

文章编号: 1000-7032(2026)03-0505-10

MDA²⁺调控二维/三维杂化结构实现高效稳定室内 宽带隙钙钛矿太阳能电池

刘 谦^{1,2}, 梁锐权^{1,2}, 郑建植², 胡春华^{1,2}, 李 阳^{1*},
王亦文^{2*}, 麦耀华²

(1. 五邑大学 机电与自动化工程学院, 广东 江门 529020;

2. 暨南大学 物理与光电工程学院, 广东 广州 510632)

摘要: 宽带隙钙钛矿太阳能电池在室内光伏应用中展现出巨大潜力, 然而其性能与稳定性仍面临挑战。二维/三维杂化钙钛矿被视为提升宽带隙钙钛矿器件综合性能的有效策略之一。本研究引入一种基于亚甲基二铵离子(MDA²⁺)的二维/三维杂化钙钛矿结构, 旨在改善宽带隙钙钛矿在室内光照条件下的光伏表现。研究发现, MDA²⁺可与钙钛矿前驱体溶液中的铅离子、碘离子及溴离子相互作用, 诱导准二维钙钛矿相的形成, 从而构建出二维/三维杂化钙钛矿体系。相较于传统三维钙钛矿, 该杂化结构有效优化了钙钛矿薄膜的结晶过程, 促进了载流子传输, 并显著抑制了非辐射复合。基于上述优势, MDA²⁺修饰的二维/三维杂化钙钛矿太阳能电池实现了开路电压与填充因子的协同提升, 室内光电转换效率达到43.39%, 并在持续最大功率点运行条件下表现出卓越的工作稳定性。该研究不仅为高性能室内光伏器件的开发提供了新思路, 也展示了二维/三维杂化策略在推动钙钛矿光电器件走向实际应用方面的广阔前景。

关键词: 二维/三维杂化钙钛矿; 亚甲基二铵离子(MDA²⁺); 宽带隙钙钛矿; 室内光伏; 稳定性

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250265

CSTR: 32170.14.CJL.20250265

MDA²⁺-modulated 2D/3D Hybrid Structure for Efficient and Stable Indoor Wide Band Gap Perovskite Solar Cells

LIU Qian^{1,2}, LIANG Ruiquan^{1,2}, ZHENG Jianzha², HU Chunhua^{1,2}, LI Yang^{1*},
WANG Yiwen^{2*}, MAI Yaohua²

(1. School of Mechanical and Automation Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;

2. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yiwenuang@jnu.edu.cn; insidesun51@163.com

Abstract: Wide band gap perovskite solar cells demonstrate significant potential for indoor photovoltaic applications, yet their performance and stability still face challenges. The two-dimensional/three-dimensional (2D/3D) hybrid perovskite approach is regarded as an effective strategy to enhance the overall performance of wide bandgap perovskite devices. This study introduces a 2D/3D hybrid perovskite structure based on methylenediammonium ions (MDA²⁺), aiming to improve the photovoltaic performance of wide-bandgap perovskites under indoor lighting conditions. The research reveals that MDA²⁺ can interact with lead ions, iodide ions, and bromide ions in the perovskite precursor solution, inducing the formation of quasi-2D perovskite phases and thereby constructing a 2D/3D hybrid perovskite system. Compared to conventional 3D perovskites, this hybrid structure effectively optimizes the crystallization

收稿日期: 2025-12-03; 修订日期: 2025-12-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(62405113); 广州市基础研究计划项目(SL2024A04J00418); 中央高校基本科研业务费专项资金(21625341); 广东省重点领域研发计划项目(2019B010132004)

Supported by National Natural Science Foundation of China (NSFC) Young Scientist Fund (62405113); Guangzhou Basic and Applied Basic Research Foundation (SL2024A04J00418); Fundamental Research Funds for the Central Universities (21625341); Guangdong Key Field R&D Program (2019B010132004)

process of perovskite films, promotes charge carrier transport, and significantly suppresses non-radiative recombination. Leveraging these advantages, the MDA^{2+} -modified 2D/3D hybrid perovskite solar cells achieve a synergistic improvement in open-circuit voltage and fill factor, delivering an indoor power conversion efficiency of 43.39% and demonstrating excellent operational stability under continuous maximum power point tracking. This study not only provides new insights for the development of high-performance indoor photovoltaic devices, but also highlights the broad prospects of the 2D/3D hybrid strategy in advancing perovskite optoelectronic devices toward practical applications.

Keywords: two-dimensional/three-dimensional (2D/3D) hybrid perovskite; methylenediammonium ion (MDA^{2+}); wide-bandgap perovskite; indoor photovoltaics; stability

1 引 言

21 世纪以来,日益严峻的化石能源危机与全球气候变化问题^[1],对发展高效、稳定的低碳清洁能源技术提出了迫切需求^[2]。钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)凭借其高吸收系数、可调节带隙、低激子结合能、长载流子扩散长度和双极性载流子传输等特性^[3-5],迅速成为新一代光伏技术的焦点。其中,宽带隙(Wide bandgap, WBG)钙钛矿材料凭借其较高的能带位置与优异的电荷载流子传输等特性,在室内弱光光伏领域展现出捕获能量、实现高功率密度输出的独特潜力^[6]。自 2009 年 PSCs 问世至今,单结器件的光电转换效率(Power conversion efficiency, PCE)取得了飞跃式发展。其中,面向室外发电的正常带隙器件在标准太阳光(AM 1.5G)下的效率已从最初的 3.8%^[7]提升至 27%^[8]以上;而面向室内弱光场景的 WBG 钙钛矿器件则凭借其高开路电压(Open-circuit voltage, V_{OC})等优势,在低光照强度下实现了甚至更高的转换效率(常超过 40%),为物联网设备供电等应用开辟了新路径。本文的研究重点正是后者。WBG 钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池也已突破到 34.85%^[9]。然而,WBG-PSCs 在走向室内应用产业化过程中,仍面临光致相分离、离子迁移及界面稳定性不足等关键挑战,严重制约了其效率与运行稳定性^[10-12]。事实上,实现稳定、可持续的能量供给是光伏技术走向实际应用的核心议题之一^[13]。为了克服这些瓶颈,研究者们提出了多种策略,包括二维三维杂化钙钛矿、界面工程^[14]、缺陷钝化^[15]和封装技术^[16]等。这些方法不仅有助于提升器件的光照稳定性,同时对于实现弱光条件下的高效能量转换与长期稳定输出也具有重要意义。其中,基于有机长链铵盐的二维三维杂化钙钛矿策略近年来受到广泛关注。典型的代表是

