

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202302021



钙钛矿薄膜样品的 紫外光电子能谱制样方法

王秋祥¹, 王仕博², 耿嘉莲², 赵鹏¹

(1. 华侨大学 实验室与设备管理处分析测试中心, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 分析钙钛矿薄膜的制样方法、测试位置和基底材料等对紫外光电子能谱(UPS)的影响,提出减小电子传输距离以增强 UPS 响应的策略。结果表明:相比钙钛矿上表面与样品台连接的样品,部分裸露钙钛矿层下方的导电基底与样品台连接的样品能够增强 UPS 响应;“ITO-胶带法”样品具有纵向电子传输特征,UPS 测试结果几乎不受测量位置影响,有最强的 UPS 响应;“ITO-对比样”样品的测量位置需要靠近铜导电胶带才能减小电子传输距离,从而获得更佳的 UPS 响应。

关键词: 钙钛矿; 紫外光电子能谱; 样品制备; 电子传输

中图分类号: TN 23

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2023)05-0600-07

Preparation Method of Perovskite Thin Film Samples by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

WANG Qiuxiang¹, WANG Shibo², GENG Jialian², ZHAO Peng¹

(1. Instrumental Analysis Center of Laboratory and Equipment Management Department,

Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The influences of sample preparation methods, testing locations and substrate materials of perovskite thin films on ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) were analyzed, and a strategy of reducing electron transfer distance to enhance UPS response was proposed. The results showed that, compared to the samples connected to the upper surface of perovskite and the sample stage, the samples connected to partially exposed conductive substrate below perovskite layer and the sample stage could enhance UPS response. The “ITO-tape method” samples presented longitudinal electron transmission characteristics, and the UPS testing results were almost not affected by measurement location, showing the best UPS response. In order to obtain better UPS response, the measurement position of the “ITO-comparison sample” samples needed to be close to the copper conductive tape to reduce the electronic transmission distance.

Keywords: perovskite; ultraviolet photoelectron spectroscopy; sample preparation; electron transport

近年来,随着太阳能电池的兴起和国家“碳中和”战略的颁布,光电转化材料已成为了一个非常热门的研究方向^[1-4],钙钛矿太阳能电池因其优异的光电转化效率而成为最有潜质的应用型光电材料之

收稿日期: 2023-02-27

通信作者: 王秋祥(1988-),男,实验师,博士,主要从事纳米材料化学和表征技术的研究. E-mail: qxwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2022J02008); 华侨大学实验教学与管理改革项目(SY2021Z02)

—^[3,5-8]. 在光电转化材料的表征中,紫外光电子能谱(UPS)能够有效地分析固体表面价带信息和逸出功^[9-10]. 为了获得精确的价带信息,样品需要能够和仪器形成良好的导通,而大部分光电转化材料都属于半导体材料,导电性往往不够理想. 钙钛矿薄膜作为光电转化材料,需要沉积在氧化铟锡(ITO)导电玻璃或者掺杂氟的二氧化锡(FTO)导电玻璃等导电基底上^[11],其组分、晶态、尺寸、化学稳定性和电导率显著影响 UPS 测试结果.

通过钙钛矿上表面与样品台连接,能够有效导通薄膜上表面与样品台,避免玻璃基底导电性不良的影响. 然而,大部分钙钛矿材料本身的导电性并不好,导致其 UPS 信号不理想. 通过铜夹将样品的上表面和样品台进行连接,可以增强样品与样品台的导通. 然而,铜夹化学稳定性不佳,并且一次性无法承载较多样品,造成机时浪费. 尽管在铜夹表面镀金,能够有效改善铜夹的氧化问题,但其他弊端仍无法避免^[9]. 基于此,本文对钙钛矿薄膜样品的紫外光电子能谱制样方法进行研究.

1 实验部分

1.1 试剂

碘化甲基铵(MAI)和盐酸甲胺(MACl)购自陕西省西安市宝莱特公司;碘化甲脒(FAI)、碘化铅(PbI₂)、异丙醇(IPA)、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)购自上海市 Sigma-Aldrich 公司;ITO 和 FTO 基板购自辽宁省营口市优选新能源科技有限公司. 所有化学试剂和材料均未做进一步处理,以原状态进行使用.

