

PbTiO₃ 修饰和极化处理提升钙钛矿太阳能电池性能

厉金元¹, 李纪伟¹, 张钰涵², 刘焱康¹, 孟 阳¹, 储 余¹,
朱一佳¹, 徐诺言¹, 朱 亮¹, 张传香², 陶海军¹

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106; 2. 南京工程学院 材料科学与工程学院, 南京 211167)

摘 要: 碳基钙钛矿太阳能电池(C-PSCs)具有高光电转换效率(PCE)、长期稳定、低成本优势, 有助于实现钙钛矿太阳能电池(PSCs)商业化。本工作在 TiO₂ 致密电子传输层(c-TiO₂)上原位生成 PbTiO₃, 研究了 PbTiO₃ 修饰和极化处理对 C-PSCs 光伏性能的促进作用。研究发现, 反应 30 s 制备的 PbTiO₃ 不仅能够有效地抑制电子传输层的电阻增长, 而且将界面处载流子积聚下降至 29.7%, 大幅度提升了载流子分离能力。此外, 进一步极化处理 c-TiO₂/PbTiO₃ 层可以将载流子积聚下降至 6.78%, 使得 PSCs 的开路电压(V_{oc})达到 0.93 V, 短路电流密度(J_{sc})达到 14.83 mA/cm², 填充因子(FF)达到 51.16%, PCE 达到 7.11%。本工作系统研究了 PbTiO₃ 修饰和极化处理的方法, 提出了改善 C-PSCs 性能的研究策略, 揭示了优化载流子传输性能的内在机制, 为开发高效率、低成本和长寿命的商业化 PSCs 提供了经验借鉴。

关 键 词: 钙钛矿太阳能电池; 电子传输层; 铁电修饰; 极化处理

中图分类号: TN336 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1205-07

Enhanced Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells by PbTiO₃ Modification and Polarization Treatment

LI Qianyuan¹, LI Jiwei¹, ZHANG Yuhang², LIU Yankang¹, MENG Yang¹, CHU Yu¹,
ZHU Yijia¹, XU Nuoyan¹, ZHU Liang¹, ZHANG Chuanxiang², TAO Haijun¹

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China;
2. College of Material Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Carbon-based perovskite solar cells (C-PSCs) have attracted significant interest for their advantages of high photoelectric conversion efficiency (PCE), long-term stability and low cost, showing superiority in commercialization of perovskite solar cells (PSCs). However, the promoting effect of PbTiO₃ modification and polarization treatment on C-PSCs photovoltaic performance by *in-situ* generation of PbTiO₃ on a dense electron transport layer of TiO₂ (c-TiO₂) is still unknown. It was found that the PbTiO₃ formed after reaction for 30 s could effectively restrict the sharp increase in resistance of the electron transport layer, and substantially reduced the carrier accumulation at the interface to 29.7%, greatly improving the carrier separation ability. In addition, the carrier accumulation was further reduced to 6.78% through polarizing the c-TiO₂/PbTiO₃ layer, so that PSCs displayed 0.93 V of open circuit voltage (V_{oc}), 14.83 mA/cm² of short circuit current density (J_{sc}), 51.16% of fill factor (FF), and 7.11% of PCE. This work comprehensively reports the methods of PbTiO₃ modification and polarization treatment, proposes a research strategy to improve the performance of C-PSCs, reveals the intrinsic mechanism for optimizing carrier

收稿日期: 2024-03-20; 收到修改稿日期: 2024-05-29; 网络出版日期: 2024-07-15

作者简介: 厉金元(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: liqianyuan@nuaa.edu.cn

LI Qianyuan (1999-), male, Master candidate. E-mail: liqianyuan@nuaa.edu.cn

通信作者: 陶海军, 副教授. E-mail: taohaijun@nuaa.edu.cn; 张传香, 女, 教授. E-mail: zhangcxnuaa@njit.edu.cn

TAO Haijun, associate professor. E-mail: taohaijun@nuaa.edu.cn;

ZHANG Chuanxiang, professor. E-mail: zhangcxnuaa@njit.edu.cn

transport performance, and provides a way for developing high-efficiency, low-cost and long-life commercial PSCs.

Key words: perovskite solar cell; electron transport layer; ferroelectric modification; polarization treatment

钙钛矿因其光吸收系数高^[1]、载流子扩散距离长^[2]、带隙合适^[3]等特点吸引了众多研究人员的注意^[4-7]。目前,钙钛矿太阳能电池(PSCs)的光电转换效率(PCE)已超过 26%^[8],其研究方向也从结构和制备工艺优化转向组分调控、降低缺陷、抑制界面复合等方面发展^[9-11]。为进一步推动 PSCs 商业化的进程,需要开发高 PCE、低成本、高稳定性的 PSCs。目前,成本低、稳定性优异、费米能级合适的碳电极可以替代价格昂贵的金属电极^[12],因此以此制备的碳基钙钛矿太阳能电池(C-PSCs)受到了广泛关注^[13-14]。

