

双硫脲后处理诱导的钙钛矿膜二次结晶和钝化

侯文静* 马钰婷 韩高义*
(山西大学分子科学研究所, 太原 030006)

摘要: 有机-无机杂化钙钛矿较低的缺陷形成能和表面的悬挂键会导致其薄膜中产生铅缺陷。这些深能级缺陷会直接引起载流子的非辐射复合, 导致有机-无机杂化钙钛矿光伏器件的界面接触和载流子传输效率变差, 最终降低了器件的综合性能。采用双硫脲作为钙钛矿薄膜表面的二次结晶诱导剂和铅缺陷钝化剂, 通过对钙钛矿膜进行后处理的方法实现对钙钛矿薄膜的形貌调控和缺陷钝化。进一步的研究结果表明, 双硫脲通过与铅离子配位的方式有效地钝化了铅缺陷, 并诱导了表面钙钛矿晶体的二次结晶, 改善了薄膜质量, 进而提高了器件的综合性能。

关键词: 双硫脲; 后处理; 钝化; 铅缺陷; 钙钛矿太阳能电池

中图分类号: O649; P578.4*91

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)08-1414-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.182

Secondary Crystallization and Passivation of Perovskite Film Induced by Dithizone Post-treatment

HOU Wen-Jing* MA Yu-Ting HAN Gao-Yi*
(Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The low defect formation energy and surface dangling bonds of organic-inorganic hybrid perovskite can cause the formation of Pb defects in the film. Pb defects belong to the deep level defects, which can reduce the device performances by acting as the charge trap sites to accelerate the non-radiative recombination of carriers, and resulting in poor interface contact and carrier transmission performance. Therefore, passivating the Pb defects in perovskite film is necessary. In this study, dithizone was used as the secondary crystallization inducer and Pb defect passivator of the organic-inorganic hybrid perovskite film. After post-treating the perovskite film with dithizone, the size of the perovskite grains and the film morphology were regulated. Further research results show that dithizone can passivate the Pb defects effectively by coordinating with lead ions, induce secondary crystallization of perovskite crystals, improve the quality of the film, and thus enhancing the device efficiency and stability.

Keywords: dithizone; post-treatment; passivate; Pb defects; perovskite solar cells

0 引言

太阳能的开发利用对我国碳中和目标的实现具有重要意义。太阳能电池是实现太阳能利用的重要技术手段。基于有机-无机杂化钙钛矿半导体材料的钙钛矿太阳能电池由于具有较高的光电转

换效率, 受到科学界的广泛关注^[1]。研究人员在对材料、界面和制备工艺进行系列优化后, 已将钙钛矿太阳能电池的光电转换效率迅速提升至 25.5%, 但其产业化进程依然受到稳定性欠佳的制约^[2-3]。

研究表明, 钙钛矿薄膜缺陷是造成电池不稳定的重要因素之一^[4]。导致薄膜中形成缺陷的因素包

收稿日期: 2021-04-05。收修改稿日期: 2021-06-24。

国家自然科学基金(No.61804091)和山西省自然科学基金(No.201901D211127)资助。

*通信联系人。E-mail: han_gaoyis@sxu.edu.cn, houwenjing@sxu.edu.cn

括以下几个方面:其一,钙钛矿材料的缺陷形成能较低,当其在高温退火时会快速结晶,不可避免地在钙钛矿薄膜中引入高密度缺陷^[5];其二,钙钛矿薄膜表面存在的悬挂键使钙钛矿的结构稳定性差,在吸湿或受热后会从晶界处发生分解,进而在钙钛矿晶体结构中引入缺陷^[6];其三,钙钛矿薄膜中的应力会造成钙钛矿的晶格扭曲或相分离,这也会在钙钛矿薄膜中引入缺陷^[7]。钙钛矿材料的离子晶体特性使薄膜中的缺陷常带有电荷^[8]。如钙钛矿前驱体结晶的高温热退火过程会引起有机胺快速挥发,导致在钙钛矿薄膜表面留下未配位或配位不完全的 Pb^{2+} ,其在加热或者光照条件下会被还原为 Pb^0 ^[9-10]。 Pb^{2+} 和由之还原得到的 Pb^0 都属于铅的深能级缺陷,可作为电荷限域位点加速载流子的非辐射复合,导致钙钛矿的进一步分解,使器件的界面接触变差。这些铅缺陷还容易引起钙钛矿薄膜表面的电荷累积和局部能级偏移,进而导致内建电场的形成和不理想的能带结构,不利于界面处载流子的传输性能^[11-12]。因此,钝化薄膜中的铅缺陷有利于提高器件的综合性能。

