苏州纳米所在钙钛矿太阳能电池离子迁移行为与器件稳定性关系研究方面取得进展

钙钛矿太阳能电池（PSCs）作为新兴的薄膜光伏器件，通过最近10年的发展，光电转换效率从3.8%提升到了25.7%，展现出巨大的商业化应用前景。然而高效的n-i-p结构电池批次重复性和稳定性较差，成为钙钛矿电池产业化应用的关键限制。而目前研究人员对导致器件重复性和稳定性较差的原因理解还不够充分。

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所马昌期团队系统地研究了n-i-p结构PSCs在空气氧化过程中的离子迁移行为。结果表明，Spiro-OMeTAD薄膜的氧化是通过非接触电化学方式进行的，其中，空气中的氧气和水分子作为氧化剂将Spiro-OMeTAD氧化，进而提高了Spiro-OMeTAD薄膜的导电性能。更为重要的是，这一氧化过程促使Spiro-OMeTAD层内的Li+向电池内部迁移并在SnO2/Perovskite界面富集。Li+离子的迁移与富集促进了Spiro-OMeTAD氧化并降低SnO2的LUMO能级，提高了器件内部的内建电场，并同时改善了钙钛矿/Spiro-OMeTAD以及钙钛矿/SnO2界面处的空穴和电子提取效率，进而提升了器件的效率（图1）。该工作为n-i-p型钙钛矿太阳能电池中Spiro-OMeTAD的氧化提供了完整的机理解释。相关成果以Synergetic Effects of Electrochemical Oxidation of Spiro-OMeTAD and Li+ Ions Migration in Improving the Performance of n-i-p Type Perovskite Solar Cells为题发表于Journal of Materials Chemistry A。

