

文章编号: 1000-7032(2025)11-2055-08

真空热蒸发 LiF 钝化策略制备高效稳定的钙钛矿太阳能电池

汪海俊^{1†}, 王 进^{2,3†}, 吕 俊², 毕伟辉^{3,4*}, 杨伯川⁵,
王 骥¹, 钟宇飞^{2,4*}

(1. 浙江理工大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018;

2. 浙大宁波理工学院 先进光伏材料制备与应用浙江省工程技术研究中心, 浙江 宁波 315100;

3. 浙江大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027;

4. 浙江大学宁波科创中心 双碳研究院, 先进光伏材料制备与应用浙江省工程技术研究中心, 浙江 宁波 315199;

5. 东方日升新能源股份有限公司, 浙江 宁波 315609)

摘要: 钙钛矿太阳能电池(PSCs)具有出色的光电转换效率(PCE),但其性能仍受限于钙钛矿/电子传输层(ETL)界面处的表面缺陷,这些缺陷会严重阻碍电子传输。本文创新性地采用真空热蒸发法在钙钛矿与ETL之间引入LiF中间层。研究表明,LiF中的F能够与钙钛矿表面的未配位Pb²⁺缺陷发生相互作用,形成稳定的Pb—F键,从而实现对表面缺陷的高效钝化。该策略改善了薄膜的表面形貌,使界面电子传输效率得到显著提升。实验结果表明,经LiF钝化的PSCs的PCE从21.21%提升至22.33%,同时器件迟滞指数(HI)明显降低。在60℃下进行加速老化测试时,LiF钝化的器件展现出优异的稳定性,经过820 h老化后仍能保持85%的初始效率。这项简单可靠、可规模化制备的界面工程策略为开发高效、稳定的PSCs提供了新的思路。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 真空热蒸发; 界面缺陷钝化

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250142 CSTR: 32170.14.CJL.20250142

Fabrication of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells by Vacuum Thermal Evaporation of LiF Passivating Interface

WANG Haijun^{1†}, WANG Jin^{2,3†}, LYU Jun², BI Weihui^{3,4*}, YANG Pochuan⁵,
WANG Tao¹, ZHONG Yufei^{2,3*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Engineering Research Center for Fabrication and Application of Advanced Photovoltaic Materials,

School of Materials Science and Engineering, NingboTech University, Ningbo 315100, China;

3. School of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

4. Zhejiang Engineering Research Center for Fabrication and Application of Advanced Photovoltaic Materials,

Institute for Carbon Neutrality, Ningbo Innovation Centre, Zhejiang University, Ningbo 315199, China;

5. RISEN Energy Co., Ltd., Ningbo 315609, China)

* Corresponding Authors, E-mail: nb23085@zju.edu.cn; yufei.zhong@nit.zju.edu.cn

Abstract: Perovskite solar cells (PSCs) demonstrate outstanding photoelectric conversion efficiency (PCE), yet their performance remains constrained by surface defects at the perovskite/electron transport layer (ETL) interface,

收稿日期: 2025-05-06; 修订日期: 2025-05-19

基金项目: 宁波市自然科学基金(2022J149); 浙江省自然科学基金(LY22E020010, LTGS24B030002); 宁波市科技计划项目(2022-DST-004, 2022A-230-G, 2024Z242); 浙大宁波理工学院人才引进项目(1149957G20240033)

Supported by Natural Science Foundation of Ningbo (2022J149); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY22E020010, LTGS24B030002); Ningbo Science and Technology Project (2022-DST-004, 2022A-230-G, 2024Z242); Talent Introduction Project of Ningbo Tech University (1149957G20240033)

†: 共同贡献作者

which significantly impede electron transport. This study innovatively introduces a LiF interlayer between perovskite and ETL through vacuum thermal evaporation. The research reveals that F^- in LiF chemically interacts with uncoordinated Pb^{2+} defects on the perovskite surface, forming stable $Pb-F$ bonds that effectively passivate surface defects. This strategy enhances the film's surface morphology and substantially improves interfacial electron transport efficiency. Experimental results show that LiF-passivated PSCs achieve a PCE increase from 21.21% to 22.33%, accompanied by significantly reduced hysteresis index (HI). During accelerated aging tests at 60 °C, LiF-modified devices exhibit exceptional stability, retaining 85% of their initial efficiency after 820 h of aging. This simple, reliable, and scalable interfacial engineering strategy provides new insights for developing high-efficiency and stable PSCs.

Key words: perovskite solar cells; vacuum thermal evaporation; interfacial defect passivation

1 引 言

钙钛矿材料优异的光电特性,如高吸光系数、超长载流子扩散长度和可调带隙等优势,使其迅速崛起,成为光伏领域的研究热点^[1-3]。在短短十余年间,钙钛矿太阳能电池(PSCs)的光电转换效率(PCE)实现了突破性进展^[4]。然而,钙钛矿材料容易在晶界和表面形成大量的离子空位缺陷,这些缺陷形成的界面陷阱作为辐射复合中心,严重制约了PSCs的效率提升以及运行稳定性^[5]。更为重要的是,钙钛矿膜表面的大量缺陷还会在钙钛矿层与相邻功能层的界面处引发不利的相互作用,进而对载流子的注入、传输和复合等关键过程产生显著负面影响^[6-7]。因此,有效的缺陷钝化策略对于实现高质量的钙钛矿膜至关重要。