1.2 钙钛矿薄膜制备

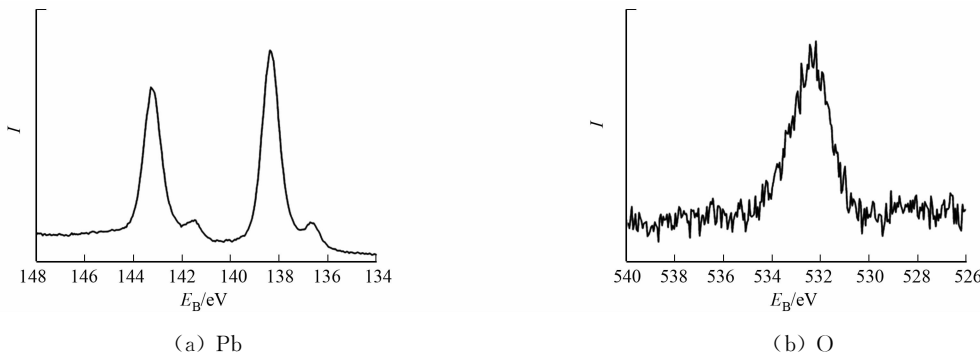
将 1.5 mm×1.5 mm 的 ITO 玻璃依次用清洁剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声洗涤 20 min,在使用 ITO 玻璃前,将清洁的 ITO 基板用紫外线臭氧处理 20 min. 将 PbI₂ 溶液(691.5 mg 的 PbI₂ 溶解在 900 μL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和 100 μL 二甲基亚砜(DMSO)溶液中)以 1 500 r·min⁻¹的速度旋涂在 ITO 和 FTO 基板上,保持 30 s,在 70 ℃下退火 1 min. 随后,将混合溶液(称取 63.9 mg 的 MAI,9.0 mg 的 MACl 和 90.0 mg 的 FAI 溶于 1 mL 的异丙醇(IPA)溶液中)以 2 000 r·min⁻¹的速度旋涂在 PbI₂ 基板上,保持 30 s,在 30 ℃下退火 5 min. 接着,在 150 ℃下退火 15 min,最终获得高品质的 FA_{1-x}MA_xPbI₃ 钙钛矿薄膜^[12-14].

1.3 仪器及表征

采用 K-Alpha+型 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy,XPS)仪对材料元素进行分析;采用单色化的 Al 阳极 K_α 射线(1 486.6 eV)信号进行分析;采用 C1s 峰(284.8 eV)对获得的 XPS 谱图进行校正;采用 XPS 的 UPS 配件进行价态谱和逸出功分析;采用 He I 射线(21.22 eV)信号进行分析. 为保证测试结果的可靠性,所有样品的通能为 3.0 eV,扫描步长为 0.020 eV,扫描次数为 2. 所有的 UPS 测试谱图均采用标准样品 Ag 的费米边进行校正,样品加了一 5 eV 的偏压进行测试.

2 实验结果与讨论

选取 FA_{1-x}MA_xPbI₃ 钙钛矿薄膜为研究对象,经过旋涂和退火处理后,FA_{1-x}MA_xPbI₃ 钙钛矿薄膜的 XPS 谱图,如图 1 所示. 图 1 中:*I* 为 UPS 信号强度;*E_B* 为结合能.



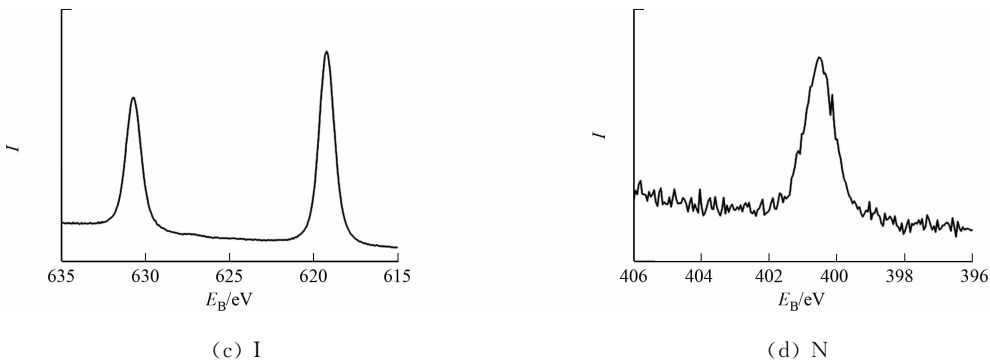


图 1 FA_{1-x}MA_xPbI₃ 钙钛矿薄膜的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra diagrams of FA_{1-x}MA_xPbI₃ perovskite thin film

