



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113285031 B

(45) 授权公告日 2023.04.25

(21) 申请号 202110487458.4

H10K 30/20 (2023.01)

(22) 申请日 2021.04.30

H10K 30/50 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H10K 85/30 (2023.01)

申请公布号 CN 113285031 A

C09D 5/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.08.20

(56) 对比文件

CN 107732015 A, 2018.02.23

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

US 2017301480 A1, 2017.10.19

地址 518057 广东省深圳市南山区粤海街道高新技术产业园南区粤兴一道18号香港理工大学产学研大楼205室

审查员 杨旭婷

(72) 发明人 李刚 张恒恺

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙) 44268

专利代理人 刘芙蓉

(51) Int.Cl.

H10K 71/00 (2023.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图11页

(54) 发明名称

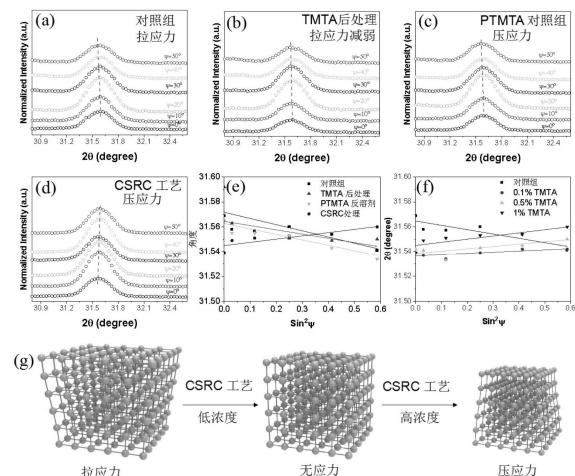
一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法与钙钛矿太阳能电池

(57) 摘要

本发明公开一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法与钙钛矿太阳能电池。方法包括步骤：提供钙钛矿溶液；将所述钙钛矿溶液涂覆于基板上，接着加入含有化学交联剂的反溶剂；进行退火处理，得到钙钛矿薄膜。该方法可以使高质量的钙钛矿膜同时显示多种功能，包括应变调节，斥湿，降低陷阱密度，抑制陷阱辅助非辐射复合以及增大晶粒尺寸，从而使 V_{OC} 和PCE显著提高，经CSRC处理的PSCs还表现出优异的稳定性。CSRC的方法为PSCs的稳定性和效率提供了协同增效的作用，有广阔的钙钛矿电池工业应用前景，并为未来的PSCs研究及应用提供坚实基础。

B

CN 113285031



Cross-linking enabled Strain Regulating Crystallization (CSRC)

1. 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括钙钛矿薄膜的制备步骤,其特征在于,所述钙钛矿薄膜的制备步骤包括:

提供钙钛矿溶液;

将所述钙钛矿溶液涂覆于基板上,进行第一次退火处理,得到钙钛矿薄膜;

在所述钙钛矿薄膜上涂覆含有化学交联剂的溶剂,进行第二次退火处理,得到低应力的钙钛矿薄膜;

所述涂覆的化学交联剂的体积浓度为0.1%-1.0%;

所述第二次退火处理的温度为100-150摄氏度,所述第二次退火处理的时间为10-30分钟。

2. 根据权利要求1所述的钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于,所述化学交联剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸中的一种或多种。

3. 一种钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包括权利要求书1-2任一项所述的方法制备得到的钙钛矿太阳能电池。

4. 根据权利要求3所述的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述钙钛矿薄膜为 ABX_3 薄膜,其中A为FA、MA、Cs中的一种或多种;B为Pb、Sn中的一种或多种;X为I、Br中的一种或多种。

一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法与钙钛矿太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池技术领域,尤其涉及一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法与钙钛矿太阳能电池。

背景技术

[0002] 有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿太阳能电池因其低廉的制造成本和高光电转化效率,在最近十年的时间里经历了快速的发展。自2009年被首次报道以来,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率从3.8%迅速提升到了25.5%,接近商业化硅基太阳能电池的最高认证效率。相较传统的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) 钙钛矿, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃) 钙钛矿具有更加优异的光电性能,例如光学带隙较窄,电荷扩散长度较长,光、热稳定性较好,是最有希望实现高效稳定太阳能电池的钙钛矿材料。迄今为止,大部分报道高效率的钙钛矿太阳能电池都是利用以FAPbI₃为主的钙钛矿体系作为光吸收层。

[0003] FAPbI₃存在两种相,即对光不敏感的黄色相 δ -FAPbI₃和对光敏感的黑色相 α -FAPbI₃,只有 α -FAPbI₃适合运用在光电器件中,且由 δ -FAPbI₃到 α -FAPbI₃的相转变温度较高(>150°C),这使得在 α -FAPbI₃的制备过程中需要进行高温退火。因此, α -FAPbI₃基钙钛矿由于较大的温度梯度承受更严重的应力(σ):
$$\sigma_{\Delta T} = \frac{E_p}{1-v_p} (\alpha_s - \alpha_p) \Delta T$$
 其中 E_p 是钙钛矿的模量, v_p 是钙钛矿中的泊松比, α_s 和 α_p 分别是基体和钙钛矿膜的热膨胀系数, ΔT 是钙钛矿膜的退火温度与室温的温度差。当 $\alpha_s < \alpha_p$,在钙钛矿膜中引入拉伸应变,而如果 $\alpha_s > \alpha_p$,钙钛矿膜中则具有压缩应变。通常,钙钛矿膜中承受拉伸应变。除非另有说明,下文中 σ 代表拉伸应变。

[0004] 目前已经确定了来自热膨胀的晶格拉伸应变是有机-无机杂化钙钛矿的关键内在不稳定性因素,这极大地限制了基于 α -FAPbI₃的高效PSCs的稳定性。钙钛矿薄膜在整个膜厚度方向上还表现出不均匀的残余应力分布-钙钛矿薄膜的顶部区域承受着更严重的晶格拉伸应变。最近,引入了几种方法来释放晶格拉伸应变,以增强钙钛矿薄膜的固有稳定性,其中包括:退火工艺的细微调控,以调节热膨胀;通过界面后处理和电荷传输层来补偿残余拉伸应变;通过钙钛矿组分合金工程来调节应变,包括在钙钛矿前驱体中掺杂铯(Cs)和胍(GA)等。但是,这些方法都存在局限性。例如,退火工艺的调控需要对退火温度和退火步骤进行精确控制,这增加了制造难度。先前报道的应变补偿方法大部分都是后处理策略,可以帮助将预形成的钙钛矿薄膜的应变在一定程度上进行补偿式释放。对于组分合金工程,掺杂剂完全分散在前体中,并且难以精确地调节钙钛矿膜顶部区域的最大晶格畸变。

[0005] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法与钙钛矿太阳能电池,旨在解决现有方法无法精确地调节应力的问

题。

[0007] 本发明的技术方案如下：

[0008] 本发明的第一方面,提供一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法,其中,包括步骤:

[0009] 提供钙钛矿溶液;

[0010] 将所述钙钛矿溶液涂覆于基板上,接着加入(如以滴加的方式加入)含有化学交联剂的反溶剂;

[0011] 进行退火处理,得到钙钛矿薄膜。

[0012] 在滴加含有化学交联剂的反溶剂后,化学交联剂与钙钛矿中的Pb或Sn 等发生配位。在随后的退火处理中,化学交联剂发生交联反应,因而其配位的钙钛矿也被连接在一起并预先产生了压应力。交联产生的压应力在随后抵消了降温冷却过程中所带来的拉应力,从而可以得到低应力的钙钛矿薄膜,同时,不会牺牲钙钛矿活性层成膜及传输性质。

[0013] 可选地,所述化学交联剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸等中的一种或多种。

[0014] 可选地,所述反溶剂选自氯苯(CB)、甲醚、甲苯等中的至少一种。

[0015] 可选地,所述含有化学交联剂的反溶剂中,所述化学交联剂的体积浓度为0.1% - 1.0%。其中,所述化学交联剂的体积浓度为0.3%时,所制成的器件性能最优。

[0016] 可选地,所述含有化学交联剂的反溶剂加入的量为3-4倍体积的钙钛矿溶液加入的量,所述含有化学交联剂的反溶剂的体积浓度为0.1% - 1.0%。

[0017] 可选地,所述退火处理的温度为100-150摄氏度,所述退火处理的时间为20-40分钟。

[0018] 本发明提供的新颖有效的应变调控策略-通过交联调节应变和结晶 (CSRC),以通过原位化学交联和钙钛矿结晶的同步协作来精确调节钙钛矿内应力。本发明方法可以高效的进行钙钛矿内应力控制;工艺简单,获得的钙钛矿薄膜光滑均一,没有孔洞。本发明不仅改善了钙钛矿的性能,而且大大提高了钙钛矿太阳能电池的寿命和环境稳定性。

[0019] 与传统的应变补偿方法相比,钙钛矿结晶过程中的原位化学交联策略被证明在应变调节方面更加有效。与对照器件的20.29%PCE相比,该交联器件显示出更大的晶粒尺寸、更少的缺陷和减少的非辐射复合,从而显著提高 V_{OC} 和PCE。经CSRC处理的PSCs也表现出优异的稳定性:在长期保存4000小时后,PCE可以为初始PCE的95%,在光照1248小时后可以保持初始PCE的80%。原位CSRC方法具有多种功能,包括应变调节,防潮,有效的陷阱钝化,因此可以同时获得高效且稳定的PSCs。

[0020] 本发明的第二方面,提供一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法,其中,包括步骤:

[0021] 提供钙钛矿溶液;

[0022] 将所述钙钛矿溶液涂覆于基板上,进行第一次退火处理,得到钙钛矿薄膜;

[0023] 在所述钙钛矿薄膜上涂覆含有化学交联剂的溶剂,进行第二次退火处理,得到钙钛矿薄膜。

[0024] 所述涂覆的化学交联剂可以与钙钛矿中的Pb或Sn等发生配位,接着在退火过程中所述化学交联剂发生交联,从而在交联过程中对钙钛矿施加一种压应力,进而对其本身的

拉应力进行补偿,得到低应力的钙钛矿薄膜;且能够减小薄膜缺陷,抑制非辐射复合。

[0025] 可选地,所述化学交联剂选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸等中的一种或多种。

[0026] 可选地,所述含有化学交联剂的溶剂由化学交联剂溶解于溶剂中配制得到,所述溶剂可以为异丙醇、乙醇等。

[0027] 可选地,所述涂覆的化学交联剂的体积浓度为0.1%-1.0%,其中0.1%浓度的溶液所制成的器件性能最优。

[0028] 可选地,所述含有化学交联剂的反溶剂加入的量为3-4倍体积的钙钛矿溶液加入的量,所述含有化学交联剂的反溶剂的体积浓度为0.1%-1.0%。

[0029] 可选地,所述第二次退火处理的温度为100-150摄氏度,所述第二次退火处理的时间为10-30分钟。

[0030] 本发明提供的交联调节应变和结晶,以通过原位化学交联和钙钛矿结晶的同步协作来精确调节钙钛矿内应力。本发明方法可以高效的进行钙钛矿内应力控制,不仅改善了钙钛矿的性能,而且大大提高了钙钛矿太阳能电池的寿命和环境稳定性。

[0031] 本发明的第三方面,提供一种钙钛矿太阳能电池,其中,包括如上所述的方法制备得到的低应力的钙钛矿薄膜。

[0032] 可选地,所述钙钛矿薄膜为基于 ABX_3 结构的有机无机杂化钙钛矿材料组成的薄膜,其中A可以为FA、MA、Cs中的一种或多种;B可以为Pb、Sn中的一种或多种;X可以为I、Br中的一种或多种。例如,所述钙钛矿薄膜可以为三碘合铅酸甲脒($FAPbI_3$)薄膜、三碘合铅酸甲基铵($MAPbI_3$)薄膜、 $CsPbI_3$ 薄膜等中的一种。