当前,单结PSCs的效率纪录主要由p-i-n结构器件保持;与n-i-p结构器件主要依赖含吸湿性掺杂剂的Spiro-OMeTAD不同,无掺杂电荷传输层(如自组装分子层(SAMs)、 NiO_x 等)在p-i-n结构器件中展现出更优的适用性,其与钙钛矿层之间可实现良好的能级匹配。具有SAMs传输层通过快速空穴提取和埋底界面高效钝化的双重机制,可有效抑制光诱导卤化物相分离现象。针对无机 NiO_x 中配位不足的 Ni^{3+} 缺陷引发的稳定性问题,可通过SAM层或聚合物预处理阻隔钙钛矿与 NiO_x 薄膜缺陷的相互作用均有助于增强器件稳定性。然而,该结构在钙钛矿/ETL界面处存在显著的界面复合问题,这不仅导致开路电压(V_{oc})降低,还会造成显著的功率输出损失。针对这一关键科学问题,研究人员开发了多种界面改性/钝化策略,其中含杂原子的有机分子和有机离子盐等材料体系展现出良好的应用前景。Li等创新性地采用2-溴苯乙基碘化铵(2-Br-PEAI)作为钙钛矿/

ETL之间的界面钝化剂,该钝化材料实现了有效的缺陷钝化,显著降低了非辐射复合损失,从而同时提升了器件的PCE和稳定性^[8]。Lan课题组开发了一种双铵盐协同钝化策略,他们使用丙胺氢碘(PAI)和1,3-二氨基丙烷二氢碘(PDADI)对钙钛矿/ETL界面进行修饰。研究发现,这两种铵盐虽不形成新的钙钛矿相,但能直接钝化钙钛矿表面缺陷,在提升器件效率的同时显著增强了长期热稳定性^[9]。此外,Zou等通过在钙钛矿和[6,6]-苯基C61丁酸甲酯($PC_{61}BM$)之间引入四氟对苯二甲酸(TFTPA)中间层,因其四氟对苯二甲酸酯基团与 $PC_{61}BM$ 之间的强库仑相互作用,以及TFTPA的羧基基团与钙钛矿表面 Pb^{2+} 之间的配位效应,显著促进了电子的传递,同时减少电荷的积累和复合。这种设计不仅提高了器件的PCE,还显著抑制了HI,同时使器件在高湿度环境下保持了优异的稳定性^[10]。以上研究成果充分表明,某些有机分子的特殊官能团结合适当的界面钝化策略,可以有效抑制表面缺陷复合^[11],为同时提升PSCs的效率和稳定性提供了重要途径。

然而,有机分子或有机离子盐钝化层常采用溶液法制备,通过将有机组分配制成溶液并涂覆在钙钛矿薄膜表面形成钝化层。该方法存在两个显著缺点:其一,涂覆时溶液浓度、涂覆速度等条件的细微变化会对界面钝化层的厚度产生严重影响,难以精确控制界面钝化层的膜厚,较大的钝化层膜厚差异导致了较差的工艺重复性^[12];其二,钝化剂溶液在钙钛矿薄膜表面的涂覆过程可能使钙钛矿薄膜表面微量溶解,对钙钛矿薄膜质量产生不利影响,进而导致器件光电性能下降^[13]。基于以上原因,本研究采用真空热蒸发法制备钙钛矿钝化层。然而,热蒸发工艺中蒸发源需耐受较高的温度,而有机分子普遍具有较差的热稳定性,在

沉积过程中有机分子的结构易受破坏。因此, 本文选择无机材料氟化锂(LiF)作为钝化层材料, 因 LiF 具有优异的热稳定性, 能够耐受高温工艺条件, 在 OLED 等领域有着成熟的工艺和广泛的应用; 且 F^- 与 Pb^{2+} 具有较强的配位作用, 可钝化钙钛矿层的 Pb^{2+} 缺陷, 降低薄膜缺陷态密度, 并抑制 Pb^{2+} 迁移^[14-16]。基于上述原理, 本研究创新性地采用热蒸发法在钙钛矿层与 PC₆₁BM 之间引入 LiF 界面钝化层, 旨在降低钙钛矿界面的非辐射复合, 提高 PSCs 的 PCE 和稳定性。

2 实 验

2.1 药品与试剂

实验材料: ITO 导电玻璃、纳米氧化镍(99.99%)、[4-(3,6-二甲基-9H-吡啶-9-基)丁基]磷酸(Me-4PACz, 99%)购自辽宁优选; PbI₂(99.999%)、碘化铯(CsI, 99.99%)、CH₃NH₃Cl(MACl, 99.5%)、CH₂(NH₂)₂I(FAI, 99.5%)、CH₃NH₃I(MAI, 99.5%)、[6,6]-苯基 C₆₁ 丁酸甲酯(PC₆₁BM, 99%)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP, 99%)购自西安浴日光能; 氟化锂(LiF, 99.99%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、氯苯(CB, 99.5%)、二甲基亚砜(DMSO, 99.9%)、异丙醇(IPA, 99.5%)购自 Sigma-aldrich; 苯甲醚(Anisole, 99%)购自阿拉丁; 无水乙醇(EA, 分析纯)购自国药试剂。以上药品无需进一步提纯。