电子传输层(ETL)是电池内部载流子分离的关键要素^[15-16],因此提升 PSCs 性能的重要手段之一就是改良 ETL。铁电材料的极化特性有益于载流子的分离和传输,在光伏领域引起了广泛关注^[17-20]。Loh 等^[21]首次将铁电材料 BiFeO₃ 应用于固态 PSCs 中,以 BiFeO₃ 作为 ETL,将 PCE 从 0.1% 增加到 0.38%,拓展了铁电材料在光伏领域的应用。Liu 等^[22]发现极化后的 LiNbO₃ 表面存在电场,这可以促进光电子的收集并抑制载流子界面复合,使得电流密度从 11.12 mA/cm² 提升至 12.27 mA/cm²,为极化处理铁电材料在 PSCs 方面的应用奠定了基础。Feng 等^[23]将 BaTiO₃/TiO₂ 复合颗粒应用于 PSCs,发现 BaTiO₃ 中铁电偶极子可以促进载流子分离,提高电子迁移率,PCE 提升了 11%。Kovač 等^[24]采用第一性原理计算,详细介绍了金属氧化物/BaTiO₃ 界面附近的结构变化,为优化缓冲层材料的结构给出了指导意见。

由此可见,利用铁电材料改善载流子传输是推进太阳能电池性能提高的有效途径。本研究以 C-PSCs 的 ETL 为研究对象,在 TiO₂ 致密电子传输层(c-TiO₂)上原位生成 PbTiO₃,通过调控原位反应时间形成合适的 PbTiO₃ 薄膜,利用极化电场降低载流子界面累积,优化载流子传输性能,并通过电化学性能测试深入解析 PbTiO₃ 修饰与极化处理提升电池性能的内在机理。

1 实验方法

1.1 实验试剂

甲基碘化胺(MAI, 99.5%)购自西安宝莱特光电科技有限公司;碘化铅(99%)、异丙醇(IPA, 99.8%)、四氯化钛(TiCl₄, 99%)、三水合醋酸铅

(Pb(OAc)₂·3H₂O, 99.5%)、氯苯(99.5%)、乙二醇甲醚(99.8%)、钛酸异丙酯(99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙基纤维素(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、石墨粉(8000 目, 1.3 μm)购自国药集团化学试剂有限公司;二甲基亚砜(DMSO, 99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.9%)购自 Sigma-Aldrich;TiO₂ 浆料购自江苏延长桑莱特新能源有限公司;掺杂氟的 SnO₂ 导电玻璃(FTO, 6~8 Ω/sq)购自营口奥匹维特新能源科技有限公司;锌粉、盐酸(分析纯)购自南京化学试剂股份有限公司。以上试剂均未进一步提纯。

1.2 器件制备

(1) FTO 处理。先用刻蚀剂对 FTO 进行刻蚀,之后用洗洁精、玻璃清洗剂、蒸馏水、无水乙醇超声处理 15 min,烘干待用。

(2) 致密层(c-TiO₂)。A 液: 506 μL 异丙醇+74 μL 钛酸异丙酯。B 液: 506 μL 异丙醇+7 μL 盐酸(2 mol/L)。将 B 液加至 A 液中,搅拌均匀。将 50 μL 上述液体滴在 FTO 上,以转速 2000 r/min 旋涂 60 s,最后在 500 °C 马弗炉中加热 30 min。

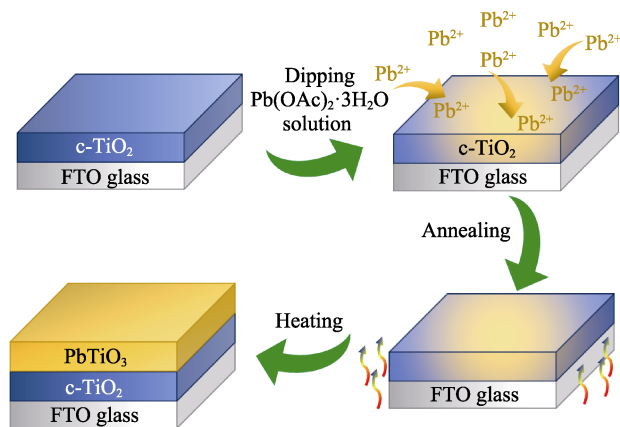
(3) c-TiO₂/PbTiO₃ 层。将涂有致密层的 FTO 以水平状态浸入 10 mmol/L Pb(OAc)₂·3H₂O 的乙二醇甲醚溶液中,在室温条件下反应 10、30、120、300 s,取出后用蒸馏水和无水乙醇冲洗表面。将基底置于 70 °C 干燥箱中加热 20 min,之后在 500 °C 马弗炉中加热 30 min 形成 PbTiO₃ 层,过程如图 1 所示。以下如无特别指出,样品的反应时间均为 30 s。

(4) 介孔层(m-TiO₂)。将 TiO₂ 浆料和无水乙醇(质量比 1 : 7)混合液搅拌 12 h,将 50 μL 上述液体滴在 c-TiO₂/PbTiO₃ 层上,以转速 3000 r/min 旋涂 30 s,最后在 500 °C 马弗炉中加热 30 min。

(5) 修饰层。将上述基底浸泡在 0.05 mol/L TiCl₄ 溶液中,在 70 °C 保温 30 min,清洗表面后置于 500 °C 马弗炉中加热 30 min。

(6) 钙钛矿层(CH₃NH₃PbI₃)。本研究采用一步法结合反溶剂技术制备钙钛矿层。在 m-TiO₂ 层上滴加 30 μL 1.2 mol/L 的 CH₃NH₃PbI₃ 溶液(溶剂 *V*_{DMF} : *V*_{DMSO} = 4 : 1),首先以转速 1000 r/min 旋涂 10 s,然后以转速 5000 r/min 旋涂 30 s,并在 5000 r/min 运行第 7 s 时滴加 250 μL 氯苯。结束后先在 60 °C 加热 2 min,然后在 120 °C 加热 10 min。