[0033] 可选地,所述钙钛矿太阳能电池具体包括依次设置的阴极、电子传输层、钙钛矿吸光层、空穴传输层和阳极,所述钙钛矿吸光层为如上所述的方法调控得到的钙钛矿薄膜。

[0034] 可选地,所述阴极的材料是铟锡氧化物(ITO)薄膜、氟掺杂锡氧化物(FTO)薄膜、掺铝氧化锌(AZO)薄膜等中的一种。

[0035] 可选地,所述电子传输层的材料是氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO_2)和氧化锡(SnO_2)等中的一种。

[0036] 可选地,所述空穴传输层的材料是Spiro-OMeTAD、P3HT等有机材料中的一种,或者氧化镍、氧化钨等无机材料中的一种。

[0037] 可选地,所述阳极的材料是贵金属,如Au、Ag等中的一种。

附图说明

[0038] 图1中(a)为两种应力处理方法的对比:应力后处理和CSRC处理; (b)为XRD图; (c)为GIWAXS图; (d)为SEM图。

[0039] 图2中a-d为中CSRC处理工艺中不同浓度的TMTA氯苯溶液处理的钙钛矿薄膜的GIWAXS图,e-h为应力后处理工艺中不同浓度的TMTA异丙醇溶液处理的钙钛矿薄膜的GIWAXS图。

[0040] 图3中(a)应力后处理工艺中不同浓度的TMTA异丙醇溶液处理的钙钛矿薄膜的SEM图, (b)为CSRC处理工艺中不同浓度的TMTA氯苯溶液处理的钙钛矿薄膜的SEM图。

[0041] 图4为 PbI_2 和TMTA- PbI_2 膜的SEM图。

- [0042] 图5为对照、TMTA CSRC处理和TMTA后处理的钙钛矿膜的SEM图。
- [0043] 图6中 (a) 为Glass/ITO/SnO₂/PVK/Spiro-OMeTAD/Au器件结构; (b)、(c) 为PSCs的J-V曲线。
- [0044] 图7中 (a) 为对照、TMTA后处理和TMTA CSRC处理的PSCs的正向和反向扫描图; (b) 为对照、TMTA后处理和TMTA CSRC的PSCs的统计数据; (c) 为外部量子效率 (EQE); (d) 为PSCs的稳态功率输出曲线。
- [0045] 图8为对照, TMTA后处理和TMTA CSRC处理的器件的光伏参数的统计偏差, 其中 (a) J_{SC} , (b) V_{OC} , (c) FF 和 (d) PCE。
- [0046] 图9为对照和CSRC处理的钙钛矿薄膜在不同浓度的TMTA中的紫外-可见吸收光谱。
- [0047] 图10为在不使用抗反射膜的情况下, 经CSRC处理的FA_{0.93}MA_{0.04}Cs_{0.03} PSCs的J-V曲线 (a) 和EQE曲线 (b)。
- [0048] 图11中 (a) 纯电子器件的器件结构; (b) SCLC测量的J-V曲线; (c) V_{OC} 对对照和TMTA处理的PSCs的光强度依赖关系图; (d) J_{SC} 对对照和TMTA处理的PSCs的光强度依赖关系图; (e) 钙钛矿薄膜的稳态PL; (f) 钙钛矿薄膜的TRPL分析。
- [0049] 图12为对TMTA后处理 (a-c) 和TMTA CSRC处理 (d-f) 的钙钛矿薄膜中Pb, C和O的深度剖析的元素XPS图。
- [0050] 图13为使用TMTA后处理和TMTA CSRC处理对钙钛矿薄膜进行I和 Sn的XPS深度剖析。
- [0051] 图14中 (a) 具有不同蚀刻时间和不同元素的XPS组成图 (b) Pb 4f, (c) C 1s和(d) O 1s钙钛矿薄膜经TMTA后处理后的XPS光谱; (e) 具有不同蚀刻时间和不同元素的XPS组成分布图; (f) Pb 4f, (g) C 1s和(h) O 1s经过TMTA CSRC处理的钙钛矿薄膜的XPS光谱。
- [0052] 图15中 (a) 用TMTA CSRC处理的形成钙钛矿的动力学的两个阶段的示意图; (b) 阶段I和(c) 阶段II的对照, PTTMA (TMTA交联后产物) 和TMTA处理过的膜的XRD图谱; (d) 用PTMTA或TMTA处理的中间钙钛矿膜的SEM图。
- [0053] 图16为经PTMTA处理的钙钛矿薄膜的SEM图像 (第二阶段); 其中 (a) 为俯视SEM图像, (b) 为横截面SEM图像。
- [0054] 图17为对 (a) 对照膜, (b) TMTA后处理的膜, (c) 经PTMTA抗溶剂处理的膜和 (d) 经TMTA CSRC处理的膜的GIXRD图; (e) 为采用不同TMTA处理的测试膜的线性拟合; (f) 为对于TMTA CSRC处理过的膜与不同浓度的TMTA的线性拟合; (g) 为不同浓度下TMTA的CSRC方法调节的膜的拉伸应变状态的示意图。
- [0055] 图18为 (a) 对照膜, (b) 经过CSRC处理的钙钛矿膜 (具有ETPTA (三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯), HEMA (甲基丙烯酸2-羟乙酯), 丙烯酸甲酯和丙烯酸) 的GIXRD; (f) 经过不同材料处理的测试膜的线性拟合; (g) 为ETPTA, HEMA, 丙烯酸甲酯和丙烯酸的化学结构。
- [0056] 图19为将TMTA与PbI₂混合、原始TMTA膜混合制备的TMTA-PbI₂的FTIR光谱。
- [0057] 图20为对照, TMTA后处理和TMTA CSRC处理过的器件在室温下相对湿度保持20%至30%的干燥箱中的稳定性 (存储稳定性); (b) 在80摄氏度的手套箱中的热稳定性; (c) 在白光发光二极管阵列下以等效的0.8sun AM 1.5G (光稳定性) 照射。
- [0058] 图21中 (a) 为在对照膜和经CSRC处理的膜的顶部的静态接触角; (b) 0.1%TMTA,

(c) 0.3%TMTA, (d) 0.5%TMTA, (e) 1%TMTA, 和 (f) 纯TMTA聚合膜。

[0059] 图22为对照膜和TMTA CSRC处理膜上的水滴随时间变化。

具体实施方式

[0060] 本发明提供一种利用化学交联剂进行钙钛矿薄膜应力调控的方法与钙钛矿太阳能电池,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0061] 实施例1

[0062] 本实施例的钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括步骤:

[0063] (1) 首先依次用去污剂,去离子水,丙酮和异丙醇清洁ITO玻璃。然后通过吹入氮气将清洁好的ITO玻璃干燥后,用紫外线臭氧处理15分钟,以去除ITO玻璃表面的有机残留物并增强表面润湿性。

[0064] (2) 然后将制得的SnO₂前体用水稀释(SnO₂:H₂O=1:4, v/v),得到SnO₂溶液,以4,000rpm的速度将SnO₂溶液旋涂到ITO玻璃上30s,然后于150℃下空气热退火30分钟,在ITO玻璃上得到SnO₂电子传输层,记为ITO/SnO₂。

[0065] (3) 在SnO₂电子传输层上沉积钙钛矿薄膜之前,先用紫外臭氧处理 ITO/SnO₂样品10分钟。将889mg • mL⁻¹的FAPbI₃、33mg • mL⁻¹的MAPbBr₃、过量10%的PbI₂ (64.5mg • mL⁻¹) 和33mg • mL⁻¹的MACl溶于DMF/DMSO (8:1, v/v) 混合溶剂中,得到(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}钙钛矿前体溶液。将(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}钙钛矿前体溶液通过两个连续的旋涂步骤旋涂在SnO₂电子传输层表面,具体先以低速旋涂转速进行旋涂,该低速旋涂转速为1000rpm,低速旋涂时间为5s,然后以高速旋涂转速进行旋涂,该高速旋涂转速为5000rpm,高速旋涂时间为20s。在高速旋涂过程中,将氯苯或含有TMTA的氯苯(CSRC处理)在15s内倒入钙钛矿薄膜上,旋涂完成后转移至干燥箱中,在150℃下退火10分钟,得到(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}钙钛矿层。

[0066] (4) 将2,2',7,7'-四(N,N-二甲氧基苯胺)-9,9'-螺双芴(Spiro-OMeTAD)溶液旋涂在(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}钙钛矿层上,旋涂转速为3500rpm,旋涂时间为30s,除去溶剂后,在(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}钙钛矿层上得到 Spiro-OMeTAD空穴传输层;其中Spiro-OMeTAD溶液组成为72.8mg Spiro-OMeTAD,18.8μL双(三氟甲烷)碘酰亚胺锂盐(Li-TFSI)溶液(520 mg Li-TFSI分散在1mL乙腈中),28.8μL 4-叔丁基吡啶和1mL氯苯。

[0067] (5) 最后,使用掩模版将80nm的Au膜热蒸镀于Spiro-OMeTAD空穴传输层上。

[0068] 对于基于FA_{0.93}MA_{0.04}Cs_{0.03}的PSCs(钙钛矿太阳能电池), FA_{0.93}MA_{0.04}Cs_{0.03}通过以下方法制备得到:将1.4M的FAPbI₃、0.06M的 MAPbBr₃和0.045M的CsPbI₃和0.5M的MACl溶解在DMF/DMSO (8:1, v/v) 混合溶剂中。其它旋涂工艺和处理与基于(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}的 PSCs相同。

[0069] 通过两种不同的方法对(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}钙钛矿薄膜进行 TMTA处理:表面后处理方法和原位CSRC处理方法,如图1a所示。对于表面后处理,首先旋涂钙钛矿溶液,接着在150℃下退火20分钟;然后将溶解在IPA(异丙醇)中的TMTA涂在退火后的钙钛矿薄膜上面,并在150℃下退火10分钟。对于CSRC处理,将TMTA掺入作为反溶剂的CB中,然后将含有TMTA的CB旋涂在钙钛矿溶液上,接着进行退火,在退火过程中(150℃,10分钟)发生交联辅

助钙钛矿结晶。由于TMTA中的三个烯基,在适合的150℃高温条件下使得发生原位交联聚合(图1a)。

[0070] X射线衍射(XRD)和掠入射宽角X射线散射(GIWAXS)结果表明,在两种情况下,甲脒基钙钛矿薄膜(FAPbI₃薄膜)均能够很好的形成。XRD图(图1b)显示甲脒基钙钛矿的(001),(111)和(002)晶面分别位于13.95°,24.45°和28°。与对照膜(仅含CB反溶剂,未经任何进一步处理)相比,TMTA后处理膜表现出相似的XRD图,而经TMTA CSRC处理的膜显示出PbI₂(12.6°)和δ-相FAPbI₃(12°)峰强度均降低,表明TMTA CSRC方法可以有效地抑制δ-相FAPbI₃的形成。GIWAXS(图1c)在q的1Å⁻¹和2Å⁻¹处呈现清晰的散射环,分别对应于(001)和(002)晶面。对照膜和TMTA表面后处理膜在q=0.9Å⁻¹处表现出明显的PbI₂相,而TMTA CSRC处理膜上几乎没有PbI₂相出现,这与XRD结果一致(图1b)。随着TMTA浓度的增加,经TMTA CSRC处理的薄膜在q=0.9Å⁻¹处表现出相似的PbI₂降低(图2)。