由图 1 可知:FA_{1-x}MA_xPbI₃ 钙钛矿薄膜中元素 Pb,O,N 和 I 有较好的 UPS 信号强度,这与文献 [13]的结果相吻合,说明成功制备了 FA_{1-x}MA_xPbI₃ 钙钛矿薄膜.

为了得到优异的光电子信号,UPS 测试对样品的导电性具有非常高的要求,要求样品和样品台形成良好的导电接触.相对于电导率较好的 ITO 和 FTO 基底,钙钛矿本身的导电性并不理想,选择合适的制样方式对获得理想的测试结果非常重要.在紫外光的辐照下,样品的价带电子吸收紫外光能量,跃迁到费米能级,并克服表面势垒成为自由电子,结合能公式为

$$E_B=h\nu-E_K-\Phi.$$

上式中: $h\nu$ 为紫外光能量; Φ 为样品本征逸出功; E_K 为自由电子的动能.

只有样品导电良好并接地的情况下,表面电子被激发后才能立刻获得补充电子,使样品处于电中性状态,从而获得正确的 UPS 数据.如果样品导电性不佳,无法及时获得补充电子,使样品处于带正电状态,样品表面电子激发难度变大,导致谱图偏移正常值.为了研究导电性不佳的样品并区别其本征逸出功 Φ ,引入一个新的变量(由于导电不佳产生的势垒 Φ'),结合能公式为

$$E_B=h\nu-E_K-\Phi-\Phi'.$$

样品通过铜导电胶带与样品台和仪器连接,其中,铜导电胶带具有良好的导电性,因此, Φ' 主要取决于钙钛矿薄膜与铜导电胶带之间电子传输的势垒.钙钛矿薄膜样品 UPS 测试时的电子传输示意图,如图 2 所示.

