

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-10

5-氧代-5-(苯氨基)戊酸衍生物在反式钙钛矿太阳能电池埋底界面中的应用

贾依鑫¹, 侯天骜², 毛颖华¹, 周锦鹏¹, 梁效中³, 杨上峰^{2*}, 郭鸱鹏^{1*}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 中国科学技术大学精准智能化学全国重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 材料科学与工程系, 安徽 合肥 230026;

3. 晋中学院 材料科学与工程系 山西 晋中 030619)

摘要: 反式钙钛矿太阳能电池(p-i-n perovskite solar cells, PSCs)埋底界面处自组装单分子层(Self-assembled monolayer, SAM)的质量对电池性能起着关键作用。为了探究不同电子效应共吸附剂对埋底界面质量的影响,本文设计并合成了氨基对位分别为给电子甲氧基取代和拉电子三氟甲基取代的5-氧代-5-(苯氨基)戊酸衍生物J1和J2。分别将它们作为共吸附剂与商业化(4-(3,6-二甲基-9H-咪唑-9-基)丁基)膦酸(Me-4PACz)共混构筑复合自组装单分子层(co-assembled self-assembled monolayer, co-SAM)来提升p-i-n PSCs的埋底界面质量。研究发现,J1和J2的引入能有效降低埋底界面处的缺陷态密度,提升功能层的能级匹配,抑制界面非辐射复合损失。其中,J1分子具有更大的大偶极矩,以其和Me-4PACz共混制备的PSC获得了25.94%的光电转换效率(power conversion efficiency, PCE),高于对照组Me-4PACz制备的PSCs(24.93%)和基于J2与Me-4PACz共混制备的PSCs(25.06%)。同时,基于J1和Me-4PACz共混制备的未封装PSCs在湿度约30%,温度为25°C的环境中老化900小时仍能保持初始效率的89%,表现出良好的稳定性。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 埋底界面; 共吸附剂; 5-氧代-5-(苯氨基)戊酸; 光电转换效率

中图分类号: TK511TB332TM914.4+2

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260175

CSTR: 32170.14.CJL.20260175

5-oxo-5-(anilino)pentanoic acid derivatives for the buried interface of inverted perovskite solar cells

JIA Yixin¹, HOU Tianao², MAO Yinghua¹, ZHOU Jinpeng¹, LIANG Xiaozhong³,
YANG Shangfeng^{2*}, GUO Kunpeng^{1*}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. State Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials
(iChEM), Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China,
Hefei 230026, Anhui Province, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, Jinzhong University, Shanxi Jinzhong 030619, China)

* Corresponding Authors, E-mail: sfyang@ustc.edu.cn; guokunpeng@tyut.edu.cn

Abstract: The quality of the self-assembled monolayer (SAM) at the buried interface of inverted perovskite solar cells (PSCs) is crucial to device performance. In this work, two 5-oxo-5-(phenylamino)pentanoic acid derivatives, J1 and J2, were designed and synthesized to investigate the impact of co-adsorbents' electronic effects on the buried interface of PSCs. To achieve opposite electronic effects, J1 and J2, bearing an electron-donating methoxy group and an electron-withdrawing trifluoromethyl group at the para position of the amino group, respectively. They were intro-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(22372114)和山西省基础研究计划项目(202303021222262)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22372114) and Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (202303021222262).

duced as co-adsorbents with commercial available (4-(3,6-dimethyl-9H-carbazol-9-yl)butyl) phosphonic acid (Me-4PACz) respectively to form composite self-assembled monolayer (co-SAM), aiming to regulate the buried interface of PSCs. The results showed that the incorporation of J1 and J2 effectively reduced the defect density at the buried interface. They also optimized energy level alignment and suppressed interfacial non-radiative recombination losses. Notably, J1 exhibits a larger dipole moment than J2. As a result, the device based on J1 and Me-4PACz achieved a power conversion efficiency (PCE) of 25.94%. This outperformed both the control device based on Me-4PACz (24.93%) and the device based on J2 and Me-4PACz (25.06%). In addition, the unencapsulated PSCs prepared based on the blend of J1 and Me-4PACz exhibited improved stability, retaining 89% of their initial efficiency after 900 hours of aging under an environment with a humidity of approximately 30% and a temperature of 25°C.

