能电池光电转换性能最佳。

## 2.2 反溶剂冲洗时间对钙钛矿薄膜及器件的影响

为了研究反溶剂冲洗时间对钙钛矿薄膜成膜质量和太阳能电池光电转换性能的影响，在旋涂时间剩余 5、15 和 25 s 时滴加甲苯反溶剂，制备了三种 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜，分别命名为 PTF-5、PTF-15、PTF-25，采用这三种钙钛矿薄膜制备了第二批反式结构的 FTO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/BCP/Ag 太阳能电池，NiO<sub>x</sub> 层采用 NiO<sub>x</sub>-3 方案。在一个标准太阳光(AM 1.5G, 100 mW·cm<sup>-2</sup>)的照明条件下，测试器件的  $J$ - $V$  曲线。如图 2(a)所示，PTF-15 钙钛矿薄膜组装的太阳能电池 PCE 为 18.37%， $J_{sc}$  为 23.36 mA·cm<sup>-2</sup>。相

比之下，PTF-25 和 PTF-5 制备的钙钛矿太阳能电池的 PCE 较低，分别为 15.44%和 10.11%， $J_{sc}$  分别为 19.62 和 15.29 mA·cm<sup>-2</sup>。结果表明，剩余 15 s 时冲反溶剂制备的钙钛矿薄膜，所组装的太阳能电池光电转换性能最高。

采用 SEM 研究反溶剂滴加时间对钙钛矿薄膜表面缺陷的影响。PTF-15 薄膜的 SEM 表面形貌如图 2(b)所示，薄膜形貌致密，无针孔缺陷产生。PTF-25 薄膜的 SEM 表面形貌如图 2(c)，图中虚线框部分晶粒明显较小，这是因为反溶剂作用时间较长导致晶粒破碎，所以 PTF-25 薄膜的晶粒尺寸明显小于 PTF-15 薄膜。PTF-5 薄膜的表面形貌如图 2(d)，表面存在较多的针孔，如橙色虚线框所示，由此可知，反溶剂不同的冲洗时间决定了钙钛矿薄膜的质量，过早冲洗反溶剂导致晶粒破碎，晶粒尺寸减小，晶界总长度增加，进而造成晶界载流子的非辐射复合增加<sup>[40]</sup>。过晚冲洗反溶剂导致薄膜存在大量针孔，这些缺陷位置均为非辐射复合的中心，不利于电子-空穴对的分离与传输<sup>[41]</sup>。实验表明，冲洗钙钛矿薄膜，剩余时间 15 s 时反溶剂冲洗制备的 PTF-15 薄膜更致密，晶粒尺寸更大，钙钛矿太阳能电池的光电转换效率最高。最终，优化空穴传输层和钙钛矿吸收层可以提高太阳能电池的稳定性，如图 S2 所示，PCE 方差由改进前的 2.67 降至改进后的 0.38，稳定性明显提高。