2.2 钙钛矿前驱体溶液制备

将 726.5 mg PbI₂、219.3 mg FAI、22.8 mg MAI、19.5 mg CsI、15 mg MACl 的混合物溶于 755 μ L DMF 与 145 μ L DMSO 中。室温条件下在充满氮气的手套箱中搅拌 12 h, 配制成钙钛矿组分为 FA_{0.85}MA_{0.1}Cs_{0.05}PbI₃ 澄清的前驱体溶液。

2.3 钙钛矿太阳能电池制备

将 ITO 玻璃基底用异丙醇超声清洗 30 min, 然后用氮气吹干, 并放入紫外臭氧清洗机(UVO)中处理 20 min。浓度为 10 mg/mL 的 NiO_x 水分散液在基底上以 3 000 r/min 的转速自旋涂覆 30 s, 然后在 150 $^{\circ}$ C 下退火 10 min。随后, 立即转移至手套箱内。将浓度为 0.5 mg/mL 的 Me-4PACz 的乙醇溶液以 4 000 r/min 的转速自旋涂覆 30 s, 然后在 100 $^{\circ}$ C 退火 10 min。将钙钛矿前驱体溶液通过 0.22 μ m 聚四氟乙烯(PTFE)膜过滤后使用, 分别在 1 000 r/min 下旋涂 10 s 和 5 000 r/min 下旋涂 30 s。在第二步旋涂开始后的第 20 s 时, 滴加 150

μ L 的苯甲醚作为反溶剂, 然后将得到的薄膜在 120 $^{\circ}$ C 下退火 15 min。在基底表面真空($\approx 2 \times 10^{-4}$ Pa)以 0.01 nm/s 的速率热蒸发沉积厚度为 0.5 nm、1 nm 和 1.5 nm 的 LiF 钝化层。将 20 mg 的 PC₆₁BM 溶解于 1 mL CB 中, 得到电子传输层前驱体溶液, 将该溶液以 1 500 r/min 的转速旋涂在 LiF 的基底上。将 0.5 mg 的 BCP 溶解于 1 mL IPA 中, 将该溶液以 4 500 r/min 的转速动态旋涂于基底上。最后, 在基底表面真空($\approx 2 \times 10^{-4}$ Pa)先以 0.01 nm/s 速率热蒸发沉积 30 nm 厚度的银, 而后以 0.05 nm/s 热蒸发沉积厚度约 50 nm 的银电极层, 完成整个器件的制备。为方便起见, 自此之后将所有对比薄膜和器件用“without LiF”表示, 经 LiF 处理修饰的薄膜和器件用“with LiF”表示。

2.4 样品表征

X 射线光电子能谱(XPS)由美国 Thermo Scientific K-Alpha 仪器用 Al K α 射线($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$)记录。采用扫描电子显微镜(SEM)Hitachi S-4800 对制备的钙钛矿薄膜的形貌进行分析。通过原子力显微镜(AFM)Keysight Technologies 7500 获得钙钛矿膜的表面均方根粗糙度(RMS)。利用开尔文探针显微镜(KPFM)Keysight Technologies 7500 获得钙钛矿薄膜的表面电位差。紫外-可见分光光度计(Cary 4000, Agilent Technologies Inc)测定紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱。稳态荧光光谱(PL)测量采用激发波长为 465 nm 的荧光光谱仪(FLS920, Edinburgh)。时间分辨荧光光谱(TRPL)通过激发波长为 465 nm 的荧光光谱仪(DeltaFlex, Horiba)测量。采用 ORIEL ique-200 测量系统对器件的外量子效率(EQE)进行测量。使用载流子迁移率测试仪(PA10S, Fluxim AG)测量器件的电化学阻抗(EIS)。采用带有 AM1.5 太阳光谱滤波器和 Keithley 2400 源表的太阳模拟器(450 W Mode 194023A, Newport)测量器件的电流-电压($J-V$)曲线。光的强度校准使用美国可再生能源实验室(NREL)认证的硅太阳能电池进行调整。

3 结果与讨论

本文采用反溶剂法制备钙钛矿吸光层, 首先将钙钛矿前驱体溶液涂覆在 ITO/NiO_x/SAMs 基底上, 在该步骤后将苯甲醚作为反溶剂滴加在基板中心。然后, 通过退火处理促进溶剂蒸发以及钙钛矿成核。最后, 将该基底通过真空热蒸发法沉积一层 LiF 层, 作为 PSCs 的钝化层, 步骤流程如图 1(a)所示。