Keywords: Perovskite solar cells; Buried interface; Co-adsorbent; 5-oxo-5-(anilino)pentanoic acid; Power conversion efficiency

1 引 言

钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 界面性质对器件的光电转换效率及长期运行稳定性起着决定性作用^[1-7]。近年来,反式(p-i-n)PSCs 发展迅速。与正式(n-i-p)器件结构相比,其具有迟滞效应小及界面复合损失低等优势^[8-10]。然而,在 p-i-n 器件中,空穴传输层(hole transport layer, HTL)与钙钛矿之间的埋底界面缺陷会阻碍钙钛矿薄膜的结晶生长^[11],还易引发非辐射复合^[12]。同时,界面能级不匹配会进一步限制电荷提取效率^[13]。因此,对埋底界面进行调控是提升器件性能的重要途径之一。自组装单分子层(self-assembled monolayer, SAM)由于具有结构简单、界面层厚度可控以及能够有效调节电极功函数等优势,在 p-i-n 型 PSCs 中被广泛用作 HTL^[14-15]。虽然基于 SAM 分子的界面修饰能够优化界面能级匹配并促进空穴提取,使 p-i-n 型器件效率不断提升^[16-17]。但是,单一 SAM 分子在界面缺陷钝化和界面调控能力方面仍然存在一定局限^[15]。因此,研究者通过引入具有氨基,羰基等功能基团的共吸附剂与 SAM 构建复合界面层(co-assembled self-assembled monolayer, co-SAM),来进一步优化界面性质^[18-21]。

(4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基)膦酸(Me-4PACz)作为典型的磷酸锚定型 SAM 分子,因其具有匹配的能级和良好的空穴传输特性,被广泛应用于高效 p-i-n 型 PSCs 器件^[22]。然而,受限分子中咔唑骨架的空间位阻效应,Me-4PACz 在基底表面不易形成致密覆盖,从而难以充分钝化界面缺陷和提升器件性能^[23]。针对这一问题,Cao 等人尝试在 Me-4PACz 体系中引入磷酸胆碱(PC)分

子,从而构建 co-SAM 结构^[24]。研究表明,PC 分子中的磷酸基团及 Cl⁻可以与 NiO_x表面发生相互作用,有助于减少界面缺陷;季铵阳离子和 Cl⁻还能填补钙钛矿中的有机阳离子及卤素空位,以实现界面与体相缺陷的协同钝化,对晶体生长产生积极影响和抑制非辐射复合。Liu 等人设计了含-COOH 的咪唑 4-甲氧基-N-(4-甲氧基苯基)-N-苯基苯胺(CzTPA)分子,并与 Me-4PACz 一起组装形成 co-SAM 层^[25]。其中,-COOH 基团可以和 NiO_x表面形成较稳定的结合,使 SAM 层更均匀;分子中的其它基团还能与

钙钛矿表面的未配位 Pb²⁺作用,从而减少界面缺陷,实现了 25.66% 的器件光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)。同时,已有研究表明,在材料中引入含氟取代基不仅能够调节分子的电子结构,还能够改善分子表面的疏水性,从而提高钙钛矿薄膜的稳定性^[26-27]。

另外,柔性烷基链结构能够在一定程度上改善分子在界面覆盖的均匀性^[28-29]。但现有工作多集中于单一功能调控,对含不同电子特性基团的共吸附剂如何影响 PSCs 器件埋底界面性能仍有待进一步探索。基于此,本文设计并合成了两种 5-氧代-5-(苯氨基)戊酸衍生物(J1 和 J2),将其分别与 Me-4PACz 共混构筑 co-SAM 层,用于提升 p-i-n 型 PSCs 的埋底界面性能。其中,J1 为氨基对位为给电子甲氧基取代的 5-氧代-5-(苯氨基)戊酸衍生物,J2 为氨基对位为拉电子三氟甲基取代的 5-氧代-5-(苯氨基)戊酸衍生物。通过对比,以期实现对缺陷钝化能力及电荷传输行为的优化调控,从分子结构层面系统揭示取代基电子效应对 co-SAM 界面调控机制的影响。