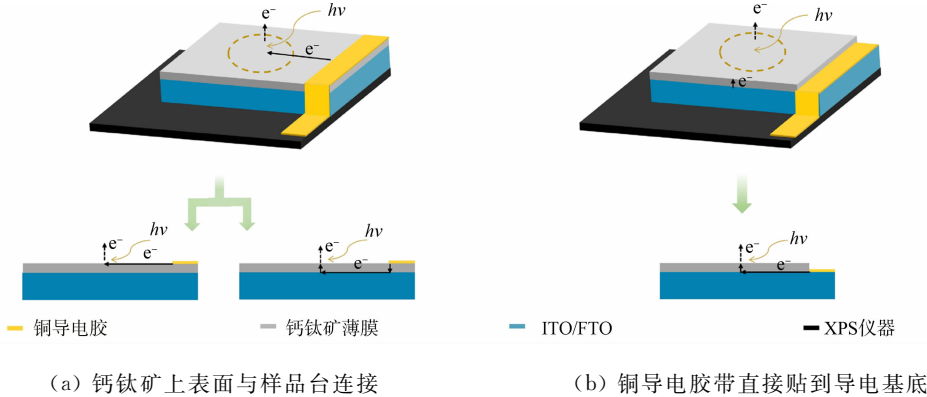


图 2 钙钛矿薄膜样品 UPS 测试时的电子传输示意图

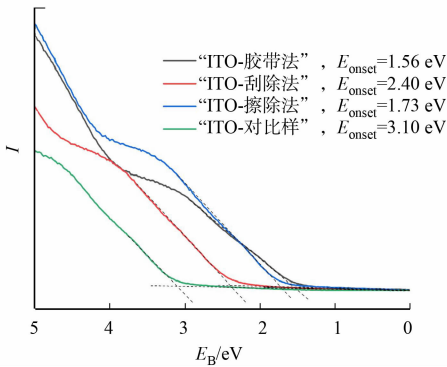
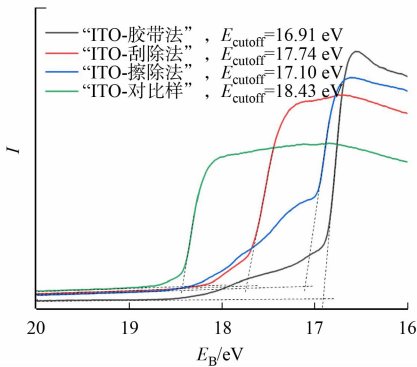
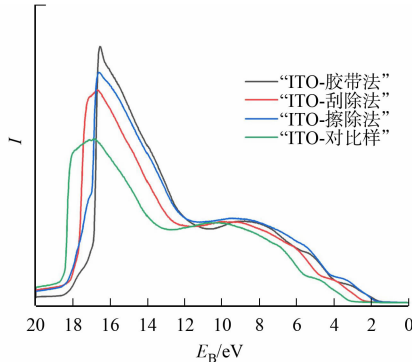
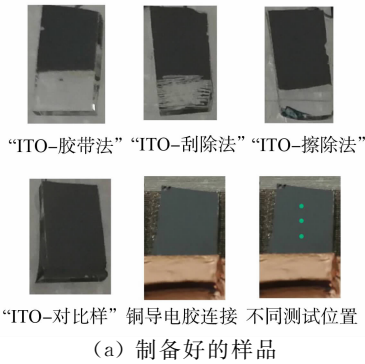
Fig. 2 Schematic diagrams of electron transfer during UPS testing of perovskite thin film samples

由图 2(a)可知:当钙钛矿上表面与样品台连接时,光电子从光斑辐照的钙钛矿表面激发出去,而补充电子通过仪器和铜导电胶向缺失电子的钙钛矿上表面区域进行传输和电中和.补充电子的传输方式和传输距离对中和效果具有重要影响.电子在钙钛矿薄膜中的传输方式可以分为横向传输和纵向传输,横向传输是电子直接从铜导电胶带横向传输到缺失电子区域,纵向传输是电子从铜导电胶带纵向传输到导电玻璃,并经由导电玻璃再次纵向传输到缺失电子区域.一般情况下,钙钛矿薄膜的纵向厚度为微米到纳米^[12-13],而横向距离(即紫外光光斑辐照位置到铜导电胶带的距离)则是毫米级.在钙钛矿太阳能电池器件中,钙钛矿层大部分都是通过纵向传输,并且在纵向方向上表现出相对低的电阻值^[15-16].

由图 2(b)可知：当铜导电胶带直接贴到导电基底时，补充电子从铜导电胶带经由导电玻璃直接纵向传输到缺失电子区域，极大缩短电子在钙钛矿层内的传输距离，在不改变钙钛矿成膜和加工工艺的基础上建立一个最短的导电路径，增强价带谱信号。钙钛矿本身电导率和作用距离是影响势垒 Φ' 的两个最关键因素。因此，在制样过程中，作用距离对测试结果有重要影响，电导率一定时，距离越短， Φ' 越小，钙钛矿表面缺失电子区域就越快获得电子补偿，对信号的偏移影响越小。

在 $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜的 ITO 导电玻璃上切割出规定尺寸的玻璃片，采用 4 种不同制样方式制备钙钛矿样品。1) “ITO-胶带法”。在钙钛矿旋涂成膜前，先在 ITO 玻璃一边贴上胶带进行遮盖，再进行旋涂。因此，贴胶带的区域被胶带保护，没有沉积钙钛矿涂层。旋涂结束后，撕掉胶带，露出 ITO 基底；2) “ITO-刮除法”。正常旋涂和成膜后，使用刀片，在沉积钙钛矿涂层的 ITO 玻璃一边刮去部分涂层，露出导电基底；3) “ITO-擦除法”。正常旋涂和成膜后，使用甲醇和 DMF 的混合液在沉积钙钛矿涂层的 ITO 玻璃一边擦除部分涂层，露出导电基底；4) “ITO-对比样”。对比正常旋涂和成膜后的表面完整覆盖 ITO 玻璃的钙钛矿涂层。