(7) 碳电极(Carbon)。将乙基纤维素与氯苯(质

图 1 c-TiO₂/PbTiO₃ 层制备流程示意图Fig. 1 Preparative diagram of c-TiO₂/PbTiO₃ layer

量比 1:9) 混合搅拌 2 h, 接着将石墨、炭黑、上述溶液、氯苯(质量比 3:1:8:9) 混合球磨 3 h 得到碳浆料。取 0.5 g 上述浆料均匀刮涂在钙钛矿层表面, 在 100 °C 加热 1 h。

电池制备全过程均在空气中进行。

1.3 极化处理

为避免高电压对薄膜的负面影响, 本研究引入了聚四氟乙烯(PTFE)薄膜, 构建结构为 FTO/c-TiO₂/PbTiO₃/PTFE/FTO 的极化装置。使用直流稳压电源提供极化电压 20、40、50、60 V, 在两平行 FTO 上产生由正负电荷形成的电场, 通过该电场进行极化处理。PTFE 只起到保护薄膜避免被所加电压烧蚀击穿的作用, 不出现在最终电池结构中, 对器件最终性能并无影响。

1.4 表征方法

采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测样品的表面形态, 用能谱仪(EDS)附件分析其表面元素分布; 使用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析 PbTiO₃ 的化学键和分子结构等信息; 使用 UV-2500 型紫外-可见光谱仪表征透过率; 使用 SOL-2A 型太阳光模拟器(AM1.5G, 100 mW/cm²)测试电池的电流密度-电压($J-V$)曲线; 使用 C660E 型电化学工作站测试器件的半导体特性。所有电化学测试均在暗态环境中进行。

2 结果与讨论

2.1 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的形貌与光电性能分析

首先, 对 PbTiO₃ 薄膜的生成情况进行 SEM 表征, 并利用 EDS 面扫描表征原位合成 PbTiO₃ 的均匀性。图 2(a) 为 c-TiO₂/PbTiO₃ 的表面形貌, 图 2(b~d) 分别为该区域的 EDS 元素分布图。从图 2(b~d) 中可

以看出 O、Ti 和 Pb 元素均匀分布在 c-TiO₂ 层上, 没有明显的偏聚现象。图 2(d) 中存在 Pd 元素, 可初步说明形成了 PbTiO₃ 薄膜。

为进一步确认 PbTiO₃ 的形成, 利用 XPS 进行元素分析, 如图 3 所示。图 3(a, b) 中可以看到 c-TiO₂/PbTiO₃ 层相较于 c-TiO₂ 出现了 Pb 元素峰, 分别为 Pb4f_{7/2} 和 Pb4f_{5/2}。图 3(c) 中, 由于 PbTiO₃ 的形成, c-TiO₂/PbTiO₃ 层的 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 结合能峰发生左移。图 3(d) 中, 高结合能的峰来源于薄膜表面羟基或吸附的水分子, 低结合能的峰来源于 PbTiO₃ 或 c-TiO₂ 中的氧原子^[25]。PbTiO₃ 的形成导致 c-TiO₂/PbTiO₃ 中的 O1s 峰位左移。Ti 和 O 的峰位与 PbTiO₃ 标准峰位吻合, 这证明了 PbTiO₃ 的形成^[26]。

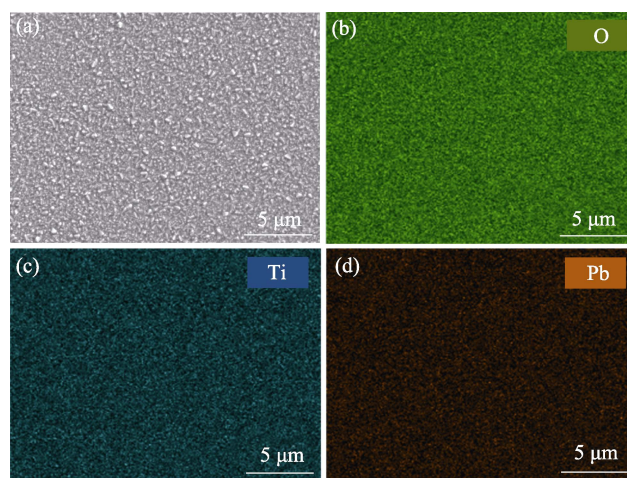
为了探究 PbTiO₃ 对 c-TiO₂ 光学性能的影响, 测试了 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的透过率, 如图 4(a) 所示。结果表明在波长 350 nm 处 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的透过率比原 c-TiO₂ 层略有提高, 其余波长范围内的透过率差别不大。为了探究 PbTiO₃ 对 c-TiO₂ 电导率的影响, 测试了 c-TiO₂/PbTiO₃ 简易器件的伏安曲线($I-V$ 曲线), 如图 4(b) 所示。根据下列公式粗略计算电导率:

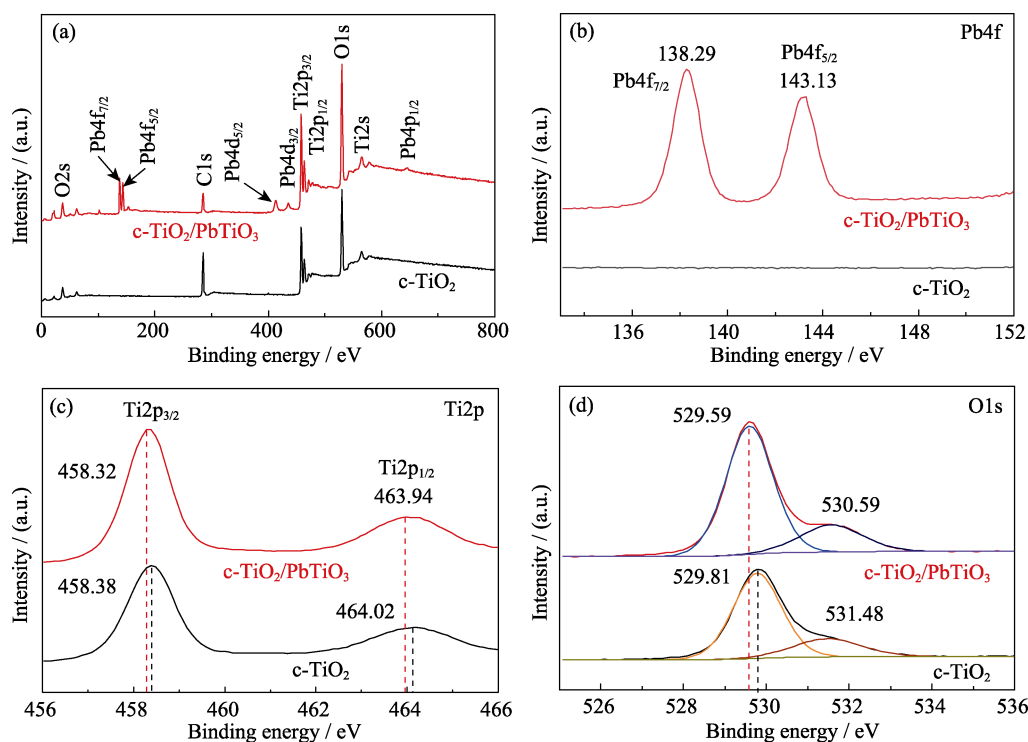
$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{d} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

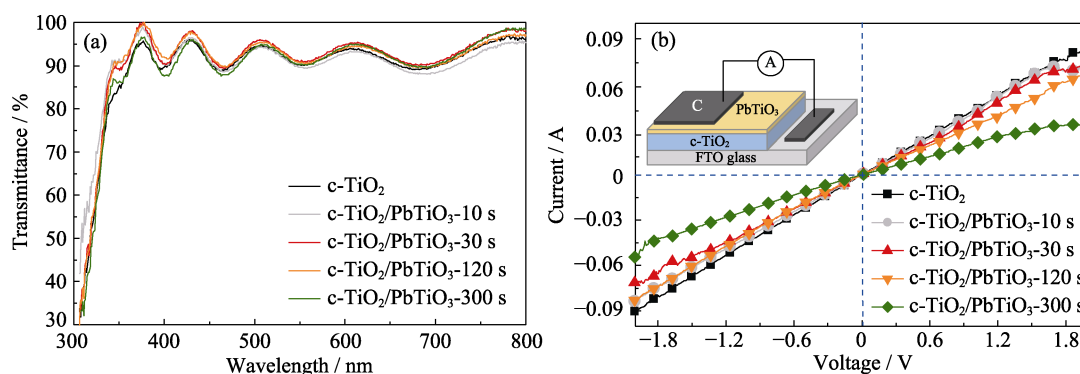
其中, S 为有效面积($S=0.15 \text{ cm}^2$), d 为薄膜厚度($d=500 \text{ nm}$), ρ 为电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$), σ 为电导率($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

表 1 中, c-TiO₂/PbTiO₃ 层的电导率随反应时间延长而减小, 0~30 s 略有下降, 可忽略不计, 但随着时间延长至 300 s, 电导率急剧下降。这是由于生成的 PbTiO₃ 较多, 造成载流子的传输阻力增大。

图 2 c-TiO₂/PbTiO₃ 表面的(a)SEM 照片和(b~d)对应的 EDS 元素面扫描图Fig. 2 (a) SEM image and (b-d) EDS elemental mappings of c-TiO₂/PbTiO₃ surface

图 3 c-TiO₂ 与 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的 XPS 谱图Fig. 3 XPS spectra of c-TiO₂ and c-TiO₂/PbTiO₃ layer

(a) Full; (b) Pb4f; (c) Ti2p; (d) O1s

图 4 不同反应时间下 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的(a)紫外-可见光透过率谱图和(b)暗态伏安曲线Fig. 4 (a) UV-visible transmittance spectra and (b) I - V curves under dark state of c-TiO₂/PbTiO₃ layers with different reaction time
Colorful figures are available on website表 1 不同反应时间下 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的电导率Table 1 Conductivities of c-TiO₂/PbTiO₃ layers with different reaction time

Reaction time/s	R/Ω	$\rho/(\Omega \cdot \text{cm})$	$\sigma/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$
0	22.61	5.65×10^5	1.77×10^{-3}
10	23.64	5.91×10^5	1.69×10^{-3}
30	24.89	6.22×10^5	1.61×10^{-3}
120	28.98	7.24×10^5	1.38×10^{-3}
300	55.20	13.79×10^5	7.25×10^{-4}