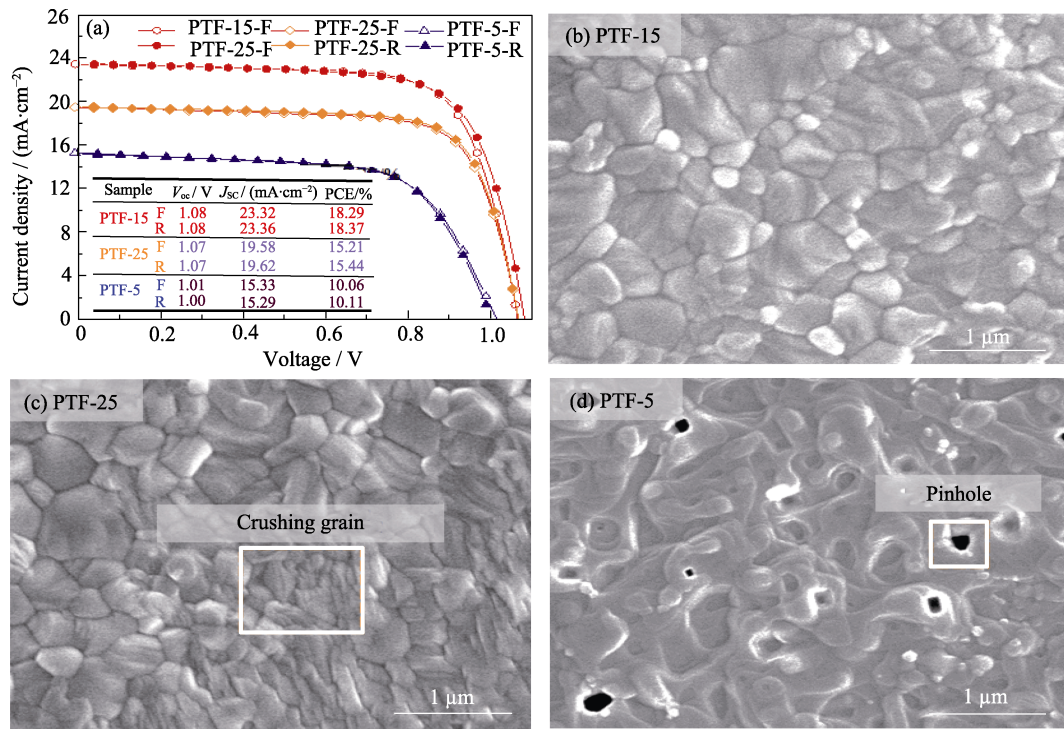


图 2 PTF-5、PTF-15、PTF-25 钙钛矿太阳能电池的(a) $J$ - $V$  曲线和相应(b~d)钙钛矿薄膜的 SEM 形貌  
Fig. 2 (a)  $J$ - $V$  curves of PSCs and (b-d) SEM morphologies for PTF-5, PTF-15 and PTF-25

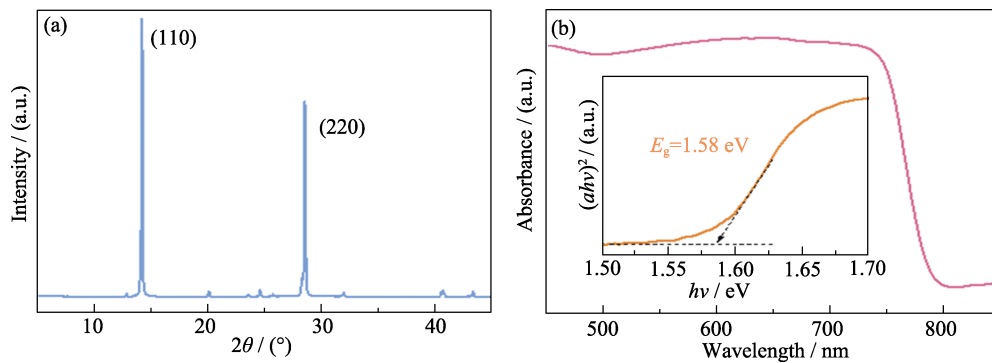


图 3 钙钛矿薄膜的晶体结构和光学性能

Fig. 3 Crystal structure and absorbance characterization of perovskite film  
(a) XRD pattern of MAPbI<sub>3</sub> film; (b) UV-Vis absorption spectrum and Tauc plot of MAPbI<sub>3</sub> film

### 2.3 PSCs 器件的原子力显微镜表征

采用 XRD 和 UV-Vis 分析钙钛矿薄膜的晶体结构和吸光范围。MAPbI<sub>3</sub> 的 XRD 图谱如图 3(a)所示, 在  $2\theta=14.4^\circ$  和  $28.7^\circ$  出现了明显的衍射峰, 分别对应 MAPbI<sub>3</sub> (110)、(220)晶面的特征峰。图 3(b)为 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的 UV-Vis 图谱, 说明 PTF-15 薄膜在可见光区域具有优异的吸光特性, 经过 Tauc 图谱计算得到 MAPbI<sub>3</sub> 的禁带宽度( $E_g$ )为 1.58 eV。XRD 和 UV-Vis 图谱说明, 成功制备了 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜, 且在可见光范围内具有良好的吸光性能。