亚甲基二铵二卤化物(MDAI_2 、 MDABr_2),其双端铵基能够在钙钛矿薄膜的成核与生长过程中与 Pb^{2+} 和卤素离子形成静电作用与氢键作用,从而调节晶体生长动力学,抑制缺陷和应力的形成^[17-19]。同时,在成膜后亚甲基二铵离子(MDA^{2+})可部分富集于晶界和表面,末端 $-\text{NH}_3^+$ 与未饱和 Pb^{2+} /卤素空位配位结合,有效钝化界面陷阱。与传统单端铵盐相比, MDA^{2+} 兼具体相稳定与表面钝化的双重作用,不仅提高了晶粒致密性和结晶质量,降低了缺陷态密度与非辐射复合,还能显著抑制卤素离子迁移,增强 WBG PSCs 器件的 PCE 与运行稳定性。

近年来, MDA^{2+} 在提升 PSCs 性能方面的作用机制被不断揭示。2019 年,Pham 等^[20]率先报道了 MDA^{2+} 掺杂可嵌入钙钛矿晶格,优化晶体结构并减少缺陷,从而提升效率,但也指出了可能引起晶格畸变等潜在问题。此后,多项研究致力于挖掘其应用潜力。2022 年,Li 等^[21]将 MDAI_2 作为表面封端剂,有效钝化悬挂键缺陷,抑制非辐射复合;2023 年,Zhang 等^[22]引入 MDACL_2 作为添加剂,通过抑制一维中间相,加速离子交换,显著改善了薄膜结晶质量。2025 年,Deger 等^[23]通过 MDA^{2+} 改性有机间隔阳离子,增强了二维/三维界面结合力与电荷传输;Tian 等^[24]则采用二价阳离子替代策略,利用 MDA^{2+} 与无机骨架的强相互作用,有效抑制了 WBG-PSCs 中的离子迁移与相分离。尽管上述研究在太阳光下取得了显著成果,但 MDA^{2+} 在室内光伏这一特定应用场景下的潜力尚待系统探索。

基于此,本研究旨在探索 MDA^{2+} 在室内光伏应用中的可行性,提出了一种基于 MDAI_2 与 MDABr_2 的二维/三维杂化钙钛矿策略。该杂化结构为一种以三维钙钛矿为主体、准二维相在晶界及表面区域局域富集的二维/三维复合体系。通过在前驱体溶

液中引入MDA²⁺,我们有效调控了晶体生长动力学与化学环境,不仅显著提升了薄膜的结晶质量与致密性,降低了缺陷态密度,还有效抑制了卤素离子迁移与相分离现象。与此同时,界面能级的优化与非辐射复合的显著抑制,共同促进了载流子的高效提取与传输。最终,基于该策略的二维/三维杂化PSCs在室内光照下实现了43.39%的PCE,并展现出优异的运行稳定性,为高性能室内光伏器件的开发提供了新的思路与实验依据。

2 实 验

实验所用的材料、器件制备及性能表征的详细步骤见补充文件附录A。

3 结果与讨论

3.1 二维/三维杂化钙钛矿的形成及其结晶生长

PSCs的制备流程图和器件结构分别如补充文件图S1和S2所示。在本研究中,MDAI₂和MDABr₂的化学结构如图S3所示。本研究采用化学式为C_{50.05}FA_{0.80}MA_{0.15}PbI_{2.25}Br_{0.75}的WBG钙钛矿体系,见图S4。该体系因其带隙可调、易于制备,且其光学带隙与室内LED光源光谱匹配度高,能有效利用可见光并产生高V_{oc},而被广泛认为是室内光伏应用的理想候选材料之一。在此基础上,我们系统探究了MDAI₂与MDABr₂掺杂浓度对器件性能的影响规律。采用结构为ITO/MeO-4PACz/钙钛矿/C₆₀/Ag的器件,通过对比不同浓度下的性能(图S5~S6),确定当MDAI₂浓度为0.25 mg/mL、MDABr₂浓度为1 mg/mL时,器件性能提升最为显著。因此,后续所有表征与分析均基于该优化浓度展开。

为研究MDA²⁺引入对钙钛矿薄膜微观形貌的影响,我们进行了扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)测试。如图1(a)~(c)所示,引入MDA²⁺后,钙钛矿晶粒尺寸显著增大,平均晶粒尺寸由约80 nm增大至180 nm,晶面轮廓更为清晰,晶界密度降低约50%,载流子跨越晶界次数减少、散射概率下降,形貌优化对迁移长度与收集效率的增益由此获得定量支撑。同时,晶界处残留的PbI₂颗粒明显减少,近乎消失。这一现象表明,MDA²⁺在结晶过程中可能发挥类似晶种或生长促进剂的作用,有效调控晶体成核与生长动力学,促进钙钛矿相结晶并抑制PbI₂残留。晶粒的增大与结晶质量的改善有助于减少晶界与体相缺

陷,进而降低载流子散射与非辐射复合概率,优化薄膜的电子传输性能。上述形貌与结构演变表明,MDA²⁺的引入显著提升了钙钛矿薄膜的结晶质量,为其光电性能的改善奠定了材料基础。

为深入探究MDA²⁺对钙钛矿薄膜性质的调控作用,我们对参照组与优化组薄膜进行了水接触角测试(图S7)。结果显示,参照组薄膜的接触角约为48.4°,而引入MDA²⁺后,优化组薄膜的接触角显著增大至57.6°,表明其表面疏水性明显增强。该变化主要源于薄膜致密度的提高以及-NH₃⁺疏水端的表面富集,通常与薄膜微观结构的优化直接相关:晶粒尺寸增大、表面孔隙率降低及缺陷态减少,共同提升了薄膜的致密性与结晶质量。该结果进一步印证了前述SEM分析,说明MDA²⁺的引入有效优化了晶体生长过程与薄膜形貌。此外,增强的疏水性与致密性不仅有助于阻隔环境水汽的侵蚀,也为后续电荷传输层的均匀覆盖提供了更优异的界面基础,从而在提升器件效率的同时,协同增强了其长期运行稳定性。

