

上转换发光纳米材料对钙钛矿太阳能电池迟滞效应和离子迁移动力学的影响

于 嫒¹, 高荣耀², 秦玉军², 艾希成²

(1. 西安航空学院 材料工程学院, 西安 710077; 2. 中国人民大学 化学系, 北京 100872)

摘要: 迟滞效应是影响钙钛矿太阳能电池性能和稳定性的重要问题, 离子迁移和由此产生的界面离子积累是引起迟滞效应最重要的原因之一。本研究采用上转换发光纳米材料(Upconversion Luminescent Nanoparticles, UCNP)修饰电子传输层/钙钛矿活性层的界面及本征钙钛矿活性层, 系统探究了 UCNP 对钙钛矿的形貌、结构、光谱/光电性能和离子迁移动力学的影响。结果表明: 钙钛矿活性层经过 UCNP 修饰后器件的光电转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)最佳(16.27%), 而且迟滞因子(Hysteresis Factor, HF)得到显著改善(0.05)。进一步采用回路切换瞬态光电技术系统探究了钙钛矿太阳能电池不受光生载流子干扰的离子迁移动力学过程, 证明 UCNP 在光电转换过程中起到抑制离子累积和迁移的双重作用: 一方面 UCNP 可以形成阻隔层, 阻碍离子累积; 另一方面, UCNP 可以在退火过程中进入到钙钛矿体相晶界处, 阻碍离子迁移, 使恢复电压从 0.43 V 降低到 0.28 V。极化诱导缺陷态模型解释了离子-载流子相互作用机制, 阐释了 UCNP 抑制钙钛矿光伏器件迟滞效应的机理。本研究可以为调控钙钛矿太阳能电池迟滞提供一种有效的解决方案。

关键词: 上转换发光纳米材料; 钙钛矿太阳能电池; 迟滞效应; 离子迁移

中图分类号: O649 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)04-0359-08

Influence of Upconversion Luminescent Nanoparticles on Hysteresis Effect and Ion Migration Kinetics in Perovskite Solar Cells

YU Man¹, GAO Rongyao², QIN Yujun², AI Xicheng²

(1. School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical Institute, Xi'an 710077, China; 2. Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract: Hysteresis effect greatly impacted performance and stability of perovskite solar cells. Ion migration and the resulting accumulation of interface ions were widely recognized as the most important origins. In this study, upconversion luminescent nanoparticles (UCNP) were used to modify the interface of the electron transport layer/perovskite active layer and the intrinsic perovskite active layer, and the effects of UCNP on the morphology, structure, spectral/optoelectronic properties, and ion migration kinetics of perovskite were systematically explored. The results indicated that the device with UCNP modified perovskite active layer has the best photoelectric conversion

收稿日期: 2023-09-18; 收到修改稿日期: 2023-11-29; 网络出版日期: 2023-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(21903062, 21973112); 陕西省科学技术协会青年人才托举计划项目(20220462); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202311736016)

National Natural Science Foundation of China (21903062, 21973112); Young Talent Fund of Association for Science and Technology in Shaanxi, China (20220462); National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (202311736016)

作者简介: 于 嫒(1989-), 女, 博士. E-mail: yuman@xaau.edu.cn

YU Man (1989-), female, PhD. E-mail: yuman@xaau.edu.cn

通信作者: 艾希成, 教授. E-mail: xcai@ruc.edu.cn

AI Xicheng, professor. E-mail: xcai@ruc.edu.cn

efficiency (PCE, 16.27%) and significantly improves the hysteresis factor (HF, 0.05). Furthermore, circuit switching transient optoelectronic technology was employed to investigate the ion migration kinetics without interference from photo-generated carriers, revealing the dual role of UCNP in suppressing ion migration and accumulation during the optoelectronic conversion process of perovskite solar cells. On the one hand, UCNP formed barrier layers that hinder ion accumulation. On the other hand, UCNP infiltrated into grain boundaries of perovskite phase during annealing, hindering ion migration and reducing the recovery voltage from 0.43 V to 0.28 V. The mechanism of carriers and ions interaction was explained based on the polarization-induced trap state model to declare the process of UCNP suppressing the hysteresis of perovskite photovoltaic devices. This work provides effective solution for regulating the hysteresis of perovskite solar cells.

Key words: upconversion luminescent nanoparticles; perovskite solar cell; hysteresis effect; ion migration

利用光伏效应将太阳能转换成电能是获取清洁、廉价、可持续能源的重要途径,发展新型光伏材料和器件是目前太阳能电池领域的重要方向和研究热点。自 20 世纪 50 年代以来,研究人员已陆续开发出无机半导体太阳能电池、薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池以及钙钛矿太阳能电池。作为新一代太阳能电池,有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿太阳能电池在过去十几年中光电转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)快速增长,从 3.8%提高到 25.7%,这引起了人们的广泛关注^[1-5]。这是由于它们的光电特性优异,如自由载流子寿命较长、电荷载流子扩散长度优异和缺陷态密度较低^[6-8]。然而其还存在一些难以解决的问题。例如,钙钛矿光伏器件的稳定性不佳^[9-10],以及其特有的迟滞现象^[11-14]。迟滞现象是指光伏器件进行电流-电压(PhotoCurrent-Voltage, $J-V$)表征时在不同电压扫描方向下(正扫:低电压→高电压;反扫:高电压→低电压)表现出显著性能差异。此外,光电性能在很大程度上取决于测试条件,包括前置条件,如电或光偏置,以及测试参数,如偏置电压扫描速率或范围。多样且不统一的表征方法严重干扰了对钙钛矿光伏器件性能的精准评价,以及对光电转换机理的深入理解。

根据前人研究结果^[15-16],三个可能引起钙钛矿光伏器件迟滞现象的假设为:1)载流子在表界面深缺陷中发生慢速捕获和脱捕获过程;2)钙钛矿活性层铁电极化轴反转;3)离子迁移。随着研究的深入,发现钙钛矿材料在室温下的铁电极化率很低不是引起迟滞现象的主要原因,铁电极化效应逐渐淡出人们视野^[17-19]。而修饰钙钛矿活性层化学组成、提高结晶质量或优化各层界面接触、减少体相及表界面缺陷,可以有效抑制迟滞现象。但随后也有报道发现,光生载流子在深缺陷的捕获和脱捕获过程与迟滞的时间尺度并不相符^[20-21],而且关于缺陷态的能