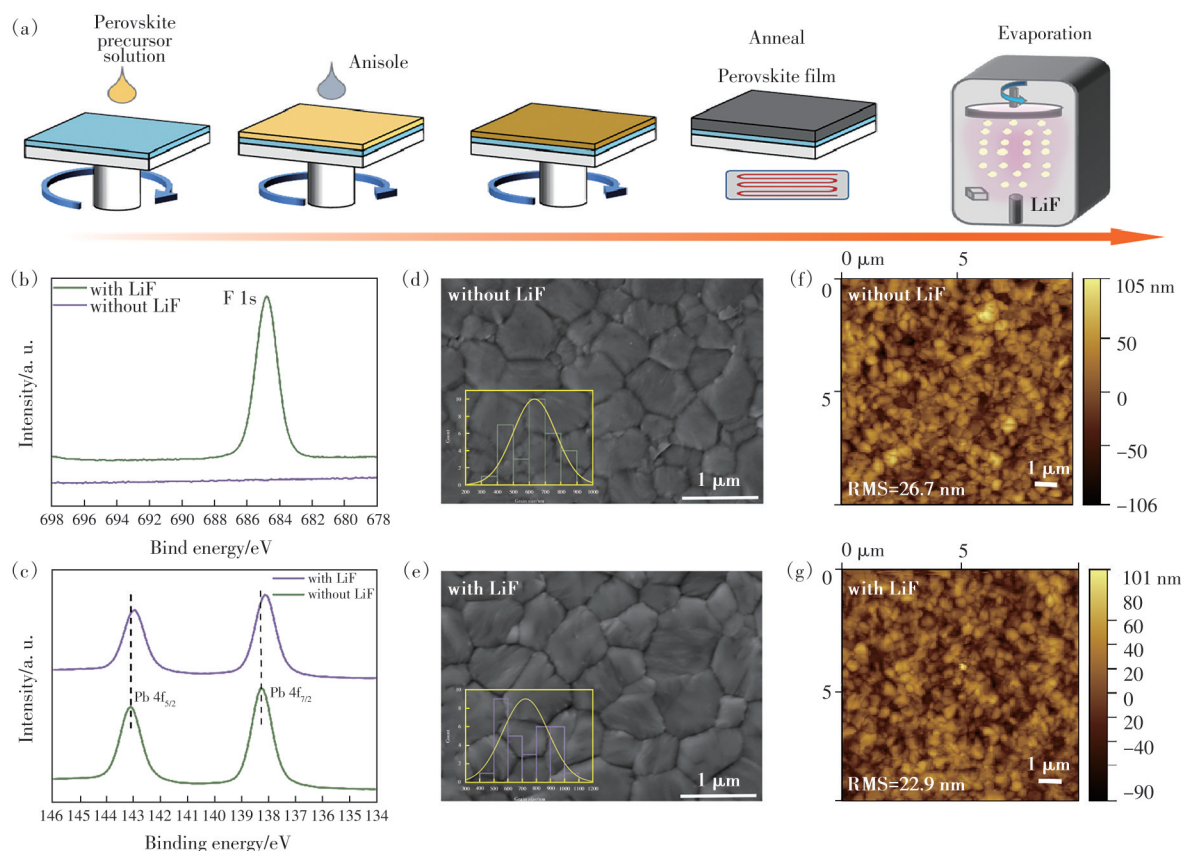


图1 (a) With LiF的制备流程示意图;with LiF和without LiF中(b)F 1s及(c)Pb 4f的XPS能谱;(d)without LiF及(e)with LiF的薄膜表面SEM图像以及粒径统计图;(f)without LiF及(g)with LiF中钙钛矿薄膜的AFM图像

Fig.1 (a) Schematic diagram of the fabrication process for with LiF. (b) F 1s and (c) Pb 4f XPS spectra in perovskite layers of 'with LiF' and 'without LiF'. (d) SEM surface and particle size statistics in (d) without LiF and (e) with LiF. AFM images of perovskite layers of (f) 'without LiF' and (g) 'with LiF'

为了验证 LiF 钝化层的存在并探究其与钙钛矿薄膜表面的相互作用机制,我们对 without LiF 和 with LiF 的钙钛矿薄膜进行了 XPS 表征分析。如图 1(b)所示,仅在 with LiF 样品的 XPS 光谱中检测到 F 1s 特征峰,这直接证实了 LiF 层的成功引入。为了更深入地了解 LiF 和钙钛矿之间的相互作用,本文对两种钙钛矿薄膜中存在的元素 Pb、N 和 I 的 XPS 进行了表征分析。如图 S1 与图 1(c)所示,N 1s 与 I 3d 的结合能几乎没有变化,Pb 4f_{5/2}和 Pb 4f_{7/2}轨道的结合能分别从 143.1 eV 和 138.3 eV 移至 142.9 eV 和 138.1 eV,这种结合能的负移现象表明 LiF 中的 F 离子与钙钛矿表面的未配位 Pb 离子缺陷发生了相互作用,形成了 Pb—F 键,从而有效钝化了表面缺陷。

钙钛矿薄膜的表面形貌及厚度对器件的光伏性能具有重要影响。为了研究 LiF 对钙钛矿薄膜形貌的调控作用,本文对 without LiF 和 with LiF 中的钙钛矿层进行了 SEM 表征。图 1(d)~(e)为

without LiF 和 with LiF 的钙钛矿薄膜表面的 SEM 图像,插图为粒径统计图,图 S2 为钙钛矿薄膜截面的 SEM 图像,可以看出,钙钛矿薄膜厚度为 640 nm,且呈现出贯通式的柱状晶体形貌,有利于载流子的传输与收集,进而提高电池的光电性能。与 without LiF 薄膜相比,with LiF 薄膜表面更加平整致密,且 with LiF 薄膜的平均晶粒尺寸(695 nm)大于 without LiF 薄膜(630 nm)。这种形貌改善有利于减少晶界缺陷,为制备高性能器件奠定了基础。通过 AFM 对薄膜表面形貌进行定量分析(图 1(f)~(g)),与 without LiF 相比,with LiF 中钙钛矿薄膜的粗糙度在沉积 LiF 后有效降低,RMS 从 26.7 nm 降低至 22.9 nm。钙钛矿薄膜表面粗糙度的降低有利于钙钛矿薄膜与其上界面功能层充分接触,并对界面载流子传输和缺陷抑制起到积极作用。为进一步验证这一结果,我们采用 KP-FM 对薄膜表面电位进行了表征。结果如图 S3 所示,with LiF 薄膜表面电位(0.15~0 V)较 without