现有的钝化铅缺陷的方法主要有以下3大类:(1)通过离子键作用钝化铅缺陷。带负电荷的 Cl^- 和 $-\text{COO}^-$ 可以与 Pb^{2+} 通过离子键相连,达到钝化铅缺陷的目的^[13-14]。研究表明, Cl^- 的存在有利于钙钛矿的结晶过程的可调性,通过使钙钛矿晶粒增大的方式减少晶界^[15],还可以通过掺杂或者钝化铅缺陷的方式改变钙钛矿薄膜晶界处或钙钛矿膜/传输层界面处的电子性质^[16]。(2)通过配位键相互作用钝化铅缺陷。路易斯酸性的铅缺陷可以通过接收来自路易斯碱的电子实现二者之间的配位。用于钝化铅缺陷的路易斯碱类化合物一般含有氮、硫、氧等原子,这些原子通过所含的孤对电子与 Pb^{2+} 发生配位,以钝化铅缺陷^[17-18]。如吡啶衍生物、含 $-\text{NH}_2$ 的化合物和具有 π -共轭体系的小分子等路易斯碱均可被用于钝化铅缺陷^[17-20]。(3)通过在钙钛矿活性层中引入氧化还原离子对(如 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$)消除 Pb^0 缺陷, Eu^{3+} 可以将 Pb^0 缺陷氧化^[10]。

在钝化铅缺陷时,以上化合物常作为添加剂被加入钙钛矿前驱体溶液中使用。与加入添加剂的方式不同,对钙钛矿薄膜进行后处理不仅可以钝化铅缺陷,还可诱导钙钛矿二次结晶以改善薄膜的形貌,减少薄膜中的缺陷态,进而提升器件性能。双硫脲(DTZ)是一种常用的铅指示剂,可以与铅离子发生螯合反应,并伴随着由绿到红的颜色变化。这主

要是因为DTZ所含的杂原子上有孤对电子,具有路易斯碱的特性,可以与铅离子通过配位键作用相连。我们通过用DTZ对钙钛矿薄膜表面进行后处理,一方面诱导已结晶的钙钛矿薄膜发生二次结晶,以改善钙钛矿薄膜的形貌,使晶粒增大,晶界减少;另一方面通过配位键作用钝化薄膜中的铅缺陷,进而提高器件综合性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂和原料

二氧化锡胶体溶液(SnO_2 ,质量分数15%)、无水异丙醇(IPA)、无水 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、4-叔丁基吡啶、无水二甲基亚砜(DMSO)、无水乙腈、无水氯苯(CB)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(Li-TFSI)和双硫脲(DTZ)购自Alfa Aesar公司;碘甲烷($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,MAI)、溴甲烷($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$,MABr)、氯甲烷($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$,MACl)和碘甲脒($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{I}$,FAI)购自Creatcell Solar公司;碘化铅(PbI_2)、碘化铯(CsI)和2,2',7,7'-四[N,N -二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二茆(spiro-OMeTAD)购自西安宝莱特光电科技有限公司;高纯银粒(99.999%)购自北京环球金鑫国际科技有限公司。

1.2 电子传输层的制备

将 SnO_2 胶体溶液用蒸馏水稀释(体积比1:5)后,超声分散15 min,经过滤膜滤去杂质得 SnO_2 胶体溶液。将其旋涂在掺氟氧化锡(FTO)导电玻璃基底上($3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,30 s),于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 退火30 min,最终得到FTO/ SnO_2 电子传输层。

1.3 钙钛矿薄膜的制备及DTZ后处理

在氩气填充的手套箱中,配制溶解有 $1.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PbI_2 和质量分数5.0% CsI的DMF和DMSO的混合溶液(体积比9:1),于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌12 h后过滤得到 PbI_2/CsI 前驱体溶液;配制溶解有 $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MAI、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MABr、 $0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MACl和 $0.23\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FAI的异丙醇溶液,室温搅拌2 h,经过滤膜滤去杂质得有机胺前驱体溶液。

钙钛矿层制备:首先在FTO/ SnO_2 上旋涂 PbI_2 溶液($2\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,30 s),旋涂完成后,置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火处理1 min,得 PbI_2 薄膜;冷却至室温后,在 PbI_2 膜上旋涂有机胺溶液($2\,300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,30 s),然后在空气中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 退火30 min。将DTZ溶解在氯苯溶液中,制得浓度为0和 $0.12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。将其旋涂在制得的钙钛矿薄膜表面($3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,30 s),于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 退火5 min,以实现DTZ后处理。

1.4 空穴传输层的制备

配制浓度为 $260 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 Li-TFSI 的乙腈溶液;将 75.00 mg Spiro-OMeTAD 溶于 1.0 mL 氯苯,并向其中加入 $30 \mu\text{L}$ 4-叔丁吡啶和 $35 \mu\text{L}$ 锂盐溶液,得到空穴传输层溶液。将其旋涂于钙钛矿薄膜表面 ($3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 30 s),并避光氧化 12 h 制得空穴传输层。

1.5 金属电极的制备

在真空度为 $1.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时,通过热蒸镀法,在空穴传输层表面制备 150 nm 厚的 Ag 金属电极,得到完整的器件。