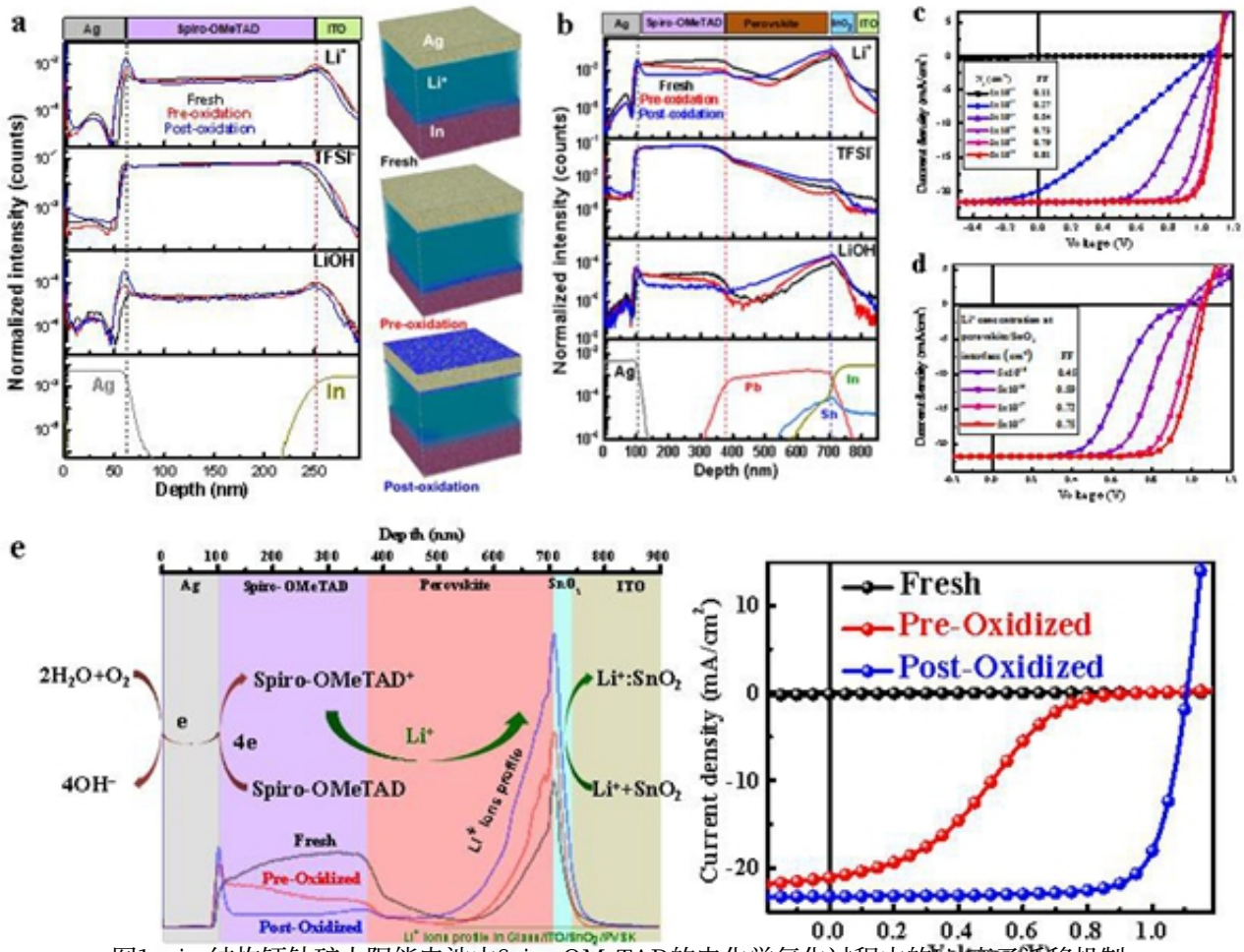

图1 n-i-p结构钙钛矿太阳能电池中Spiro-OMeTAD的电化学氧化过程中的Li+离子迁移机制

研究团队在后续研究n-i-p型钙钛矿太阳能电池工作稳定性过程中发现，钙钛矿电池在运行过程中会出现器件的突然失效（Catastrophic Failure）。通过光致发光（PL）成像分析确定短路位置发生在金属Ag电极的边缘。进一步通过SEM和TOF-SIMS分析证明了Ag+离子在器件边缘发生迁移扩散，而器件内部的电极以及钙钛矿薄膜却没有发生明显的变化。研究人员利用SEM表征了沉积在Spiro-OMeTAD上的Ag薄膜的形貌，结果表明由于Ag与Spiro-OMeTAD的不浸润性，边缘的Ag颗粒团簇尺寸比中心部分的尺寸更小、更疏松。基于此，研究团队推断器件突然短路失效的机制为：光照下钙钛矿薄膜分解并形

成多碘化合物发生扩散并与电极边缘松散的Ag簇并发生反应而导致Ag电极被腐蚀，腐蚀产生的Ag+离子穿过Spiro-OMeTAD而向钙钛矿中迁移，最终在Ag电极和钙钛矿之间形成丝状电导，导致器件短路。基于此，研究团队在Spiro-OMeTAD上沉积一层MoO3薄膜，改善沉积Ag电极过程中Ag的生长，获得了边缘更加致密的Ag电极。此外，由于MoO3薄膜的引入使得Spiro-OMeTAD和Ag电极之间的空穴提取效率更高，避免了空穴在该界面的积累，进而有利于稳定性的提升，实现器件运行600h以上而不发生前述的突变失效（图2），有效提升器件的稳定性能。相关成果以Revealing the Mechanism behind the Catastrophic Failure of n‐i‐p Type Perovskite Solar Cells under Operating Conditions and How to Suppress It为题发表于Advanced Functional Materials。