[0071] 通过顶视图扫描电子显微镜(SEM,图1d)对钙钛矿薄膜的形貌进行观察,SEM图表明在大晶粒的边界处存在小晶粒,且晶界清晰,对照钙钛矿薄膜的晶粒平均尺寸为1.5μm。除了晶体表面模糊和晶界不清晰外,对于TMTA表面后处理的膜观察到相似的形态,这可能是由于表面上聚合的TMTA引起的。随着IPA中TMTA浓度的增加,钙钛矿薄膜被较厚的TMTA的聚合物层所遮盖(图3)。经TMTA CSRC处理的钙钛矿薄膜,钙钛矿的颗粒尺寸进一步增长到2μm,边界不清晰且小晶粒更少,这表明钙钛矿热转化过程中TMTA分子的交联可将小晶粒合并为大晶粒而极大地促进钙钛矿的生长。这种晶粒长大的现象与所谓的“钙钛矿的晶粒间交联”有相似之处,但这是通过分子的原位交联产生的。过量的PbI₂纳米粒子显然随机分布在钙钛矿薄膜上,而通过TMTA处理(包括表面后处理和CSRC处理)会形成片状物质,这可能得益于TMTA和PbI₂之间的相互作用,并且可以通过交联过程使特定的晶面暴露出来。在TMTA-PbI₂样品上可以看到片状物质(图4),表明这是由于TMTA和PbI₂的相互作用所致。过量PbI₂的规则分布可能会对钙钛矿薄膜的光物理性质产生积极影响。从横截面SEM图来看,对照膜和通过TMTA处理(包括表面后处理和CSRC处理)膜均显示出良好的结晶度和平滑的钙钛矿晶粒(图5)。

[0072] 在本研究中采用了传统的正结构向PSCs,其具体结构为玻璃/ITO/SnO₂/(FAPbI₃)_{0.95}(MAPbBr₃)_{0.05}/Spiro-OMeTAD/Au。通过分别改变IPA和CB中的TMTA浓度来优化TMTA表面后处理和TMTA CSRC处理(图6和表1)。J-V曲线的结果(图7中a和表2)显示,具有0.1%TMTA的经TMTA CSRC处理的最佳器件产生的PCE为22.39%,短路电流(J_{SC})为24.8mA·cm⁻²,开路电压(V_{OC})为1.15V和FF为78.5%,高于优化的TMTA表面后处理器件(0.3%TMTA,PCE为21.66%,J_{SC}为24.8mA·cm⁻²,V_{OC}为1.14V和FF为76.6%)。经过两种TMTA处理方法的PSCs均提供了比对照PSCs更高的性能,对照PSCs中PCE为20.29%,J_{SC}为24.5mA·cm⁻²,V_{OC}为1.10V,FF为75.3%。三种类型的PSCs的直方图(图7中b)和光伏参数的统计分布(图8)显示了PSCs的可重复性,并进一步验证了PCE的增强。这三种情况下的J_{SC}平均值几乎相同。经过TMTA表面后处理的PSCs的V_{OC}和FF分别为1.12V和76.0%,经过TMTA CSRC处理的PSCs的V_{OC}和FF分别为1.13V和76.0%,而对照组的PSCs的V_{OC}和FF分别为1.10V和74.5%,这可能归因于经TMTA处理的器件的PCE的改善(TMTA表面后处理的PCE为20.3%,TMTA CSRC处理的PCE为20.7%,对照组的PCE为19.6%)。正向扫描和反向扫描的结果表

明,经TMTA CSRC处理的器件的磁滞可忽略不计(磁滞指数:0.009)(表3)。外部量子效率(EQE,图7中c)谱图分别给出了对照、TMTA表面后处理和TMTA CSRC的PSCs的 J_{SC} 值分别为23.8、23.5和23.9mA \cdot cm $^{-2}$,这与J-V曲线的结果高度吻合(偏差在5%以内)。对于TMTA CSRC处理的器件,蓝移EQE的开始非常轻微(与图9中的UV-vis吸收开始的偏移一致),表明带隙略有增大。在500s内的稳态功率输出(SPO)测量中,图7中d显示对照、TMTA表面后处理和TMTA CSRC处理的器件的稳定SPO PCE分别为19.5%,20.5%和21.4%。为了证明所提出的CSRC方法的通用性,采用CSRC方法制备了基于 $FA_{0.93}MA_{0.04}Cs_{0.03}$ 的PSCs,其效率为22.8%,在使用抗反射膜后钙钛矿期间效率提升为23.5%(图10)。

[0073] 表1

		V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm $^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
	对照	1.10	24.53	75.3	20.3
后处理					
	0.1% TMTA	1.10	24.66	75.5	20.5
	0.3% TMTA	1.14	24.80	76.6	21.7
	0.5% TMTA	1.09	23.40	76.3	19.5
CSRC 处理					
	0.1% TMTA	1.15	24.80	78.5	22.4
	0.3% TMTA	1.12	23.30	77.0	20.0
	0.5% TMTA	1.06	22.90	73.0	17.8

[0074] 表2

	器件	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm $^{-2}$)	J_{SC-EQE} (mA cm $^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
	对照	1.10	24.5	23.8	75.3	20.29
后处理						
		1.14	24.8	23.5	76.6	21.66
CSRC 处理						
		1.15	24.8	23.9	78.5	22.39

[0075] 表3

	Device	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm $^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	磁滞指数
对照	正向扫描	1.08	24.37	74.7	19.7	0.030
	反向扫描	1.10	24.5	75.3	20.3	
后处理	正向扫描	1.12	24.8	76.6	21.3	0.018
	反向扫描	1.14	24.8	76.6	21.7	
CSRC 处理	正向扫描	1.15	24.7	78.0	22.2	0.009
	反向扫描	1.15	24.8	78.5	22.4	

[0079] 为了阐明TMTA的影响,通过空间电荷限制电流(SCLC)方法计算了器件的陷阱密度变化。制备了具有ITO/SnO₂/PSC/PCBM/Au结构的纯电子器件(图11中a所示),暗J-V曲线如图11中b所示。将陷阱填充限制电压(V_{TFL})确定为陷阱填充限制(TFL)区域的起始电压,并且可以使用 $V_{TFL} = (q \cdot n_{trap} \cdot L^2) / (2 \epsilon_0 \epsilon)$ 计算相应的陷阱密度,其中q是元素电荷,L是钙钛矿薄膜的厚度(500nm), ϵ_0 是真空中的介电常数($8.85 \times 10^{12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$),并且 ϵ 是FAPbI₃的相对介电常数(46.9)。对照、TMTA表面后处理和TMTA CSRC处理的器件的电子陷阱密度 n_{trap} 分别为 2.13×10^{15} 、 1.48×10^{15} 和 $1.42 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。TMTA处理的膜的较低的陷阱密度表明改善了膜的质量和钝化效果。

[0080] 此外,还研究了开路电压 V_{OC} 和短路电流 J_{SC} 对10至100mW·cm⁻²的光强度的依赖性。 V_{OC} 与光强度的关系曲线(图11中c)表明, V_{OC} 与光强度的对数成正比,对于对照、TMTA表面后处理和TMTA CSRC的PSCs,其斜率经计算分别为 $1.79k_B T/q$, $1.45k_B T/q$ 和 $1.23k_B T/q$,其中 k_B 是玻尔兹曼常数,T是开尔文的绝对温度,q是元素电荷。从对照器件到经TMTA处理的器件的斜率降低,意味着TMTA有效抑制了陷阱辅助的非辐射复合,从而提高了 V_{OC} 。可以根据 $J_{SC} \propto \Phi^\alpha$ 的关系,通过取对数处理的 J_{SC} 与光强度曲线(图11中d)进行拟合,其中 Φ 对应于光强度, α 对应于依赖关系的指数。对照、TMTA表面后处理和TMTA CSRC的PSCs的计算出的 α 值分别为0.90、0.98和0.99,这表明TMTA处理降低了双分子辐射复合。

[0081] 稳态光致发光(PL)和时间分辨光致发光(TRPL)光谱进一步揭示了经TMTA处理的PSCs性能增强的原因。如图11中e所示,TMTA表面后处理的钙钛矿膜和TMTA CSRC处理的钙钛矿膜的PL强度分别比对照膜提高了八倍和十五倍,表明在TMTA处理的钙钛矿膜中缺陷密度显著降低。TRPL结果(图11中f)显示,经TMTA处理的薄膜的PL衰减比对照慢得多。光谱通过双指数方程式拟合: $Y = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$,其中 τ_1 和 τ_2 分别表示快速、慢速衰减时间常数,其与辐射和陷阱辅助的非辐射复合过程相关(表S3)。对于TMTA表面后处理膜和TMTA CSRC处理膜,根据陷阱辅助非辐射复合的行为,其寿命 τ_2 分别为1678.5ns和2796.1ns,均比对照膜(1004.9ns)长得多,这表明在TMTA处理过的薄膜中缺陷密度更低。总而言之,对于经TMTA处理的PSCs,降低的电子陷阱密度(SCLC)、抑制的陷阱辅助和双分子复合(V_{OC} 和 J_{SC} 对光强度的依赖性)和较低的非辐射复合过程(PL和TRPL)可以改善器件性能。此外,与TMTA表面后处理器件相比,TMTA CSRC器件的陷阱密度更低,PL寿命更长,这表明TMTA CSRC处理具有更好的器件性能,且具有晶粒间交联。

[0082] 然后,本研究对两种优化条件的TMTA处理过的膜(0.3%TMTA表面后处理和0.1%TMTA CSRC处理)进行了X射线光电子能谱(XPS)深度分析。对于两种经TMTA处理的薄膜,底部的Pb(图12中a,图12中d)和I(图13-14)的原子含量相似(较长的蚀刻时间),而相比于TMTA CSRC处理的薄膜,TMTA表面后处理的薄膜的表面元素的含量更高,说明TMTA表面后处理的钙钛矿膜表面上过量的PbI₂较多,而TMTA CSRC钙钛矿膜表面上的过量PbI₂很少。TMTA表面后处理过的薄膜中Pb和I元素的这些独特分布与SEM和GIWAXS数据一致。143.58和138.78eV处的结合能与Pb²⁺4f_{5/2}和4f_{7/2}相关联,而142.00和137.08eV处的两个肩峰归因于金属Pb⁰。Pb⁰的存在表明样品的钙钛矿晶格中存在碘化物空位。薄膜中的金属Pb可能会充当非辐射复合中心,从而影响太阳能电池的运行。与TMTA表面后处理的钙钛矿薄膜表面(图12中a)相比,TMTA CSRC处理的薄膜表面(图12中d)中的Pb⁰峰大大降低,可能是由于TMTA CSRC处理的薄膜晶格中碘空位更低的缘故。钙钛矿晶界处的TMTA交联形成了碘化物反光的

阻滞剂,导致碘化物空位更低。TMTA CSRC处理的膜中较低的碘化物空位水平可能是由于CSRC处理使得在晶界处TMTA交联更有效所致。根据TRPL结果,较低含量的Pb缺陷可以抑制非辐射复合并延长PL寿命。

[0083] 图12中b和图12中e显示了C1s光谱,其中284.88eV和288.58eV 分别代表C-C和C=O键中的C。值得注意的是,这两个膜在表面上均表现出较高的C-C键和C=O键强度(更清楚地显示在图14中),表明TMTA 从表面到底层的梯度分布。对于TMTA CSRC处理的薄膜,由于与PbI₂的弱配位作用,0 1s信号(归因于TMTA的酯基(图12中c和图12中f)) 从表面到底部从533eV明显移至532eV,表明TMTA的作用随膜深而减弱。XPS结果表明TMTA-CSRC参与钙钛矿的结晶过程,并减少了钙钛矿晶格中的碘空位。这将减少非辐射重组,并通过TMTA CSRC处理有助于改善器件性能。

[0084] 为了深入了解TMTA CSRC中钙钛矿的形成机理,以CB反溶剂在紫外光、150℃退火过程的诱导下形成PTMTA。如图15中a所示,阶段I和阶段II分别指的是中间钙钛矿相的形成和经退火工艺完整钙钛矿膜的形成。阶段1(图15中b) 中钙钛矿薄膜的XRD图谱显示所有中间薄膜的6H相相关峰。对照薄膜,PTMTA和TMTA处理的薄膜之间的峰差可忽略不计。在第二阶段过程中,形成了 α -FAPbI₃相(图15中c)。PTMTA处理的薄膜具有与对照薄膜相似的XRD图,而PbI₂和 α -FAPbI₃峰值的衍射强度较弱,并且在24°(111) 处的峰值强度比CB薄膜中的TMTA低得多。在CB情况下,PTMTA中的首选方向。这类似于前一份研究中PMMA在反溶剂中的功能。然而,TMTA CSRC膜在(111) 小平面上显示出明显增强的峰强度。考虑到PTMTA只是交联的TMTA,这表明增强的晶面(111) 与原位交联过程相关。