为了排除其他因素的干扰，每个样品的长为 6~7 mm，宽为 3~4 mm，基底裸露部分的长度约为 2 mm。用双面胶将样品贴到 UPS 样品台上进行固定，并用铜导电胶带将各个样品的 ITO 基底裸露部分和样品台进行连接，使其形成良好的导电接触以进行 UPS 测试。不同制样方式钙钛矿样品，如图 3 所示。图 3 中： E_{cutoff} 为二次电子截止边能量； E_{onset} 为最小价带顶位置距离费米能级的能量。



(c) 不同制样方法样品的 cutoff 边的 UPS 谱图

(d) 不同制样方法样品的 onset 边的 UPS 谱图

图 3 不同制样方式钙钛矿样品

Fig. 3 Perovskite samples with different preparation methods

由图 3(a)可知：“ITO-胶带法”样品和“ITO-擦除法”样品的基底裸露部分很光滑，但是“ITO-刮除法”样品的裸露部分有明显的刮痕，表面比较粗糙。这说明“ITO-刮除法”不仅容易伤到导电基底，而且刮除不容易干净。

由图 3(b)可知：对比“ITO-对比样”样品，“ITO-胶带法”、“ITO-刮除法”和“ITO-擦除法”3 种制样方式的样品拥有相同的电子传输方式和更短的传输距离，但是在实践过程中，引入一些变量的实际操作会导致测试结果的差异，比如“ITO-刮除法”的样品表面粗糙。

由图 3(c)可知：“ITO-胶带法”样品显示出最好的峰形结构和最强的 UPS 信号强度。

由图 3(d)可知:“ITO-胶带法”样品有最小 E_{onset} .

不同制样方式钙钛矿样品的 E_{cutoff} , E_{onset} 和逸出功值,如表 1 所示.由表 1 可知:“ITO-胶带法”样品、“ITO-刮除法”样品、“ITO-擦除法”样品和“ITO-对比样”样品的 E_{onset} 分别为 1.56,2.40,1.73,3.10 eV,最优的“ITO-胶带法”样品和最差的“ITO-对比样”的 E_{onset} 相差达到了 1.54 eV,逸出功差值达到了 1.52 eV; E_{cutoff} 分别为 16.91,17.74,17.10,18.43 eV;由公式 $\Phi = h\nu - E_{\text{cutoff}}^{[5]}$, Φ 分别为 -4.31,-3.48,-4.12,-2.79 eV ($h\nu=21.22$ eV);不同的制样方法会产生不同的势垒 $\Phi'(E_{\text{B}}=h\nu-E_{\text{K}}-\Phi-\Phi')$,导致 Φ 偏离本征值;4 个样品的测试结果从优到劣的顺序为“ITO-胶带法”样品,“ITO-擦除法”样品,“ITO-刮除法”样品,“ITO-对比样”样品.

值得注意的是,“ITO-擦除法”样品虽然也具有较好的测试结果,但是用溶液进行擦除过程中,很难保证溶液不会扩散到样品测试区域,进而导致结果异常.在实际测试过程中,也确实发现溶液扩散导致结果异常现象的存在,因此,“ITO-擦除法”并不是一个很理想的钙钛矿 UPS 样品制备方式.

为了再次验证电子纵向传输的优越性,以“ITO-胶带法”样品和“ITO-对比样”样品作为研究对象,分别在样品表面距离铜导电胶带边缘(L)1,2 和 3 mm 的位置取点,进行 UPS 测试,UPS 光斑近似为椭圆形,最宽处的距离约为 1 mm.“ITO-胶带法”样品和“ITO-对比样”样品的 UPS 谱图,如图 4 所示.