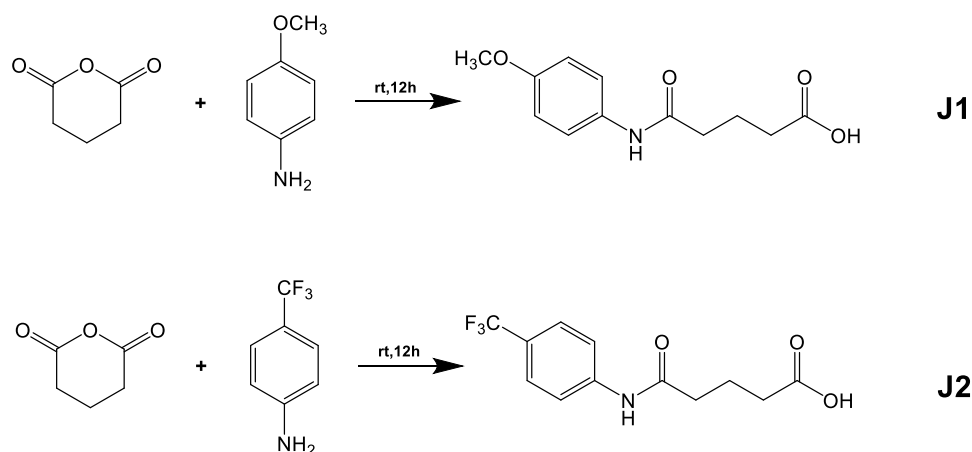


图1 J1、J2的合成路线

Fig.1 The synthetic routes of J1, J2

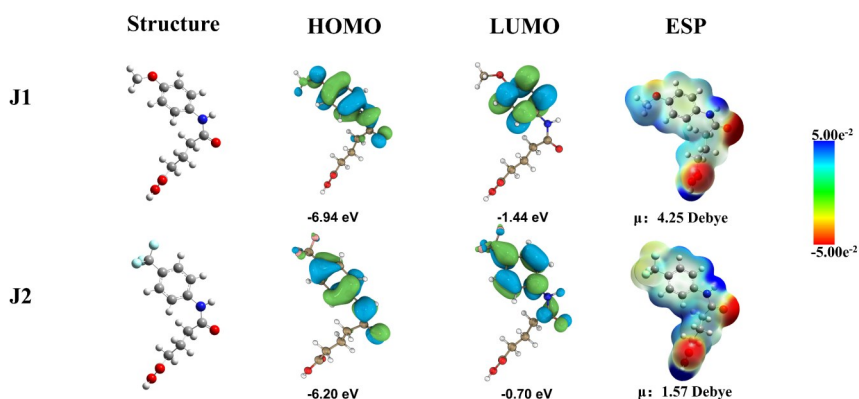


图2 J1、J2的空间结构、前线轨道分布和静电势分布图

Fig.2 Spatial structures, frontier molecular orbital distributions, and electrostatic potential maps of J1 and J2.

2 实验

2.1 目标产物的合成

J1的合成: 室温下, 在 250 mL 的两口圆底烧瓶中加入戊二酸酐(600 mg, 2.62 mmol)、对甲氧基苯胺(551 mg, 2.19 mmol)和二氯甲烷(30 mL), 加入磁子在室温条件下反应 12 h。反应结束后, 使用玻璃漏斗过滤烘干后得到白色固体粉末 J1 0.90 g, 产率 86%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.07 (s, 1H), 9.73 (s, 1H), 7.49 (d, *J*=7.47 Hz, 2H), 6.86 (d, *J*=6.84 Hz, 2H), 3.70 (s, 1H), 2.31-2.24 (m, 4H), 1.82-1.75 (m, 2H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 174.63, 171.92, 158.12, 131.85, 130.01, 114.18, 55.41, 40.81, 40.62, 40.41, 40.20, 39.99, 39.78, 39.57, 39.37, 34.95, 34.79, 33.49, 21.17。MALDI-TOF: *m/z* [M]⁺ calcd. C₁₂H₁₅NO₄, 237.25; found: 237.06。