1.6 测试与表征

在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA)上采集样品的 X 射线粉末衍射(XRD)图;使用日本 HITACHI-JEOL-JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜采集样品的扫描电镜(SEM)图,工作电压为 10 kV;在安捷伦-8453 型二极管阵列光谱仪上测试样品的紫外可见(UV-Vis)吸收光谱;在 X 射线光电子能谱仪(英国 VG Scientific 公司, ESCAL-ab 220i-XL 型, 1486.6 eV 的单色 $\text{Al K}\alpha$ 源)上测试样品的 X 射线光电子能谱(XPS)谱图;在英国 Edinburgh-FLS980 型荧光光谱仪上采集样品的稳态荧光光谱(PL)和时间分辨的荧光光谱(TRPL);用吉时利仪器公司 2400 型数字源表采集光电流密度-电压(J - V)曲线和空间电荷限制电流(SCLC)曲线;模拟光源采用北京中教金源 CEL-S500 型模拟氙灯;用台湾光焱科技 QE-R 型量子效率测量系统测试外量子效率(EQE)。

2 结果与讨论

图 1 中的 XRD 显示,DTZ 后处理前后钙钛矿薄

膜在 14.2° 、 23.8° 和 28.2° 处均有明显的衍射峰,分别对应于 $(\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.54}\text{MA}_{0.41})\text{Pb}(\text{I}_{0.98}\text{Br}_{0.02})_3$ 钙钛矿的(110)、(211)和(220)晶面^[21]。与空白样品对比,经 DTZ 处理后的钙钛矿薄膜的 XRD 峰位没有明显变化,但位于 14.2° 和 28.2° 处的衍射峰相对强度明显增大。这表明 DTZ 处理不会对钙钛矿薄膜的组分造成影响,但可以有效增强钙钛矿的结晶度。此外,空白样品在 12.6° 处出现了残留 PbI_2 的(001)晶面的衍射峰^[22],说明 PbI_2 未能完全参与反应形成钙钛矿,残余的 PbI_2 会通过增加串联电阻使器件性能减弱。经 DTZ 处理后, 12.6° 处 PbI_2 的衍射峰强度明显下降,表明 DTZ 可以促进 PbI_2 反应生成钙钛矿。

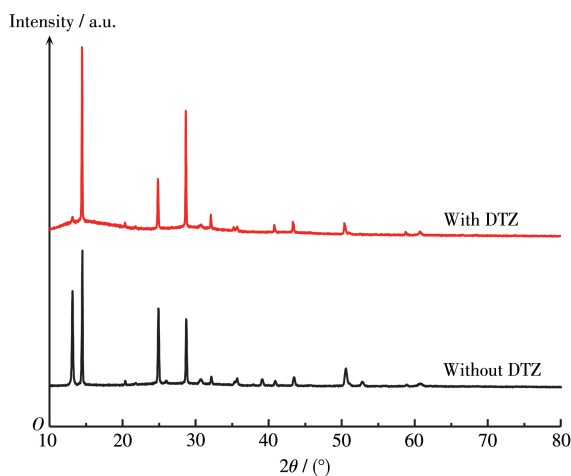


图 1 有、无 DTZ 处理的钙钛矿薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of perovskite films with and without DTZ treatment

从图 2a 可以发现,无 DTZ 处理的钙钛矿薄膜的表面和截面均有较多的针孔,这些针孔增加了薄膜中形成缺陷的界面,并作为光生载流子的复合中心影响器件性能。与空白样品相比,图 2b 中经 DTZ 处理的钙钛矿薄膜在表面和截面处的针孔和晶界数

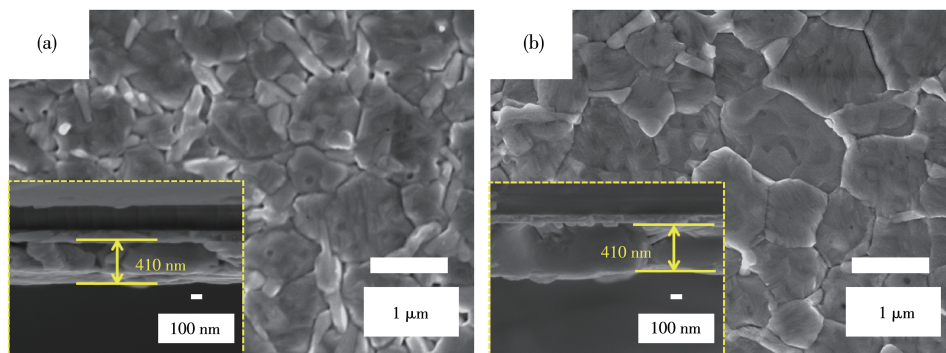


图 2 (a)无 DTZ 处理和(b) DTZ 处理的钙钛矿薄膜的表面和截面 SEM 图

Fig.2 Surface and cross-sectional SEM images of perovskite films (a) without DTZ treatment and (b) with DTZ treatment