为了研究钙钛矿薄膜的光电转换性能, 采用 KPFM 测量 PTF-15 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜在亮态(LED 光源  $\lambda=405$  nm,  $491$  W·m<sup>-2</sup>)及暗态条件下的接触电位差

(Contact Potential Difference, CPD), CPD 是由样品表面的电位和探针电位差引起的。当探针接触样品表面时, 两者之间会发生电荷转移, 进而得到两者的接触电势差<sup>[42]</sup>。其中 CPD 的计算公式如下:  $CPD = e \cdot (E_{vac} - E_{sample} - \phi_{tip})$ 。其中,  $E_{vac} - E_{sample}$  为样品的费米能级,  $\phi_{tip}$  为探针的功函数。因为样品的费米能级不同, 所以不同样品具有不同的 CPD。KPFM 也可以测量样品施加光照时的 CPD, 光照会引起钙钛矿中带电离子的运动, 造成亮态和暗态的 CPD 不同。CPD 的明暗态改变量越大, 表明钙钛矿层中光生载流子的分离效率越高, 进而提升钙钛矿的光电转换性能<sup>[43]</sup>。图 4(a, b)为 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜  $5 \mu\text{m}^2$  区域的表面形貌。在亮态和暗态条件下对 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜表面

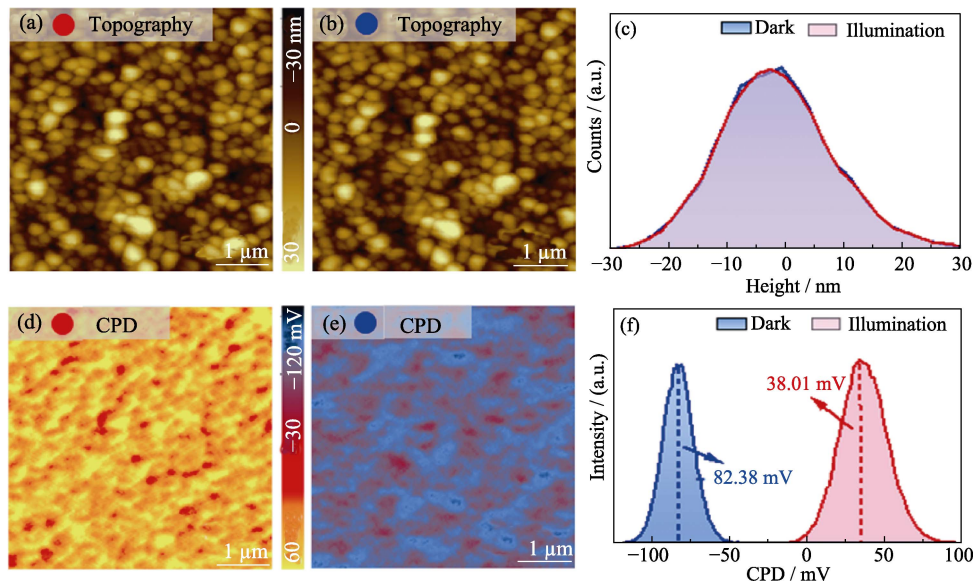


图 4 PTF-15 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜在亮态和暗态条件下的形貌和接触电位差

Fig. 4 Morphologies and contact potential difference of PTF-15 MAPbI<sub>3</sub> films under illumination and dark conditions. (a, b) Morphologies of MAPbI<sub>3</sub> film under (a) illumination and (b) dark conditions; (c) Height distributions of MAPbI<sub>3</sub> morphology under illumination and dark conditions; (d, e) CPD maps of MAPbI<sub>3</sub> morphologies under (d) illumination and (e) dark; (f) Potential statistical diagram of CPD. Colorful figures are available on website