[0085] 钙钛矿中间相(阶段I)的形态如图15中d所示,在对照膜和经PTMTA 处理的膜中形成未覆盖且随机分布的区域,而对于经TMTA处理的膜,该膜具有更好的覆盖性和均匀性。因此,TMTA会在阶段I均匀触发钙钛矿前体膜上的异质形核,并通过原位交联在阶段II增大晶粒尺寸,这将有利于 PSCs的器件性能和长期稳定性。值得注意的是,经PTMTA处理的钙钛矿薄膜(第II阶段) 在钙钛矿颗粒表面上呈现大量的PTMTA纳米颗粒(图 16)。

[0086] 从最近的研究中可以知道,钙钛矿薄膜中存在的残余拉伸应变(σ) 是 PSCs 不稳定性关键原因。在这里,使用 $2\theta - \sin^2\psi$ 方法通过掠入射X射线衍射(GIXRD) 技术研究了钙钛矿膜中的应变。本研究选择31.6°处的平面 (012) 进行应变分析,以用于获取更多的晶粒信息并减轻GIXRD测量中 $2\theta - \sin^2\psi$ 线性关系的取向效应。对照膜,经PTMTA反溶剂处理和TMTA后处理的膜的XRD峰逐渐移至较小的 2θ (图17中a-c),表明这些晶面距离 $d_{(012)}$ 的增加和拉伸应变关系。然而,经TMTA CSRC处理的膜的散射峰逐渐移至更大的 2θ (图17中d),表明经TMTA CSRC处理的钙钛矿膜承受压缩应变。通常,钙钛矿膜应力(σ) 可以通过拟合 2θ 作为 $\sin^2\psi$ ⁴⁴的函数来计算,残余应变的大小可以通过拟合线的斜率反映出来。拟合斜率是负值显示膜的承受强的应力。对照膜、TMTA后处理膜和PTMTA反溶剂处理膜的 $2\theta - \sin^2\psi$ 线性函数的斜率为负值,而对于TMTA CSRC膜则变为正值(图 17中e)。已经交联的PTMTA情况具有与对照相同的负斜率,表明对残余应变的影响很小。根据线性拟合的 $2\theta - \sin^2\psi$ 的较低斜率,表面上的TMTA 后处理膜可以在一定程度上释放残余拉伸应变。对于CSRC情况下不同的 TMTA 浓度,该斜率为正值(图17中f) 说明了TMTA CSRC薄膜中的残余应变反而变成了压缩性。

[0087] 为了显示除TMTA以外的CSRC方法的普适性,将四种其他类型的交联材料用于应变表征:三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯(ETPTA),甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA),丙烯酸甲

酯,丙烯酸(图18)。所有这些材料用于CSRC处理的钙钛矿薄膜均显示出压缩应变。因此,证明了提出的 CSRC方法的普适性。值得注意的是,TMTA的交联过程在热退火下被初始化,并且TMTA在交联之前处于液相。随着TMTA浓度的增加,线性拟合 $2\theta - \sin^2\psi$ 的斜率逐渐增加,表明该膜经历了从膜的拉伸应变到无应变再到压缩应变的转变(图17中g)。基于这些结果,发现在结晶过程中(CB中的 TMTA)通过化学交联调节膜应变的策略比对已经形成的钙钛矿膜(IPA中的TMTA)进行后处理要有效得多。在解释实验现象时,提出了以下方案:众所周知,反溶剂滴落将促进钙钛矿形核,一定比例的晶核通过与前体中的Pb离子配位而与CB中引入的TMTA分子键合,如通过傅立叶变换红外光谱法证实了(FTIR,图19)。纯TMTA中C=O键的拉伸振动出现在 $1,730\text{ cm}^{-1}$ 处,而在与PbI₂相互作用时移动到 $1,715\text{ cm}^{-1}$,表明由与路易斯酸PbI₂相互作用引起的C=O键强度减弱。

[0088] 在钙钛矿晶体退火过程中,与TMTA分子键合的钙钛矿核在相同的退火过程中相互交联,从而具有限域作用并预先提供压应力,从而平衡了整个晶体的热膨胀。分子交联压缩还会将相邻的钙钛矿小颗粒“拉”在一起,促进它们合并成较大的钙钛矿颗粒。这说明了CSRC方法中钙钛矿的粒度要大得多。对于TMTA表面后处理,TMTA主要进入已经形成的钙钛矿薄膜的晶界,并且在最关键的结晶阶段无法调节应变。因此,TMTA表面后处理本质上是一种应变补偿策略,TMTA CSRC方法在释放钙钛矿残余拉伸应变甚至产生压缩应变方面更为有效,因此大大增强了钙钛矿的固有稳定性,在CSRC方法中,如XPS结果所示,TMTA是从表面钙钛矿膜到底部钙钛矿膜的分级分布。TMTA的梯度分布是完美匹配的,可调节钙钛矿薄膜的不均匀残余应力分布(顶部区域-最大晶格畸变)。

[0089] 然后在PSCs上进行了器件稳定性的详细研究(图20)。为了保持稳定性(图20中a所示),将未封装的器件存储在室温下相对湿度为20%至30%的黑暗干燥箱中。与在4000h储存后维持约74%初始PCE的对照器件相比, TMTA后处理和TMTA CSRC处理的器件分别保留了其初始PCE的91%和 95%。未封装器件的增强的存储稳定性归因于钙钛矿薄膜上聚合的TMTA 保护层的良好防水性能。与对照钙钛矿膜相比,TMTA CSRC膜表现出增强的疏水性(TMTA CSRC钙钛矿膜的水接触角分别为 $35.5^\circ, 53.2^\circ, 56.9^\circ$ 和 68.6° ,其中TMTA钙钛矿膜分别为0.1%, 0.3%, 0.5% 和 1%) (27.5°),如图21所示。对照膜和CSRC处理膜上的水滴(5ul)的时间演变(图22) 清楚地表明,对于对照膜,水滴在几秒钟内迅速扩散,而TMTA CSRC膜上的液滴形状保持良好相对较长的时间(几个小时)。当液滴在5h后变干时,对照膜受到严重破坏,TMTA处理过的膜的受损区域被很好地限制在初始涂层区域,表明有效地禁止了横向扩散。随着时间的流逝(72h和144 h),控制膜几乎被破坏为黄相,而CSRC膜保持黑色,这表明CSRC膜在周围环境(RH:50~60%)下具有良好的稳定性。

[0090] 至于热稳定性(图20中b,在充有氮气的手套箱中在80°C时),在950 小时后,TMTA CSRC器件表现出比TMTA表面后处理器件更佳的热稳定性。通过将封装的器件暴露在空气中等效于0.8sun AM 1.5G的白色发光二极管阵列下获得光稳定性结果(图20中c)。与对照和TMTA后处理器件的迅速减少相比,TMTA CSRC处理的PSCs表现出出色的光稳定性,在 1248 小时后仍保持其初始PCE的80%。TMTA CSRC处理的器件出色的光稳定性归因于通过原位化学交联策略释放残余张力的方法,该策略限制了结晶过程中晶体的热膨胀。

[0091] 综上所述,本发明引入了一种新颖的应变调节策略-CSRC,通过原位 TMTA化学交联和钙钛矿结晶的同步配合来精确调节基于FAPbI₃的薄膜。CSRC方法可以使高质量的

FAPbI₃膜同时显示多种功能,包括应变调节,斥湿,降低陷阱密度,抑制陷阱辅助非辐射复合以及增大晶粒尺寸,从而使V_{OC}和PCE显著提高。经CSRC处理的PSCs还表现出优异的稳定性:4000小时的长期稳定性测试中,其初始PCE仍保持为95%。在1248小时的光稳定性测试中,经CSRC处理的PSCs仍能维持初始PCE的80%。CSRC的方法为PSCs的稳定性和效率提供了协同增效的作用,有望为未来的PSCs研究提供参考。

