

# 2-氨基喹喔啉钝化修饰晶硅/钙钛矿叠层太阳能电池

杨俊才 刘兴翀<sup>(通讯作者)</sup> 林智超 印前广 吕伟峰

西南石油大学新能源与材料学院, 四川成都, 610500;

**摘要:** 为推动钙钛矿/硅叠层电池的规模化应用, 通过在钙钛矿成膜过程中引入缺陷钝化策略, 在工业绒面硅基底上制备出缺陷密度低、结晶质量高的钙钛矿薄膜, 是制备高效稳定、低成本钙钛矿/晶硅叠层电池的关键路径。本研究采用 2-氨基喹喔啉 (2-Aminequinoxalin, 2-AQ) 在钙钛矿/晶硅叠层器件的钙钛矿层/电子传输层进行界面钝化。不仅能钝化钙钛矿层上缺陷态, 提升钙钛矿薄膜的结晶质量, 还能为载体传输构建高效通道。2-AQ 分子上的-NH<sub>2</sub> 基团是典型的路易斯碱, 其孤对电子可以与钙钛矿表面未配位的 Pb<sup>2+</sup> 形成稳定的配位键 (N-Pb), 能够有效降低钙钛矿层上的缺陷态密度, 抑制非辐射复合, 得到了更高质量的钙钛矿层。此外, 其本身具有的  $\pi$ - $\pi$  共轭体系能在钙钛矿/ETL 界面构建低阻力电子通路, 提高界面电子迁移率, 加速光生电子提取。实验结果表明, 经 2-AQ 钝化修饰的晶硅/钙钛矿太阳能电池获得 31.32% 的 PCE、1.906 V 的 V<sub>OC</sub>、20.98 mA/cm<sup>2</sup> 的 J<sub>SC</sub> 和 79.28% 的 FF。在相对湿度约为 45% 的环境下运行 980 小时后, 仍保持初始效率的 80.73%, 为叠层太阳能电池的商业化推进提供了重要技术支持。

**关键词:** 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池; 缺陷钝化; 稳定性提升

**DOI:** 10.64216/3080-1508.26.02.098

## 引言

当前, 随着全球能源结构转型的加速推进, 发展高效率、低成本的太阳能电池技术已成为实现“双碳”目标的关键路径之一。钙钛矿/硅叠层太阳能电池凭借光谱互补吸收特性突破了单结器件的效率极限, 已实现 35.0% 的认证效率, 成为光伏领域极具产业化潜力的下一代技术<sup>[1]</sup>。然而, 钙钛矿薄膜的表面粗糙度与电子传输层 (ETL) 的沉积均匀性难以匹配, 尤其在纹理化晶硅基底上, 溶液法沉积的 ETL 易出现覆盖不全面的现象, 形成针孔或缺陷位点; 钙钛矿中的离子还可能向 ETL 扩散迁移, 破坏界面化学稳定性, 导致 ETL 结晶结构劣化与电荷传输性能衰减, 长期运行下易引发器件效率的不可逆衰减<sup>[2]</sup>。

在本研究中, 将 2-氨基喹喔啉 (2-Aminequinoxalin, 2-AQ) 作为钝化剂修饰钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的钙钛矿层和 ETL 界面, 极大减少了钙钛矿表面存在 Pb<sup>2+</sup> 离子, 提高钙钛矿层和 ETL 间电荷传输效率。2-AQ 中的氨基 N 原子与喹喔啉环上两个吡啶型 N 原子均具有孤对电子, 可作为路易斯碱与钙钛矿表面未配位的 Pb<sup>2+</sup> 形成强配位键。同时, 2-AQ 分子一端 (氨基) 锚定在钙钛矿表面, 另一端 (疏水的芳香环) 则与上方的 ETL 具有良好的  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用和相容性。这相当于在无机/有机异质结界面上构建了一座“分子桥”, 改善

了界面接触, 降低了接触电阻, 并促进了电子的提取和传输。经过 2-AQ 钝化修饰的叠层器件最高 PCE 从 29.83% 提升到 31.02%, 且器件稳定性也有明显提升。