LiF 薄膜 (0.25~0 V) 更加均匀, 这一发现与 SEM 和 AFM 的表征结果相互印证, 充分证明了 LiF 修饰能够有效改善钙钛矿薄膜的表面均匀性。上述多维度表征结果表明, LiF 修饰策略通过优化薄膜形貌和表面特性, 为实现高效钙钛矿太阳能器件提供了可靠途径。

为了探究 LiF 对钙钛矿薄膜光吸收性能的影响, 我们进行了 UV-Vis 测试, 如图 2(a) 所示。两种 UV-Vis 显示, without LiF 与 with LiF 中的钙钛矿薄膜吸光性能高度一致, 经计算, without LiF 与 with LiF 钙钛矿薄膜的禁带宽度分别为 1.539 eV 和 1.541 eV (图 2(b)), 仅差 0.002 eV, 该现象说明 LiF 钝化处理对钙钛矿薄膜的吸光性能几乎不产生影响。为深入理解 PVK/PC₆₁BM 和 PVK/LiF/PC₆₁BM 体系中的载流子动力学行为, 我们进行了稳态 PL 测试。图 2(c) 的实验结果表明, 两者体系均在 796 nm 处出现了发光峰, 但 PVK/LiF/PC₆₁BM 的 PL 峰强度远低于 PVK/PC₆₁BM。峰强度降低是 LiF 层的引入钝化了深能级缺陷, 降低了非辐射复合, 从而促进了钙钛矿与

PC₆₁BM 之间的电子转移。在含有电荷传输层的钙钛矿体系中, PL 荧光强度衰减曲线的快速衰减部分主要源于传输层的电荷提取作用, 而慢速衰减部分则归因于辐射复合过程。PVK/PC₆₁BM 和 PVK/LiF/PC₆₁BM 体系的 TRPL 光谱如图 2(d) 所示, 并利用双指数衰减函数模型 (公式 (1)) 绘制 TRPL 强度衰减曲线, 通过公式 (2) 计算平均荧光寿命 (τ_{ave}):

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_0, \quad (1)$$

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

其中 A_1 和 A_2 分别代表快慢衰减组分的占比, τ_1 和 τ_2 则对应快速复合与慢速复合的特征寿命 (具体详见表 S1)。其中, τ_1 主要关联电荷提取速率及单分子缺陷主导的复合过程, 而 τ_2 则与非辐射电荷复合机制密切相关。与 PVK/PC₆₁BM 样品 (载流子寿命 477.91 ns) 相比, PVK/LiF/PC₆₁BM 样品的平均载流子寿命显著降低至 104.86 ns。这一现象充分说明 LiF 钝化层的引入有效改善了钙钛矿与 PC₆₁BM 之间的界面接触, 显著提高了界面电子传输效率。

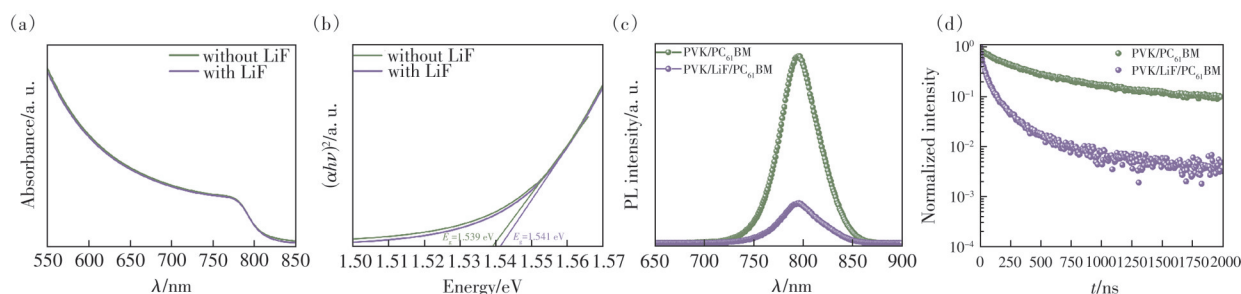


图 2 基于 without LiF 和 with LiF 中钙钛矿薄膜的 (a) UV-Vis 光谱及 (b) Tauc 曲线; PVK/PC₆₁BM 功能层的 (c) PL 光谱及 (d) TRPL 曲线

Fig.2 (a) UV-Vis spectra and (b) Tauc plots of perovskite films based on 'without LiF' and 'with LiF'. (c) PL spectra and (d) TRPL decay curves of the PVK/PC₆₁BM functional layers