量分布影响迟滞的内在因素也尚不清楚。因此,将缺陷作为迟滞现象的原因有一定局限性。

另一方面,离子迁移被认为是迟滞效应的最可能来源,这不仅是因为离子扩散与外部电偏压和光照射密切相关^[22-23],还因为钝化离子迁移可以达到抑制迟滞的直接效果^[24-25]。例如,通过界面工程,在富勒烯衍生物^[26-28]和碱金属阳离子^[29-30]等一些添加剂的帮助下,随着光电转换性能提高,迟滞效应得以抑制或消除。上转换发光材料能将近红外光转换为可见光,进而提高器件的 PCE。目前在钙钛矿太阳能电池体系中,已有研究报道通过上转换发光材料修饰钙钛矿太阳能电池的介孔层或者介孔层与钙钛矿层的界面^[31],不仅能提高钙钛矿的吸光能力,还能优化钙钛矿活性层形貌。其中以 NaLuF₄:20%Yb³⁺为基质,以 Er³⁺为发光中心的 NaLuF₄:20%Yb³⁺, xEr³⁺以其独特的发光机制被广泛应用于介孔结构的钙钛矿太阳能电池中。鉴于此,本工作研究 NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺对平面钙钛矿太阳能电池迟滞效应的影响,探索其与离子迁移之间的关系,进而抑制迟滞效应。

本工作将上转换发光材料 NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺作为添加剂引入到电子传输层和钙钛矿活性层的界面及钙钛矿活性层中,系统探究了其对太阳能电池光电性能的影响。利用回路切换瞬态光电技术(Circuit-switched Transient Photoelectric Technique, cs-TPT),评价上转换发光材料对光电压建立和离子迁移动力学的作用,揭示其对钙钛矿太阳能电池迟滞效应影响的机理。

1 实验方法

1.1 钙钛矿太阳能电池的制备

FTO 导电玻璃(Pilkington, TEC-7, 7 Ω/sq)分别用洗涤剂、去离子水、丙酮和乙醇超声清洗 10 min,

放入等离子清洗机中处理 15 min 备用。
NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺的制备见补充材料。

电子传输层的制备: 配制 0.15 mol/L 二(乙酰基)二异丙酮钛的正丁醇溶液作为电子传输层前驱溶液。将 1 mg NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺纳米粒子溶于 1 mL 正丁醇中, 按体积比 2:25 与电子传输层前驱溶液混合, 作为 UCNP 处理的电子传输层溶液。分别取 40 μ L 上述电子传输层两种溶液旋涂到不同的 FTO 基底上, 旋涂条件为 4000 r/min, 40 s。将样品在 500 $^{\circ}$ C 马弗炉中煅烧 30 min, 分别得到对照组的电子传输层和 UCNP 修饰的电子传输层。

钙钛矿前驱体溶液的配制: 将 PbI₂:CH₃NH₃I:CH₃NH₃Cl 按照物质的量比 1:1:1 溶解于 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 配制成 0.73 mol/L 的钙钛矿前驱体溶液; 将 1 mg/mL NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺的 DMF 溶液和上述钙钛矿前驱体溶液按体积比 1:10 混合得到 UCNP 处理的钙钛矿前驱体溶液。以上两种钙钛矿前驱体溶液均在室温下搅拌 2 h 备用。随后分别取 45 μ L 上述两种钙钛矿前驱体溶液分别旋涂于制备好的两种电子传输层上(3500 r/min, 30 s), 最后在 100 $^{\circ}$ C 热台上退火 30 min, 得到钙钛矿薄膜。

空穴传输层的制备: 将 72.3 mg 的 2, 2', 7, 7'-四[N, N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9, 9'-螺二芴溶解在 1 mL 氯苯中, 向其中加入 28.8 μ L 的 4-叔丁基吡啶和 17.5 μ L 520 mg/mL 双-(三氟甲磺酰基)亚胺锂的乙腈溶液。然后取 35 μ L 该空穴传输层前驱溶液旋涂在钙钛矿层上(3500 r/min, 30 s)。

电极蒸镀: 采用真空蒸镀仪在空穴传输层上蒸镀 80 nm Au 层, 蒸镀速度为 0.01 nm/s。

1.2 表征

使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010)在 3 kV 加速电压和 10 μ A 电流下表征钙钛矿薄膜的表面形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, Shimadzu XRD-7000, Cu K α , 2 θ =10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 扫描速率 2 ($^{\circ}$)/min)进行晶体衍射分析。样品的紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)采用 Agilent Cary 60 紫外-可见分光光度计测定; 使用 FLS980 (Edinburgh)光谱仪测定钙钛矿薄膜的稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱, 激发波长为 475 nm, 检测波长为 770 nm。器件 *J-V* 特征曲线是在 AM 1.5G (100 mW/cm²)光照条件下通过 Keithley 2400 数字源表获取, 测量范围-0.3~1.3 V, 测试前未进行任何光电预处理。

1.3 瞬态光电测试

cs-TPT 实验装置和详细的时间时序如补充材料

图 S1 所示, 包括开路光电压建立(Open Circuit Voltage Build-up, OCVB)、开路光电压衰减(Open Circuit Voltage Decay, OCVD)、时间分辨电荷抽取(Time-Resolved Charge Extraction, TRCE)和光电压恢复四个不同的阶段。cs-TPT 从成熟的 TRCE 技术^[32-34]发展而来, 而 cs-TPT 的时间序列通过更精心的编程, 用于在一个测试周期内进行多电路切换。详细地说, 钙钛矿太阳能电池与互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)开关(额定栅极电压(V_G): 2.4 V, 响应时间: ~4 ns, 固有电阻: 50 Ω)和数字示波器(耦合电阻: 1 M Ω , Lecroy, HDO4054A)并联, 被脉冲激光束照射, 其中泵浦功率由中性密度滤波器(大恒光学, GCO-074M)精确调节, 由示波器实时记录时间分辨光电信号。数字延时发生器(Stanford Research Systems, DG535)用于调制脉冲激光器(补充材料图 S1), 并控制激光器、示波器与 CMOS 开关的 V_G 之间的同步。具体而言, 当 V_G (2.4 V)施加在 CMOS 开关上或从 CMOS 开关移除时, 样品总电阻(R_S)为 50 Ω 或 1 M Ω 。因此, 电路可以在短路状态和开路状态之间快速切换, 响应时间快至 4 ns。测量 OCVB 和 OCVD 时, 器件被照射约 5 s, 直到光电压达到常数, 然后关闭激光器。在 OCVD 的指定时间, DG535 输出 2.4 V 偏置电压, 该电压施加在 CMOS 开关上, 用于测量 TRCE, 停留时间约为 20 μ s, 随后去除偏置电压以产生光电压恢复信号。