量明显减少,且晶粒尺寸明显增大。

为了研究DTZ处理使钙钛矿晶粒增大的原因,首先将DTZ溶液滴在钙钛矿薄膜表面并浸润不同时间,然后旋涂除去多余的DTZ溶液后对其微观形貌进行观察。与图3a中的空白样品相比,图3b中DTZ溶液浸润10 s的钙钛矿薄膜表面被溶解;图3c中浸润20 s的钙钛矿薄膜的近表面被溶解。图3d中浸润30 s的钙钛矿薄膜中有明显的晶粒黏结现象。这是由于DTZ可以与钙钛矿薄膜中的铅整合,使钙钛矿薄膜的近表面溶解成可流动的液态,进而使钙钛矿晶粒黏结。取浸润30 s的钙钛矿薄膜进行

退火,在晶界处有黏结的钙钛矿晶粒在后续的退火过程中重新结晶。随着退火时间的延长,晶粒逐渐长大,晶界数量逐渐减少。载流子常在晶界和针孔处发生非辐射复合。以上结果表明DTZ可以通过诱导钙钛矿薄膜二次结晶,以修复钙钛矿薄膜中的针孔,增大晶粒,减少晶界,有利于减少与针孔和晶界相关的载流子非辐射复合。

为了证明DTZ可以与 Pb^{2+} 进行配位,我们测试了DTZ、 PbI_2 、DTZ/ PbI_2 溶液的紫外可见吸收光谱图并示于图4a。DTZ的氯苯溶液呈墨绿色,其紫外可见吸收峰位于310、330、450和630 nm; PbI_2 的DMF/

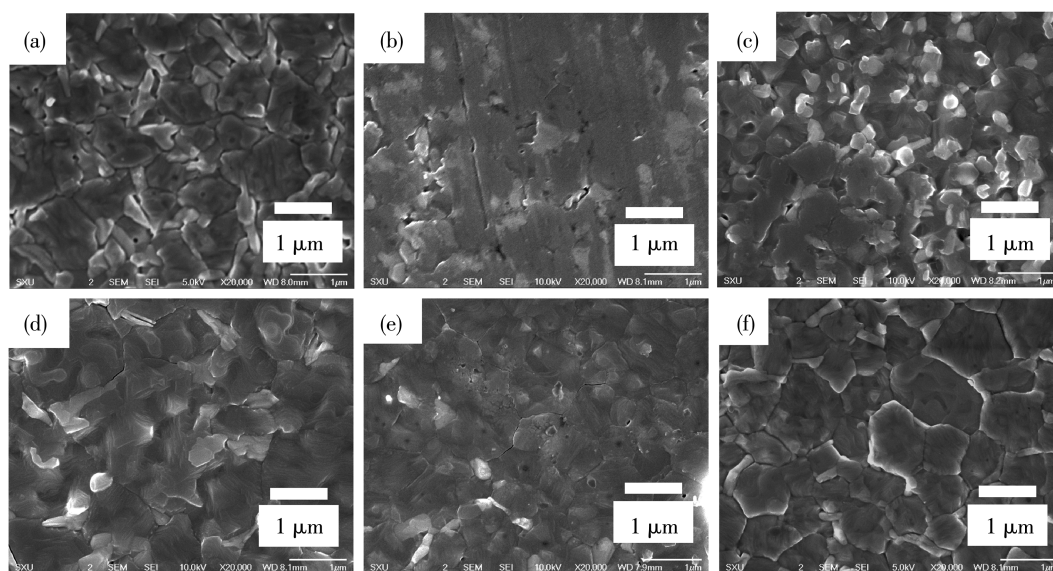


图3 经DTZ溶液浸润不同时间的钙钛矿薄膜的SEM图:(a) 0 s、(b) 10 s、(c) 20 s和(d) 30 s; 浸润30 s的钙钛矿薄膜退火不同时间的SEM图:(e) 2.5 min和(f) 5.0 min

Fig.3 SEM images of perovskite films dipped by DTZ solution for different times: (a) 0 s, (b) 10 s, (c) 20 s and (d) 30 s; SEM images of perovskite films with 30 s dipped and annealed for different times: (e) 2.5 min and (f) 5.0 min