## 1 结果与讨论

### 1.1 钙钛矿层的形貌及结晶

如图 2 a-b 所示, 经 2-AQ 钝化修饰前后的钙钛矿薄膜进行 SEM 测试。可以清晰观察到钙钛矿薄膜表面的孔洞和残余的白色颗粒大幅度减小, 这是因为 2-AQ 和钙钛矿薄膜表面的残留 PbI<sub>2</sub> 中的 Pb<sup>2+</sup> 发生反应, 并且在制备 2-AQ 钝化层的过程中, 溶剂 IPA 产生的微蚀刻效应, 这有利于钙钛矿相的重结晶。

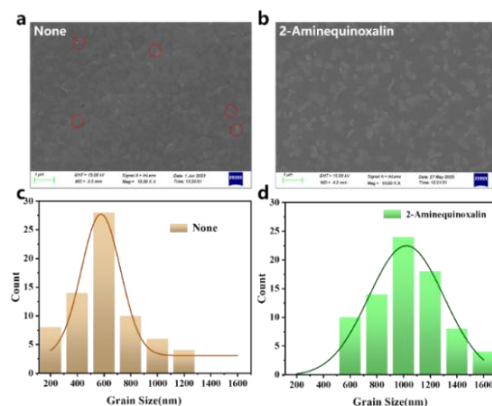


图 2 (a) 和 (b) 未修饰和 2-AQ 修饰的钙钛矿薄膜的 SEM 俯视图 (c) 和 (d) 未修饰和 2-AQ 修饰的钙钛矿薄膜上的薄膜晶粒尺寸分布图

在晶粒尺寸统计图中也得到验证(图2c-d),经过2-AQ钝化修饰的钙钛矿薄膜晶粒明显变大。测试结果表明2-AQ钝化能有效减少钙钛矿薄膜上残留的PbI<sub>2</sub>,同时改善了钙钛矿薄膜的结晶质量<sup>[3]</sup>。

### 1.2 机理分析

为了进一步研究2-AQ钝化修饰钙钛矿层的作用机理,进行了XPS表征测试。如图3a所示,可以观察到Pb 4f 7/2和4f 5/2的能级峰向较低的结合能移动,这说明Pb原子周围电子云密度升高,导致Pb原子更“富

电子”,结合能下降。这归因于2-AQ中的N原子作为路易斯碱,向钙钛矿表面Pb<sup>2+</sup>提供孤对电子,形成配位键。而在图3b中,I 3d则没有明显的峰偏移情况出现。可以推测2-AQ主要是与钙钛矿表面存在的Pb缺陷进行配位结合。由此,制作了2-AQ在钙钛矿层上钝化修饰的机理示意图,如图3c所示,2-AQ中富电子的N可以与钙钛矿层中缺电子的Pb<sup>2+</sup>化学结合,减小钙钛矿层表面缺陷,而本身具有的π-π共轭体系形成大面积电子离域轨道,在钙钛矿/ETL界面构建低阻力电子通路,显著提高界面电子迁移率。

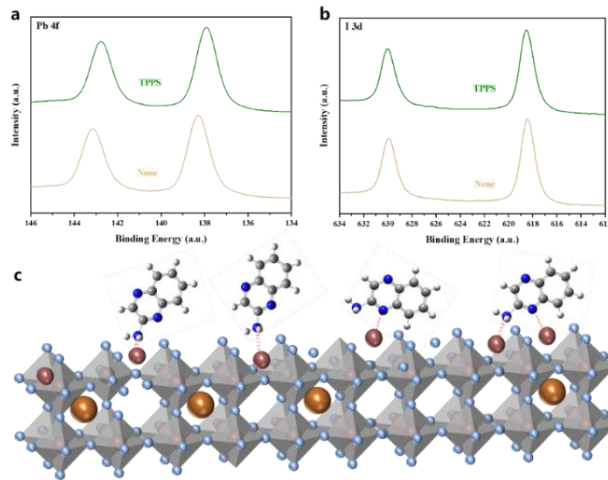


图3 (a) 未修饰和2-AQ修饰后的钙钛矿薄膜的Pb 4f XPS光谱 (b) 未修饰和2-AQ修饰后的钙钛矿薄膜的I 3d XPS光谱 (c) 2-AQ与钙钛矿层间的机理示意图