[0092] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

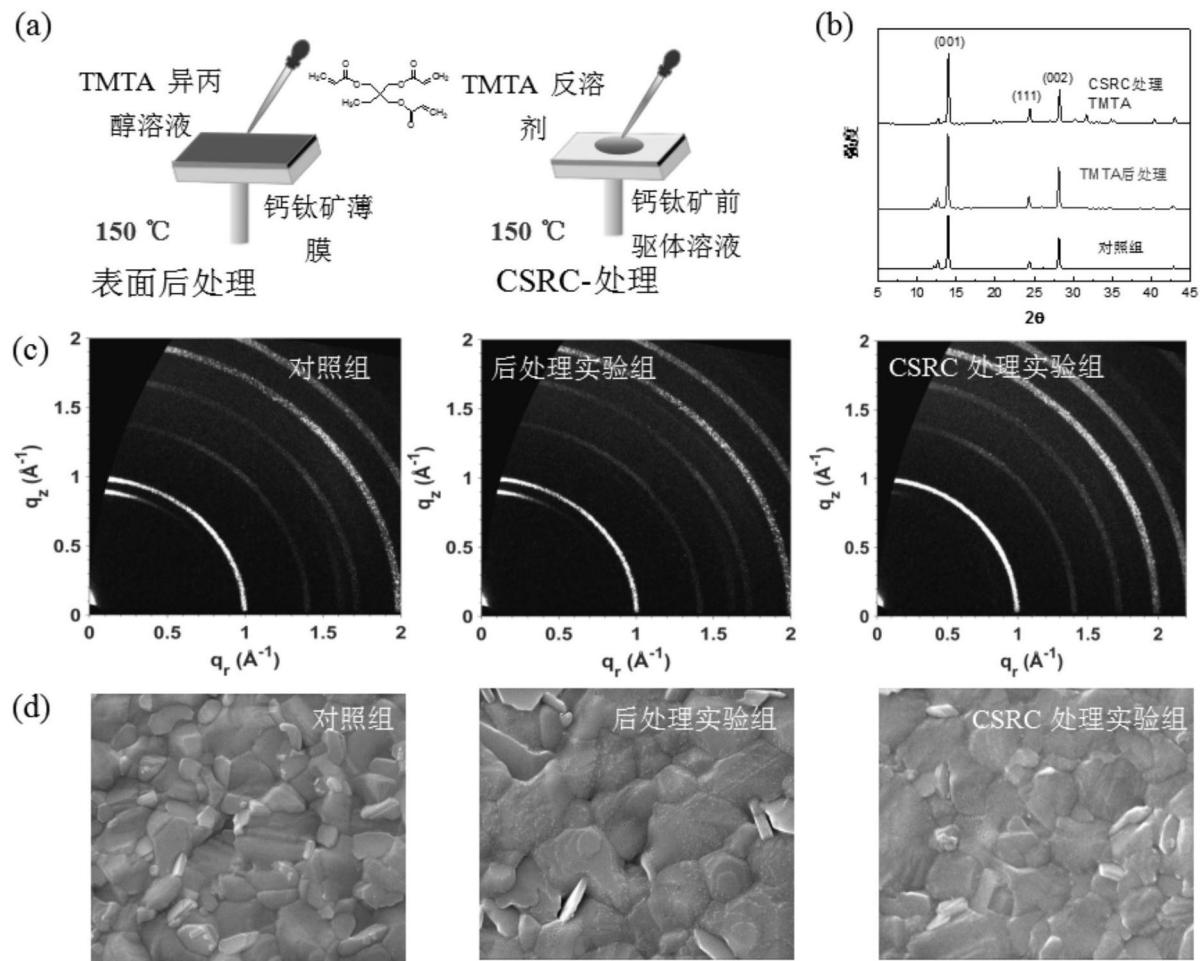


图1

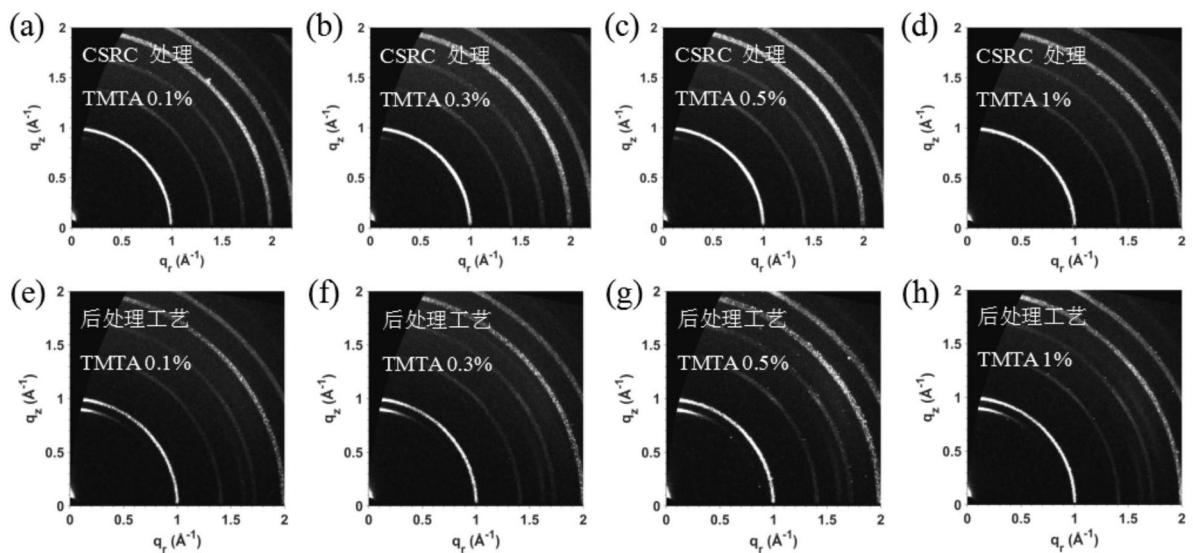


图2

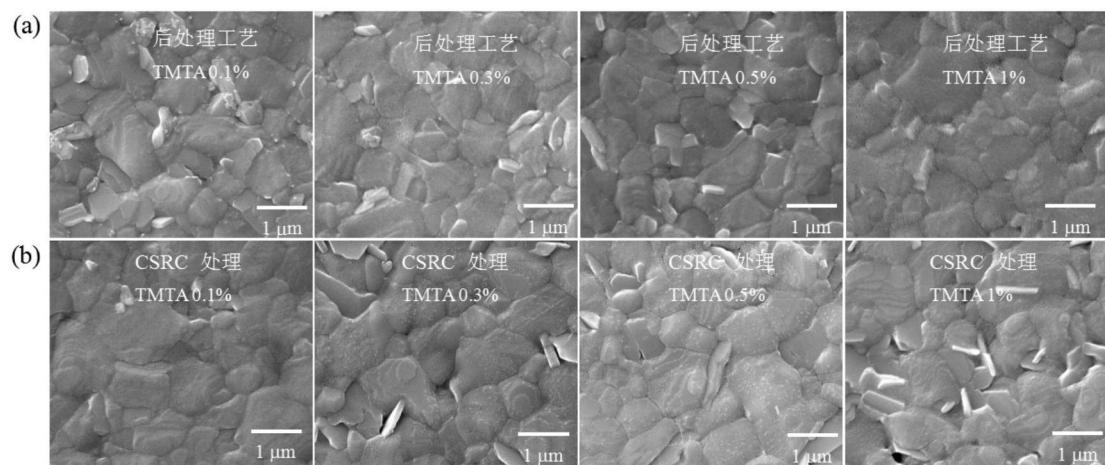


图3

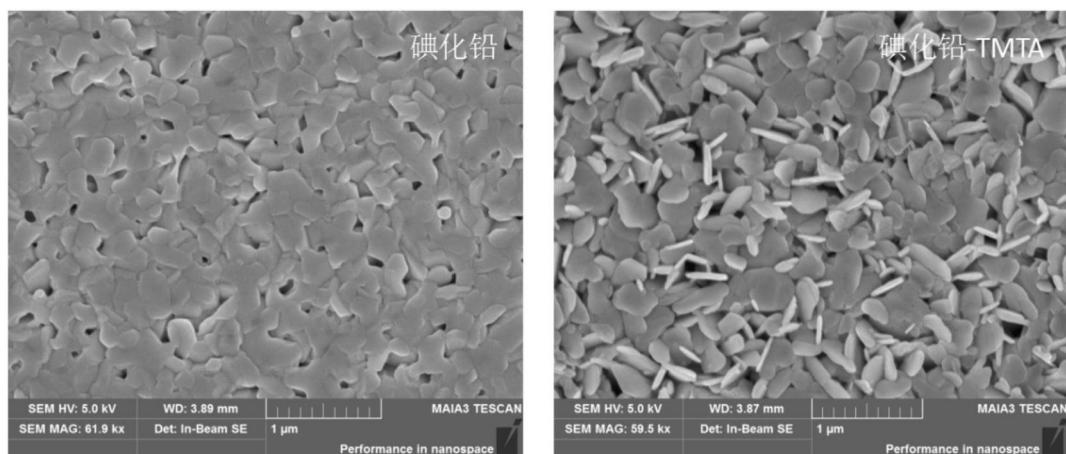


图4

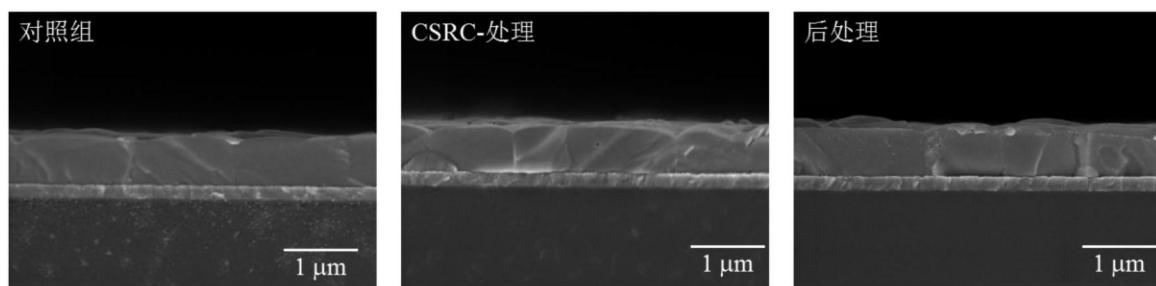


图5