2 结果与讨论

图 1(a)为经典的钙钛矿太阳能电池结构示意图, 包括 FTO 基底、电子传输层(Electron Transport Layer, ETL)、钙钛矿活性层(Perovskite, PVK)、空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)和 Au 电极。图 1(b)为本工作采用的上转换发光材料 NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺纳米粒子的结构示意图, 其 TEM 和 XRD 表征结果见补充材料图 S2。本工作尝试将其用于修饰钙钛矿太阳能电池的 ETL 和 PVK, UCNP 无论是修饰 ETL 还是 PVK, 用 980 nm 波长激光激发, 均观察到绿光, 如补充材料图 S3 和图 S4 所示, 说明 UCNP 确实均匀融入到 ETL 和 PVK 中。后续讨论将对照组器件标记为 Compact/PVK, UCNP 修饰 ETL 的器件标记为 UCNP+Compact/PVK, UCNP 仅仅掺杂到 PVK 的器件标记为 Compact/PVK+UCNP, UCNP 同时修饰 ETL 和 PVK 的器件标记为 UCNP+Compact/PVK+UCNP。

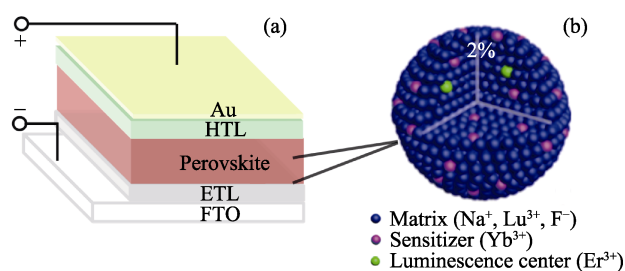


图 1 (a)钙钛矿太阳能电池和(b) UCNP 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of structures of (a) perovskite solar cells and (b) UCNP

2.1 UCNP 对钙钛矿薄膜形貌和结构的影响

首先利用 SEM 表征所制备的钙钛矿薄膜的表面形貌, 如图 2 所示。图 2(a)为对照组 Compact/PVK 的形貌, 其中未修饰的钙钛矿为块状薄片。图 2(b)中 UCNP 修饰 ETL 后块状钙钛矿薄片变得更大更致密。当 UCNP 掺杂在 PVK 中制备 Compact/PVK+UCNP 时, 则得到如图 2(c)的鹅卵石状结构的表面形貌。而当 UCNP 同时修饰 ETL 和 PVK 时, 如图 2(d)所示, 所获得的 PVK 主要由小块状紧密堆叠而成且具有较为明显的晶界。这说明 UCNP 无论是修饰 ETL 还是直接引入到 PVK 中, 均能优化钙钛矿的形貌, 但同时修饰两者时, 钙钛矿薄膜的质量反而比对照组低。

四种钙钛矿薄膜的 XRD 图谱如图 3 所示, 所有样品均在 $2\theta=14.7^\circ$ 和 29.0° 附近出现相同的主衍射峰, 分别对应四方钙钛矿的(110)和(220)晶面^[35-36]。四种钙钛矿薄膜的 XRD 图谱没有明显差异, 表明无论 UCNP 修饰 ETL、PVK 或者同时修饰 ETL 和 PVK, 均未改变钙钛矿的晶体结构。

2.2 UCNP 对钙钛矿薄膜光谱性能的影响

基于石英基底的本征钙钛矿薄膜和 UCNP 修饰的钙钛矿薄膜在紫外-可见光到近红外区域呈现出几乎相同的吸收强度和轮廓, 且稳态荧光发光峰均在 775 nm 附近, 如图 4(a)所示。进一步通过时间分辨荧光光谱探究 UCNP 对钙钛矿薄膜的影响(图 4(b)), 其中 UCNP 调控的钙钛矿薄膜均比对照组 (Compact/PVK) 的荧光寿命更短, 表明 UCNP 无论修饰 ETL 还是修饰 PVK 均可以提高 ETL 和 PVK 界面间的电荷收集能力。对四种薄膜的荧光衰减曲线进行拟合分析发现, UCNP+Compact/PVK (~6.7 ns) 和 Compact/PVK+UCNP (10.1 ns) 的荧光寿命较短, 而 UCNP+Compact/PVK+UCNP (18.8 ns) 的荧光寿命延长, 说明 UCNP 同时修饰 ETL 和 PVK 时, 并未达到加倍的效果, 这可能与 UCNP 的引入量过多导

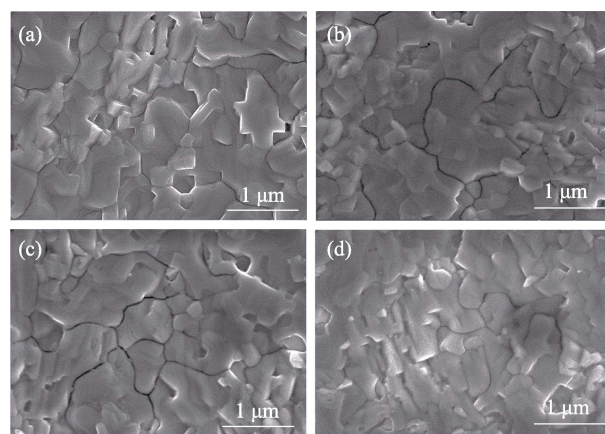


图 2 (a) Compact/PVK、(b) UCNP+Compact/PVK、(c) Compact/PVK+UCNP 和(d) UCNP+Compact/PVK+UCNP 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a) Compact/PVK, (b) UCNP+Compact/PVK, (c) Compact/PVK+UCNP, and (d) UCNP+Compact/PVK+UCNP

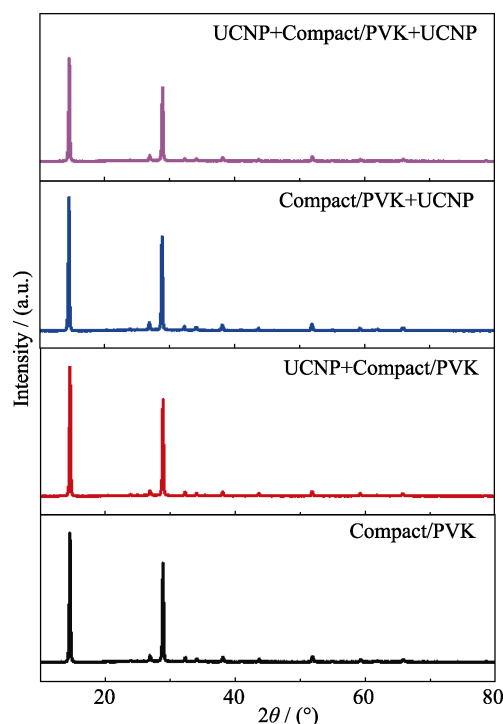


图 3 Compact/PVK、UCNP+Compact/PVK、Compact/PVK+UCNP 和 UCNP+Compact/PVK+UCNP 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Compact/PVK, UCNP+Compact/PVK, Compact/PVK+UCNP, and UCNP+Compact/PVK+UCNP samples