### 1.3 载流子传输和缺陷钝化

图4a、d可以观察到,经2-AQ修饰后的钙钛矿薄膜的均方根(RMS)表面粗糙度从12.57 nm降至9.98 nm,使薄膜变得更平滑且更均匀。这种形貌的改善有利于ETL的均匀沉积,并优化钙钛矿层与ETL之间的界面接触<sup>[4]</sup>。图4b、e通过KPFM绘制的钙钛矿/ETL界面处的表面电位分布情况。经2-AQ修饰后的钙钛矿薄膜的平均接触电位差(CPD)从270 mV大幅降低至175 mV。由于CPD与薄膜的表面功函数直接相关,因此可通过方程1推导出钙钛矿的表面功函数:

$$W_{sample} = W_{tip} - e(CPD_{tip} - CPD_{sample}) \quad (1)$$

这里,  $W_{tip}$ (5.1 eV)为探针尖端的功函数,  $W_{sample}$ 为钙钛矿表面的功函数,  $CPD_{tip}$ 为探针的接触电势,  $CPD_{sample}$ 为测试样品表面的平均接触电势差,  $e$ 为基本电荷。根据公式1可以计算出未修饰钙钛矿薄膜的功函数为5.42 eV, 2-AQ修饰后的钙钛矿薄膜的功函数为5.34 eV。减小的功函数表明2-AQ钝化修饰后的钙钛矿层的费米能级向导带移动,这有利于电子的提取和传输<sup>[5]</sup>。

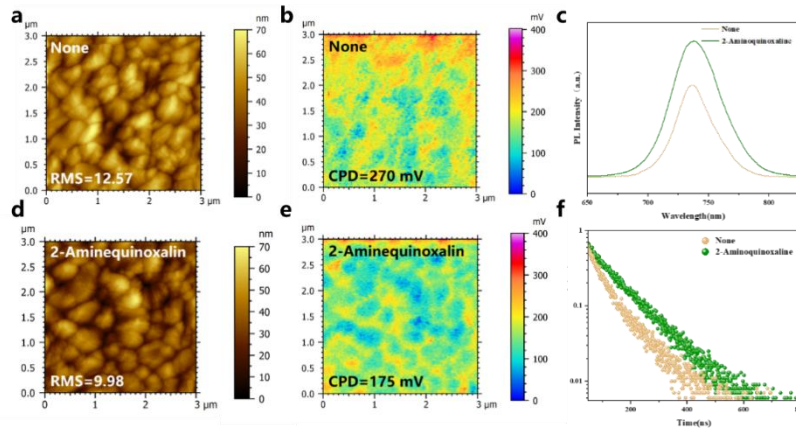


图 4 (a) 未修饰和 (d) 2-AQ 修饰后的钙钛矿薄膜的 AFM 图像 (b) 未修饰和 (e) 2-AQ 修饰后的钙钛矿薄膜的 KPFM 图像 (c) 未修饰和 2-AQ 修饰后的钙钛矿薄膜的 PL 图像 (f) 未修饰和 2-AQ 修饰后的钙钛矿薄膜的 TRPL 图像

为了进一步探究 2-AQ 对钙钛矿层和 ETL 界面优化和载流子寿命,本研究进行了 PL 和 TRPL 测量(图 4 c、f)。经 2-AQ 钝化修饰后,样品的发光强度显著增强,载流子寿命明显延长。通过双指数衰减模型(方程 2)拟合衰减曲线,得出平均荧光寿命:

$$\tau_{ave} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (2)$$

这里,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别对应于载流子的快速衰减寿命

和缓慢衰减寿命,而 A 表示振幅强度。如表 1 所示,与平均寿命  $\tau_{ave}$  为 33.65 ns 的未修饰钙钛矿薄膜相比,2-AQ 修饰后的钙钛矿薄膜的  $\tau_{ave}$  显著提高到 323.56 ns。这种改进归因于 2-AQ 修饰后的钙钛矿薄膜的粗糙度降低和表面电位大幅降低,从而显著增强了钙钛矿层与 ETL 之间的界面接触,并大幅提高了载流子传输效率。这些发现与前文所述的 UV-vis 测量的结果一致。

表 1 钙钛矿薄膜的载流子寿命参数

Sample	$\tau_{ave}$ (ns)	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)
None	33.65	3.59	6.9	32.69	93.1
2-AQ	323.56	73.57	16.6	358.26	83.4

### 1.4 叠层电池性能

图 5 a 为在标准 AM 1.5G 照明条件下,测量了未修饰器件以及用不同浓度的 2-AQ (1 mg/mL、2 mg/mL 和 3 mg/mL) 修饰后的器件的 J-V 曲线,详细的光伏参数总结在表 2 中。未修饰器件的最大 PCE 为 29.22%,