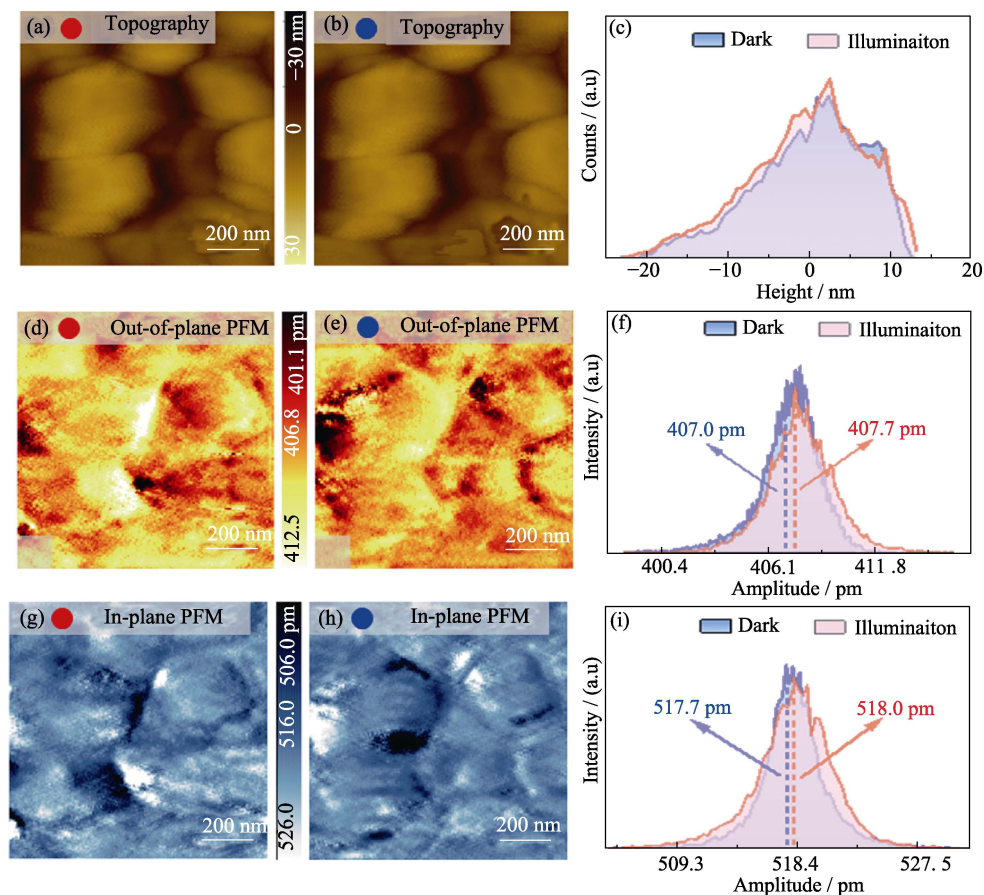


图 5 PTF-15 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜在亮态和暗态条件下原位的形貌和面外、面内铁电极性

Fig. 5 *In-situ* characterization of the out-of-plane and in-plane ferroelectric polarization of PTF-15 MAPbI<sub>3</sub> films under illumination and dark conditions

(a, b) Morphologies of MAPbI<sub>3</sub> film under (a) illumination and (b) dark conditions; (c) Height distributions of MAPbI<sub>3</sub> morphologies under illumination and dark conditions; (d, e) Out-of-plane ferroelectric polarization images under (d) illumination and (e) dark conditions; (f) Out-of-plane ferroelectric polarization distributions of the topography under illumination and dark conditions; (g, h) In-plane ferroelectric polarization images under (g) illumination and (h) dark conditions; (i) In-plane ferroelectric polarization distributions of MAPbI<sub>3</sub> film under illumination and dark conditions. Colorful figures are available on website