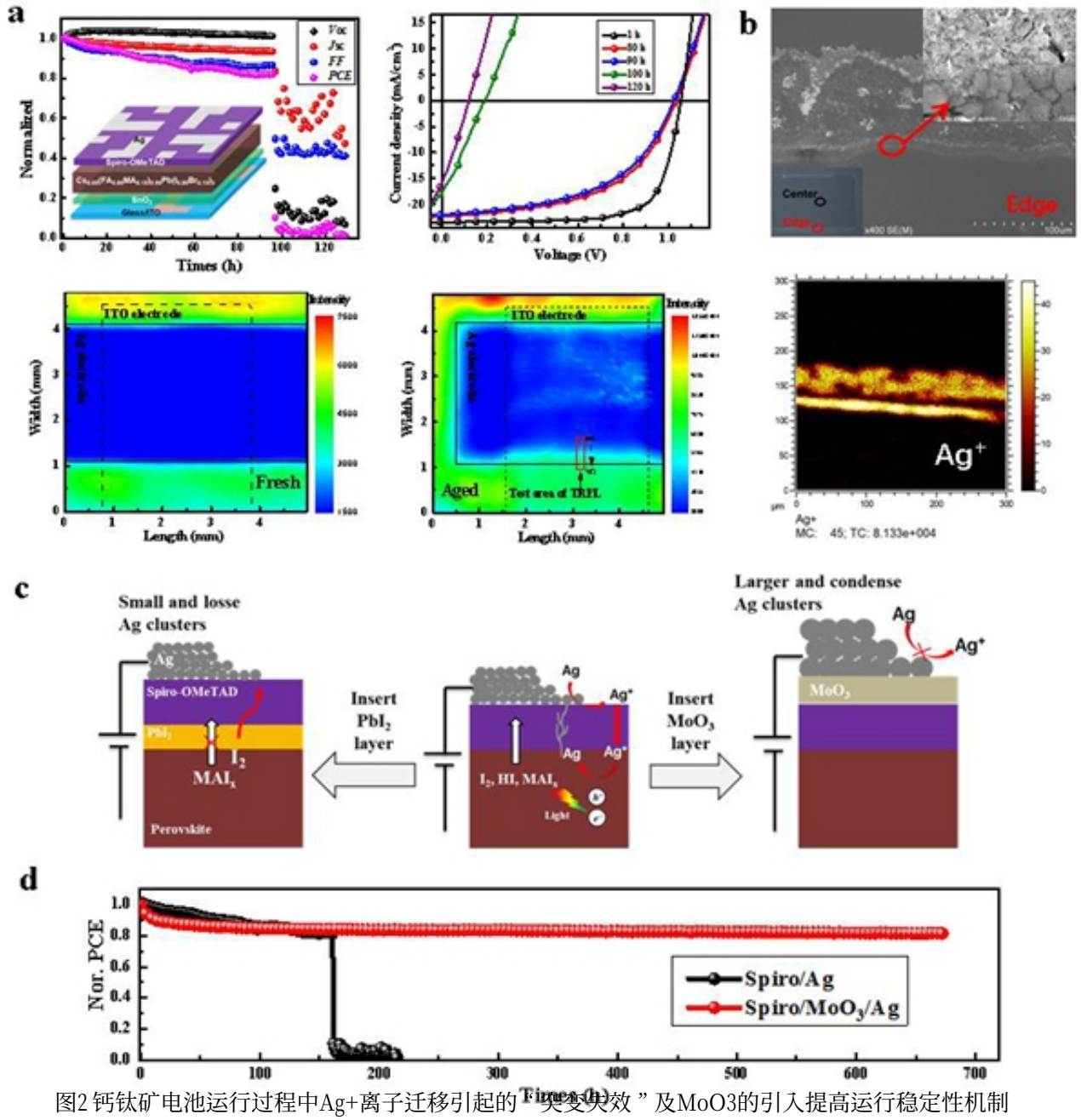

图2 钙钛矿电池运行过程中Ag+离子迁移引起的“突变失效”及MoO3的引入提高运行稳定性机制

虽然该结构电池的运行稳定性得到提升，但是该类光伏电池运行过程中初始几十个小时内往往存在效率的快速衰减过程（burn-in衰减），严重降低了器件的稳定输出效率。针对该问题，研究团队通过器件结构设计及稳定性测试过程中器件内部离子分布、界面复合变化，证实该结构电池中的“burn-in”衰减与SnO2中Li+迁移至钙钛矿/空穴传输层界面有关。通过在SnO2/Perovskite界面引入一个薄层交联PC61BM（CL-PCBM）后可以抑制“burn-in”衰减。TOF-SIMS的结果证明了CL-PBM薄层可以将Li+离子固定在Perovskite/SnO2界面中，而且CL-PCBM的引入可以增加器件的内建电场并提高电子提取效率；最终在Cs0.05(FA0.85MA0.15)0.95Pb(I0.85Br0.15)3体系钙钛矿电池中获得了22.06%的效率

，在光照下持续运行1000h后仍保留初始效率的95%，而参比电池仅保留75%；在FAPbI3体系钙钛矿电池中时，获得了24.14%的光电转换效率，同时也消除了“ burn-in ”衰减过程。这表明利用CL-PCBM界面修饰来消除“ burn-in ”衰减具有普适性。综上，通过降低器件工作过程中的Li+迁移可以大幅降低钙钛矿太阳能电池稳定性测试初期存在的“ burn-in ”衰减，提高器件的稳定输出功率（图3）。相关成果以Boosting Perovskite Solar Cells Efficiency and Stability: Interfacial Passivation of Crosslinked Fullerene Eliminates the "burn-in" Decay为题发表于Advanced Materials。