为从电子结构层面揭示MDA²⁺的作用机制,我们采用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对关键元素的化学状态进行了分析。如图1(g)~(i)所示,引入MDA²⁺后,钙钛矿中I 3d及Br 3d核心能级表现出明显的低结合能位移,Pb 4f核心能级位置也发生相应变化,表明MDA²⁺与钙钛矿无机骨架之间存在较强相互作用。该现象表明,I、Br原子的电子云密度有所增加。我们推断,这主要源于MDA²⁺中带正电的铵基(-NH₃⁺)与钙钛矿无机骨架[PbX₆]⁻之间的强静电相互作用,从而在局限区域构建低维配位环境。受限于其尺寸与构型特征,MDA²⁺难以在三维钙钛矿晶格中均匀占位,更倾向于在晶界或表面区域以局域嵌入方式存在,这为准二维相的形成提供了结构基础。此外,作为电子给体,MDA²⁺可能通过富电子的氮原子与未配位的卤素空位配位,同时其一NH₃⁺基团与[PbX₆]⁻八面体之间的氢键进一步强化了界面耦合作用。此类相互作用优化了界面电子结构,强化了化学键合,不仅有助于稳定晶体框架、抑制卤素空位的形成,还显著降低了薄膜的缺陷态密度。上述电子结构变化表明,MDA²⁺的引入有效增强了其与钙钛矿无机骨架之间的相互作用,有助于降低缺陷相关的局域态密度,从而为器件性能提升提供了重要的微观机制依据。

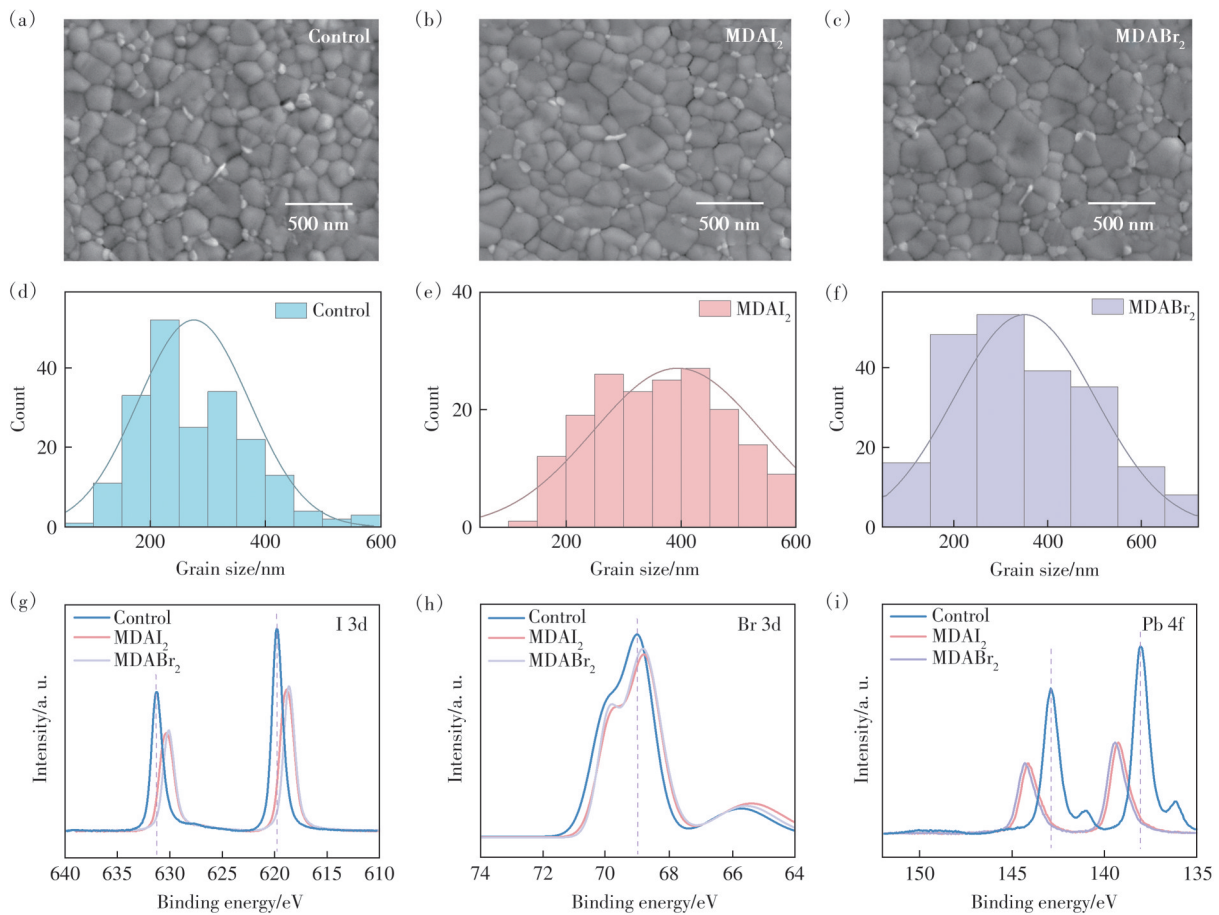


图1 钙钛矿薄膜的微观形貌、晶粒统计及元素化学状态分析。(a)未掺杂 MDA^{2+} 的参照钙钛矿薄膜、(b)引入 MDAI_2 添加剂的钙钛矿薄膜,以及(c)引入 MDABr_2 添加剂的钙钛矿薄膜的SEM表面形貌图;(d)对应(a)中薄膜的晶粒尺寸统计分布图;(e)对应(b)中薄膜的晶粒尺寸统计分布图;(f)对应(c)中薄膜的晶粒尺寸统计分布图;不同薄膜的(g)I 3d、(h)Br 3d,以及(i)Pb 4f XPS

Fig.1 Analysis of the microstructure, grain statistics, and elemental chemical states of the perovskite films. SEM surface morphology image of (a)the reference perovskite film without MDA^{2+} doping, (b)the perovskite film with MDAI_2 additive, and (c)the perovskite film with MDABr_2 additive. (d)Statistical distribution of grain size corresponding to the film in (a). (e) Statistical distribution of grain size corresponding to the film in (b). (f)Statistical distribution of grain size corresponding to the film in (c). (g)I 3d, (h)Br 3d, and (i)Pb 4f XPS of different film