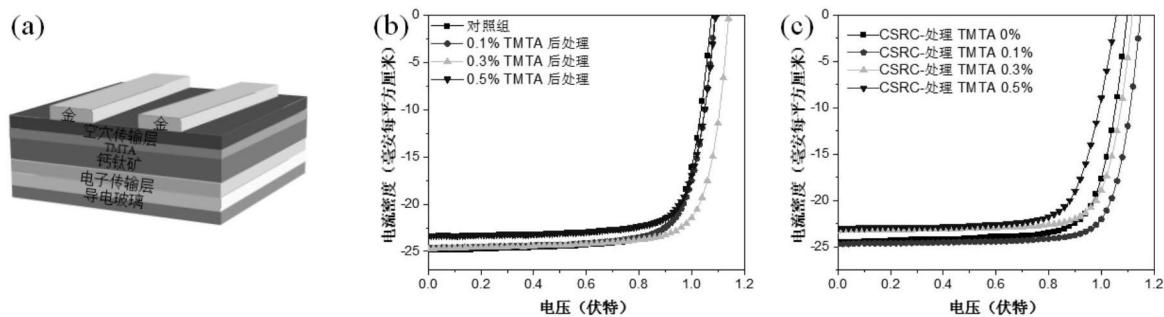


图6

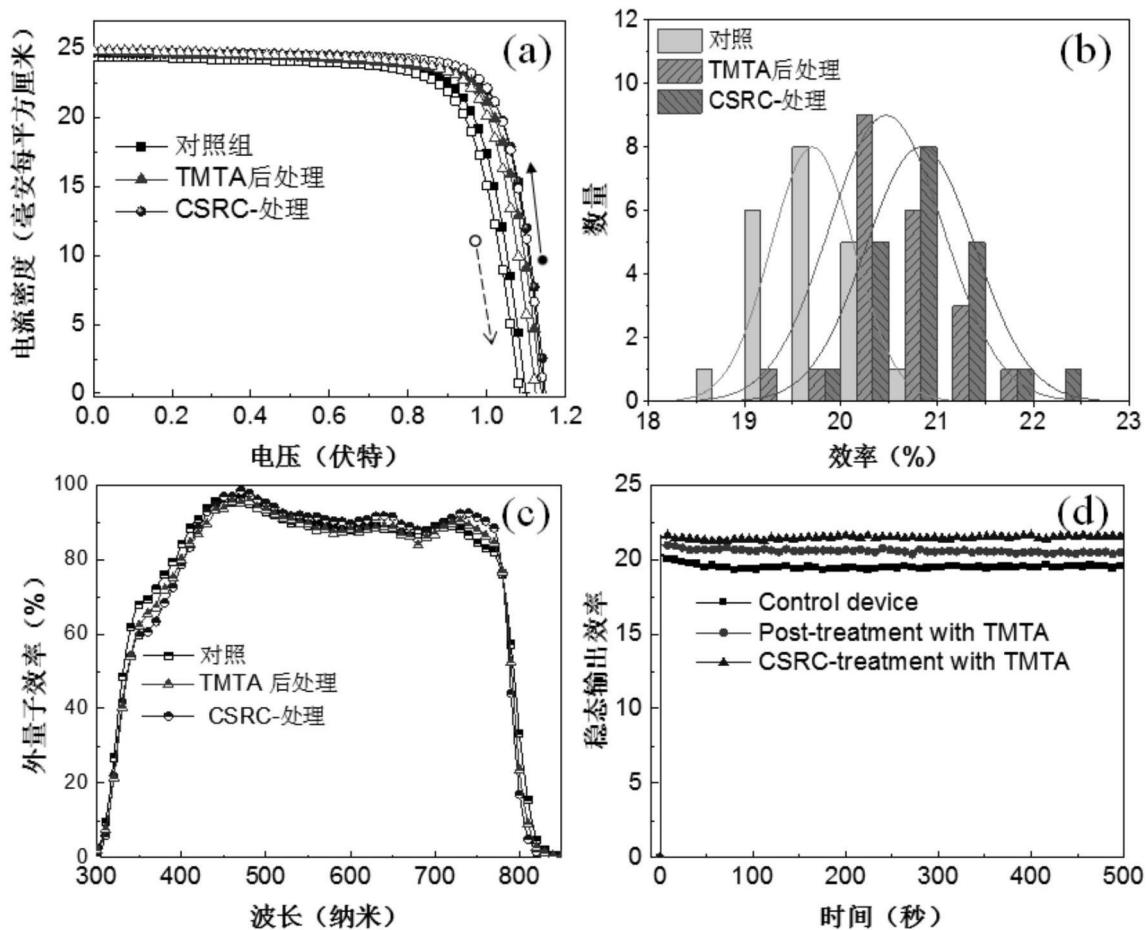


图7

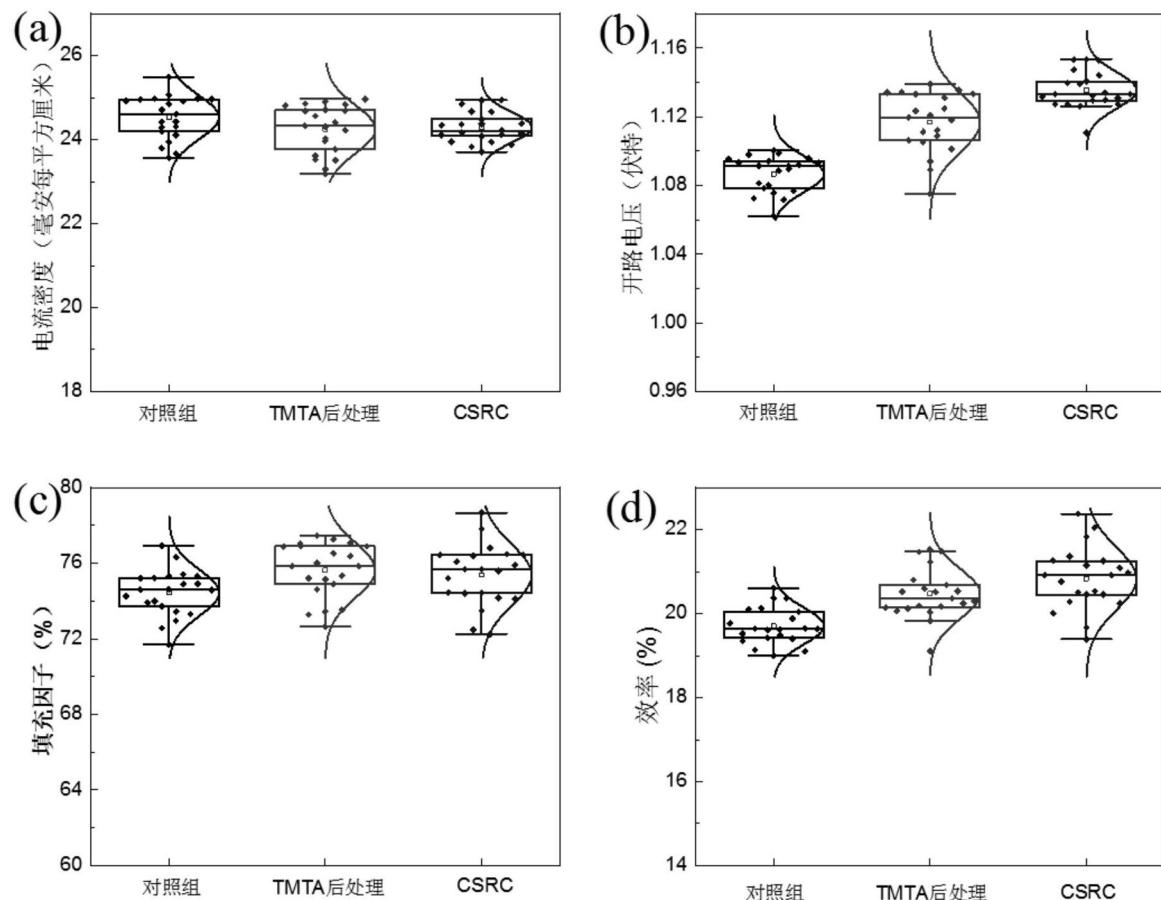


图8

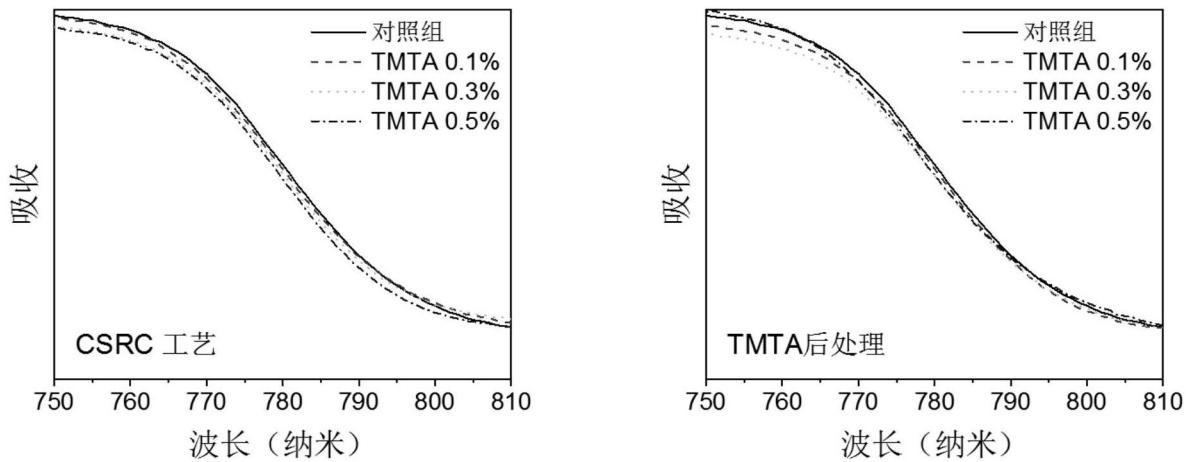


图9

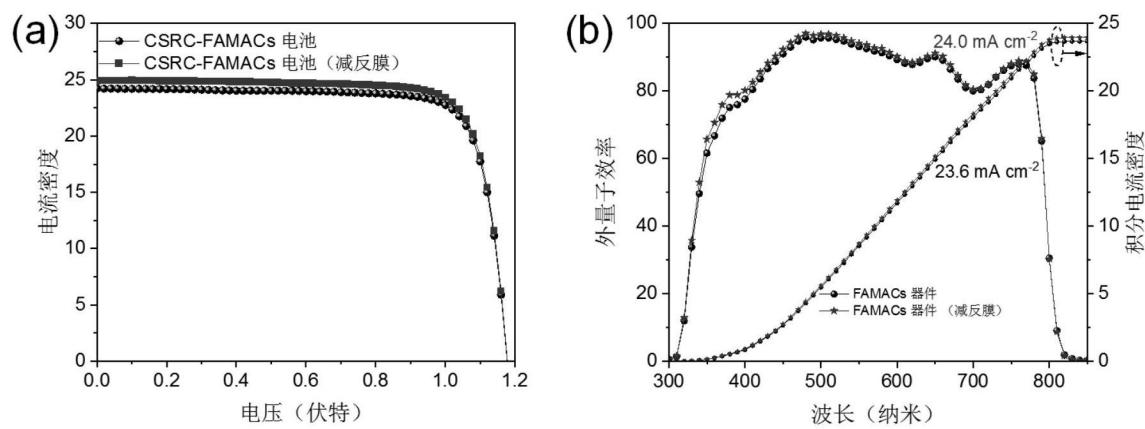


图10

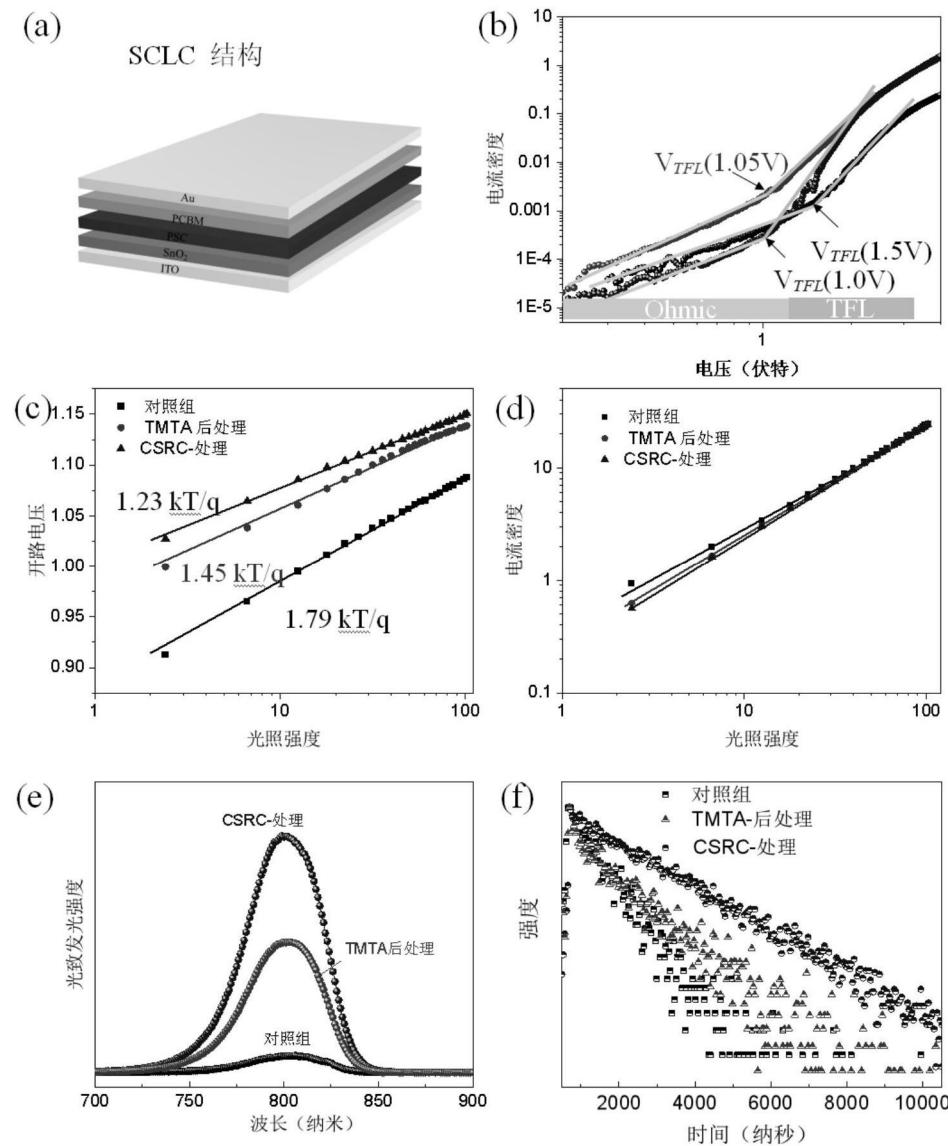


图11

TMTA 后处理

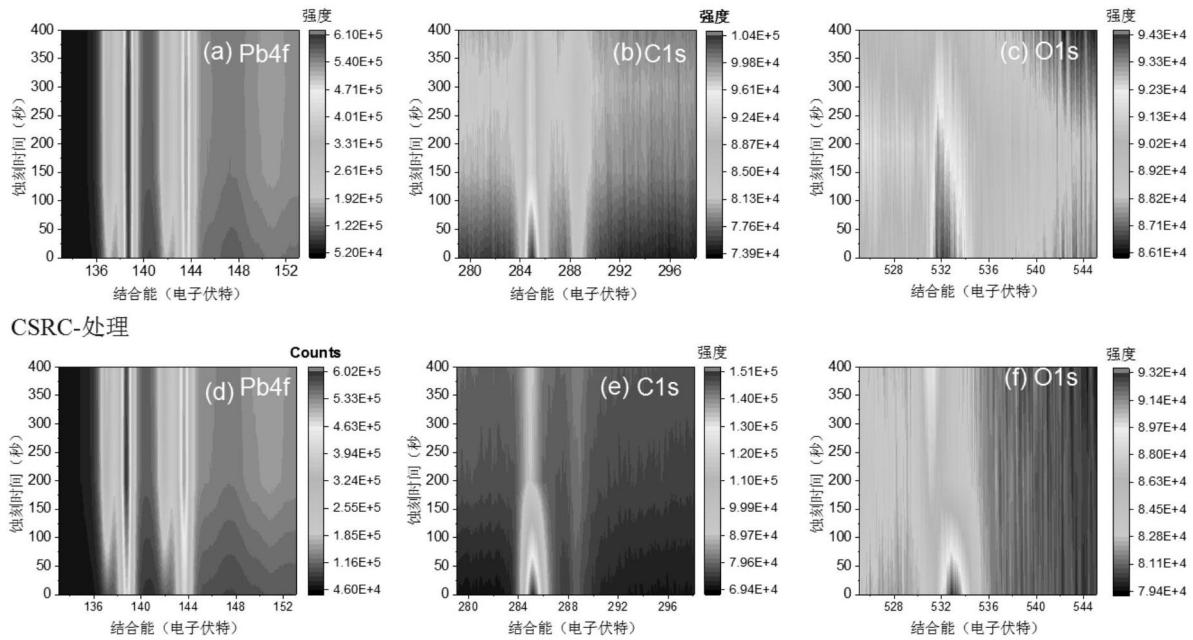