高度进行统计, 结果如图 4(c)所示, 亮态和暗态条件下的高度统计曲线相接近, 进一步说明光照对于形貌无明显影响。图 4(d)为亮态下  $5 \mu\text{m}^2$  区域的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的 CPD 分布, 其范围在  $-30\sim-60 \text{ mV}$ 。图 4(e)为暗态下  $5 \mu\text{m}^2$  区域的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的 CPD 分布, 其范围在  $-120\sim-30 \text{ mV}$ 。这表明光激发 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜产生光生电子, 提高了亮态下 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的 CPD。进一步地, CPD 分布统计(图 4(f))显示, 亮态下的 CPD 的平均值为  $38.01 \text{ mV}$ , 暗态下的 CPD 平均值为  $-82.38 \text{ mV}$ , MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的亮态 CPD 较暗态 CPD 增加了约  $120.39 \text{ mV}$ , 如图 4(f)所示。研究表明, MAPbI<sub>3</sub> 薄膜在亮态下的 CPD(CPD<sub>illumination</sub>)和暗态下的 CPD(CPD<sub>dark</sub>)差值的绝对值( $\Delta\text{CPD}=|\text{CPD}_{\text{illumination}}-\text{CPD}_{\text{dark}}|$ )一般为  $20\sim110 \text{ mV}$ <sup>[44-46]</sup>, 本研究通过调节反溶剂冲洗时间制备的 PTF-15 钙钛矿薄膜具有较大的  $\Delta\text{CPD}$ , 为  $120.39 \text{ mV}$ 。当亮态和暗态切换时,  $\Delta\text{CPD}$  数值大意味内建电场更强, 说明 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的光电转换性能优异<sup>[43]</sup>, 从而提高了钙钛矿太阳能电池的 PCE。

为了验证最佳方案制备的钙钛矿薄膜极性对光电转换性能的影响, 以 PTF-15 钙钛矿薄膜制备的 FTO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 器件为研究对象, 采用 PFM 测试钙钛矿在亮态和暗态条件下的面外和面内铁电极化。其中, 面内铁电极化是指平行于材料表面的电偶极矢量, 而面外铁电极化则是指垂直于材料表面的电偶极矢量。极化强度代表了电偶极矢量的分离程度, 极化强度越高, 电偶极矢量的分离程度越大, 离子迁移就越显著<sup>[47]</sup>, 导致迟滞效应越明显。PTF-15 钙钛矿薄膜在亮态和暗态条件下的形貌分别如图 5(a, b)所示。MAPbI<sub>3</sub> 作为铁电体<sup>[47-48]</sup>, 可促进亮态的离子迁移, 使亮态的表面高度相较于暗态发生变化, 如图 5(c)所示。MAPbI<sub>3</sub> 在亮态和暗态条件下的面外铁电极性图如图 5(d, e)所示, 图 5(f)为亮态和暗态条件下的面外铁电极性统计分布图, 暗态下 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的面外铁电极性的平均振幅为  $407.0 \text{ pm}$ , 亮态时为  $407.7 \text{ pm}$ 。可知亮态和暗态下 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的面外铁电极化几乎一致。MAPbI<sub>3</sub> 在亮态和暗态下的面内铁电极性如图 5(g, h)所示, 图 5(i)为亮态和暗态下的面内铁电极性分布图。暗态下 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的面外铁电极性的平均振幅为  $517.7 \text{ pm}$ , 亮态下为  $518.0 \text{ pm}$ , 亮态和暗态的面内铁电极化几乎相等。以上结果表明, PTF-15 薄膜在亮态和暗态下的铁电极化变化不明显, 离子迁移程度低, 因此 PTF-15 钙钛矿薄膜制备的太阳能电池迟滞效应低。