为了探究不同厚度 LiF 钝化钙钛矿/PC₆₁BM 界面后对 PSCs 的性能影响, 本文制备了结构为 ITO/NiO_x/SAMs/PVK/LiF/PC₆₁BM/BCP/Ag 的器件, 并进行了电学性能测试。对不同厚度的 LiF 层制备的 PSCs 分别命名为 without LiF、0.5 nm LiF、with LiF 和 2 nm LiF。通过对比不同厚度 LiF 器件的 $J-V$ 曲线结果 (图 S4) 显示, with LiF 器件取得了最佳 PCE (22.33%), 器件 0.5 nm LiF (22.02%) 和 2 nm LiF (21.43%) 效率次之, 器件 without LiF 效率最差 (21.21%)。这是由于 LiF 过厚会影响器件的 FF, 从而降低器件的 PCE。而 LiF 过薄时, 无法有效覆盖表面缺陷位点, 导致电荷在界面处复合

概率升高, 降低开路电压。然后, 对 without LiF 和 with LiF 器件进行正反扫 $J-V$ 测量, 结果如图 3(a)、表 S2 所示。without LiF 器件 HI 为 3.5%, 而 with LiF 器件 HI 仅为 1%。HI 的降低说明界面累积电荷减少, 载流子传输效率更高, 这得益于 with LiF 中钙钛矿薄膜更平整的表面及更低的缺陷密度。为了验证 LiF 钝化策略的可靠性, 我们统计了 30 个独立器件的效率分布。结果如图 3(b) 所示, without LiF 器件的效率主要分布在 17%~21% 之间, 而 with LiF 器件的效率则集中在 19%~23% 的更高区间, 这充分证明了 LiF 钝化能够有效提升器件的平均性能。EQE 测试结果如图 3(c) 所示, 在 400~

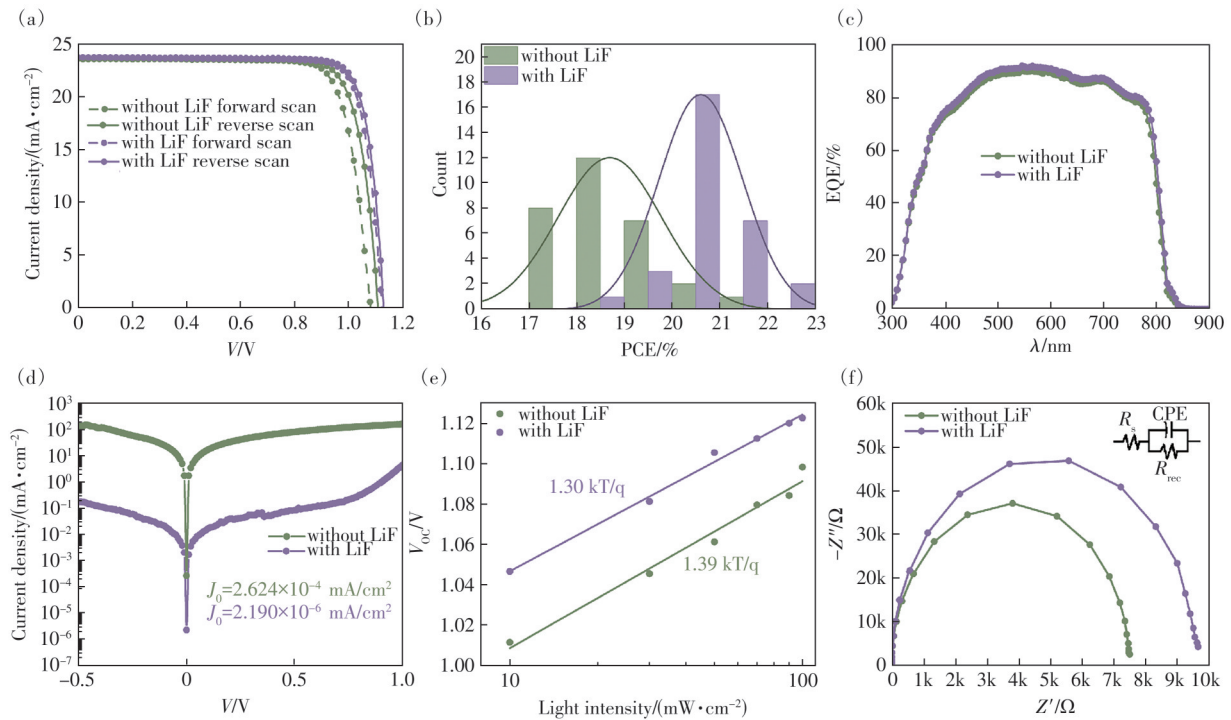


图3 Without LiF 和 with LiF 的(a) J - V 曲线、(b)PCE分布统计图、(c)EQE曲线、(d)暗电流曲线、(e) V_{oc} 与光强依赖曲线和(f)EIS曲线

Fig.3 (a) J - V curves, (b) statistical distribution of PCE, (c) EQE spectra, (d) dark current curves, (e) V_{oc} dependence on light intensity, and (f) EIS curves of 'without LiF' and 'with LiF'