为进一步探究 MDA^{2+} 对钙钛矿前驱体反应动力学与结晶过程的调控机制,我们对薄膜进行了X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析。图S8对比了未掺杂与分别掺杂 MDAI_2 和 MDABr_2 的钙钛矿薄膜的XRD图谱。结果显示,相较于对照组,两种掺杂样品的(110)晶面衍射峰强度均显著增强,表明 MDAI_2 与 MDABr_2 的引入有效促进了晶粒的有序排列与晶体生长,从而提升了薄膜的整体结晶质量。

在对照组样品中,可观察到位于约 12.6° 处存在明显的 PbI_2 衍射峰,说明在标准制备条件下存在未完全反应的 PbI_2 残留。而在经 MDAI_2 与 MDABr_2 处理的样品中,该杂相衍射峰强度显著减

弱甚至消失,表明添加剂有效调控了前驱体反应路径,抑制了中间相或副产物的生成。这一结晶质量的提升也与SEM中观察到的晶粒尺寸增大现象相互印证。同时,XRD中(110)衍射峰增强及 PbI_2 杂相峰减弱,表明 MDA^{2+} 有效调控了结晶动力学,这一行为与准二维相诱导三维晶体有序生长的特征相一致。如图S9所示,与未掺杂样品相比,引入 MDAI_2 和 MDABr_2 后钙钛矿薄膜的(110)晶面衍射峰强度明显增强,同时位于约 12.6° 的 PbI_2 杂相峰显著减弱。进一步对(110)峰进行局部放大与峰形分析发现, MDA^{2+} 修饰样品中(110)衍射峰更加尖锐,其半高宽(FWHM)明显减小,说明晶体生长过程趋于有序。上述结晶行为的变化

通常与大尺寸有机铵离子在成核阶段调控局域配位环境、进而影响三维钙钛矿生长动力学有关,从结构层面支持了MDA²⁺诱导的二维/三维杂化钙钛矿结构模型。

结合XPS表征结果,Pb 4f与I 3d均出现轻微蓝移,进一步说明MDA²⁺与钙钛矿无机骨架中的金属阳离子之间存在配位相互作用。该类化学配位有助于钝化表面未配位的Pb²⁺缺陷,从而减少非辐射复合中心,为器件性能的提升提供了结构基础。

3.2 二维/三维杂化钙钛矿的光电性能及其载流子动力学

为探究WBG钙钛矿薄膜中的体相陷阱态分

布,我们对对照组与MDAI₂/MDABr₂优化组器件进行了系统的光学与电学表征。稳态光致发光(Photoluminescence, PL)与时间分辨光致发光(Time-resolved photoluminescence, TRPL)光谱测试基于结构为ITO/钙钛矿的简化样品进行,结果如图2(a)、(b)所示。在PL光谱中,相较于对照组,经MDAI₂与MDABr₂处理的优化组样品显示出略微红移的发射峰。该现象可能与添加剂引入后钙钛矿晶格微调所引起的带隙轻微减小有关。MDA²⁺与无机骨架之间增强的相互作用可能进一步影响能带结构,进而调控光生载流子的复合路径,导致发射能量发生变化。

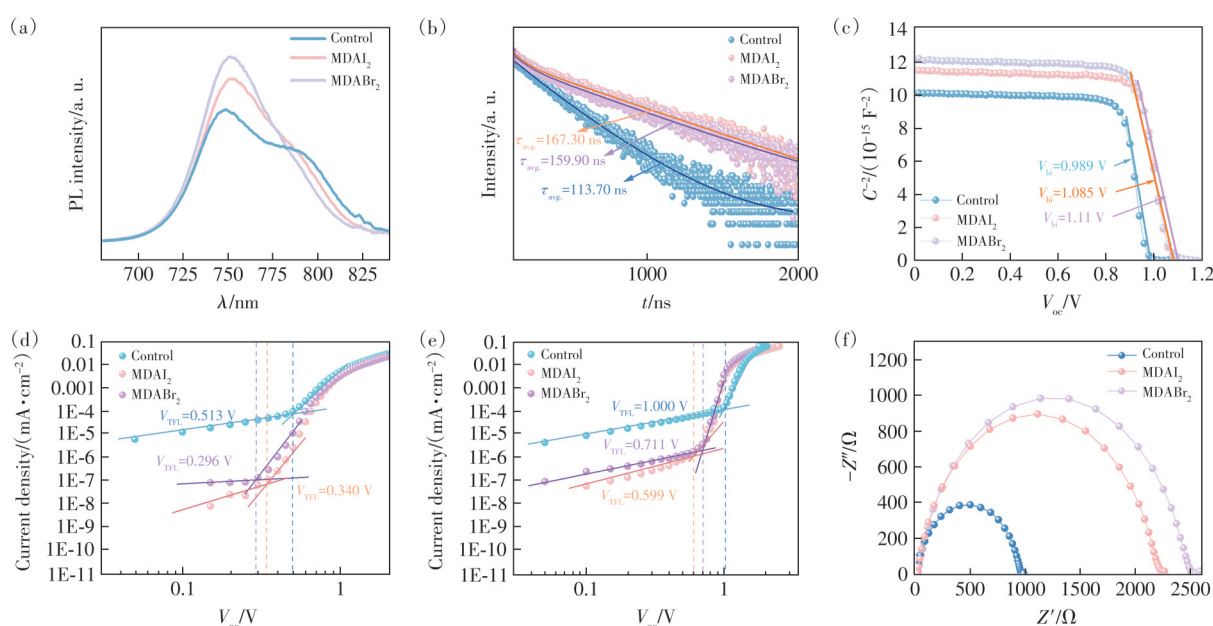


图2 钙钛矿薄膜及器件的光电性能与载流子传输特性。(a)未掺杂与MDAI₂、MDABr₂掺杂钙钛矿薄膜的PL光谱;(b)对应样品的TRPL衰减曲线;(c)基于不同钙钛矿膜的器件的C-V特性曲线;(d)纯电子器件的SCLC特性曲线;(e)纯空穴器件的SCLC特性曲线;(f)未掺杂、MDAI₂和MDABr₂掺杂器件的EIS图