### 3 结论

本研究表明, NiO<sub>x</sub> 前驱体溶液的喷雾量为  $0.48 \text{ mL}$  条件下制备的 NiO<sub>x</sub>-3 薄膜晶粒度最小, 均匀性最好。旋涂结束前  $15 \text{ s}$  加反溶剂制备的 PTF-15 钙钛矿薄膜表面缺陷少, 优化后界面的非辐射复合减少, 提高了钙钛矿太阳能电池的 PCE。优化 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜后 PSCs 器件(FTO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/BCP/Ag)的 PCE 从  $10.11\%$  提高到  $18.37\%$ 。改善后钙钛矿薄膜的 KPFM 表征结果显示,  $\Delta\text{CPD}$  达到  $120.39 \text{ mV}$ , 表明结晶质量得到优化, 表面缺陷减少, 使 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜具有更好的光电响应。PFM 结果表明, 降低 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜表面缺陷后, 从暗态转变为亮态时, 铁电极化几乎一致, 变化很小, 导致钙钛矿太阳能电池的迟滞效应较小。本研究对钙钛矿界面工程做了细致分析, 可以为后续大面积钙钛矿太阳能电池的性能优化提供参考。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230169> 查看。

### 参考文献:

- [1] HE C L, MENG Z Q, REN S X, *et al.* Water-ultrastable perovskite CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals for fluorescence-enhanced cellular imaging. *Rare Metals*, 2023, **42**: 1624.
- [2] 杨帅, 徐瑜歆, 郝子坤, 等. 高效医学传感钙钛矿材料研究进展. *物理化学学报*, 2023, **39(5)**: 2211025.
- [3] 任书霞, 杨铮, 安帅领, 等. 高效光电调控钙钛矿量子点阻变存储性能. *物理化学学报*, 2023, **39(12)**: 2301033.
- [4] LIU X, REN S, LI Z, *et al.* Flexible transparent high-efficiency photoelectric perovskite resistive switching memory. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(38)**: 2202951.
- [5] JIA C, ZHAO X, LAI Y, *et al.* Highly flexible, robust, stable and high efficiency perovskite solar cells enabled by van der Waals epitaxy on mica substrate. *Nano Energy*, 2019, **60**: 476.
- [6] WANG P, ZHAO J, LIU J, *et al.* Stabilization of organometal halide perovskite films by SnO<sub>2</sub> coating with inactive surface hydroxyl groups on ZnO nanorods. *Journal of Power Sources*, 2017, **339**: 51.
- [7] REN S, SUN G, ZHAO J, *et al.* Electric field-induced magnetic switching in Mn: ZnO film. *Applied Physics Letters*, 2014, **104(23)**: 232406.
- [8] ZHAO J, SALLARD S, SMARSLY B M, *et al.* Photocatalytic performances of mesoporous TiO<sub>2</sub> films doped with gold clusters. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20(14)**: 2831.
- [9] ZHAO J, SU X, MI Z, *et al.* Trivalent Ni oxidation controlled through regulating lithium content to minimize perovskite interfacial recombination. *Rare Metals*, 2022, **41(1)**: 96.
- [10] KIM M, JEONG J, LU H, *et al.* Conformal quantum dot-SnO<sub>2</sub> layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells. *Science*, 2022, **375(6578)**: 302.