J2的合成: 室温下, 在 250 mL 的两口圆底烧瓶中加入戊二酸酐(600 mg, 2.62 mmol)、对三氟

甲基苯胺(603 mg, 2.19 mmol)和二氯甲烷(30 mL), 加入磁子在室温条件下反应 12 h。反应结束后, 使用玻璃漏斗过滤烘干后得到白色固体粉末 J2 0.93 g, 产率 85%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.10 (s, 1H), 10.26 (s, 1H), 7.81 (d, *J*=7.78 Hz, 2H), 7.66 (d, *J*=7.64 Hz, 2H), 2.41, (t, *J*=2.40, 2.38 Hz, 2H), 2.30(t, *J*=2.28, 2.26 Hz, 2H), 1.85-1.77 (m, 2H)。¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 174.59, 171.00, 152.55, 150.14, 143.20, 143.09, 133.32, 133.23, 115.40, 115.37, 114.54, 114.51, 108.14, 107.91, 56.63, 40.61, 40.40, 40.19, 39.98, 39.78, 39.63, 39.57, 39.36, 35.76, 33.43, 20.86。MALDI-TOF: *m/z* [M]⁺ calcd. C₁₂H₁₂NO₃F₃, 275.23; found: 275.06。

2.2 钙钛矿太阳能电池器件制备

基底清洗: 首先将 FTO 用洗洁精进行清洗, 再用去离子水冲洗, 接着依次用丙酮和异丙醇超声清洗三次, 每次 20 min。氮气吹干后紫外臭氧预处理 30 min。

SAM层沉积:单独SAM层,将Me-4PACz溶于无水乙醇中(0.5 mmol L^{-1})配制得到SAM溶液;co-SAM层,将质量比为1%的J1、J2分别溶于浓度为 0.5 mmol L^{-1} 的Me-4PACz无水乙醇中,配制得到co-SAM溶液。接着将制备好的SAM/co-SAM溶液在预处理的基底上以3000 rpm旋涂20 s, 100°C 退火10 min。

钙钛矿层($\text{FA}_{0.95}\text{MA}_{0.05}$) $_{0.95}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.95}\text{Br}_{0.05})_3$ 沉积:依次称量CsI、FAI、 PbI_2 、 PbBr_2 、和MABr溶于DMF:DMSO=4:1(体积比)的混合溶剂中(1.5 M),同时加入10 mol%硫氰酸铵(NH_4SCN)溶液,搅拌过夜。取100 μL 钙钛矿前驱体溶液在已旋涂SAM的基底上以4000 rpm旋涂50 s,在旋涂结束前10秒滴加200 μL 反溶剂(氯苯)。旋涂结束以后置于加热台上 100°C 退火45 min。

LiF、 C_{60} 和BCP层沉积:在真空度低于 1×10^{-5} Pa时,通过热蒸发分别沉积1 nm的LiF、60 nm的 C_{60} 和3 nm的BCP,蒸发速率为 $0.05\text{--}0.1 \text{ \AA/s}$ 。