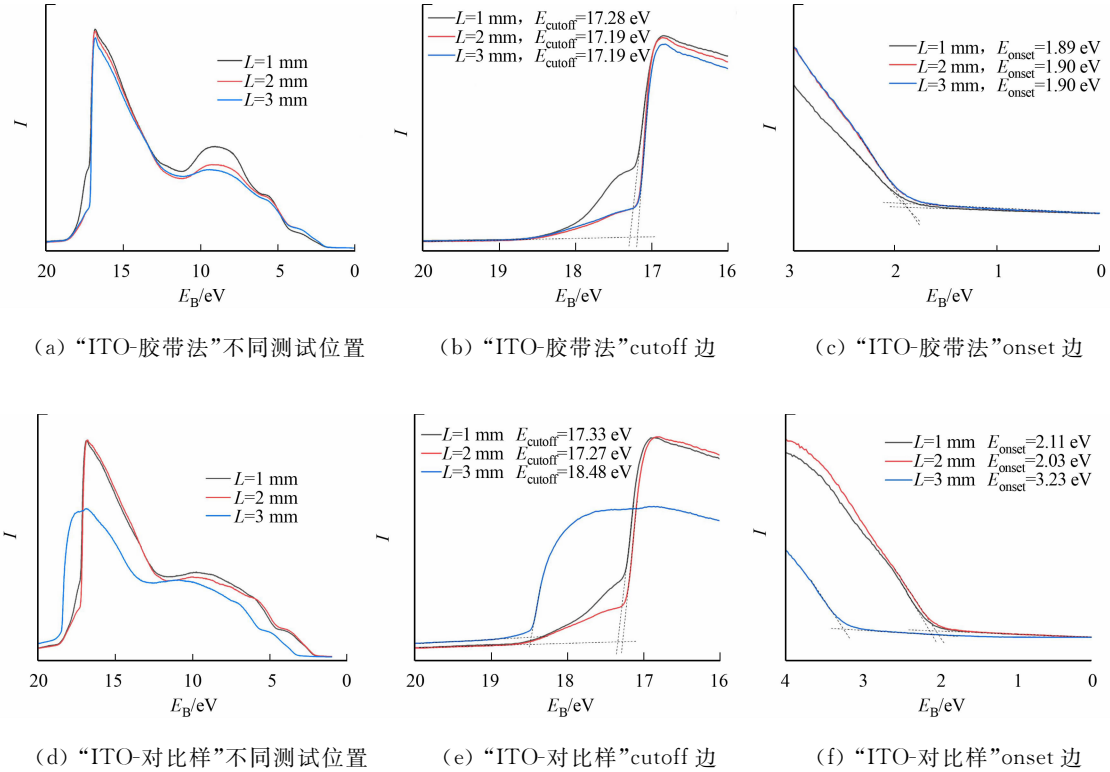


图 4 “ITO-胶带法”样品和“ITO-对比样”样品的 UPS 谱图

Fig. 4 UPS spectra diagrams of “ITO-tape method” samples and “ITO-comparison sample” samples

由图 4 可知:“ITO-胶带法”样品在不同距离测试的峰形和峰强基本相当,3 个位置的 E_{onset} 值几乎完全重合,仅在 3 mm 位置的 E_{cutoff} 由 1 和 2 mm 的 17.19 eV 稍微偏移到 17.28 eV,这说明了“ITO-胶带法”的电子传输方式确实是纵向传输,不同测试位置对结果并不会产生明显的影响;“ITO-对比样”样品在不同距离测试的结果表现出相对明显的偏差,特别是在 3 mm 位置 E_{onset} 从 2 mm 位置的 2.03 eV 偏到 3.23 eV(1 eV 以上偏差), E_{cutoff} 从 17.27 eV 偏到了 18.48 eV,这说明了在传统的制样方式中,测试位置离铜导电胶带越远,电子需要传输的距离越远,需要克服越大的势垒 Φ' ,结果越容易出现偏差.

以上结果再次表明了裸露部分玻璃导电基底与样品台导通能够有效改善电子传输距离,增强 UPS 响应,并且极大降低了平常测试时由于测试位置的随机性对结果产生的影响. 对于导电性差的样品,在 UPS 测试时,位置要尽可能靠近铜导电胶带,这样才能更好地减小电子传输距离,但是要注意避免由于距离过近导致收集到铜导电胶带的信号.

“FTO-胶带法”样品和“FTO-对比样”样品的 UPS 谱图,如图 5 所示.