Fig.2 Photoelectronic properties and charge carrier transport characteristics of the perovskite films and devices. (a) PL spectra of the undoped, MDAI₂-doped, and MDABr₂-doped perovskite films. (b) TRPL decay curves of the corresponding samples. (c) C-V characterization curves of the devices based on different perovskite films. (d) SCLC characteristics of electron-only devices. (e) SCLC characteristics of hole-only devices. (f) EIS plots of the undoped, MDAI₂-doped and MDABr₂-doped devices

此外,对照组样品在PL光谱中表现出明显的发射峰宽化,并呈现双峰叠加特征,这通常反映出薄膜中存在较多缺陷态,导致载流子通过多个复合中心发生非辐射复合。优化组样品中该现象显著减弱,表明MDAI₂的引入有效抑制了缺陷态密度,简化了复合机制,提升了发光均匀性。

TRPL衰减曲线通过双指数函数进行拟合,其表达式为:

$$y = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + y_0, \quad (1)$$

其中, A_1 和 A_2 分别表示快衰减和慢衰减载流子的相对比例, τ_1 和 τ_2 则分别对应于快衰减寿命和慢衰减寿命。

进一步计算载流子的平均寿命,公式如下:

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}, \quad (2)$$

根据拟合结果计算得出,经MDAI₂与MDABr₂处理的优化组器件,其载流子平均复合寿命分别提升至167.30 ns与159.90 ns,显著高于对照组。通常,TRPL衰减曲线中的快衰减组分(A_1)主要对应

于载流子在表面或界面缺陷处的非辐射复合,而慢衰减组分(A_2)则反映了体相中辐射复合或经钝化后的复合过程。在对照组中,较短的载流子寿命主要受限于界面深陷阱引起的快速复合;而引入 MDA^{2+} 后,其一 NH_3^+ 端基与未配位 Pb^{2+} /卤素空位的配位作用有效钝化了晶界与表面缺陷,使得慢衰减组分比例显著增加,载流子整体寿命得以延长。修饰后薄膜非辐射复合的显著抑制及载流子寿命的延长,反映出晶界与表面缺陷得到有效钝化,这通常被认为是准二维相在晶界区域发挥作用的典型表现。

为深入探究器件内部的载流子动力学行为,我们进一步开展了瞬态光电压(Transient photovoltage, TPV)测试。如图 S10 所示,TPV 曲线反映了在开路条件下器件中光生载流子的复合行为。对照组器件的载流子复合寿命仅为 0.484 ms,而经 MDABr_2 处理的优化器件则延长至 7.49 ms,提升约一个数量级。这一结果进一步证实, MDA^{2+} 类添加剂有效钝化了钙钛矿体相及界面处的缺陷,显著抑制了非辐射复合,从而延长了载流子寿命并可能增加其扩散长度,最终有助于提升器件的 PCE。此外,TPV 与 TRPL 结论相互印证,共同表明 MDA^{2+} 在钙钛矿内部构建了有效的缺陷钝化路径,不仅改善了材料的本征质量,也促进了电荷的稳定积累,为器件获得更高 V_{oc} 及优异稳态输出性能提供了保障。

为探究 V_{oc} 提升的物理起源,我们对优化前后器件进行了莫特-肖特基分析。图 2(c)展示了相应的电容-电压(Capacitance-voltage, $C-V$)表征曲线,根据如下莫特-肖特基方程可进一步计算器件的内建电势(V_{bi}):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{\text{bi}} - V)}{A^2 e \epsilon_0 \epsilon N_A}, \quad (3)$$

其中, V 是外加电压, A 是有效面积, e 是电子电荷, ϵ 是钙钛矿的相对介电常数, N_A 是载流子浓度。测试结果表明,对照组器件的 V_{bi} 为 0.99 V,而经 MDAI_2 与 MDABr_2 处理的优化组器件分别提高至 1.09 V 与 1.11 V。内建电势的显著增强说明 MDA^{2+} 的引入有效调节了器件的能带结构,增强了内部电场强度,进而提升了电荷分离效率。

具体而言,内建电势的增大扩展了钙钛矿耗尽区宽度,有助于光生载流子在空间上有效分离,从而抑制其复合。更强的内建电势也为载流子输运提供了更充分的驱动力,促使电子与空穴分别

向对应电极定向迁移,减少其在体相与界面处的非辐射复合损失,最终有助于提升器件的 V_{oc} 。上述结果充分表明, MDAI_2 与 MDABr_2 不仅能够有效降低缺陷密度,还可通过增强内建电势进一步优化载流子的分离与提取过程,从而协同提升器件的综合光电性能。

为系统评估钙钛矿材料中缺陷态的钝化效果,本研究分别制备了纯电子与纯空穴传输结构的器件,并进行了空间电荷限制电流(Space charge limited current, SCLC)测试。结果如图 2(d)、(e)所示,无论电子型还是空穴型器件,经 MDAI_2 与 MDABr_2 处理后,其陷阱填充极限电压均显著降低,表明钙钛矿薄膜中的缺陷态密度有效下降。通过读取 SCLC 曲线中陷阱填充极限电压(Trap filled limit voltage, V_{TFL})并计算缺陷态密度 N_t ,发现引入 MDAI_2 和 MDABr_2 后,电子型器件的缺陷态密度 N_t 分别从对照组的 $8.97 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 降低到 $5.17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $5.94 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。这一现象证实 MDA^{2+} 的引入能够有效钝化体相与界面缺陷,提升载流子浓度,并降低传输过程中的散射与俘获概率,从而同步优化了电子与空穴的传输性能。

为进一步揭示器件内部的电荷转移动力学与复合行为,我们进行了电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试。如图 2(f)所示,在理想状况下,图中半圆与实轴左侧交点所对应的值为串联电阻(R_s),而半圆与实轴右侧交点则代表串联电阻与复合电阻之总和。通过计算右侧交点值与左侧交点值之差,即可得到复合电阻(R_{rec})的数值。对 EIS 数据进行拟合分析后,结果显示,原始器件的串联电阻为 $85.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而经 MDABr_2 和 MDAI_2 优化后的器件降至 $16.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $15.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,显著改善了电荷在界面与体相中的传输能力。同时,优化器件表现出更高的复合电阻,说明非辐射复合过程被有效抑制。EIS 结果与 $C-V$ 及 SCLC 等表征相互印证,共同表明 MDA^{2+} 类添加剂不仅增强了钙钛矿晶格稳定性、降低了缺陷密度,还显著优化了界面能级匹配与电荷迁移行为,从而协同提升了器件的整体光电性能与转换效率。