- [11] BURSCHKA A J, PELLET N, MOON S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, **499(7458)**: 316.
- [12] CHEN W, WU Y, YUE Y, *et al.* Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, 2015, **350(6263)**: 944.
- [13] 查吴送, 张连萍, 文龙, 等. 溶剂工程调控钙钛矿薄膜中 PbI<sub>2</sub> 和 PbI<sub>2</sub>(DMSO) 的形成. *物理化学学报*, 2022, **38(2)**: 2003022.
- [14] DONG Q, FANG Y, SHAO Y, *et al.* Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals. *Science*, 2015, **347(6225)**: 967.
- [15] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.* Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Science*, 2013, **342(6156)**: 344.
- [16] ZHAO J, KONG G, CHEN S, *et al.* Single crystalline CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> self-grown on FTO/TiO<sub>2</sub> substrate for high efficiency perovskite solar cells. *Science Bulletin*, 2017, **62(17)**: 1173.
- [17] DE QUILETES D W, VORPAHL S M, STRANKS S D, *et al.* Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science*, 2015, **348(6235)**: 683.
- [18] WEHRENFENNIG C, EPERON G E, JOHNSTON M B, *et al.* High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Advanced Materials*, 2014, **26(10)**: 1584.
- [19] YUAN Y, HUANG J. Ion migration in organometal trihalide perovskite and its impact on photovoltaic efficiency and stability. *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49(2)**: 286.
- [20] STOUMAPOC C C, MALLOAKAS C D, KANATZIDIS M. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic Chemistry*, 2013, **52(15)**: 9019.
- [21] JIANG Y, WANG X, PAN A. Properties of excitons and photogenerated charge carriers in metal halide perovskites. *Advanced Materials*, 2019, **31(47)**: 1806671.
- [22] JIAO Y, YI S, WANG H, *et al.* Strain engineering of metal halide perovskites on coupling anisotropic behaviors. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(4)**: 2006243.
- [23] QIN S, YI S, XU Y, *et al.* Ferroic alternation in methylammonium lead triiodide perovskite. *EcoMat*, 2021, **3(5)**: e12131.
- [24] ZHAO J, WEI L, JIA C, *et al.* Metallic tin substitution of organic lead perovskite films for efficient solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(41)**: 20224.
- [25] CHOI J, HAN J S, HONG K, *et al.* Organic-inorganic hybrid halide perovskites for memories, transistors, and artificial synapses. *Advanced Materials*, 2018, **30(42)**: 1704002.
- [26] PARK J, KIM J, YUN H S, *et al.* Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides. *Nature*, 2023, **616(7958)**: 724.
- [27] WANG Y, WU T, BARBAUD J, *et al.* Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors. *Science*, 2019, **365(6454)**: 687.
- [28] WANG B, ZHANG M, CUI X, *et al.* Unconventional route to oxygen-vacancy-enabled highly efficient electron extraction and transport in perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(4)**: 1611.
- [29] ZHANG C, WANG Z, YUAN S, *et al.* Polarized ferroelectric polymers for high-performance perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2019, **31(30)**: 1902222.
- [30] LIU C, CHENG Y B, GE Z. Understanding of perovskite crystal growth and film formation in scalable deposition processes. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49(6)**: 1653.
- [31] ARISTIDOU N, EAMES C, SANCHEZ MOLINA I, *et al.* Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15218.
- [32] LIU Z, CAO F, WANG M, *et al.* Observing defect passivation of the grain boundary with 2-aminoterephthalic acid for efficient and stable perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(10)**: 4161.
- [33] ZHENG X, CHEN B, DAI J, *et al.* Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations. *Nature Energy*, 2017, **2(7)**: 17102.
- [34] ZHAO J, WANG P, LIU Z, *et al.* Controlled reaction for improved CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> transition in perovskite solar cells. *Dalton Transactions*, 2015, **44(40)**: 17841.
- [35] WANG W, ZHOU J, TANG W. Passivation strategies of perovskite film defects for solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(2)**: 129.
- [36] WANG Y, GAO P, FAN X, *et al.* Effect of SnO<sub>2</sub> annealing temperature on the performance of perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(2)**: 168.
- [37] ZHOU Q, CAI C, XIONG Q, *et al.* Surface polarity regulation by relieving Fermi-level pinning with naphthalocyanine tetraimides toward efficient perovskite solar cells with improved photostability. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12(27)**: 2201243.
- [38] WU T, WANG Y, LI X, *et al.* Efficient defect passivation for perovskite solar cells by controlling the electron density distribution of donor-π-acceptor molecules. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(17)**: 1803766.
- [39] ZHANG S, WANG H, DUAN X, *et al.* Printable and homogeneous NiO<sub>x</sub> hole transport layers prepared by a polymer-network gel method for large-area and flexible perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(47)**: 2106495.
- [40] LI Y, ZHENG J, CHEN X, *et al.* Realize larger grain size of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> film with reduced non-radiative recombination for high performance perovskite solar cells via precursor colloidal size engineering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **886**: 161300.
- [41] LUO D, SU R, ZHANG W, *et al.* Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5(1)**: 44.
- [42] BAIKIE I, ESTRUP P. Low cost PC based scanning Kelvin probe. *Review of Scientific Instruments*, 1998, **69(11)**: 3902.
- [43] HE X, WANG M, CAO F, *et al.* Hydrophobic long alkyl chain organic cations induced 2D/3D heterojunction for efficient and stable perovskite solar cells. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **124**: 243.
- [44] KIM D, YUN J H, LYM M, *et al.* Probing facet-dependent surface defects in MAPbI<sub>3</sub> perovskite single crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(23)**: 14144.
- [45] LEE D S, YUN J S, KIM J, *et al.* Passivation of grain boundaries by phenethylammonium in formamidinium-methylammonium lead halide perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(3)**: 647.
- [46] NGUYEN B P, JUNG H R, KIM J, *et al.* Enhanced carrier transport over grain boundaries in lead-free CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Sn(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) perovskite solar cells. *Nanotechnology*, 2019, **30(31)**: 314005.
- [47] WANG P, ZHAO J, WEI L, *et al.* Photo-induced ferroelectric switching in perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> films. *Nanoscale*, 2017, **9(11)**: 3806.
- [48] XIA G, HUANG B, ZHANG Y, *et al.* Nanoscale insights into photovoltaic hysteresis in triple-cation mixed-halide perovskite: resolving the role of polarization and ionic migration. *Advanced Materials*, 2019, **31(36)**: 1902870.