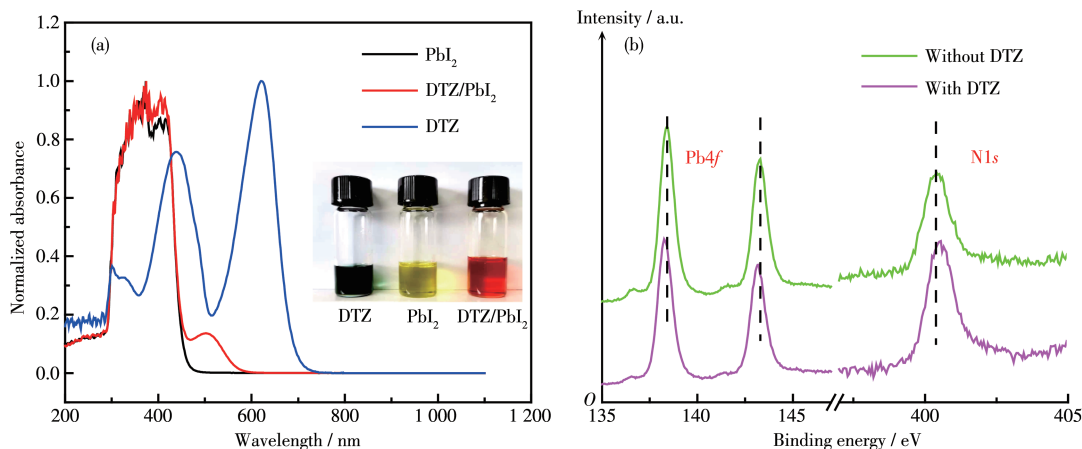


图4 (a) DTZ、 PbI_2 和DTZ/ PbI_2 溶液的UV-Vis吸收光谱图;(b) 有、无DTZ处理的钙钛矿薄膜的XPS谱图

Fig.4 (a) UV-Vis absorption spectra of DTZ, PbI_2 and DTZ/ PbI_2 solution; (b) XPS spectra of perovskite films with and without DTZ treatment

DMSO 溶液呈黄色,其紫外可见吸收峰位于 350 和 420 nm。在黄色的 PbI_2 溶液中加入 DTZ 后,溶液由黄色变为红色,且其在 520 nm 处呈现出新的紫外可见吸收峰,表明生成了 DTZ-Pb 的配合物^[23]。以上 UV-Vis 吸收谱图的结果表明 DTZ 可与 Pb^{2+} 发生配位反应以实现铅缺陷钝化。

为了进一步验证 DTZ 和 Pb^{2+} 发生了配位,我们测试了样品的 XPS 谱图并示于图 4b。对于未经 DTZ 处理的钙钛矿薄膜, Pb 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 的结合能峰出现在 138.5 和 143.5 eV^[24], N1s 的结合能峰出现在 400.5 eV。用 DTZ 处理后, Pb4f 的结合能略为减小,而 N1s 的结合能略微升高。DTZ 可以将其 N 原子上的孤对电子提供给 Pb^{2+} ,使 N 的电子密度减少, Pb^{2+} 的电子密度增加,进而导致 N1s 结合能升高, Pb4f 的结合能减小。这一结果说明了 DTZ 通过 N 原子与 Pb^{2+} 的配位实现铅缺陷钝化。

钙钛矿薄膜在 DTZ 处理前后的 UV-Vis 吸收谱如图 5a 所示。有、无 DTZ 处理的钙钛矿薄膜在 400~800 nm 范围内都有较好的光吸收性能,且谱图形状没有明显差别,说明用 DTZ 进行表面处理不会对钙钛矿薄膜的光吸收性质造成实质性的影响。

采用 SCLC 法研究了钙钛矿薄膜中的缺陷密度(图 5b)。SCLC 曲线可以分为欧姆区域、缺陷填充区域和无缺陷的 SCLC 区域。在缺陷填充区域,随着电压的增大,载流子开始填充到缺陷态直至达到缺陷的填充极限(TFL),并出现无缺陷的 SCLC 区域。样品的缺陷密度(N_{defects})可以根据式 1 计算:

$$N_{\text{defects}} = (2\epsilon\epsilon_0 V_{\text{TFL}}) / (eL^2) \quad (1)$$

其中真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, V_{TFL} 为缺陷的填充极限电压,元电荷 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, 钙钛矿薄膜的厚度 $L = 410 \text{ nm}$, ϵ 代表钙钛矿的相对介电常数。

经 DTZ 处理后钙钛矿薄膜的缺陷密度从 $3.60 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 降低至 $2.07 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,说明 DTZ 后处理可减少钙钛矿薄膜的缺陷密度。这是由于 DTZ 诱导钙钛矿二次结晶的过程中,可以减少晶界缺陷并钝化铅缺陷。

图 6a 中,相较于无 DTZ 处理的样品,经 DTZ 处理后钙钛矿薄膜在 786 nm 处的 PL 峰强度明显增强,表明 DTZ 处理可使非辐射复合减少。利用指数拟合方程(2 和 3)对图 5b 中的 TRPL 衰退曲线进行拟合,以研究载流子复合的机理。

$$F(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) + B \quad (2)$$

$$T_{\text{av}} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3) \quad (3)$$

其中 A_i 、 τ_i ($i=1, 2, 3$) 和 τ_{av} 分别代表不同衰减阶段的振幅、寿命和平均寿命, B 代表基线偏移量。如表 1 所列,经 DTZ 处理后钙钛矿薄膜中载流子的平均寿命为 82.78 ns,比未处理样品的平均寿命(65.00 ns)更长。这是由于 DTZ 后处理可以使晶界减少,钝化铅缺陷,进而使与晶界和铅缺陷相关的非辐射复合减少。