2.2 PbTiO₃ 修饰和极化处理对 PSCs 性能的影响

为了研究 PbTiO₃ 修饰对 PSCs 光伏性能的影响,

制备了基于 PbTiO₃ 修饰的 PSCs, 其结构为 FTO/c-TiO₂/PbTiO₃/m-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Carbon, 测试结果如图 5 和表 2 所示。当 PbTiO₃ 的反应时间从 0 s 延长到 30 s 时, 短路电流密度(J_{sc})从 13.84 mA/cm² 增大至 14.12 mA/cm², PCE 提升至 6.49%。这与透过率略微增加以及 PbTiO₃ 薄膜提升了载流子分离能力, 促进了载流子收集有关。当反应时间进一步延长至 300 s 时, J_{sc} 急剧下降至 9.81 mA/cm², PCE 大幅降低至 3.85%。这与上文电导率的估算结果相符。

为了研究 c-TiO₂/PbTiO₃ 极化处理对 PSCs 性能的影响, 通过外加电压极化 c-TiO₂/PbTiO₃ 层。PbTiO₃ 为典型 ABO₃ 结构的铁电材料, 但其内部的

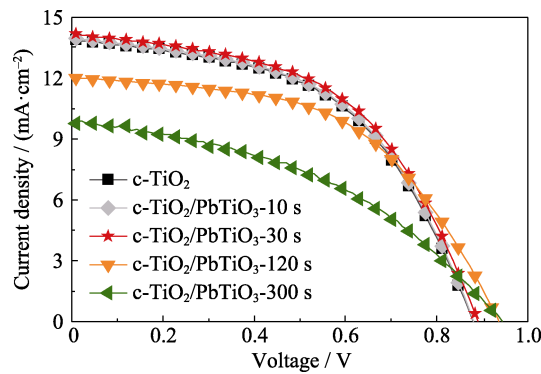


图 5 基于不同反应时间 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的 PSCs 的 J - V 曲线

Fig. 5 J - V curves of PSCs prepared by c-TiO₂/PbTiO₃ layers with different reaction time

表 2 基于不同反应时间 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的 PSCs 光伏参数

Table 2 Photovoltaic parameters of PSCs prepared by c-TiO ₂ /PbTiO ₃ layers with different reaction time				
Reaction time/s	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
0	0.88	13.84	51.51	6.26
10	0.88	13.92	51.55	6.31
30	0.89	14.12	51.77	6.49
120	0.93	11.99	52.56	5.88
300	0.94	9.81	42.00	3.85

自极化方向取向随机, 因此需要利用外电场统一其取向。为避免极化处理时高压破坏薄膜, 将 PTFE 作为保护层, 以 FTO/c-TiO₂/PbTiO₃/PTFE/FTO 结构进行极化处理, 并制备了相应的 PSCs, 光伏性能测试结果如图 6 和表 3 所示。

当极化电压从 0 V 增大到 40 V 时, J_{sc} 从 14.12 mA/cm² 增大至 14.83 mA/cm², 开路电压(V_{oc})达到 0.93 V, PCE 提升至 7.11%。这与 PbTiO₃ 极化电场增强 PSCs 内建电场, 减少界面载流子累积有关。当极化电压进一步增大至 60 V 时, PSCs 光伏参数几

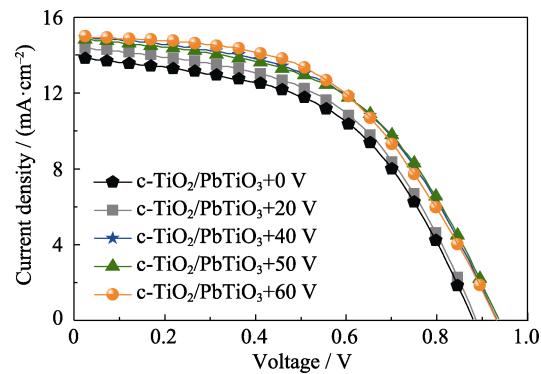


图 6 基于不同电压极化 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的 PSCs 的 J - V 曲线

Fig. 6 J - V curves of PSCs prepared by c-TiO₂/PbTiO₃ layers after polarization with different voltages

表 3 基于不同电压极化 c-TiO₂/PbTiO₃ 层的 PSCs 光伏参数

Table 3 Photovoltaic parameters of PSCs prepared by c-TiO ₂ /PbTiO ₃ layers after polarization with different voltages				
Polarization voltage/V	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
0	0.88	14.12	51.18	6.41
20	0.89	14.39	51.25	6.53
40	0.93	14.83	51.16	7.11
50	0.93	14.95	51.35	7.11
60	0.93	15.00	51.20	7.12

乎不变。这表明 PbTiO₃ 的极化方向在电场作用下趋于一致, 因此极化强度不再因外电场增强而增大, PSCs 性能也不再变化。

2.3 PbTiO₃ 修饰和极化处理对载流子传输的影响

为了探究 PbTiO₃ 修饰和极化处理对 PSCs 性能影响的内在机理, 通过拟合 Mott-Schottky 曲线估算界面的载流子浓度, 拟合公式如下:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_r A^2 N} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right) \quad (3)$$