银电极沉积:在真空度低于 1×10^{-5} Pa时,通过热蒸发沉积100 nm的银电极,蒸发速率为 1.5 \AA/s 。

3 结果与讨论

3.1 理论计算

通过密度泛函理论(DFT)计算对J1和J2的分子构型、前线分子轨道分布、静电势分布及偶极矩进行了分析,结果如图2所示。J1和J2的结构差异主要来源于苯环对位取代基的不同,其中J1含有给电子性的甲氧基,J2含有强吸电子性的三氟甲基。由前线分子轨道分布可知,J1和J2的LUMO与HOMO轨道表现出一定的空间分离特征,有利于界面处电荷的分离与定向传输。与J2相比,J1的HOMO和LUMO能级均加深,分别为 -6.94 和 -1.44 eV ,表明甲氧基的给电子性能有效调节分子的电子结构。静电势分布结果显示,J1和J2分子表面均存在明显的正/负电势区域。其中, $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 附近表现出较强的负电势特征,有利于与钙钛矿表面未配位 Pb^{2+} 等缺陷位点发生相互作用,从而实现界面缺陷钝化。进一步比较偶极矩可知,J1的偶极矩为 4.25 Debye ,高于J2的 1.57 Debye ,说明J1具有更强的分子极性。更大的偶极矩有助于促进载流子传输并抑制界面非辐射复合^[30]。

3.2 材料性质表征

为进一步考察取代基性质对材料光学、电化

学及热稳定性的影响,对J1和J2进行了紫外-可见吸收光谱(Ultraviolet - visible spectroscopy, UV-vis)、光致发光光谱(Photoluminescence, PL)、循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)、差示扫描量热(Differential scanning calorimetry, DSC)以及热重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)测试,结果如图3所示。由图3(a)可知,J1和J2在可见光区域均未表现出明显吸收,说明材料本身不影响器件的光吸收。图3(b)为J1和J2的归一化PL光谱,两者发射峰均位于约405 nm处,峰位差异较小,表明二者激发态能级结构较为接近。

为进一步分析J1和J2的电化学性质,对其进行了CV测试。如图3(c)-(d)所示,J1在 0.42 V 和 1.23 V 处出现氧化峰,J2在 0.44 V 和 1.11 V 处出现氧化峰。根据氧化起始电位,结合经验公式 $\text{HOMO}(\text{eV}) = -(E_{\text{ox}} - E_{\text{ferrocene}} + 4.8 \text{ eV})$,计算得到J1和J2的HOMO能级分别为 -5.61 eV 和 -5.47 eV ,均高于钙钛矿价带位置(-5.67 eV)。这表明两种分子与钙钛矿之间具有较为匹配的能级排列,有利于空穴从钙钛矿层向空穴传输层方向提取与传输。

为评估两种分子在器件加工过程中的热稳定性,对J1和J2进行了DSC和TGA测试。由图3(e)可知,J1和J2分别在 111°C 和 136°C 附近出现热转变信号,说明取代基对分子的热行为具有明显影响。与J1相比,J2的玻璃化转变温度(T_g)更高,表明三氟甲基的引入有助于提高分子的热稳定性。TGA曲线(图3(f))显示,J1和J2在 200°C 以下均未出现明显质量损失,其热分解温度(T_d)分别为 221°C 和 224°C 。由于SAM层制备过程中通常需要在约 100°C 条件下退火处理,上述结果表明J1和J2均能够满足PSCs器件制备过程中的热稳定性要求。综上所述,J1和J2均具有合适的光学吸收特性、电化学能级及热稳定性,可作为Me-4PACz体系中的共吸附分子用于构筑co-SAM界面层。

3.3 共吸附剂对钙钛矿薄膜的影响

为分析J1和J2构筑的co-SAM层对钙钛矿薄膜缺陷钝化及载流子复合行为的影响,对不同界面处理后的钙钛矿薄膜进行了稳态PL和TRPL测试。如图4(a)所示,所有样品均在约840 nm处出现发射峰,对应钙钛矿薄膜的本征辐射复合。与Me-4PACz/PVK样品相比,Me-4PACz+J1或J2/