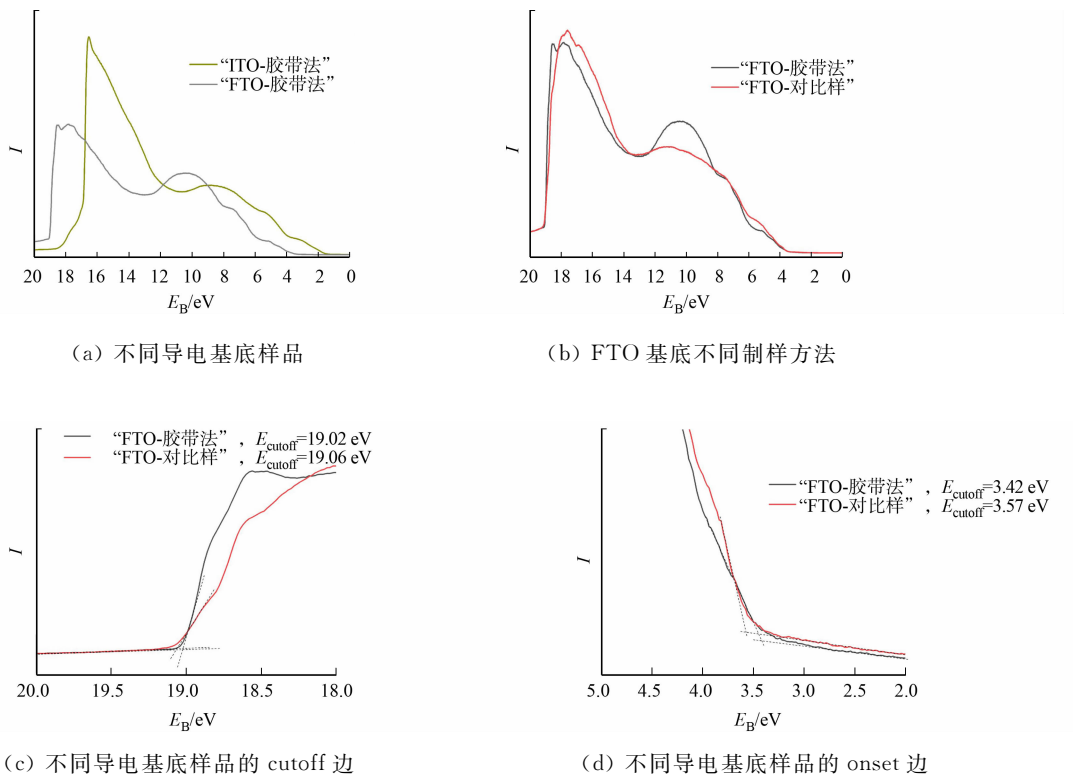


图 5 “FTO-胶带法”样品和“FTO-对比样”样品的 UPS 谱图

Fig. 5 UPS spectra diagrams of “FTO-tape method” samples and “FTO-comparison sample” samples

由图 5(a)可知:在钙钛矿样品制样过程中,“FTO-胶带法”使部分导电基底裸露,ITO 基底的样品比 FTO 基底的样品信号强度更高,整个峰形也更靠近低结合能位置,这预示着导电基底对 UPS 测试结果会产生较大的影响. 再次说明了补充电子的传输过程对结果具有重要影响,纵向传输方式经过导电玻璃,当导电玻璃的电导率发生变化时,势垒 Φ' 也会引起变化. 也就是说,当样品的 UPS 测试结果不好时,选择导电性更好的导电基底进行制样或许可以有效增强信号.

由图 5(b)可知:以 FTO 作为基底分别测试了“FTO-胶带法”样品和“FTO-对比样”样品的结果,虽然“FTO-胶带法”样品和“FTO-对比样”样品的整体信号强度相差不大,然而,“FTO-胶带法”样品表现出更加丰富和明显的细节信息.

由图 5(c),(d)可知:“FTO-胶带法”样品相对于“FTO-对比样”样品表现出更低的 E_{onset} 和 E_{cutoff} ,分别为 3.42,19.02 eV,这些说明了“FTO-胶带法”对 UPS 信号的增强具有普遍性.