致界面接触变差有关。根据初步的光谱结果推测, 引入 UCNP 并未改变钙钛矿薄膜的本征光谱属性, 但是对界面电荷的分离和转移起到了促进作用。

2.3 UCNP 对钙钛矿太阳能电池性能的影响

利用上述四种钙钛矿薄膜制备完整的钙钛矿太阳能电池, 分别测试其光电转换性能, 获得的 $J-V$

曲线如图 5 所示。对照组钙钛矿电池的 $J-V$ 曲线(图 5(a))的正反扫曲线偏离较大, 迟滞现象严重。所对应的填充因子(FF)相差较大, 反扫条件下 FF 为 63.45%, 正扫条件下 FF 降到 44.13%, 导致该电池的正反扫 PCE 相差很大, 分别为 7.20% 和 12.36%。UCNP 修饰的钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线(图 5(b~d))中, 正反扫曲线偏离情况得到明显改善, 迟滞效应得到明显抑制。四种钙钛矿太阳能电池的详细光伏性能参数见表 1。其中迟滞因子 HF 计算公式^[37-38]: $HF = (A_{\text{reverse}} - A_{\text{forward}}) / A_{\text{reverse}}$, 其中, A 表示电压积分范围为 0 至 V_{OC} 的相应 $J-V$ 曲线的积分

面积, 下标表示不同的扫描方向。为了保障实验的重复性和可靠性, 分别统计每种电池的 10 个器件的正反扫 PCE 及 HF, 数据见补充材料图 S5 和表 S1, 验证了数据的可靠性。对比发现, UCNP 仅修饰 PVK 的器件的 PCE 最高 (16.27%)。然而 UCNP+Compact/PVK+UCNP 器件的 PCE 反而减低, 结合钙钛矿薄膜表面形貌(图 2)和时间分辨荧光光谱图(图 4), 可以推论 UCNP 同时修饰 ETL 和 PVK 的表/界面会导致表/界面接触变差, 造成 UCNP+Compact/PVK+UCNP 的光电流密度明显降低, 但与对照组相比迟滞现象仍然得到明显抑制。

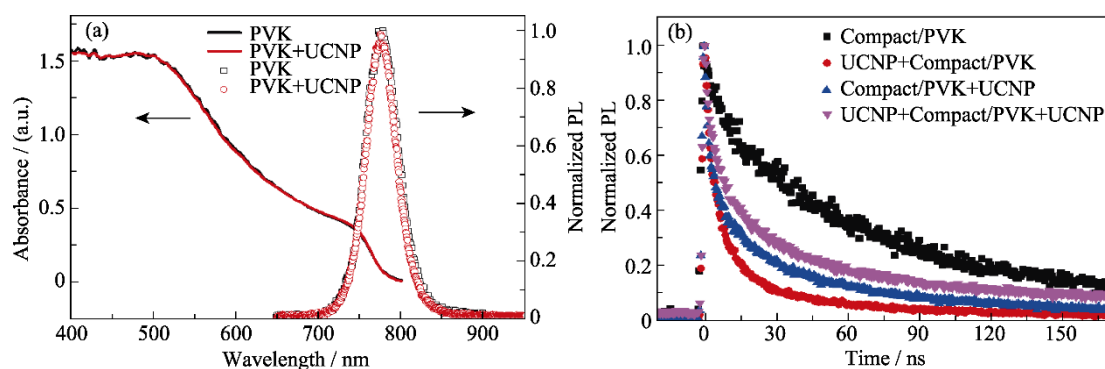


图 4 (a)基于石英基底的本质钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱和稳态荧光光谱图, 以及(b)四种钙钛矿薄膜样品的时间分辨荧光光谱图

Fig. 4 (a) UV-Vis absorption and steady-state fluorescence spectra of perovskite films deposited on quartz substrates, and (b) time resolved fluorescence spectra of four perovskite thin films

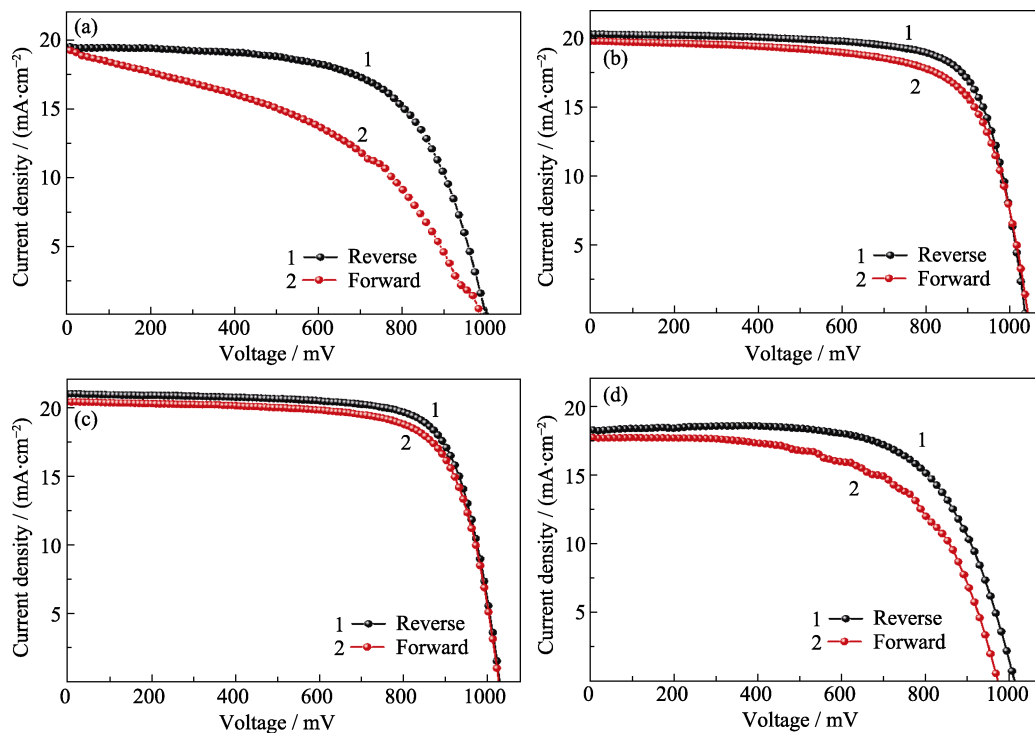


图 5 (a) Compact/PVK、(b) UCNP+Compact/PVK、(c) Compact/PVK+UCNP 和(d)UCNP+Compact/PVK+UCNP 钙钛矿太阳能电池在正扫和反扫条件下的最佳 $J-V$ 曲线