3.3 二维/三维杂化钙钛矿器件性能与稳定性

为评估添加剂对器件光电性能的影响,本研究在标准太阳光照条件(AM 1.5G, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)下测试了未添加剂的对照组与引入 MDAI_2 和

MDABr₂的优化组的电流密度-电压特性(Current density-voltage characteristics, *J-V*)曲线,结果如图3(a)所示。可以观察到,优化后器件的 V_{OC} 由对照组的1.14 V显著提升至1.22 V,表明钙钛矿吸收层中的非辐射复合过程得到有效抑制。相关详细性能参数汇总于图S11和表S1。

V_{OC} 的提升与钙钛矿内部内建电势的增强密切相关。*C-V*测试结果显示,添加MDAI₂和MDABr₂后,器件的内建电势分别由0.989 V提高至1.085 V和1.110 V。增强的内建电势有助于促进光生载流子的分离与提取,并抑制其在界面处的复合,从而为 V_{OC} 的提升提供了内在驱动力。

此外,TRPL与SCLC测试结果进一步表明,MDAI₂和MDABr₂的引入有效降低了钙钛矿薄膜

中的缺陷态密度,并优化了载流子的传输行为。缺陷浓度的降低有助于抑制体相与界面处的非辐射复合,延长载流子寿命,进而共同促成 V_{OC} 及整体器件性能的显著改善。

图3(b)展示了对照器件及MDA²⁺修饰器件的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)光谱。可见,三种器件在350~50 nm范围内均具有较高且平坦的光响应,其中MDAI₂与MDABr₂处理样品在400~700 nm区间的EQE强度均高于未修饰器件,说明表面修饰有效抑制了界面复合并提高了光生载流子收集效率。通过积分EQE曲线得到的短路电流密度值与*J-V*测试结果相符,进一步验证了器件光电转换性能的提升。

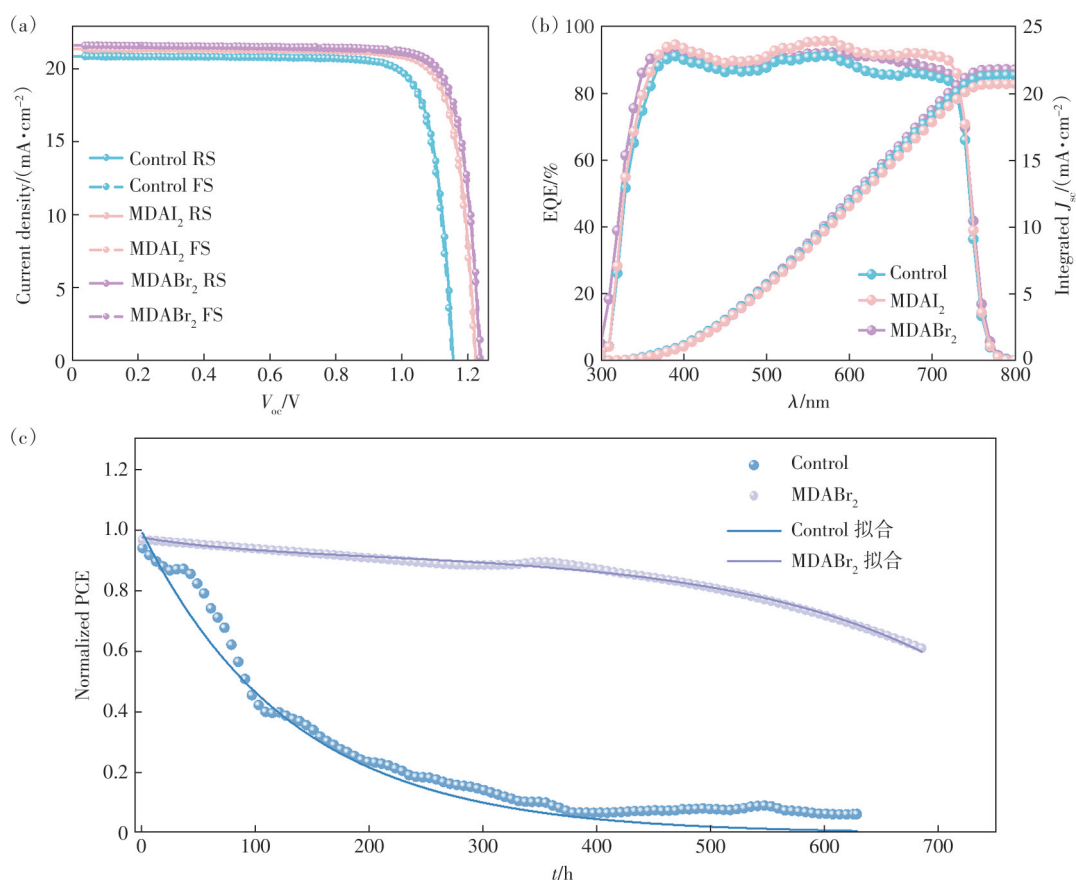


图3 器件的光电性能与运行稳定性。(a)未掺杂及MDAI₂、MDABr₂掺杂PSCs的*J-V*特性曲线;(b)对应器件的EQE;(c)未掺杂与MDABr₂掺杂器件在持续光照下的最大功率点跟踪稳定性曲线

Fig.3 Photovoltaic performance and operational stability of the devices. (a) *J-V* curves of the undoped, MDAI₂-doped, and MDABr₂-doped PSCs. (b) EQE spectra of the corresponding devices. (c) MPPT stability curves under continuous illumination for the undoped and MDABr₂-doped devices

为评估PSCs在实际运行条件下的长期稳定性,本研究在标准光照条件(AM 1.5G, $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)、室温封装、空气、相对湿度45%条件下,对器件进行了最大功率点跟踪(Maximum power point track-

ing, MPPT)测试,结果如图3(c)所示。在连续光照约100 h后,未添加剂的对照组器件输出性能出现显著衰减;而经MDAI₂与MDABr₂处理的优化组器件,在相同条件下仍保持了超过90%的初始