钙钛矿光伏器件的性能测试结果示于图 7a 和表 2 中。在反扫条件下,无 DTZ 处理的器件的短路电流密度 $J_{\text{sc}} = 23.57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、开路电压 $V_{\text{oc}} = 1.07 \text{ V}$ 、填充因子 $\text{FF} = 0.75$ 、光电转换效率 $\text{PCE} = 18.91\%$ 。经 DTZ 处理后,器件的光电性能参数均有明显升高 ($J_{\text{sc}} = 24.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $V_{\text{oc}} = 1.09 \text{ V}$ 、 $\text{FF} = 0.76$ 、 $\text{PCE} = 19.99\%$)。有、无 DTZ 处理的器件在反扫条件下的效率均比正扫条件下的效率高,且经 DTZ 处理的器件的滞后因子(0.04)比无 DTZ 处理的器件的滞后因子(0.08)更低。器件性能的提升得益于 DTZ 通过诱导钙钛矿二次结晶使因晶界产生的非辐射复合减少;同时 DTZ 可以通过配位作用钝化薄膜中的铅缺陷,

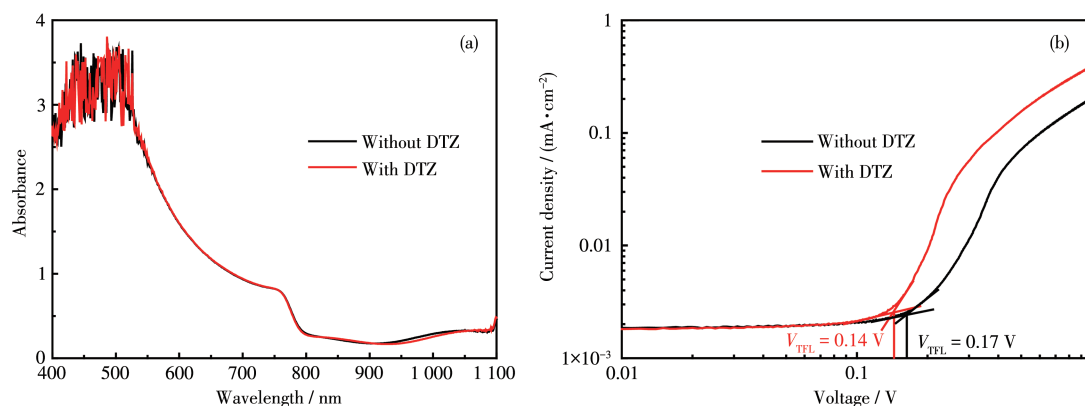


图5 有、无 DTZ 处理的钙钛矿薄膜的(a) UV-Vis 谱图和(b) SCLC 图

Fig.5 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) SCLC graphic of perovskite films with and without DTZ treatment

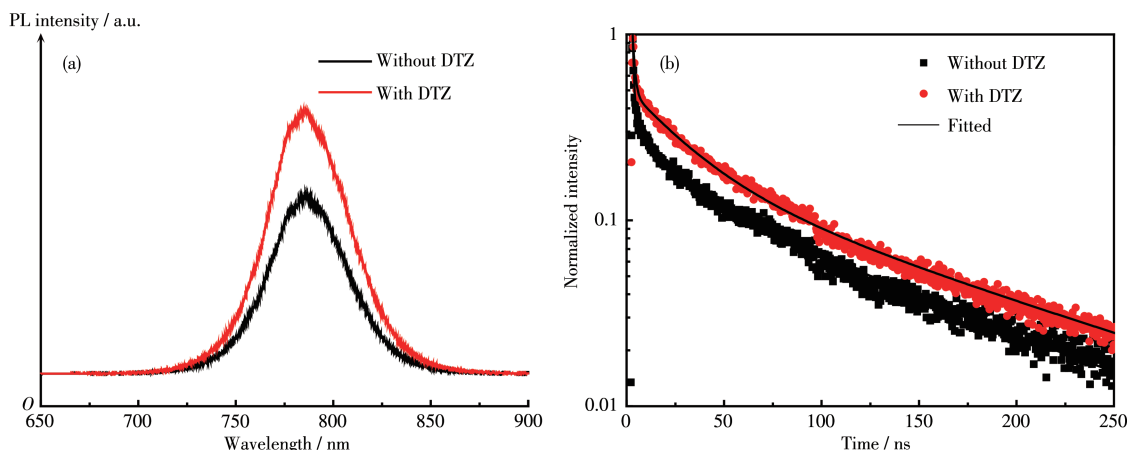


图6 有、无DTZ处理的钙钛矿薄膜的(a) PL谱图和(b) TRPL谱图

Fig.6 (a) PL spectra and (b) TRPL spectra of perovskite films with and without DTZ treatment

表1 有、无DTZ处理的钙钛矿薄膜的TRPL数据

Table 1 TRPL data of perovskite films with and without DTZ treatment

Sample	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	$\tau_{\text{av}} / \text{ns}$
Without DTZ	0.23	15.08	0.65	60.10	0.13	94.66	65.00
With DTZ	0.52	8.33	0.34	27.81	0.18	121.34	82.78