补充材料

## 钙钛矿太阳能电池界面工程优化研究

王 焱<sup>1,3</sup>, 焦忆楠<sup>3</sup>, 郭军霞<sup>2</sup>, 刘 欢<sup>3</sup>, 李 睿<sup>3</sup>, 尚子璇<sup>1</sup>,  
张士东<sup>4</sup>, 王永浩<sup>4</sup>, 耿海川<sup>4</sup>, 侯登录<sup>2</sup>, 赵晋津<sup>1</sup>

(1. 河北师范大学 化学与材料科学学院, 河北省无机纳米材料重点实验室, 石家庄 050024; 2. 河北师范大学 物理学院, 石家庄 0500243; 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050043; 4. 河北省计量监督检测研究院, 石家庄 050052)

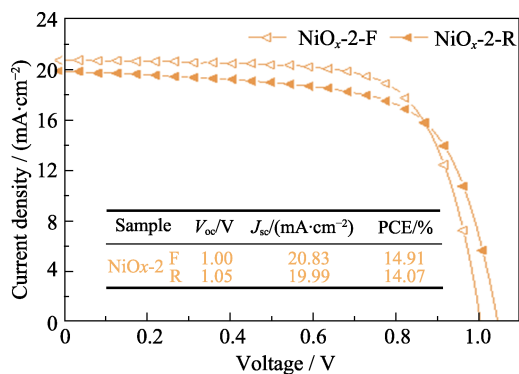


图 S1 NiO<sub>x</sub>-2 钙钛矿太阳能电池  $J$ - $V$  曲线  
Fig. S1  $J$ - $V$  curve of NiO<sub>x</sub>-2 PSCs

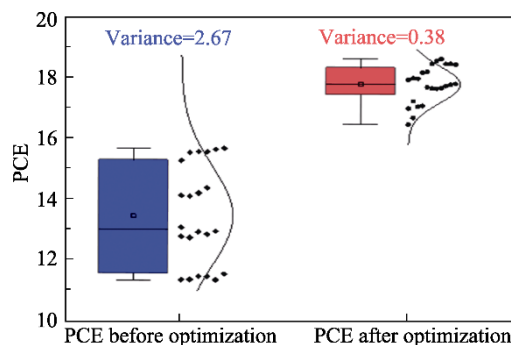


图 S2 优化前后钙钛矿太阳能电池 PCE 的箱型图  
Fig. S2 Box plots of PCE of perovskite solar cells before and after optimization