800 nm 波长范围内, with LiF 器件表现出更高的量子效率。主要因为: LiF 通过化学键合有效钝化钙钛矿表面未配位的 Pb^{2+} 缺陷, 抑制非辐射复合, 减少载流子的损失, 从而提高了载流子收集效率。通过积分计算得到的电流密度分别为 23.01 mA/cm^2 (without LiF) 和 23.51 mA/cm^2 (with LiF), 与 J - V 测试获得的短路电流 (J_{sc}) 值偏差小于 1%, 证实了测试结果的可靠性。这种电流密度的提升主要归因于 LiF 钝化增强了钙钛矿与 $PC_{61}BM$ 之间的载流子提取效率。如图 S5 中 Mott-Schottky 曲线所示, with LiF 器件的内建电位 ($V_{bi}=0.96 \text{ V}$) 明显高于 without LiF 器件 ($V_{bi}=0.84 \text{ V}$), 这源于 with LiF 中钙钛矿/ $PC_{61}BM$ 界面更强的电荷转移能力。此外, with LiF 与 without LiF 暗电流测试如图 3(d) 所示, with LiF 器件的暗电流密度为 $2.19 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$, 远低于 without LiF 器件 ($2.624 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$), 进一步证实了 LiF 钝化层的引入可以提高钙钛矿与 $PC_{61}BM$ 之间的载流子传输。为了深入理解器件性能提升的物理机制, 我们进行了光强依赖性 J - V 特性测试, 研究 without LiF 与 with LiF 器件的载流子复合行为, 结果如图 3(e) 与图 S6 所示。with LiF 器件的理想因子为

1.30 kT/q , 较 without LiF 器件 (1.39 kT/q) 更接近理想值 1, 这表明 LiF 钝化有效提高了光生载流子的利用率, 降低了器件的非辐射复合损失。通过 $J_{sc} \propto I^\alpha$ (α 为指数因子) 分析 J_{sc} -光强依赖性, 其中 α 值越接近 1, 载流子非辐射复合越少。图 S6 显示, with LiF 器件的 α 值从 without LiF 器件的 0.895 提升至 0.924, 进一步表明 LiF 的引入降低了陷阱辅助复合。EIS 测量用于研究电荷动态行为, 结果如图 3(f) 所示, 奈奎斯特图中圆的半径代表电荷复合电阻 (R_{rec}), 经 LiF 钝化的器件的 R_{rec} 远高于未经 LiF 钝化的对照器件, 这表明 LiF 钝化层显著改善了电子提取并显著抑制了载流子复合。

PSCs 的长期稳定性是其产业化应用的关键因素之一。本研究系统评估了未封装器件在不同环境条件下的稳定性表现, 在 25°C 氮气手套箱中和 60°C 高温氮气环境下分别进行了长期稳定性测试。如图 4(a) 所示, with LiF 展现出显著提升的稳定性。在室温氮气环境中, with LiF 的 T_{85} 寿命为 960 h, 而 without LiF 仅维持 648 h 即衰减至初始效率的 85%。在 60°C 高温加速老化实验中, with LiF 的 T_{85} 寿命延长至 820 h, 较 without LiF (600 h) 有明显提升。以上数据充分证明, LiF

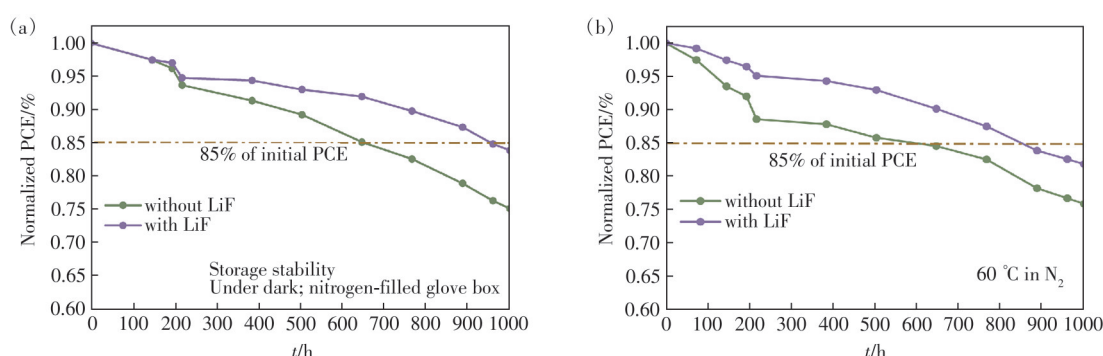


图4 Without LiF 和 with LiF 的(a)暗态 PCE 衰减曲线(N_2 氛围)和(b)60 °C条件下 PCE 的衰减曲线(N_2 氛围)

Fig.4 (a) PCE degradation curves under dark conditions (N_2 atmosphere) and (b) PCE degradation curves at 60 °C (N_2 atmosphere) of 'without LiF' and 'with LiF'

界面钝化策略能有效增强钙钛矿太阳能电池在不同环境条件下的稳定性,为延长钙钛矿光伏器件运行寿命的重要课题提供了重要参考。

4 结 论

本文采用热蒸发技术在钙钛矿与 $PC_{61}BM$ 之间制备了 LiF 钝化层,成功制备了 ITO/ NiO_x /SAMs/PVK/LiF/ $PC_{61}BM$ /BCP/Ag 结构的钙钛矿太阳能电池。实验结果表明,LiF 钝化层不仅降低了钙钛矿薄膜的表面粗糙度,并通过 F^- 与 Pb^{2+} 的配位作用降低了钙钛矿薄膜表面缺陷态密度,促进了载流子