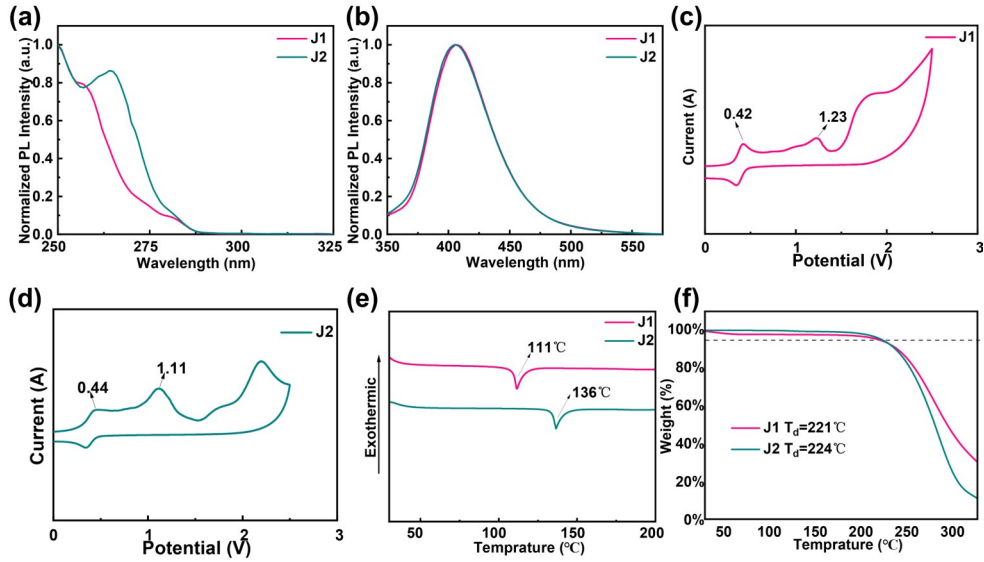


图3 J1、J2在溶液中的归一化UV-Vis吸收光谱(a);PL光谱(b);J1在溶液中的CV曲线(c),J2在溶液中的CV曲线(d);J1、J2的DSC曲线(e);TGA曲线(f)

Fig.3 Normalized UV-Vis absorption (a) and PL spectra (b) of J1 and J2 in solution; CV curves of J1 and J2 in solution (c, d); DSC (e) and TGA curves (f) of J1 and J2.

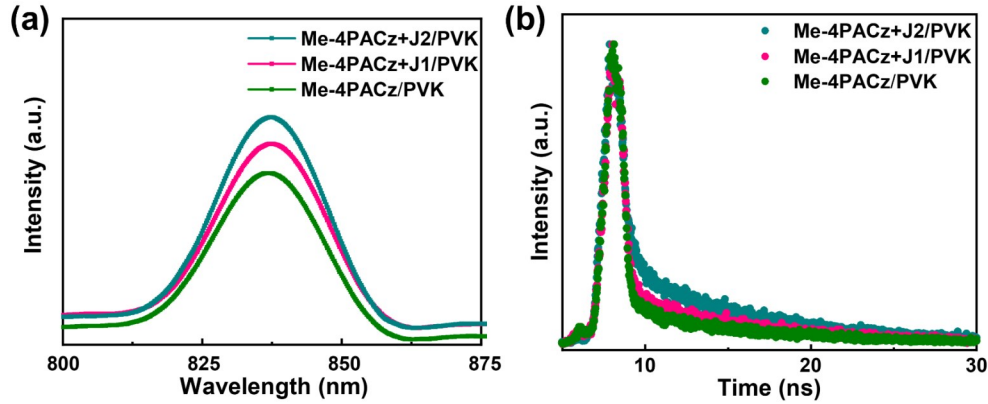


图4 Me-4PACz处理钙钛矿膜和Me-4PACz+J1或J2处理钙钛矿膜的PL光谱(a);TRPL光谱(b)

Fig.4 PL spectra (a); TRPL spectra (b) of perovskite films treated with Me-4PACz and Me-4PACz+J1 or J2.