其中, C 表示电容(F), q 表示单位电荷($q=1.6 \times 10^{-19}$ C), T 表示热力学温度(K), ϵ_0 表示真空介电常数($\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12}$ F·m⁻¹), ϵ_r 表示物质的相对介电常数($\epsilon_r=28.8$), A 表示有效感光面积($A=0.15$ cm²), N 表示载流子浓度(cm⁻³), V_{bi} 表示内建电场(V), k 表示 Boltzmann 常数($k=1.380649 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹)。

由图 7(a)可知, c-TiO₂ 和 c-TiO₂/PbTiO₃ 的 Mott-Schottky 曲线斜率为正, 表明 c-TiO₂/PbTiO₃ 为 n 型半导体, 符合电子传输层的要求, 同时 c-TiO₂/PbTiO₃ 的斜率大于 c-TiO₂, 载流子浓度由 8.879×10^{12} cm⁻³ 减小至 2.640×10^{12} cm⁻³, 载流子界面面积聚下降至 29.7%, 这表明形成 PbTiO₃ 可以减少界面载流子累积, 提升载流子分离能力, 揭示了前文 PbTiO₃ 修饰提升 PSCs 性能的原因。由图 7(b)可知, 对 c-TiO₂/PbTiO₃ 施加 40 V 的正向极化电压后, Mott-Schottky 曲线斜率明显增大, 载流子浓度进一步减小, 由 2.640×10^{12} cm⁻³ 降低至 6.020×10^{11} cm⁻³, 载流子界面面积聚下降至 6.78%。改变极化方向后, 载流子浓度增加。将电压调整至 ± 60 V 时, 现象亦是如此, 如图 7(c)所示, 这与退极化电场的形成有关^[25-26]。由于外加电压改变了 PbTiO₃ 薄膜内的极化方向, 使偶极子极化方向趋于一致, 极化后 PbTiO₃ 薄膜内出现退极化电场。PbTiO₃ 薄膜内部的电子、空穴运动受到退极化电场的影响^[26]。因此, 当退极

化电场方向与电池内建电场方向相同时, 退极化电场增强了内建电场对载流子的分离能力, 抑制了载流子的界面累积, 改善了载流子的传输性能, 这是 PbTiO_3 极化处理提升 PSCs 性能的原因。

为深入研究 PbTiO_3 修饰和极化处理对载流子传输的影响, 对原始、 PbTiO_3 修饰以及极化处理后

的 PSCs 进行了电化学阻抗、电压衰减、暗电流、电容-频率和稳态光电流输出测试, 如图 8 所示。图 8(a) 的 Nyquist 图谱中低频圆弧代表器件的复合电阻(R_{rec}), 圆弧半径越大, 载流子复合阻抗越大, 载流子更倾向于分离。结果表明 PbTiO_3 修饰后 PSCs 的 R_{rec} 增大, 而极化处理后 R_{rec} 进一步增大。不同偏

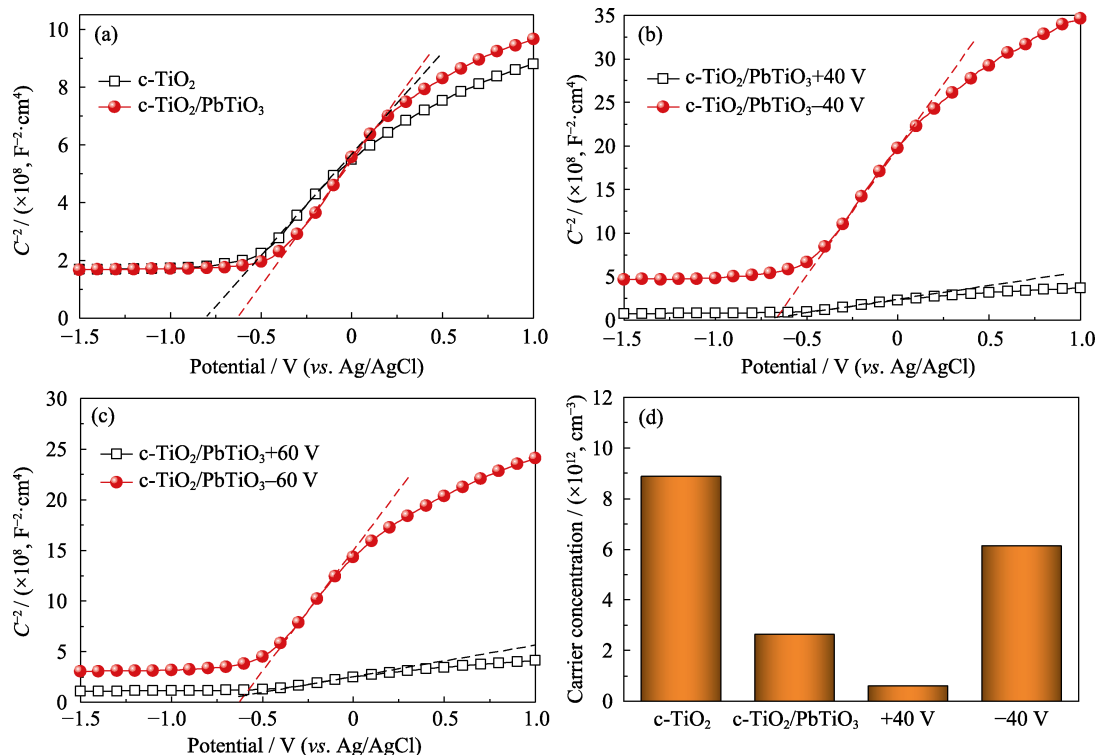


图 7 c-TiO_2 与 $\text{c-TiO}_2/\text{PbTiO}_3$ 层的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 7 Mott-Schottky curves of c-TiO_2 and $\text{c-TiO}_2/\text{PbTiO}_3$ layers