PCE,表现出优异的运行稳定性。稳定性提升可归因于添加剂对薄膜微观结构与界面特性的多重优化。结合PL与TRPL等表征结果可知,MDA²⁺的引入有效钝化了钙钛矿体相与界面处的缺陷态,抑制了非辐射复合过程,减缓了光照诱导的材料降解。同时,SEM与XRD结果证实,MDAI₂与MDABr₂的掺入显著提升了薄膜的结晶性与结构致密性,有效阻隔了环境中氧气与水分对活性层的侵蚀。此外,EIS测试中优化组器件所表现出的更高复合电阻,进一步说明添加剂在一定程度上抑制了离子迁移行为,延缓了界面处的电化学反应过程。

综上所述,MDAI₂与MDABr₂的引入不仅有效提升了器件的初始光电性能,更通过优化薄膜质量、抑制离子迁移与缺陷生成等多种机制,显著增强了其在持续光照下的运行稳定性,为制备高效、稳定的钙钛矿光伏器件提供了可行的材料策略。

3.4 宽带隙钙钛矿器件的室内弱光性能与稳定性

WBG钙钛矿材料($E_g \approx 1.65-1.90$ eV)因其出色的光吸收特性、高 V_{oc} 以及良好的带隙可调性,在全光谱太阳能利用中展现出广阔的应用前景。该类材料在多结叠层电池、半透明光伏器件以及低照度室内光环境等场景中,表现出性能与稳定

性之间的独特优势。与常规单结钙钛矿相比,WBG钙钛矿在弱光条件下(如室内LED、荧光灯光源)仍具备优异的光电响应能力,因此在物联网设备、自供电传感器及室内光伏系统等领域具有重要的潜在应用价值。

在LED光源(1 000 lx)的照射下,器件同样展现出优异的光伏性能(如图4(a)~(e)),以及室内光谱(图S12)。为评估器件在室内弱光环境下的适用性,本研究进一步在1 000 lx白光LED照明的典型室内条件下进行了 $J-V$ 特性测试。结果如图4(a)~(e)所示,在弱光条件下,器件仍表现出优异的性能: V_{oc} 达1.06 V,短路电流(J_{sc})为149.60 $\mu A \cdot cm^{-2}$,填充因子(FF)为82.60%,最终获得43.39%的PCE。在室内照明条件下,宽带隙钙钛矿器件的性能主要受开路电压与填充因子的协同调控。已有研究表明,PEA⁺,BA⁺等长链有机铵构建的二维/三维杂化结构虽可降低缺陷密度,但过强的载流子限域效应往往限制电荷输运,从而制约填充因子提升。相比之下,MDA²⁺凭借其双正电荷特性与较短分子构型,在实现有效缺陷钝化的同时避免了过度低维相隔离,有利于维持连续的载流子传输通道。由此实现的 V_{oc} 与FF协同提升,使器件在室内弱光条件下获得高达43.39%的光电转换效率,凸显了MDA²⁺在室内光伏应用中的独特

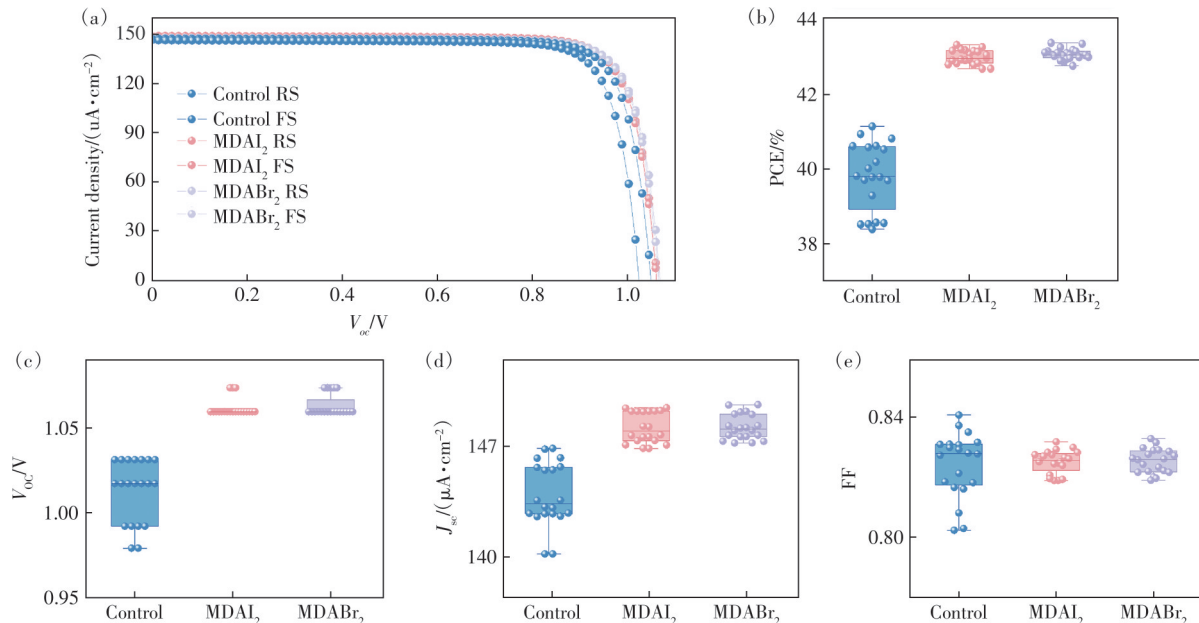


图4 器件在室内与在LED光源(1 000 lx)下的光电性能统计。(a)未掺杂与MDAI₂、MDABr₂掺杂PSCs在LED光源(1 000 lx)下的正反扫 $J-V$ 曲线;对应器件在LED(1 000 lx)照明下的(b)PCE统计分布图、(c) J_{sc} 统计图以及(d)填充因子统计图

Fig.4 Statistical analysis of the photovoltaic performance of devices under indoor LED lighting (1 000 lx). (a)Forward and reverse scan $J-V$ curves of undoped, MDAI₂-doped, and MDABr₂-doped PSCs under LED illumination. (b)Statistical distribution of (a) PCE, (b) J_{sc} , and (c)FF for the corresponding devices under LED illumination (1 000 lx)