$V_{oc}$  为 1.862 V,  $J_{sc}$  为 20.31 mA/cm<sup>2</sup>, FF 为 77.75%。相比之下,使用 2 mg/mL 2-AQ 修饰的器件表现出最佳性能,具有较小的迟滞现象,如图 5 b 所示,实现了 31.32% 的 PCE、1.906 V 的  $V_{oc}$ 、20.98 mA/cm<sup>2</sup> 的  $J_{sc}$  和 79.28% 的 FF。

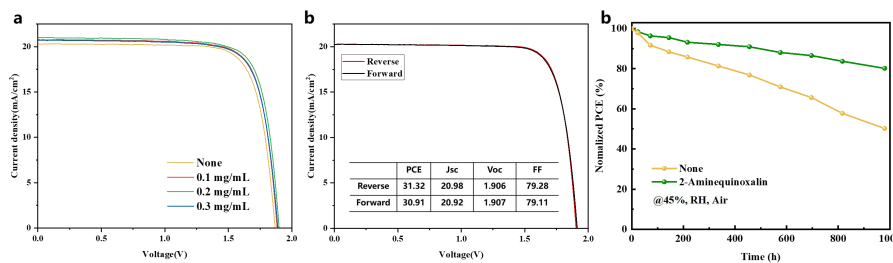


图 5 (a) 未修饰和不同浓度 2-AQ 修饰后叠层器件的 JV 图像 (b) 最优浓度 2-AQ 修饰后叠层器件的正反扫 JV 图像 (c) 未修饰和 2-AQ 修饰后的叠层器件的稳定性图像

表 2 不同 2-AQ 浓度改性后的最优器件的光伏参数

Sample	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
Control	1.862	20.31	77.75	29.22
1mg/mL	1.898	20.45	78.66	30.66
3mg/mL	1.906	20.98	79.28	31.32
5mg/mL	1.895	20.67	77.91	30.32

最后如图 5 c 所示，为评估环境稳定性，在相对湿度 (RH) 约为 45% 的环境中对于长期性能进行了监测。两组器件在 400 小时后均表现出明显的性能衰减；然而，相对于未修饰器件在 1000 小时左右下降到 50.47%，经过修饰的器件仍保持了初始效率的 80.73%，有着极为明显的寿命提升。

## 2 结论

在本研究中，将 2-AQ 作为钝化剂修饰钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池的钙钛矿层和 ETL 界面，极大减少了钙钛矿表面存在 Pb<sup>2+</sup> 离子，提高钙钛矿层和 ETL 间电荷传输效率。2-AQ 中的氨基 N 原子与喹啉环上两个吡啶型 N 原子均具有孤对电子，可作为路易斯碱与钙钛矿表面未配位的 Pb<sup>2+</sup> (铅悬键、铅空位) 形成强配位键。同时，2-AQ 分子一端 (氨基) 锚定在钙钛矿表面，另一端 (疏水的芳香环) 则与上方的 ETL 具有良好的  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用和相容性。这相当于在无机/有机异质结界面上构建了一座“分子桥”，改善了界面接触，降低了接触电阻，并促进了电子的提取和传输。

## 致谢

我们衷心感谢四川省科技计划(2024ZDZX0030)所提供的资金支持。

## 参考文献

[1]Liu J, Shi B, Xu Q, et al. Textured Perovsk

ite/Silicon Tandem Solar Cells Achieving Over 30% Efficiency Promoted by 4-Fluorobenzylamine Hydroiodide[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16 (1): 189.

[2]Jaysankar M, Filipič M, Zielinski B, et al. Perovskite-silicon tandem solar modules with optimised light harvesting[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(6): 1489-1498.

[3]Wang H, Zheng Y, Zhang G, et al. In Situ Dual-Interface Passivation Strategy Enables The Efficiency of Formamidinium Perovskite Solar Cells Over 25%[J]. Advanced Materials, 2024, 36(6): 2307855.

[4]Deng C, Wu J, Yang Y, et al. Modulating Residual Lead Iodide via Functionalized Buried Interface for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells[J]. ACS Energy Letters, 2022, 8(1): 666-676.

[5]Gao Y, Song Z, Fu Q, et al. Controlled Nucleation and Oriented Crystallization of Methylammonium-Free Perovskites via In Situ Generated 2D Perovskite Phases[J]. Advanced Materials, 2024, 36(33).