(a) Primitive state; (b) ± 40 V polarization treatment; (c) ± 60 V polarization treatment; (d) Carrier concentrations

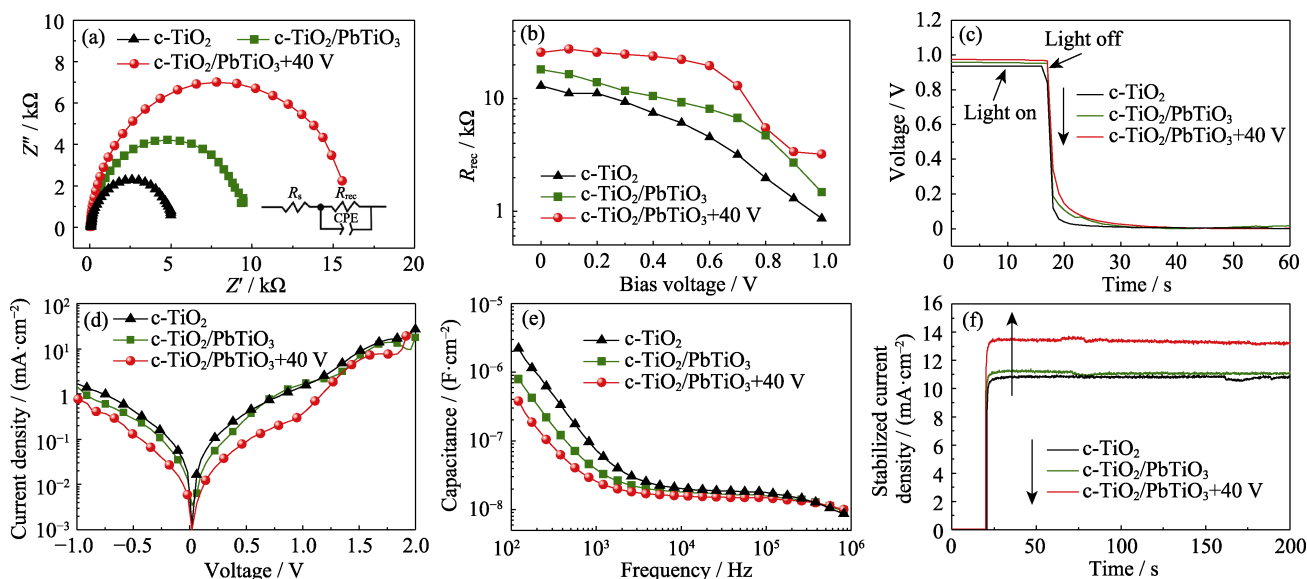


图 8 c-TiO_2 、 $\text{c-TiO}_2/\text{PbTiO}_3$ 层和 $\text{c-TiO}_2/\text{PbTiO}_3$ 层极化处理后 (a) Nyquist 图谱、(b) 不同偏压下的复合阻抗图、

(c) 电压衰减曲线、(d) 暗电流曲线、(e) 电容-频率曲线和 (f) 稳态光电流输出曲线

Fig. 8 (a) Nyquist plots, (b) composite impedance plots at different bias voltages, (c) voltage attenuation curves, (d) dark current curves, (e) capacitance-frequency curves, and (f) photocurrent output curves of c-TiO_2 , $\text{c-TiO}_2/\text{PbTiO}_3$ and polarization-treated $\text{c-TiO}_2/\text{PbTiO}_3$ layers

压的 R_{rec} 测试(图 8(b))表明在 0~1 V 偏压范围内, 极化处理后 PSCs 的 R_{rec} 均高于 PbTiO₃ 修饰 PSCs 的 R_{rec} , 原始 PSCs 的 R_{rec} 最低, 这表明 PbTiO₃ 修饰和极化处理均可抑制界面载流子复合。为进一步探究载流子传输情况, 进行了电压衰减曲线测试(图 8(c)), V_{oc} 衰减速率与 PSCs 内部载流子寿命成反比。结果表明极化处理后的 PSCs 在失去光照后电压衰减最慢, 说明其载流子寿命更长, 载流子传输情况得到改善。图 8(d)为暗电流测试, 结果表明 PbTiO₃ 修饰后 PSCs 的暗电流较原始 PSCs 更低, 而极化处理后暗电流进一步降低, 这同样表明 PbTiO₃ 修饰和极化处理可以抑制载流子复合。图 8(e)为电容-频率曲线, 极化处理后的 PSCs 电容响应最低, 同样证明极化处理具有抑制界面载流子累积, 促进载流子分离的作用。为了确定 PSCs 的电流输出特性, 进行了稳态光电流输出测试, 如图 8(f)所示。结果表明 PbTiO₃ 修饰后 PSCs 的输出电流比原始 PSCs 高, 而极化处理后 PSCs 的输出能力进一步提升。