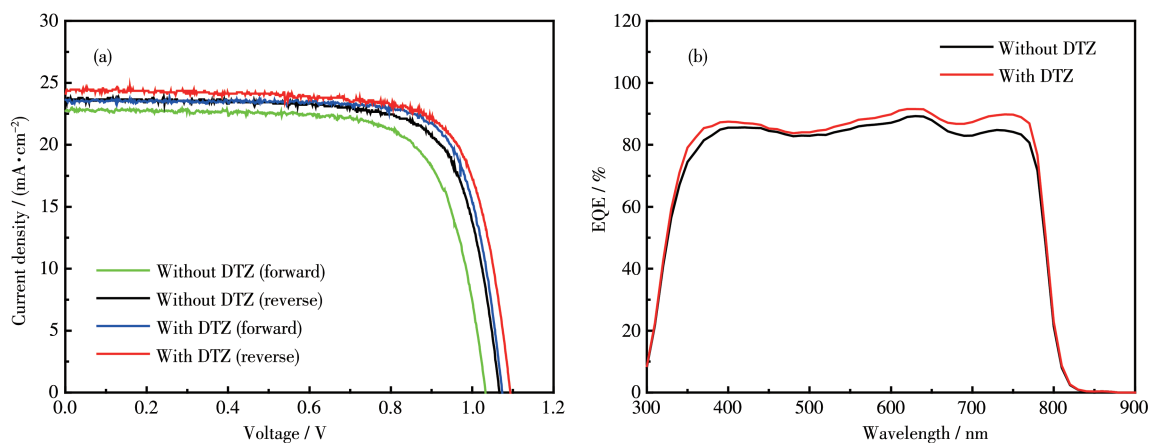


图7 有、无DTZ处理的器件的(a)正反扫J-V图和(b)EQE图

Fig.7 (a) Forward and reverse J - V curves and (b) EQE diagram of devices with and without DTZ treatment

表2 有、无DTZ处理的器件的光伏性能参数

Table 2 Photovoltaic performance parameters of devices without and with DTZ treatment

Sample	$J_{\text{sc}} / (\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$	Hysteresis index
Without DTZ (forward)	22.73	1.03	0.74	17.32	0.08
Without DTZ (reverse)	23.57	1.07	0.75	18.91	
With DTZ (forward)	23.62	1.07	0.76	19.20	0.04
With DTZ (reverse)	24.13	1.09	0.76	19.99	

使与铅缺陷有关的非辐射复合减少。图7b中DTZ处理的器件的外量子效率值和对应的积分电流($23.40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)明显高于无DTZ处理的器件的外量子效率值和积分电流($22.76 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),这一规律与

所测的电流密度规律一致。

为了比较DTZ处理前后器件的稳定性,分别测试了有、无DTZ处理的器件在空气($T=25^\circ\text{C}$,湿度36%)中储存不同时间的效率(图8)。在空气中室温

保存 500 h 后,无 DTZ 处理和 DTZ 处理的器件分别保持原有光电转换效率的 78.4% 和 90.0%,表明用 DTZ 进行后处理可以提高器件的稳定性。这一方面得益于 DTZ 可以诱导钙钛矿薄膜表面发生部分溶解和再结晶,进而修复针孔并增大钙钛矿晶粒,减少了与晶界相关的非辐射复合,从而提升器件的稳定性;另一方面得益于 DTZ 可以与 Pb^{2+} 发生配位以钝化铅缺陷,使与铅缺陷相关的非辐射复合减少,进而提升器件的稳定性^[25]。

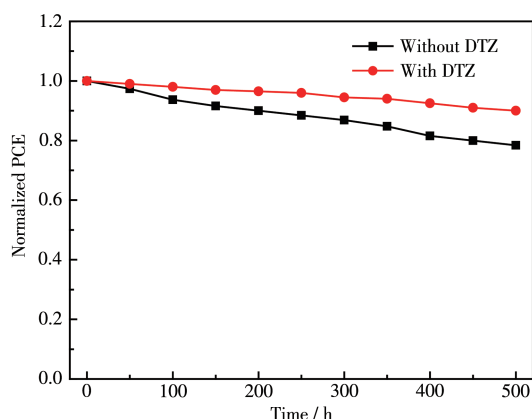


图8 有、无 DTZ 处理的器件在空气中储存不同时间的效率变化图

Fig.8 Efficiency change diagram of devices with and without DTZ treatment stored in air condition

3 结论

通过旋涂法,用双硫脲的氯苯溶液对钙钛矿薄膜进行后处理。通过对比双硫脲处理前后钙钛矿薄膜的组分、形貌结构和多种谱图的变化,证明双硫脲可以诱导钙钛矿薄膜的二次结晶,进而获得晶粒增大,晶界减少的钙钛矿薄膜;双硫脲的 N 原子可以与 Pb^{2+} 配位生成路易斯加合物,进而钝化铅缺陷;双硫脲后处理可以减少与晶界和铅缺陷相关的非辐射复合,进而导致器件综合性能的提高。因此,利用双硫脲对钙钛矿薄膜进行后处理是提高膜结晶质量、钝化铅缺陷并提高器件综合性能的有效策略。

参考文献:

[1] Alsalloum A Y, Turedi B, Zheng X P, Mitra S, Zhumekenov A A, Lee K J, Maity P, Gereige I, AlSaggaf A, Roqan I S, Mohammed O F, Bakr O M. *ACS Energy Lett.*, **2020**,**5**(2):657-662

[2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(17):6050-6051

[3] Kim S G, Le T H, Monfreid T, Goubard F, Bui T T, Park N G. *Adv. Mater.*, **2021**,**33**(12):2007431

[4] 田辉,熊启,刘鹏,张京,韩磊,张宇豪,郑永进,吴立爽,诸跃进. *无机化学学报*, **2018**,**34**(9):1710-1718

TIAN H, XIONG Q, LIU P, ZHANG J, HAN L, ZHANG Y H, ZHENG Y J, WU L S, ZHU Y J. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**,**34**(9):1710-1718

[5] Salim T, Sun S Y, Abe Y, Krishna A, Grimsdale A C, Lam Y M. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(17):8943-8969

[6] Chu Z D, Yang M J, Schulz P, Wu D, Ma X, Seifert E, Sun L Y, Li X Q, Zhu K, Lai K J. *Nat. Commun.*, **2017**,**8**:2230

[7] Zhao J J, Deng Y H, Wei H T, Zheng X P, Yu Z H, Shao Y C, Shield J E, Huang J S. *Sci. Adv.*, **2017**,**3**(11):eaao5616

[8] Chen B, Rudd P N, Yang S, Yuan Y B, Huang J S. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**,**48**(14):3842-3867

[9] Han T H, Tan S, Xue J J, Meng L, Lee J W, Yang Y. *Adv. Mater.*, **2019**,**31**(47):1803515

[10] Wang L G, Zhou H P, Hu J N, Huang B L, Sun M Z, Dong B W, Zheng G H J, Huang Y, Chen Y H, Li L, Xu Z Q, Li N X, Liu Z, Chen Q, Sun L D, Yan C H. *Science*, **2019**,**363**(6424):265-270

[11] Zhang F, Zhu K. *Adv. Energy Mater.*, **2020**,**10**:1902579

[12] Zhang M Y, Chen Q, Xue R M, Zhan Y, Wang C, Lai J Q, Yang J, Lin H Z, Yao J L, Li Y W, Chen L W, Li Y F. *Nat. Commun.*, **2019**, **10**:4593

[13] Yang S, Dai J, Yu Z H, Shao Y C, Zhou Y, Xiao X, Zeng X C, Huang J S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**,**141**(14):5781-5787

[14] Chen Q, Zhou H P, Fang Y H, Stieg A Z, Song T B, Wang H H, Xu X B, Liu Y S, Lu S R, You J B, Sun P Y, McKay J, Goorsky M S, Yang Y. *Nat. Commun.*, **2015**,**6**:7269

[15] Ye F H, Ma J J, Chen C, Wang H B, Xu Y H, Zhang S P, Wang T, Tao C, Fang G J. *Adv. Mater.*, **2021**,**33**(3):2007126

[16] Pool V L, Gold-parker A, Mcgeehie M D, Toney M F. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**(21):7240-7243

[17] Wen T Y, Yang S, Liu P F, Tang L J, Qiao H W, Chen X, Yang X H, Hou Y, Yang H G. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(13):1703143

[18] Zeng Q S, Zhang X Y, Feng X L, Lu S Y, Chen Z L, Yong X, Redfern S A T, Wei H T, Wang H Y, Shen H Z, Zhang W, Zheng W T, Zhang H, Tse J S, Yang B. *Adv. Mater.*, **2018**,**30**(9):1705393

[19] Wang F, Geng W, Zhou Y, Fang H H, Tong C J, Loi M A, Liu L M, Zhao N. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(45):9986-9992

[20] Lin Y Z, Shen L, Dai J, Deng Y H, Wu Y, Bai Y, Zheng X P, Wang J Y, Fang Y J, Wei H T, Ma W, Zeng X C, Zhan X W, Huang J S. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(7):1604545

[21] Li N X, Tao S X, Chen Y H, Niu X X, Onwudinanti C K, Hu C, Qiu Z W, Xu Z Q, Zheng G H J, Wang L G, Zhang Y, Li L, Liu H F, Lun Y Z, Hong J W, Wang X Y, Liu Y Q, Xie H P, Gao Y L, Bai Y, Yang S H, Brocks G, Zhou H P. *Nat. Energy*, **2019**,**4**(5):408-415

[22] Wang H H, Wang Z W, Yang Z, Xu Y Z, Ding Y, Tan L G, Yi C Y, Zhang Z, Meng K, Chen G, Zhao Y, Luo Y S, Zhang X D, Hagfeldt A, Luo J S. *Adv. Mater.*, **2020**,**32**(21):2000865

[23] Li S N, Ma R X, Zhao X, Guo J H, Zhang Y C, Wang C C, Ren H, Yan Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2020**,**206**:110290

[24] Zhang J K, Yu H Z. *J. Energy Chem.*, **2021**,**54**:291-300

[25] Chen J Z, Park N G. *Adv. Mater.*, **2019**,**31**(47):803019