Fig. 5 $J-V$ curves under forward and reverse scanning conditions for perovskite solar cells with champion performances of (a) Compact/PVK, (b) UCNP+Compact/PVK, (c) Compact/PVK+UCNP, and (d) UCNP+Compact/PVK+UCNP

2.4 UCNP对钙钛矿太阳能电池离子迁移动力学的影响

为进一步探究 UCNP 影响钙钛矿太阳能电池迟滞性的机制, 利用本课题组设计开发的 cs-TPT 技术(补充材料图 S1)研究了四种钙钛矿电池的载流子和离子迁移行为。图 6(a)展示了光电压建立和时间的关系, 时间尺度从微秒持续到秒量级, 其中微秒和毫秒量级的快过程被认为是“自由”载流子的布居^[24]。而秒量级动力学则被认为是和离子迁移相关的载流子的布居, 即这个较慢的动力学过程对应离子迁移。进一步, 采用 cs-TPT 获得的恢复电压信号分析离子迁移的行为。根据极化诱导缺陷模型(Polarization-Induced Trap State, PITS)^[39-42], 恢复电压(Recovery Voltage, V_r)来源于 PITS 捕获的光生电子, 即当电荷抽取完成时将电路从短路切换成开路时, PITS 捕获的光生电子被释放, 形成 V_r , 所以可以通过 V_r 的最大值来评估极化诱导缺陷态的密度。如图 6(b)所示,

UCNP+Compact/PVK 和 Compact/PVK+ UCNP 电池的 V_r 分别为 0.36 和 0.28 V, 均比对照组(0.43 V)低, 表明 UCNP 不仅能有效抑制 ETL 和 PVK 的离子累积, 且能钝化 PVK 中的离子迁移, 进而降低极化诱导缺陷态密度。

cs-TPT 结果与器件性能相结合可以合理解释 UCNP 修饰钙钛矿的表/界面进而抑制迟滞现象的原理。如图 7(a)所示, 迁移离子在界面累积形成的 PITS 会捕获/脱捕获光生电子, 图中 V_r 表示 PITS 脱捕获光生电子产生的恢复电压, 波浪曲线箭头表示阳离子迁移过程。如图 7(b)所示, UCNP 修饰 ETL 在电子传输层/钙钛矿界面处形成阻隔层, 减小界面离子累积, 钝化 PITS。同理, 当 UCNP 修饰 PVK 时, UCNP 渗透到钙钛矿晶界处, 阻碍离子迁移通道, 降低 PITS 密度。因此, UCNP+Compact/ PVK 和 Compact/PVK+UCNP 器件的 V_r 明显降低, 迟滞效应得到显著改善。

表 1 四种钙钛矿器件正反扫条件下的光伏参数及 HF

Table 1 Photovoltaic parameters and hysteresis factors (HF) of four perovskite devices upon forward and reverse scanning conditions

Sample	Scan direction	Open-circuit voltage/ mV	Short-circuit current/ (mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%	HF
Compact/PVK	Reverse	996	19.56	63.45	12.36	0.42
	Forward	912	17.89	44.13	7.20	
UCNP+Compact/PVK	Reverse	1038	20.37	0.74	15.65	0.07
	Forward	1045	19.84	0.70	14.52	
Compact/PVK+UCNP	Reverse	1034	20.96	0.75	16.27	0.05
	Forward	1032	20.39	0.73	15.37	
UCNP+Compact/PVK+UCNP	Reverse	1016	18.31	0.66	12.28	0.15
	Forward	976	17.76	0.60	10.40	

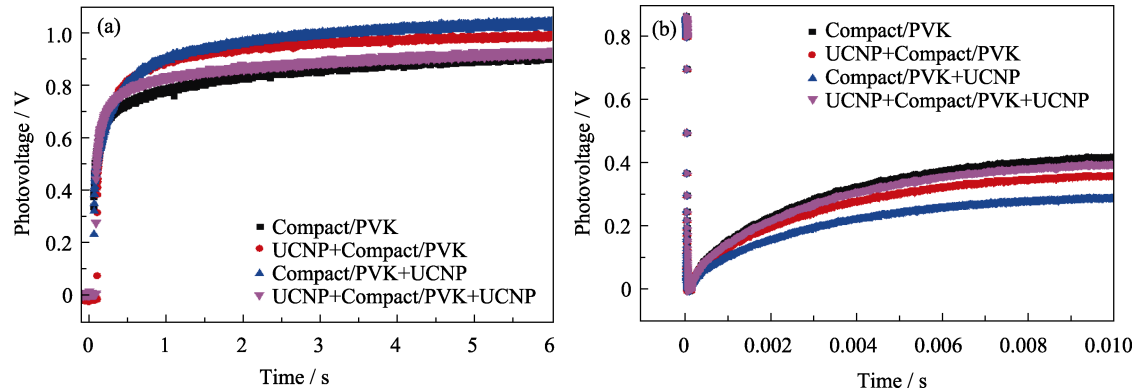


图 6 不同钙钛矿太阳能电池的(a)开路光电压上升曲线和(b) cs-TPT 动力学曲线

Fig. 6 (a) Open-circuit photovoltage buildup curves and (b) cs-TPT kinetics curves of different perovskite solar cells