由上述测试分析可以证明, PSCs 性能提升源于 PbTiO₃ 修饰和极化处理导致的退极化电场, 退极化电场能够抑制电池内部载流子积累, 促进载流子传输。这表明 PbTiO₃ 修饰和极化处理在提高钙钛矿太阳能电池效率方面具有实用价值。

3 结论

本研究在 c-TiO₂ 上原位反应生成 PbTiO₃, 研究了 PbTiO₃ 修饰和极化处理对 PSCs 性能的影响。通过分析电导率以及 C-PSCs 光伏性能发现, 反应时间 30 s 生成的 PbTiO₃ 能在满足 ETL 导电需求的同时将载流子界面聚集降低至 29.7%, PCE 提升至 6.49%。采用正向 40 V 电压对 c-TiO₂/PbTiO₃ 层进行极化处理后, 载流子界面聚集进一步减小至 6.78%, J_{sc} 达到 14.83 mA/cm², V_{oc} 达到 0.93 V, FF 达到 51.16%, PCE 提升至 7.11%。因此, 引入铁电材料 PbTiO₃ 和极化处理产生的退极化电场可减少界面处累积的载流子, 提升载流子分离能力, 同时降低暗电流, 提高电流输出能力。本工作研究结果体现了铁电材料修饰和极化处理在优化 PSCs 性能方面的实用性。

参考文献:

- [1] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.* Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science*, 2013, **342**(6156): 344.
- [2] 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.
- [3] PARK N G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**(15): 2423.
- [4] LIU C, YANG Y, CHEN H, *et al.* Bimolecularly passivated interface enables efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Science*, 2023, **382**(6672): 810.
- [5] ZHANG L, MEI L, WANG K, *et al.* Advances in the application of perovskite materials. *Nano-Micro Lett.*, 2023, **15**(1): 177.
- [6] HUANG H, CUI P, CHEN Y, *et al.* 24.8%-Efficient planar perovskite solar cells via ligand-engineered TiO₂ deposition. *Joule*, 2022, **6**(9): 2186.
- [7] SAHLI F, WERNER J, KAMINO B A, *et al.* Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. *Nat. Mater.*, 2018, **17**(9): 820.
- [8] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency chart. [2024-03-18]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [9] ONO L K, LIU S, QI Y, Reducing detrimental defects for high-performance metal halide perovskite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**(17): 6676.
- [10] CHEN B, RUDD P N, YANG S, *et al.* Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**(14): 3842.
- [11] RAN C, XU J, GAO W, *et al.* Defects in metal triiodide perovskite materials towards high-performance solar cells: origin, impact, characterization, and engineering. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(12): 4581.
- [12] CAI Y, LIANG L, GAO P. Promise of commercialization: carbon materials for low-cost perovskite solar cells. *Chin. Phys. B*, 2018, **27**(1): 018805.
- [13] ZHANG W, LUO J, LIU S, *et al.* Zirconia spacer: preparation by low temperature spray-coating and application in triple-layer perovskite solar cells. *J. Inorg. Mater.*, 2023, **38**(2): 213.
- [14] FANG W, SHEN L, LI H, *et al.* Effect of film formation processes of NiO_x mesoporous layer on performance of perovskite solar cells with carbon electrodes. *J. Inorg. Mater.*, 2023, **38**(9): 1103.
- [15] WU W Q, CHEN D, CARUSO R A, *et al.* Recent progress in hybrid perovskite solar cells based on n-type materials. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(21): 10092.
- [16] ZHOU Y, LI X, LIN H. To be higher and stronger-metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells. *Small*, 2020, **16**(15): 1902579.
- [17] CHU Y H, MARTIN L W, HOLCOMB M B, *et al.* Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(6): 478.
- [18] BO L. Investigation on photocurrent polarity of a bulk heterojunction organic photovoltaic device using a ferroelectric thin film. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2012, **28**(1): 217.
- [19] QIN W, ALI W, WANG J, *et al.* Suppressing non-radiative recombination in metal halide perovskite solar cells by synergistic effect of ferroelasticity. *Nat. Commun.*, 2023, **14**(1): 256.
- [20] CHOI T, LEE S, CHOI Y J, *et al.* Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. *Science*, 2009, **324**(5923): 63.
- [21] LOH L, BRISCOE J, DUNN S. Enhanced performance with bismuth ferrite perovskite in ZnO nanorod solid state solar cells. *Nanoscale*, 2014, **6**(12): 7072.
- [22] LIU X, ZHANG Q, LI J, *et al.* Increase of power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells through ferroelectric substrate induced charge transport enhancement. *Sci. Rep.*, 2018, **8**(1): 17389.
- [23] FENG K, LIU X, SI D, *et al.* Ferroelectric BaTiO₃ dipole induced charge transfer enhancement in dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 2017, **350**: 35.
- [24] KOVAČ I, MUŽEVIĆ M, PAJTLER M V, *et al.* Charge carrier dynamics across the metal oxide/BaTiO₃ interfaces toward photovoltaic applications from the theoretical perspective. *Surf. Interfaces*, 2023, **39**: 102974.
- [25] BAO D, WU X, ZHANG L, *et al.* Preparation, electrical and optical properties of (Pb,Ca)TiO₃ thin films using a modified Sol-Gel technique. *Thin Solid Films*, 1999, **350**(1/2): 30.
- [26] DENG H, QIU Y, YANG S. General surfactant-free synthesis of MTiO₃ (M = Ba, Sr, Pb) perovskite nanostrips. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(7): 976.