PVK的PL强度明显增强,表明co-SAM界面层能够有效抑制表面缺陷诱导的非辐射复合。其中,Me-4PACz+J2/PVK样品的PL强度最高,说明J2处理后薄膜的缺陷钝化效果更为明显。

TRPL衰减曲线(图4(b))进一步定量分析载

流子复合动力学过程,采用双指数函数 $f(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$ 对衰减曲线进行拟合,其中 A_1 和 A_2 为对应的衰减幅度, τ_1 和 τ_2 为衰减时间常数。计算结果统计见表1。

表1 Me-4PACz处理钙钛矿膜和Me-4PACz+J1或J2处理钙钛矿膜的TRPL光谱拟合参数

Table 1 TRPL fitting parameters of perovskite films treated with Me-4PACz and Me-4PACz+J1 or J2.

Films	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)	τ_{avg} (ns)
Me-4PACz/PVK	5.70	32.55	81.60	67.45	55.00
Me-4PACz+J1/PVK	3.00	22.30	77.70	77.70	61.00
Me-4PACz+J2/PVK	7.40	24.42	81.80	75.58	61.80

分析可知,Me-4PACz/PVK样品的平均寿命(τ_{avg})为55.0 ns,而Me-4PACz+J1/PVK或J2/PVK样品的 τ_{avg} 分别提高至61.0 ns和61.8 ns。与此

同时,慢复合通道的占比(A_2)由Me-4PACz/PVK的67.45%提高至77.70%和75.58%,表明J1和J2的引入能够有效抑制缺陷诱导的非辐射复合

过程,从而为后续器件性能提升提供有利条件。

为进一步考察 co-SAM 界面层对钙钛矿薄膜形貌及表面润湿性的影响,对 Me-4PACz、Me-4PACz+J1 和 Me-4PACz+J2 处理后的钙钛矿薄膜进行了俯视 SEM 和水接触角测试,结果如图 5 所示。由图 5(a)-(c)可知,Me-4PACz/PVK 薄膜表

面存在一定数量的孔洞和晶界缺陷,晶粒分布均匀性差。引入 J1 或 J2 后,钙钛矿薄膜表面更加致密,孔洞缺陷明显减少,说明 co-SAM 界面层能够改善钙钛矿的薄膜质量。更致密的薄膜结构有助于减少晶界以及降低界面缺陷密度,抑制缺陷诱导的非辐射复合。

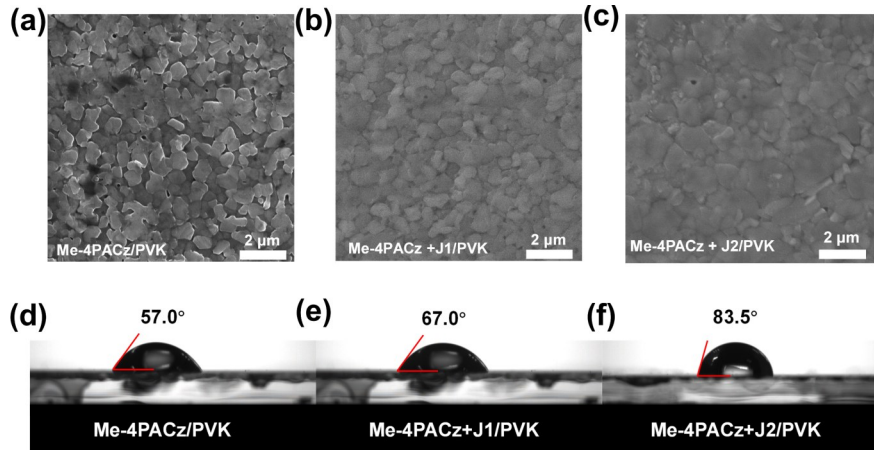


图 5 Me-4PACz 处理钙钛矿膜(a)、Me-4PACz+J1 处理钙钛矿膜(b)、Me-4PACz+J2 处理钙钛矿膜(c)的俯视 SEM 图;Me-4PACz 处理钙钛矿膜(d)、Me-4PACz+J1 处理钙钛矿膜(e)、Me-4PACz+J2 处理钙钛矿膜(f)的水接触角

Fig.5 Top-view SEM images of perovskite films treated with Me-4PACz (a), Me-4PACz+ J1 (b), and Me-4PACz+J2 (c); water contact angles of perovskite films treated with Me-4PACz (d), Me-4PACz+J1 (e), and Me-4PACz+J2 (f).