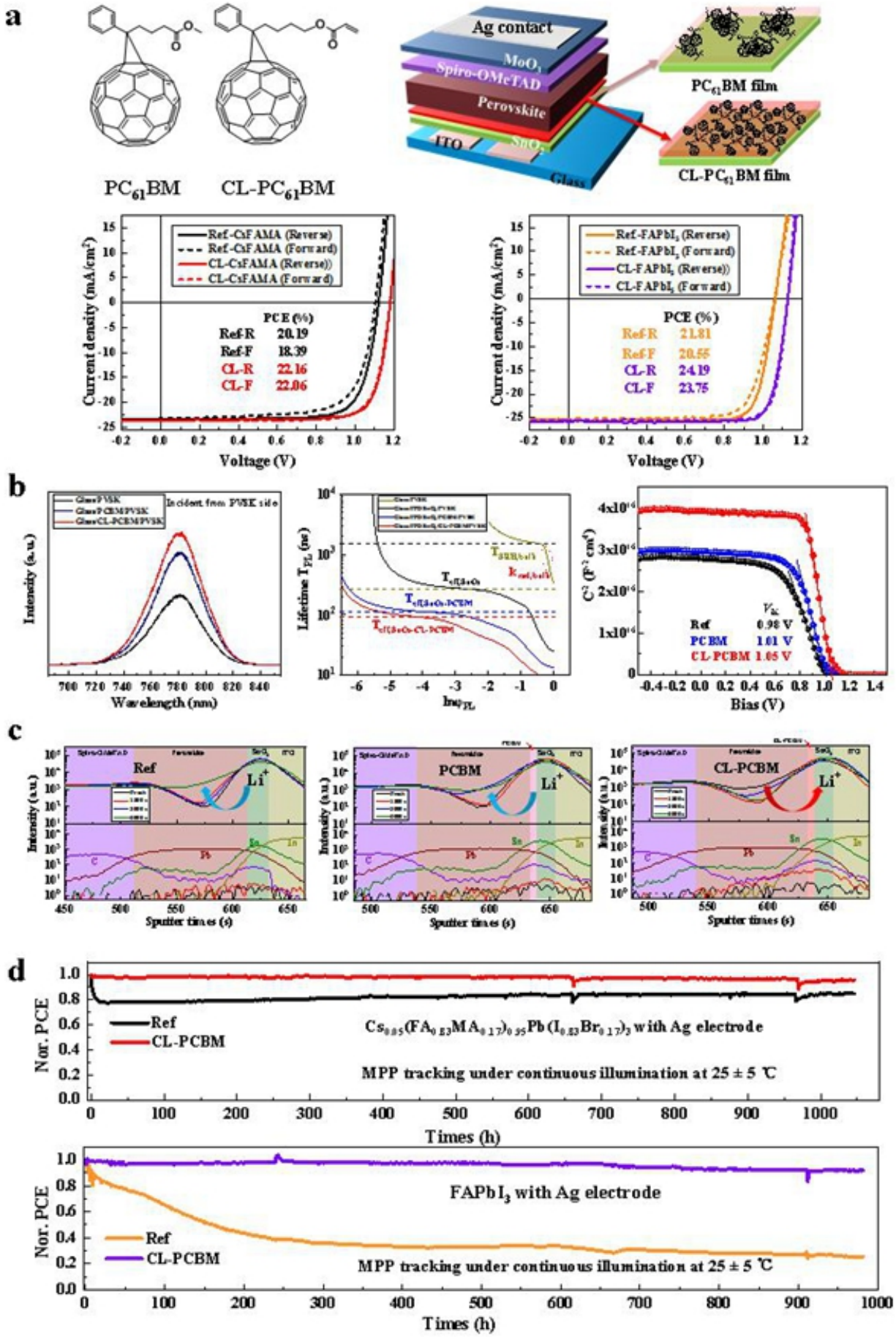
a
PC61BM
CL-PC61BM
Ag contact
MoO3
Spiro-OMeTAD
Perovskite
ITO
SnO2
Glass
PC61BM film
CL-PC61BM film
Ref-CsFAMA (Reverse)
Ref-CsFAMA (Forward)
CL-CsFAMA (Reverse))
CL-CsFAMA (Forward)
PCE (%)
Ref-R 20.19
Ref-F 18.39
CL-R 22.16
CL-F 22.06
Current density (mA/cm2)
Voltage (V)
Ref-FAPbI3 (Reverse)
Ref-FAPbI3 (Forward)
CL-FAPbI3 (Reverse))
CL-FAPbI3 (Forward)
PCE (%)
Ref-R 21.81
Ref-F 20.55
CL-R 24.19
CL-F 23.75
Voltage (V)
b
Incident from PVSK side
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
Lifetime TPL (ns)
lnqPL
C-2 (F-2 cm4)
Ref 0.98 V
PCBM 1.01 V
CL-PCBM 1.05 V
Bias (V)
c
Ref
PCBM
CL-PCBM
Li+
Intensity (a.u.)
Sputter times (s)
d
Nor. PCE
Ref
CL-PCBM
Cs0.05(FA0.83MA0.17)0.95Pb(I0.83Br0.17)3 with Ag electrode
MPP tracking under continuous illumination at 25 ± 5 ℃
Times (h)
FAPbI3 with Ag electrode
Ref
CL-PCBM
MPP tracking under continuous illumination at 25 ± 5 ℃
Times (h)

图3 CL-PCBM界面修饰抑制Li+离子迁移提高器件效率并消除器件的“ burn-in ”衰减

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/188739.html