优势。该结果表明,所制备的PSCs在室内照明环境下具备良好的光电响应与高效能量转换能力。

4 结 论

本研究成功开发了一种基于MDA²⁺的二维/三维杂化钙钛矿构筑策略,通过在WBG钙钛矿中引入MDAl₂与MDABr₂作为多功能添加剂,系统阐释了其室内光伏性能与器件稳定性的协同提升机制。研究表明,MDA²⁺可有效参与钙钛矿前驱体配位过程,诱导原位形成准二维相结构,显著优化薄膜形貌与结晶质量,降低缺陷态密度,并增强载流子迁移能力与内建电势,从而有效促进光生载流

子的分离与传输。基于该策略的二维/三维杂化PSCs在标准太阳光与室内弱光(1 000 lx LED)环境下分别实现了22.30%与43.39%的PCE,展现出优异的光电性能与环境适应性。该类器件在200~500 lx照度下仍具备高输出潜力,适用于智能家居传感器、无线环境监测节点、电子货架标签等低功耗室内电子系统,为建筑集成光伏与自供能物联网提供了一种高效稳定的解决方案。

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.20250265>

参 考 文 献:

- [1] 赵宗慈, 罗勇, 黄建斌. 全球变暖的不确定性 [J]. 气候变化研究进展, 2025, 21(2): 301-304.
ZHAO Z C, LUO Y, HUANG J B. Uncertainty of global warming [J]. *Climate Change Res.*, 2025, 21(2): 301-304. (in Chinese)
- [2] ARORA N K, MISHRA I. Progress of sustainable development goal 7: clean and green energy for all as the biggest challenge to combat climate crisis [J]. *Environ. Sustain.*, 2022, 5(4): 395-399.
- [3] LIU Z, LIN R X, WEI M Y, *et al.* All-perovskite tandem solar cells achieving >29% efficiency with improved (100) orientation in wide-bandgap perovskites [J]. *Nat. Mater.*, 2025, 24(2): 252-259.
- [4] MAO J J, IOCOZZIA J, HUANG J Y, *et al.* Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(4): 772-799.
- [5] MEI J J, YAN F. Recent advances in wide-bandgap perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(48): 2418622.
- [6] JIAO W B, SONG Y Q, WANG J C, *et al.* Molecular bridging at buried interface enables efficient wide-bandgap perovskite solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2025, 15(29): 2501556.
- [7] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [8] LI S S, JIANG Y Z, XU J, *et al.* High-efficiency and thermally stable FACsPbI₃ perovskite photovoltaics [J]. *Nature*, 2024, 635(8037): 82-88.
- [9] LIU J, HE Y C, DING L, *et al.* Perovskite/silicon tandem solar cells with bilayer interface passivation [J]. *Nature*, 2024, 635(8039): 596-603.
- [10] NUR-E-ALAM M, ISLAM S, ABEDIN T, *et al.* Current scenario and future trends on stability issues of perovskite solar cells: a mini review [J]. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2025, 76: 101895.
- [11] LIU R H, YU R N, TAN Z A. Photostability of perovskite solar cells: challenges and strategies [J]. *Nanomaterials*, 2025, 15(11): 786.
- [12] MARIOTTI S, KÖHNEN E, SCHELER F, *et al.* Interface engineering for high-performance, triple-halide perovskite-silicon tandem solar cells [J]. *Science*, 2023, 381(6653): 63-69.
- [13] XIAO T X, TU S, LIANG S Z, *et al.* Solar cell-based hybrid energy harvesters towards sustainability [J]. *Opto-Electron. Sci.*, 2023, 2(6): 230011.
- [14] LIN Y X, LIN Z C, LV S L, *et al.* A Nd@C₈₂-polymer interface for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2025, 642(8066): 78-84.
- [15] TAN S, HUANG T Y, YANG Y. Defect passivation of perovskites in high efficiency solar cells [J]. *J. Phys. Energy*, 2021, 3(4): 042003.
- [16] MA S, YUAN G Z, ZHANG Y, *et al.* Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15(1): 13-55.

- [17] MAHAPATRA A, PROCHOWICZ D, TAVAKOLI M M, *et al.* A review of aspects of additive engineering in perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(1): 27-54.
- [18] ALTUJJAR A, MOKHTAR M Z, CHEN Q, *et al.* Improving the efficiency, stability, and adhesion of perovskite solar cells using nanogel additive engineering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(49): 58640-58651.
- [19] LEE D K, PARK N G. Additive engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2023, 10(1): 011308.
- [20] PHAM H T, DUONG T, RICKARD W D A, *et al.* Understanding the chemical and structural properties of multiple-cation mixed halide perovskite [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(43): 26718-26726.
- [21] LI D N, WANG Q W, ZHAO L, *et al.* Surface-capping engineering for electrically neutral surface of perovskite films and stable solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(40): 405405.
- [22] ZHANG R K, LI L C, WANG W R, *et al.* Pure-iodide wide-bandgap perovskites for high-efficiency solar cells by crystallization control [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(25): 2300552.
- [23] DEGER C. Rational design of spacer cations toward efficient and stable 2D/3D heterostructure perovskite solar cells [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2025, 858: 141734.
- [24] TIAN L W, BI E B, YAVUZ I, *et al.* Divalent cation replacement strategy stabilizes wide-bandgap perovskite for Cu(In, Ga)Se₂ tandem solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2025, 19(5): 479-485.



刘谦(2001-),女,湖北荆州人,硕士研究生,2023年于武昌首义学院获得学士学位,主要从事新型钙钛矿太阳能电池的相关研究。

E-mail: 1195432417@qq.com



王亦文(1993-),女,山西运城人,博士,副研究员,2019年于中国香港浸会大学获得博士学位,主要从事新型有机光伏器件、钙钛矿太阳能电池及其稳定性研究。

E-mail: wangyiwen@jnu.edu.cn



李阳(1969-),男,辽宁鞍山人,博士,教授,博士生导师,2000年于南开大学获得博士学位,主要从事光电材料与器件、运用人工智能优化光电材料与器件性能等方面的研究。

E-mail: insidesun51@163.com