3 结束语

通过改变电子的传输方式和传输距离能够有效优化传输势垒,增强样品的 UPS 响应. 在不同钙钛矿样品的制样方式中,相比于传统将铜导电胶带直接贴到钙钛矿上表面,以及使用刀或者溶剂去除部分钙钛矿层裸露导电基底,使用贴胶带保护部分导电基底使其裸露并直接与样品台连接的“ITO-胶带法”能够获得最佳的 UPS 响应. 对比不同测量位置的 UPS 信号,“ITO-胶带法”的 UPS 测试结果几乎与测量距离无关,但是传统制样方式的“ITO-对比样”测量位置离铜导电胶带越远,UPS 信号偏离越大,最大可达 1 eV 以上. 此外,导电基底会影响电子的传输势垒,从而影响 UPS 响应.

参考文献：

[1] PARK N G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology[J]. *Materials Today*, 2015, 18(2): 65-72. DOI:10. 1016/j. mattod. 2014. 07. 007.

[2] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3036-3103. DOI:10. 1021/acs. chemrev. 8b00539.

[3] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7867-7918. DOI:10. 1021/acs. chemrev. 0c00107.

[4] 魏月琳, 吴季怀, 黄昀昉, 等. 钒掺杂改性层状钙钛矿 $K_2La_2Ti_3O_{10}$ 的光催化性能[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2008, 29(4): 545-549. DOI:10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2008. 04. 0545.

[5] ZHENG Xiaopeng, HOU Yi, BAO Chunxiong, *et al.* Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(2): 131-140. DOI:10. 1038/s41560-019-0538-4.

[6] LIN Kebin, XING Jun, QUAN Lina, *et al.* Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248. DOI:10. 1038/s41586-018-0575-3.

[7] LI Zhen, KLEIN T R, KIM D H, *et al.* Scalable fabrication of perovskite solar cells[J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3(4): 18017. DOI:10. 1038/natrevmats. 2018. 17.

[8] MIN H, LEE D Y, KIM J, *et al.* Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes[J]. *Nature*, 2021, 598(7881): 444-450. DOI:10. 1038/s41586-021-03964-8.

[9] 陈瑜, 龚力, 杜相, 等. XPS 与 UPS 测量几种材料功函数的比较[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(7): 796-803. DOI:10. 3969/j. issn. 1004-4957. 2018. 07. 007.

[10] 朱瑞, 赵志娟, 安辰杰, 等. 表面吸附污染对多晶铜和金功函数的影响[J]. *电子显微学报*, 2018, 37(3): 251-256. DOI:10. 3969/j. issn. 1000-6281. 2018. 03. 008.

[11] LI Nengxu, NIU Xiuxiu, LI Liang, *et al.* Liquid medium annealing for fabricating durable perovskite solar cells with improved reproducibility[J]. *Science*, 2021, 373(6554): 561-567. DOI:10. 1126/science. abh3884.

[12] XIE Liqiang, LIN Kebin, LU Jianxun, *et al.* Efficient and stable low-bandgap perovskite solar cells enabled by a $CsPbBr_3$ -cluster assisted bottom-up crystallization approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(51): 20537-20546. DOI:10. 1021/jacs. 9b11546.

[13] LI Guodong, SONG Jing, WU Jihuai, *et al.* Efficient and stable 2D@3D/2D perovskite solar cells based on dual optimization of grain boundary and interface[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(10): 3614-3623. DOI:10. 1021/acsenenergylett. 1c01649.

[14] WANG Chunyan, WU Jihuai, WANG Shibo, *et al.* Alkali metal fluoride-modified tin oxide for n-i-p planar perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(42): 50083-50092. DOI: 10. 1021/acsami. 1c16519.

[15] YE Haoran, XU Weiquan, TANG Fei, *et al.* Minimizing the ohmic resistance of wide-bandgap perovskite for semi-transparent and tandem solar cells[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(3): 2200877. DOI:10. 1002/solr. 202200877.

[16] JACOBS D A, WOLFF C M, CHIN X Y, *et al.* Lateral ion migration accelerates degradation in halide perovskite devices[J]. *Energy and Environmental Science*, 2022, 15: 5324-5339. DOI:10. 1039/D2EE02330J.

(责任编辑：陈志贤 英文审校：刘源岗)