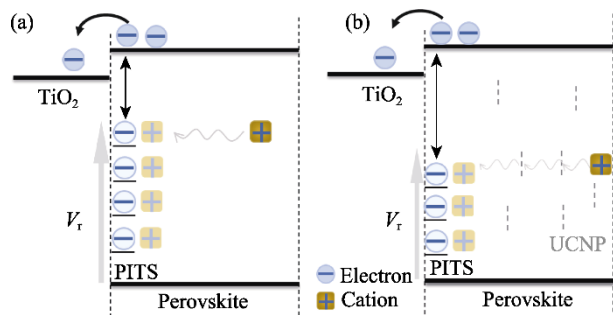


图7 UCNP抑制离子迁移机制

Fig. 7 Mechanism of UCNP inhibiting ion migration

(a) Control group and (b) UCNP regulated perovskite solar cells

3 结论

本研究利用上转换发光材料修饰经典平面钙钛矿太阳能电池的表/界面, 并通过 OCVB 和 cs-TPT 技术表征载流子动力学、界面离子积累和离子迁移过程及其对钙钛矿太阳能电池迟滞效应的影响。研究发现, 引入 UCNP 并未改变本征钙钛矿的晶体结构、吸收光谱和荧光光谱范围, 但能显著提高界面电荷收集能力, 在优化器件性能的同时显著改善迟滞性。其中 Compact/PVK+UCNP 电池的性能最佳, PCE 达到 16.27%, HF 为 0.05。OCVB 结果说明引入 UCNP 能抑制离子迁移, 进而改善光电压建立过程。cs-TPT 结果显示 Compact/PVK+UCNP 的 V_r 为 0.28 V, 比对照组(0.43 V)降低了 35%。极化诱导缺陷态模型揭示了 UCNP 修饰表/界面, 同时起到了抑制离子迁移和累积的双重作用: 一方面 UCNP 修饰 ETL 在界面处起到阻隔层的作用; 另一方面 UCNP 修饰 PVK, 渗入钙钛矿晶界, 抑制离子迁移通道, 阻碍离子在钙钛矿层中的迁移。在双重作用下, 钙钛矿电池的迟滞效应得到显著改善。本工作为制备高效率稳定的钙钛矿光伏器件提供了一种有效的调控方法。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230424> 查看。

参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050.
- [2] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, **338**(6107): 643.
- [3] KIM M, JEONG J, LU H, *et al.* Conformal quantum dot-SnO₂

layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells. *Science*, 2022, **375**(6578): 302.

- [4] JIANG Q, TONG J, XIAN Y, *et al.* Surface reaction for efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Nature*, 2022, **611**(7935): 278.
- [5] PARK J, KIM J, YUN H S, *et al.* Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides. *Nature*, 2023, **616**: 724.
- [6] SAVENIJE T J, PONSECA C S, KUNNEMAN L, *et al.* Thermally activated exciton dissociation and recombination control the carrier dynamics in organometal halide perovskite. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**(13): 2189.
- [7] SHI D, ADINOLFI V, COMIN R, *et al.* Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*, 2015, **347**(6221): 519.
- [8] SUM T C, MATHEWS N, XING G, *et al.* Spectral features and charge dynamics of lead halide perovskites: origins and interpretations. *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49**(2): 294.
- [9] LI Q, ZHENG Y C, WEI Z P, *et al.* Halide diffusion equilibrium and its impact on efficiency evolution of perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12**(48): 2202982.
- [10] HE J J, LIU J X, HOU Y, *et al.* Surface chelation of cesium halide perovskite by dithiocarbamate for efficient and stable solar cells. *Nature Communications*, 2020, **11**: 4237.
- [11] SHAO Y H, XIAO Z G, BI C, *et al.* Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells. *Nature Communications*, 2014, **5**: 5784.
- [12] LIU S, GUAN Y J, SHENG Y S, *et al.* A review on additives for halide perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2019, **10**(13): 1902492.
- [13] KANG D H, PARK N G. On the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis. *Advanced Materials*, 2019, **31**(34): 1805214.
- [14] KE W J, XIAO C X, WANG C L, *et al.* Employing lead thiocyanate additive to reduce the hysteresis and boost the fill factor of planar perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2016, **28**(26): 5214.
- [15] LIU P Y, WANG W, LIU S M, *et al.* Fundamental understanding of photocurrent hysteresis in perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(13): 1803017.
- [16] FROST J M, WALSH A. What is moving in hybrid halide perovskite solar cells? *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49**(3): 528.
- [17] ROTHMANN M U, LI W, ZHU Y, *et al.* Direct observation of intrinsic twin domains in tetragonal CH₃NH₃PbI₃. *Nature Communications*, 2017, **8**: 14547.
- [18] KENNARD R M, DAHLMAN C J, DECRESCENT R A, *et al.* Ferroelastic hysteresis in thin films of methylammonium lead iodide. *Chemistry of Materials*, 2021, **33**: 298.
- [19] WEI J, ZHAO Y, LI H, *et al.* Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5**(21): 3937.
- [20] MIYANO K, YANAGIDA M, TRIPATHI N, *et al.* Hysteresis, stability, and ion migration in lead halide perovskite photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7**(12): 2240.
- [21] BI E, CHEN H, XIE F, *et al.* Diffusion engineering of ions and charge carriers for stable efficient perovskite solar cells. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15330.
- [22] XIA G Z, HUANG B Y, 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.
- [23] LIAN X M, ZUO L J, CHEN B W, *et al.* Light-induced beneficial