的界面传输和电荷的有效提取。这些协同作用使器件的 PCE 从 21.21% 提升至 22.33%,同时 HI 从 3.5% 降低至 1%。稳定性测试进一步证实,LiF 修饰的器件在 60 °C 老化条件下 T_{85} 寿命从 600 h 提升至 820 h,在氮气环境中展现出更优异的长期稳定性。这项工作为开发高效稳定的反式钙钛矿太阳能电池提供了一种简单可靠的界面工程策略。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250142>

参 考 文 献:

- [1] JEONG J, KIM M, SEO J, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2021, 592(7854): 381-385.
- [2] 李曼亚, 李禄东, 刘洲, 等. 柔性钙钛矿光伏: 研究进展、商业化进程和展望 [J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 466-485.
- [3] LI M Y, LI L D, LIU Z, *et al.* Flexible perovskite photovoltaics: progress, commercialization and prospects [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(3): 466-485. (in Chinese)
- [4] ZHANG P J, SHI Y W, ZHANG Y J, *et al.* Self-cleaning transparent pn junction in $CuAlO_2/WO_3$ via high entropy perovskite oxide $La(Cu_{0.2}Cr_{0.2}Ni_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2})O_3$ transition layer for enhanced photovoltaic conversion [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 487: 150727.
- [5] LIU S W, LI J B, XIAO W S, *et al.* Buried interface molecular hybrid for inverted perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2024, 632(8025): 536-542.
- [6] WANG J, FU W F, JARIWALA S, *et al.* Reducing surface recombination velocities at the electrical contacts will improve perovskite photovoltaics [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(1): 222-227.
- [7] ZHANG Y L, YU R N, LI M H, *et al.* Amphoteric ion bridged buried interface for efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(1): 2310203.
- [8] XIAO T, HAO M W, DUAN T W, *et al.* Elimination of grain surface concavities for improved perovskite thin-film interfaces [J]. *Nat. Energy*, 2024, 9(8): 999-1010.
- [9] LI M H, ZHOU J J, TAN L G, *et al.* Brominated PEAI as multi-functional passivator for high-efficiency perovskite solar cell [J]. *Energy Environ. Mater.*, 2023, 6(3): e12360.
- [10] LAN Z R, WANG Y D, SHAO J Y, *et al.* Surface passivation with diaminopropane dihydroiodide for p-i-n perovskite

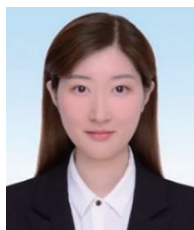
- solar cells with over 25% efficiency [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(12): 2312426.
- [10] ZOU M H, XIA X F, JIANG Y H, *et al.* Strengthened perovskite/fullerene interface enhances efficiency and stability of inverted planar perovskite solar cells *via* a tetrafluoroterephthalic acid interlayer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(36): 33515-33524.
- [11] 王松, 侯有政, 张帆, 等. 钙钛矿太阳能电池中钝化层对缺陷复合行为的影响 [J]. *发光学报*, 2021, 42(7): 1029-1039.
- WANG S, HOU Y Z, ZHANG F, *et al.* Effect of passivation layer on trap assisted recombination in inverted perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 1029-1039. (in Chinese)
- [12] TAN S, HUANG T Y, YAVUZ I, *et al.* Stability-limiting heterointerfaces of perovskite photovoltaics [J]. *Nature*, 2022, 605(7909): 268-273.
- [13] ZHANG K, WANG Y, TAO M Q, *et al.* Efficient inorganic vapor-assisted defects passivation for perovskite solar module [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(22): 2211593.
- [14] SUN X W, FAN H, XU X W, *et al.* A fluorination strategy and low-acidity anchoring group in self-assembled molecules for efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Chem. -Eur. J.*, 2024, 30(33): e202400629.
- [15] XIE Z, LI Y H, LI X H, *et al.* High performance inverted planar perovskite solar cells enhanced by heteroatomic functionalized hole transport materials [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2024, 8(16): 2764-2774.
- [16] XU X W, DU Q H, KANG H L, *et al.* Uniform molecular adsorption energy-driven homogeneous crystallization and dual-interface modification for high efficiency and thermal stability in inverted perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(44): 2408512.



汪海俊(1998-),男,江西上饶人,硕士研究生,2023年于新余学院获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池的研究。
Email: haijun23@126.com



毕伟辉(1987-),男,河北唐山人,博士,助理研究员,2022年于吉林大学获得博士学位,主要从事钙钛矿结晶调控和钙钛矿太阳能电池产业化研究。
Email: nb23085@zju.edu.cn



王进(1992-),女,黑龙江哈尔滨人,博士,博士后,2021年于吉林大学获得博士学位,主要从事光电功能材料合成与钙钛矿材料产业化研究。
Email: wjin@nit.zju.edu.cn



钟宇飞(1985-),男,四川成都人,博士,教授,2014年于东京大学获得博士学位,主要从事钙钛矿光伏的界面改性和大面积印刷器件的原位表征等研究。
Email: yufei.zhong@nit.zju.edu.cn