图12

TMTA后处理

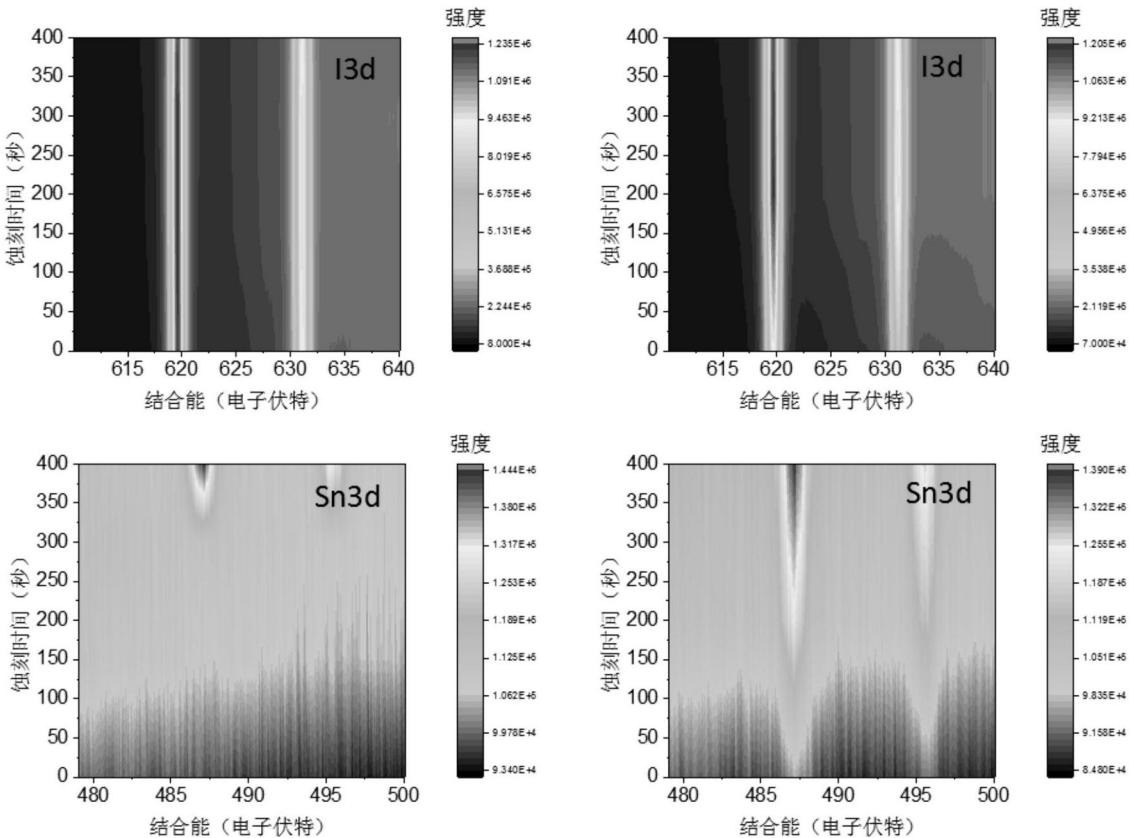


图13

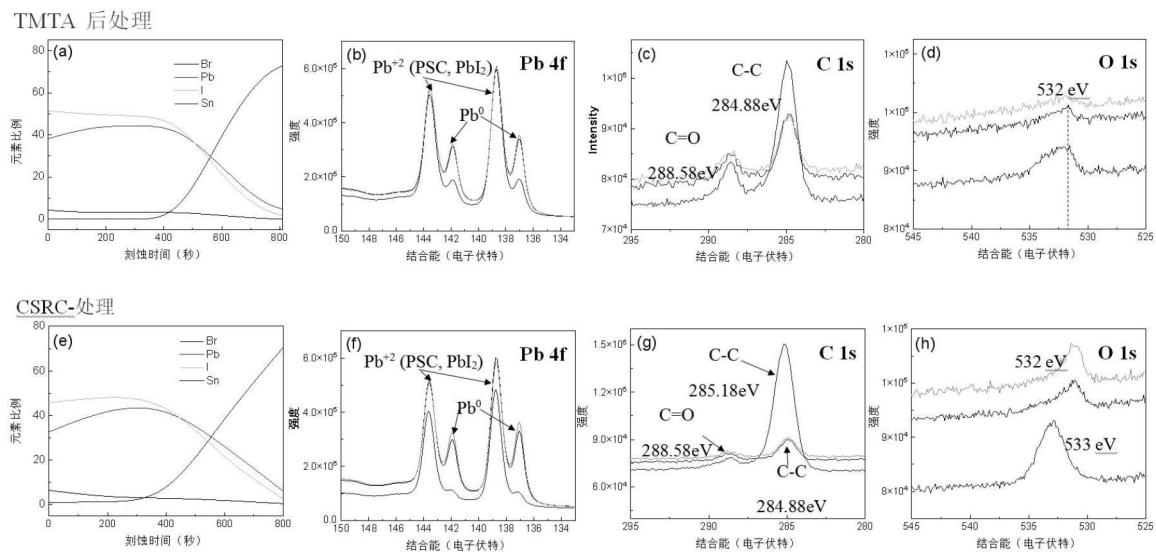


图14

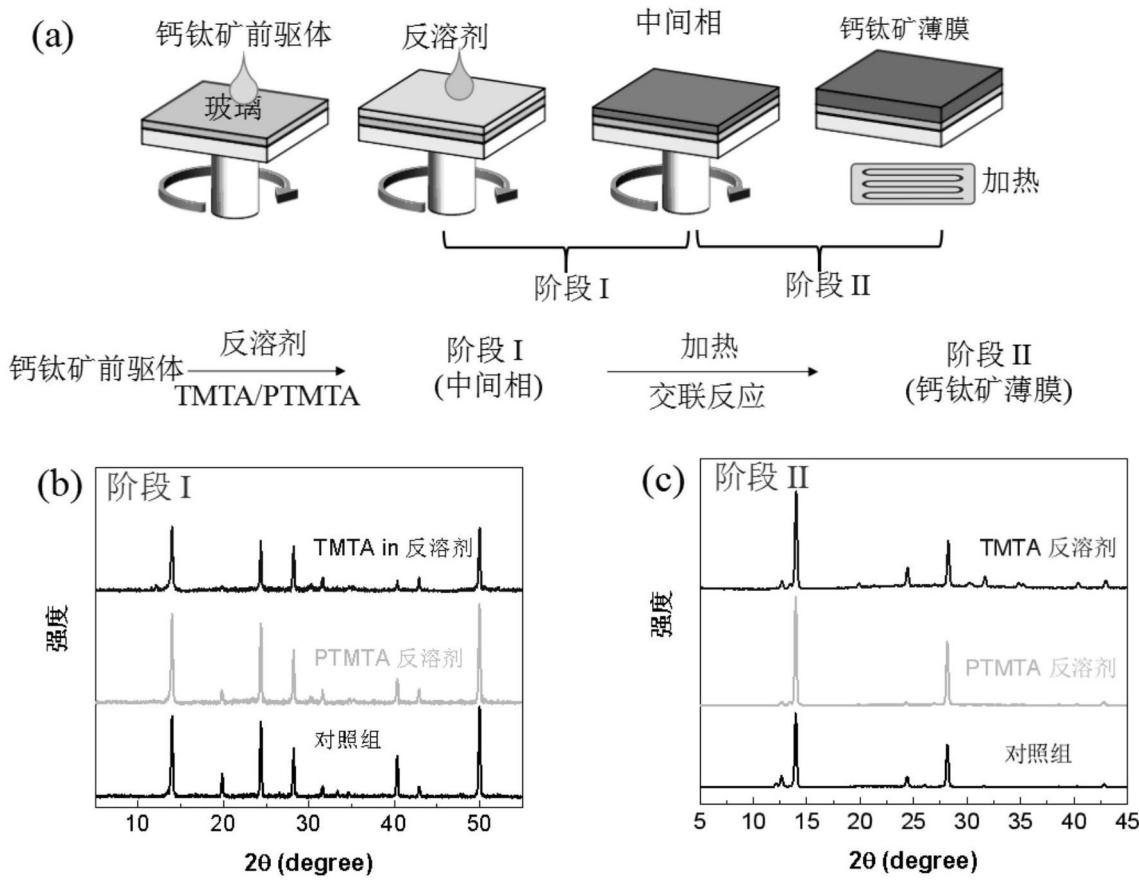


图15

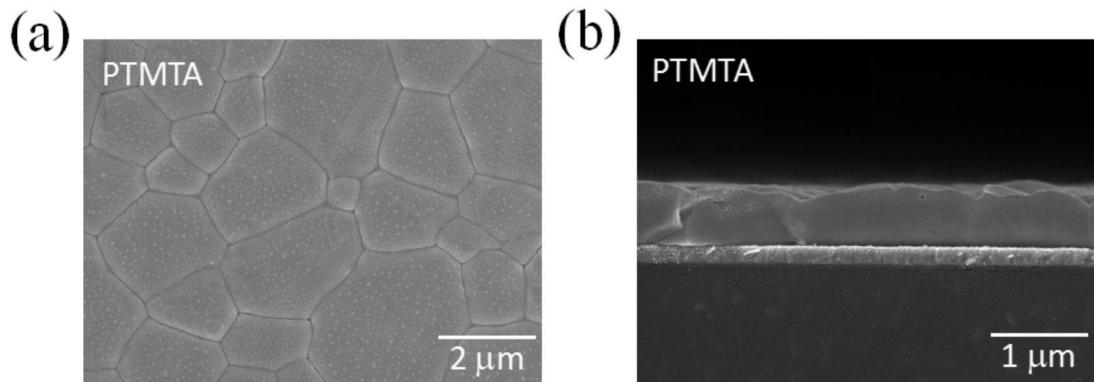


图16

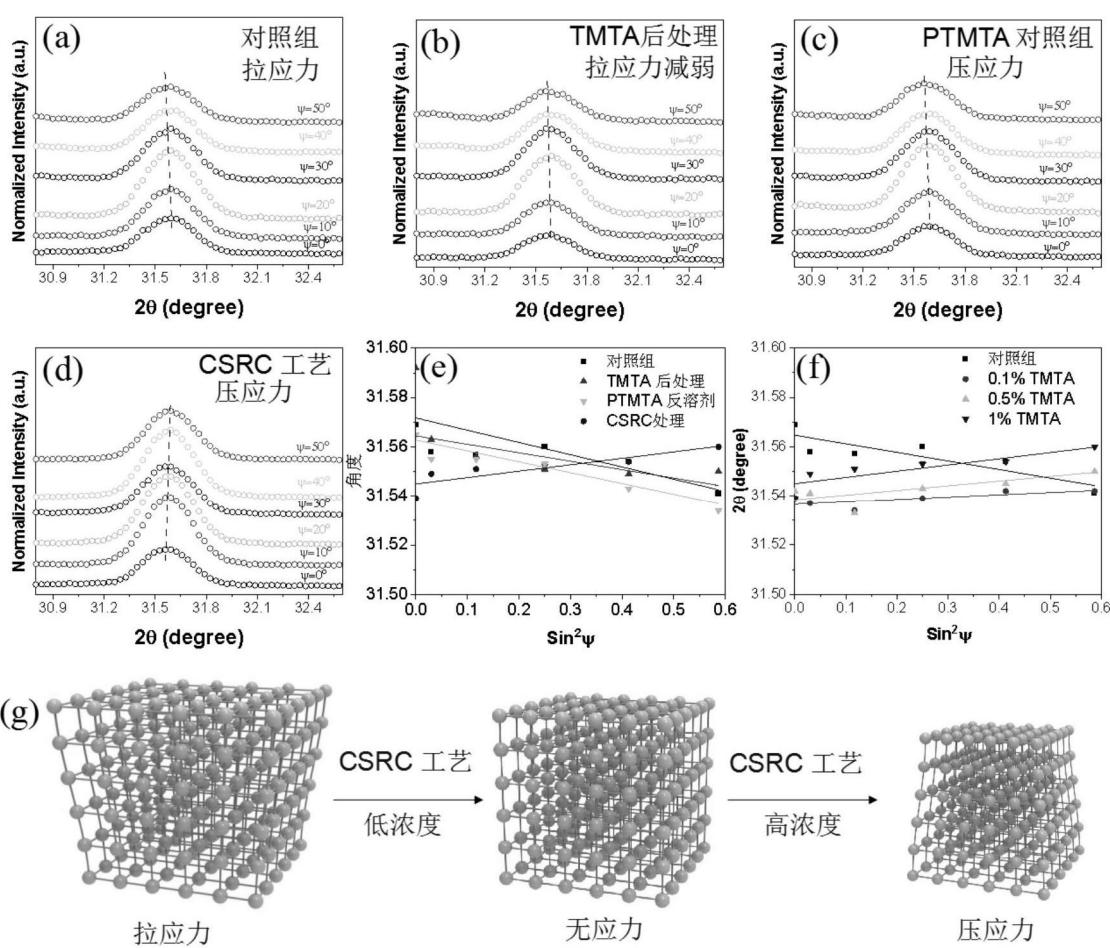
**Cross-linking enabled Strain Regulating Crystallization (CSRC)**