- ion accumulation for high-performance quasi-2D perovskite solar cells. *Energy Environmental Science*, 2022, **15**(6): 2499.
- [24] LOU F, YUAN S, WANG X, *et al.* Distinguishing the migration time scale of ion species in perovskite solar cells. *Chemical Physics Letters*, 2022, **796**: 139570.
- [25] WANG H Y, ZHAO J S, LI Y S, *et al.* Diffusion dynamics of mobile ions hidden in transient optoelectronic measurement in planar perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(9): 8330.
- [26] ZHONG Y, HUFNAGEL M, THELAKKAT M, *et al.* Role of PCBM in the suppression of hysteresis in perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(23): 1908920.
- [27] LI J X, MENG X C, HUANG Z Q, *et al.* A regularity-based fullerene interfacial layer for efficient and stable perovskite solar cells via blade-coating. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(1): 2105917.
- [28] YU M, WANG H Y, ZHAO J S, *et al.* The influence of fullerene on hysteresis mechanism in planar perovskite solar cells. *Chemical Physics Letters*, 2020, **750**: 137443.
- [29] LI C, WANG A, XIE L, *et al.* Emerging alkali metal ion (Li^+ , Na^+ , K^+ and Rb^+) doped perovskite films for efficient solar cells: recent advances and prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(42): 24150.
- [30] ZHAO Y P, YAVUZ I, WANG M H, *et al.* Suppressing ion migration in metal halide perovskite via interstitial doping with a trace amount of multivalent cations. *Nature Materials*, 2022, **21**(12): 1396.
- [31] LIANG T, FU M, LI M, *et al.* Application of upconversion photoluminescent materials in perovskite solar cells: opportunities and challenges. *Materials Today Energy*, 2021, **21**: 100740.
- [32] WANG Y, WANG H Y, HAN J, *et al.* The influence of structural configuration on charge accumulation, transport, recombination, and hysteresis in perovskite solar cells. *Energy Technology*, 2017, **5**(3): 442.
- [33] WANG Y, WANG H Y, YU M, *et al.* Trap-limited charge recombination in intrinsic perovskite film and meso-superstructured perovskite solar cells and the passivation effect of the hole-transport material on trap states. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(44): 29501.
- [34] WANG Y, WU D P, FU L M, *et al.* Density of state determination of two types of intra-gap traps in dye-sensitized solar cell and its influence on device performance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(23): 11626.
- [35] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(15): 7867.
- [36] WANG W, ZHOU J, TANG W. Passivation strategies of perovskite film defects for solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **37**(2): 129.
- [37] KIM H S, JANG I H, AHN N, *et al.* Control of *I-V* hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, **6**(22): 4633.
- [38] NEMNES G A, BESLEAGE C, STANCU V, *et al.* Normal and inverted hysteresis in perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(21): 11207.
- [39] YUAN S, WANG H Y, LOU F G, *et al.* Polarization-induced trap states in perovskite solar cells revealed by circuit-switched transient photoelectric technique. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, **126**(7): 3696.
- [40] YUAN S, LOU F G, LI Y Y, *et al.* Targeted suppression of hysteresis effect in perovskite solar cells through the inhibition of cation migration. *Applied Physics Letters*, 2023, **122**(13): 133502.
- [41] MIAO S, YUAN S, ZHU D, *et al.* Mesoporous TiO_2 layer suppresses ion accumulation in perovskite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, **24**(35): 20689.
- [42] LI Y Y, YUAN S, MIAO S S, *et al.* Uncovering the influence of cation composition engineering on the ion migration kinetics in perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127**(30): 14679.

补充材料:

上转换发光材料对钙钛矿太阳能电池迟滞效应和离子迁移动力学的影响

于 嫒¹, 高荣耀², 秦玉军², 艾希成²

(1. 西安航空学院 材料工程学院, 西安 710077; 2. 中国人民大学 化学系, 北京 100872)

上转换发光材料的制备: 使用传统的溶剂热方法制备 $\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 。首先, 将 7 mL 油酸和 15 mL 十八烯加入到 100 mL 三颈烧瓶中; 然后, 将 $\text{LuCl}_3:\text{ErCl}_3:\text{YbCl}_3$ 按物质的量比 78:20:2 加入至烧瓶中, 在氩气气氛下加热至 160 °C, 得到透明溶液。冷却至室温后, 将 4 mL 含有 NaOH (2.5 mmol) 和 NH_4F (4 mmol) 的甲醇溶液分别加入至这些烧瓶中, 并在真空下搅拌 30 min。随后, 将溶液在氩气气氛下加热至 295 °C, 1 h, 以获得 Er^{3+} 物质的量掺杂浓度为 2% 的 $\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 。将过量乙醇倒入所得溶液中, 自然冷却至室温后分离产物, 并用乙醇和环己烷反复洗涤产物三次。将获得的白色 $\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 在真空下干燥。

$\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 的表征: 使用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2010)在 200 kV 下测定纳米颗粒的形貌。将制备的样品分散在环己烷或乙醇中, 并滴加到铜格栅表面, 进行 TEM 分析。使用岛津 7000 X 射线衍射仪以 2 (°)/min 的扫描速率在 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 的范围内进行粉末 XRD 测试($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$)。

通过 TEM 和 XRD 对 $\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 的形貌和结构分别进行了表征, 如图 S2 所示。 $\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ 样品显示出均匀的球形形貌(图 S2(a)), 且其 XRD 数据与 JCPDS 卡(No.27-0726)吻合度较高, 具体晶面标注如图 S2(b)所示。

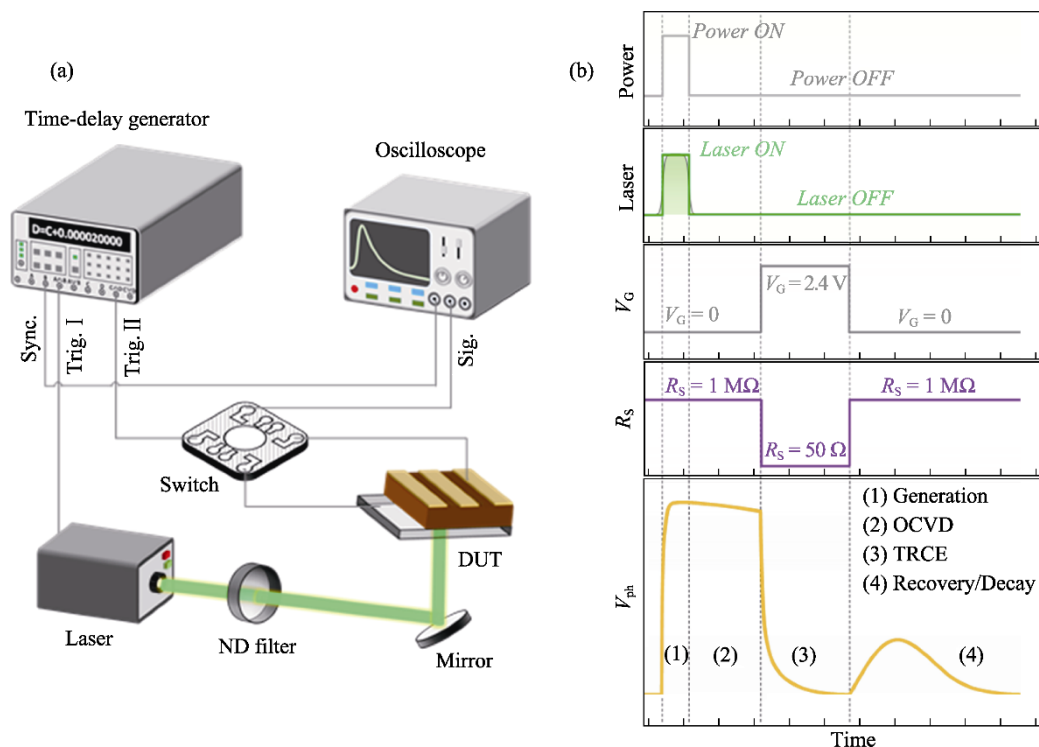


图 S1 (a) cs-TPT 装置示意图^[1](ND filter: neutral density filter, DUT: device under test, Sync.: synchronizing,