图17

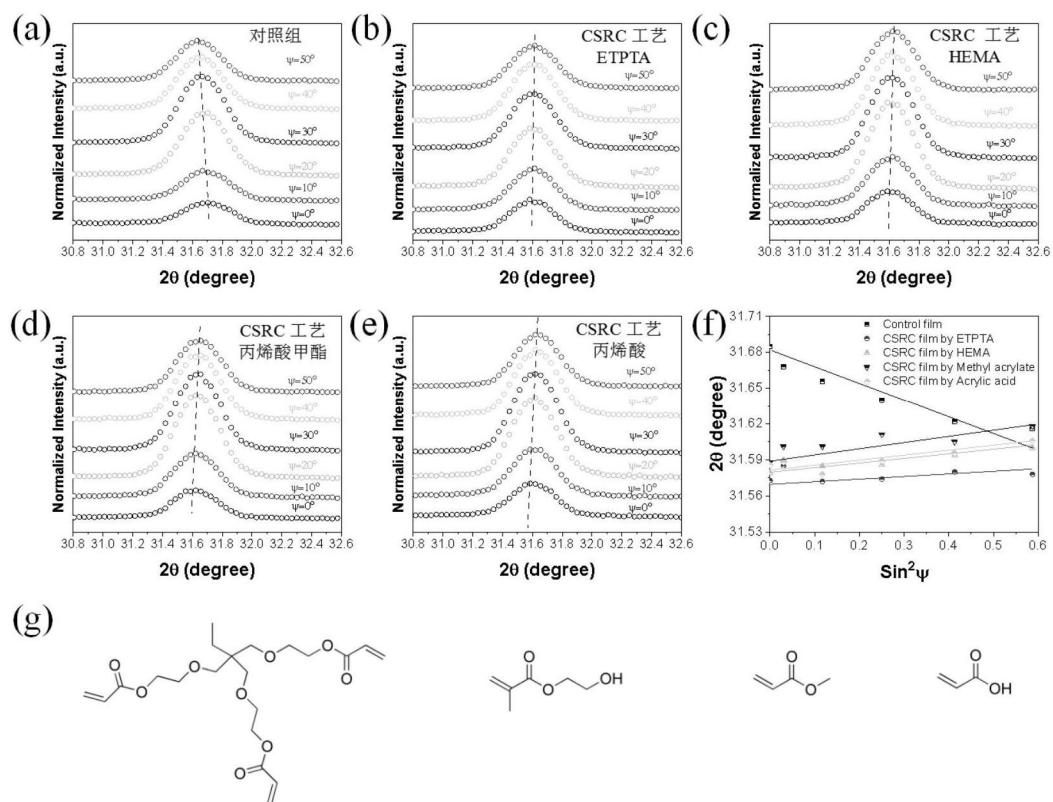


图18

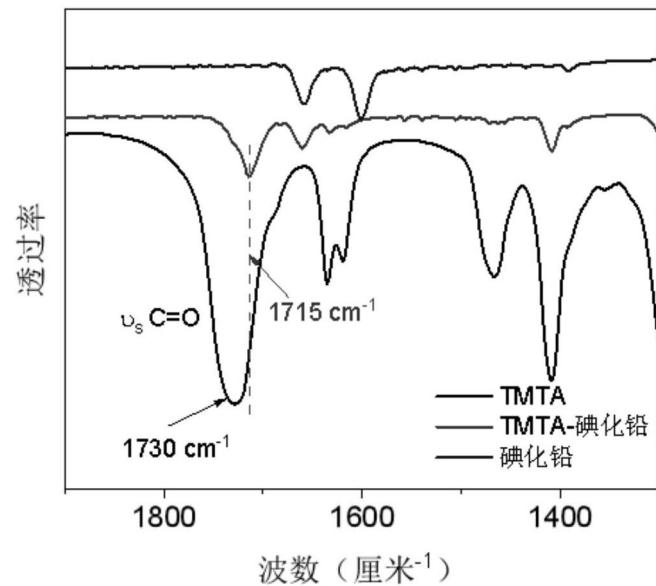


图19

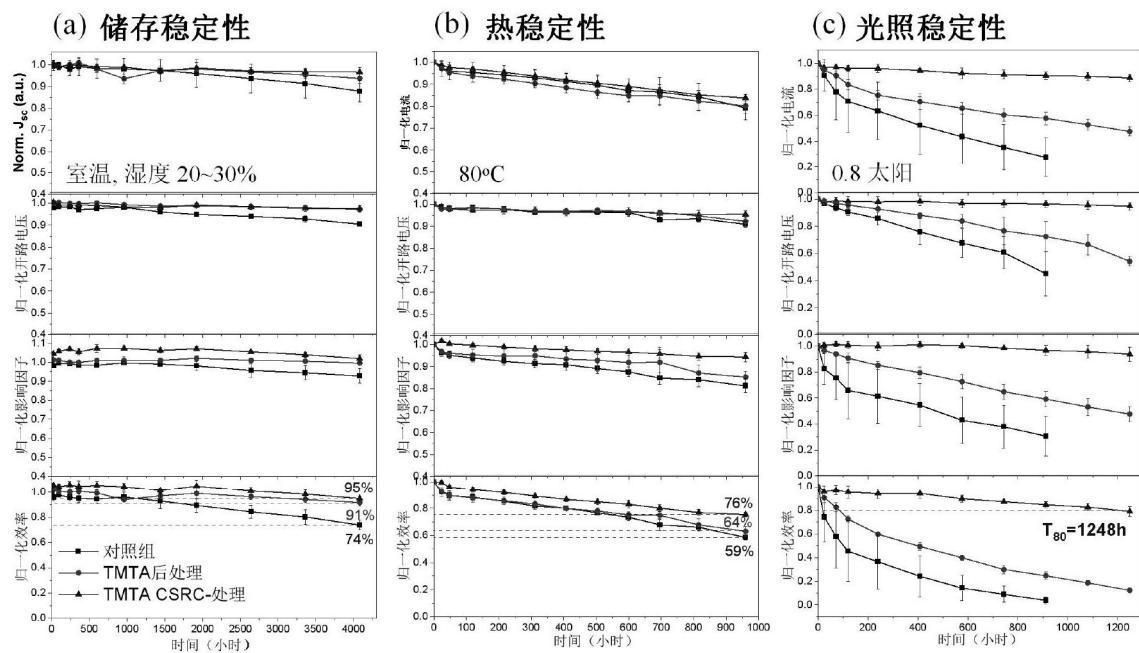


图20

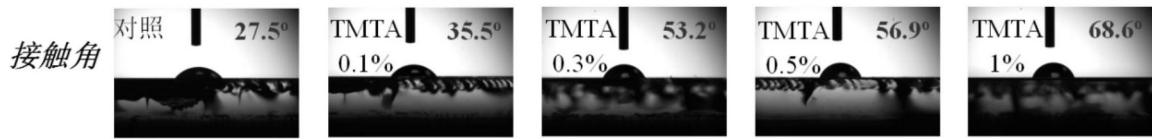


图21

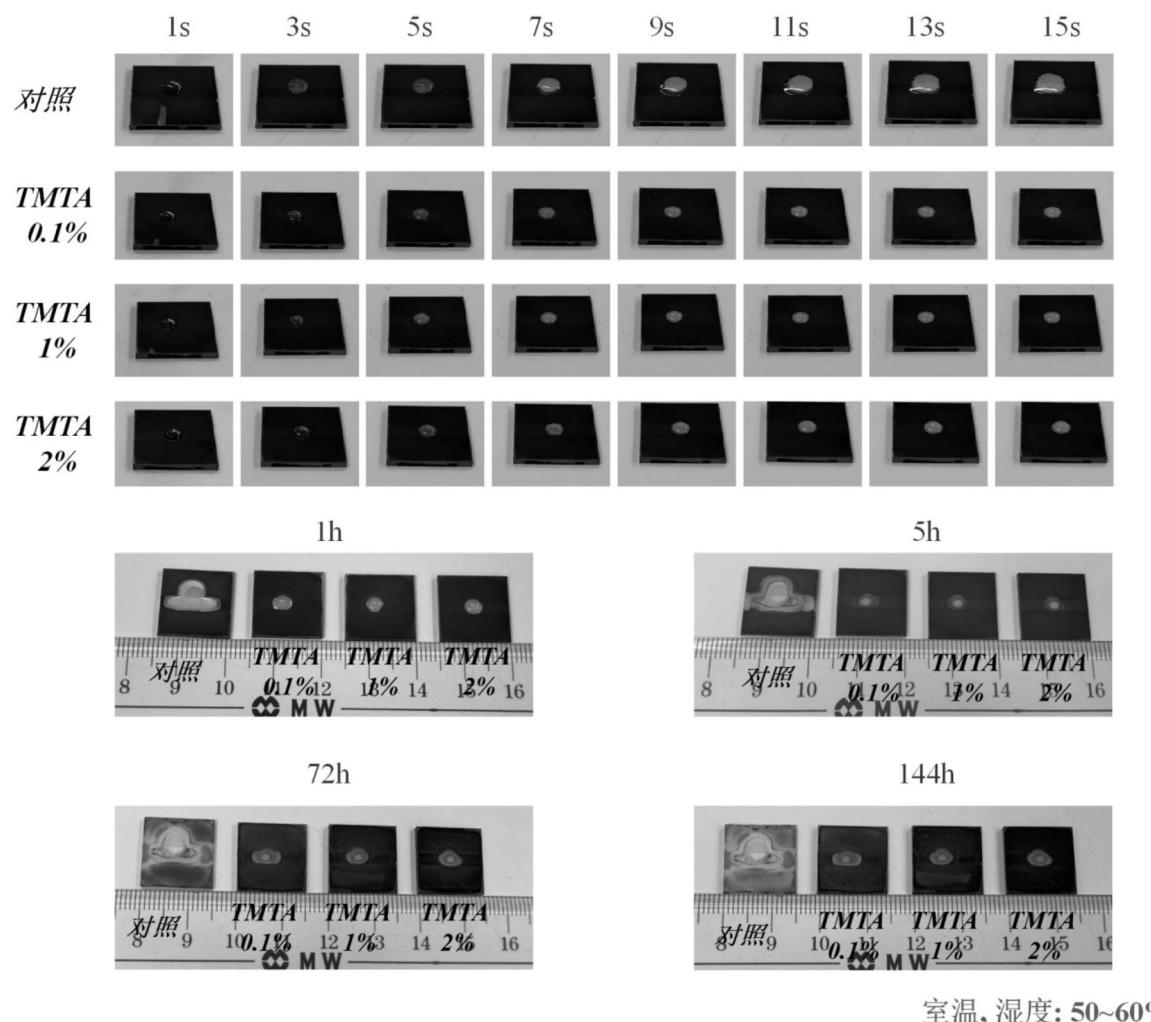


图22