Trig.: trigger, Sig. = signal); (b) 典型 cs-TPT 设置(Trigger, Laser, V_G , and R_S)的时间序列

Fig. S1 (a) Schematic illustration of the cs-TPT setup¹(ND filter: neutral density filter, DUT: device under test, Sync.: synchronizing, Trig.: trigger, Sig.= signal); (b) Time sequences of typical cs-TPT settings (Trigger, Laser, V_G , and R_S)

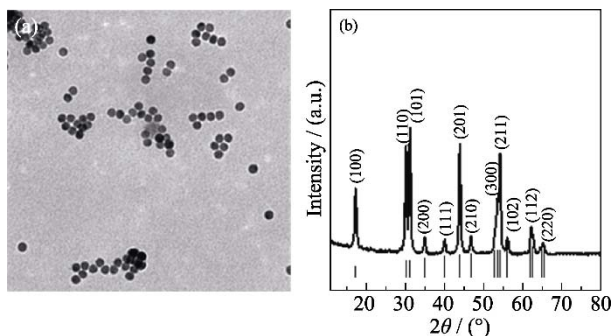


图 S2 NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺的(a)TEM 照片和(b)XRD 图谱

Fig. S2 (a) TEM image and (b) XRD pattern of NaLuF₄:20%Yb³⁺, 2%Er³⁺

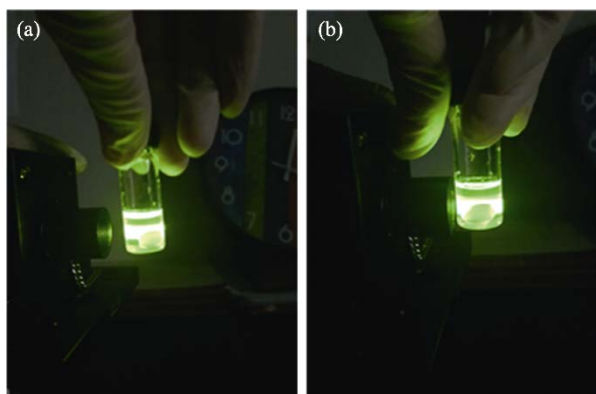


图 S3 980 nm 激光照射(a) UCN+Compact 和(b) PVK+UCNP 的混合溶液

Fig. S3 Mixed solutions of (a) UCN+Compact and (b) PVK+UCNP irradiated with 980 nm laser

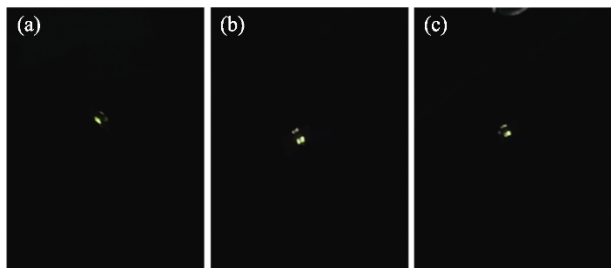


图 S4 980 nm 激光照射 (a) UCN+Compact/PVK、(b) Compact/PVK+UCNP 和(c) UCN+Compact/PVK+UCNP 的照片

Fig. S4 Pictures of (a) UCN+Compact/PVK, (b) Compact/PVK+UCNP and (c) UCN+Compact/PVK+UCNP irradiated with 980 nm laser

不同器件的正反扫效率及 HF 统计数据如图 S5 所示, 不难发现四种电池的 $PCE_{reverse}$ 和 $PCE_{forward}$ 误差棒偏离平均值程度均较小。结合表 S1 分析, 四种电池的统计数据的方差均小于 1, 说明四种电池的重复性较好。根据 $HF = (A_{reverse} - A_{forward}) / A_{reverse}$ 计算获得的 HF 的方差更小 (< 0.02), 进一步验证了数据的可靠性和重复性。

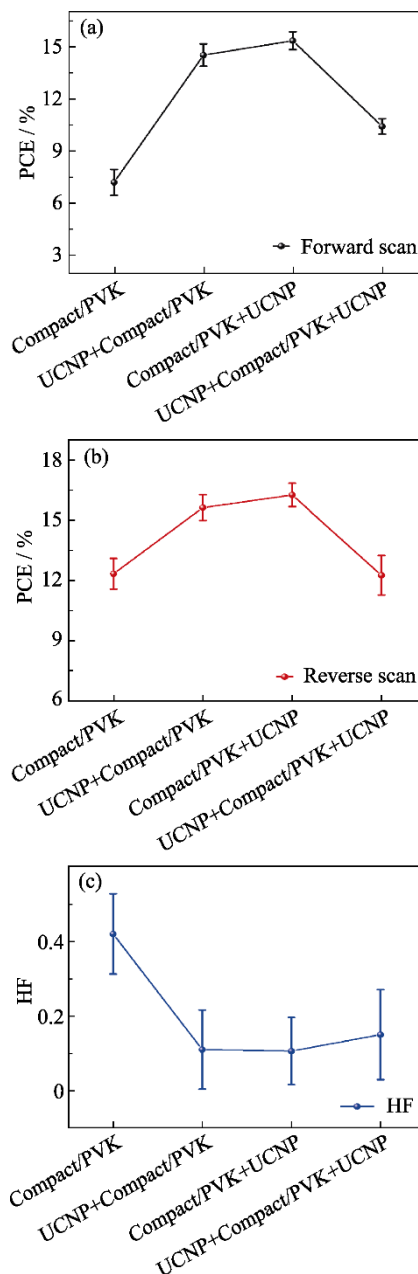


图 S5 不同器件的正反扫 PCE 及 HF 统计数据

Fig. S5 PCE and HF statistical data of different devices under forward and reverse scanning

表 S1 四种电池的 HF 和正反扫条件下的 PCE 的方差

Table S1 HF and variance of PCE under forward and reverse scanning conditions of cells

Sample	$S^2(PCE_{reverse})$	$S^2(PCE_{forward})$	$S^2(HF)$
Compact/PVK	0.55956	0.58046	0.01156
UCNP+Compact/PVK	0.41318	0.40968	0.01130
Compact/PVK+UCNP	0.25838	0.33691	0.00810
UCNP+Compact/PVK+UCNP	0.19304	0.96262	0.01451

参考文献:

- [1] YUAN S, WANG H Y, LOU F G, *et al.* Polarization-induced trap states in perovskite solar cells revealed by circuit-switched transient photoelectric technique. *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, **126**(7): 3696.