水接触角测试进一步表明,共吸附分子对钙钛矿薄膜表面润湿性具有显著影响。如图 5(d)-(f)所示,Me-4PACz/PVK 薄膜的水接触角为 57.0° ;引入 J1 后,水接触角增大至 67.0° ;而 Me-4PACz+J2/PVK 薄膜的水接触角进一步提升至 83.5° 。这表明 J1 和 J2 均可提高钙钛矿薄膜表面疏水性,其中含三氟甲基的 J2 作用更为明显。其原因在于三氟甲基具有较强疏水特性,可有效减少水分子的侵入。上述结果表明,J1 和 J2 与 Me-4PACz 构筑 co-SAM 层后,不仅能够改善钙钛矿薄膜形貌,还可增强钙钛矿层的抗水汽侵蚀能力,为器件稳定性提升提供基础。

3.4 钙钛矿太阳能电池器件性能表征

为获得最优界面调控效果,首先对 J1 和 J2 在

Me-4PACz 中的掺杂比例进行了系统优化。如表 2 所示,基于 Me-4PACz 的对照器件最佳 PCE 为 24.93%,对应的开路电压(open-circuit voltage, V_{oc})、短路电流密度(short-circuit current density, J_{sc})和填充因子(fill factor, FF)分别为 1.15 V、25.91 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 83.48%。引入共吸附剂后,器件性能随掺杂比例变化均呈现出先升高后降低的趋势。在最佳掺杂条件下,器件的 $J-V$ 曲线如图 6(a)所示。对于 Me-4PACz+J1 器件,当 Me-4PACz : J1 为 2 : 1 时,器件获得最高 25.94% 的 PCE,同时 J_{sc} 提升至 26.70 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF 为 84.00%。对于 Me-4PACz+J2 器件,当 Me-4PACz : J2 为 2 : 1 时获得最佳 PCE 为 25.06%, V_{oc} 达到 1.20 V,但 J_{sc} (25.92 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和 FF (80.32%)相

表 2 不同的添加比例下器件的性能参数

Table 2 Performance parameters of the device under different addition ratios

Sample	Proportion with Me-4PACz	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
Me-4PACz/PVK	control	1.15	25.91	83.48	24.93
	5:1	1.13	26.19	86.89	25.62
Me-4PACz+J1/PVK	2:1	1.16	26.70	84.00	25.94
	1:1	1.15	26.61	84.26	25.88
Me-4PACz+J2/PVK	5:1	1.20	25.60	80.31	24.62
	2:1	1.20	25.92	80.32	25.06
	1:1	1.20	25.77	80.05	24.84

对 4PACz+J1 的器件较低。为进一步探究不同掺杂比例对界面电荷传输行为的影响, 对不同配比 co-SAM 器件进行了瞬态光电流 (Transient Photocurrent, TPC) 测试, 结果如图 S8 所示。TPC 曲线反映了器件中光生载流子的提取过程, 其衰减寿命与电荷提取效率密切相关。较短的衰减寿命表明载流子提取更迅速, 界面电荷传输效率更高^[31]。对于 Me-4PACz+J1 器件, Me-4PACz:J1 为 5:1、2:1 和 1:1 时对应的 TPC 衰减寿命分别为 1.11、0.60

和 0.72 μs ; 对于 Me-4PACz+J2 器件, 相同掺杂比例下其衰减寿命分别为 2.03、1.06 和 1.44 μs 。由此可见, 随着共吸附剂比例的增加, 器件的光电流衰减过程呈现出先变快后减慢的趋势。其中, Me-4PACz 与共吸附剂比例为 2:1 时, 所有器件表现出最快的电荷提取与传输能力, 这与光伏性能测试结果一致。图 S7 统计了 10 个对比器件和最佳共吸附比例器件的光伏性能, 结果表明所有器件均具有好的性能重复性。

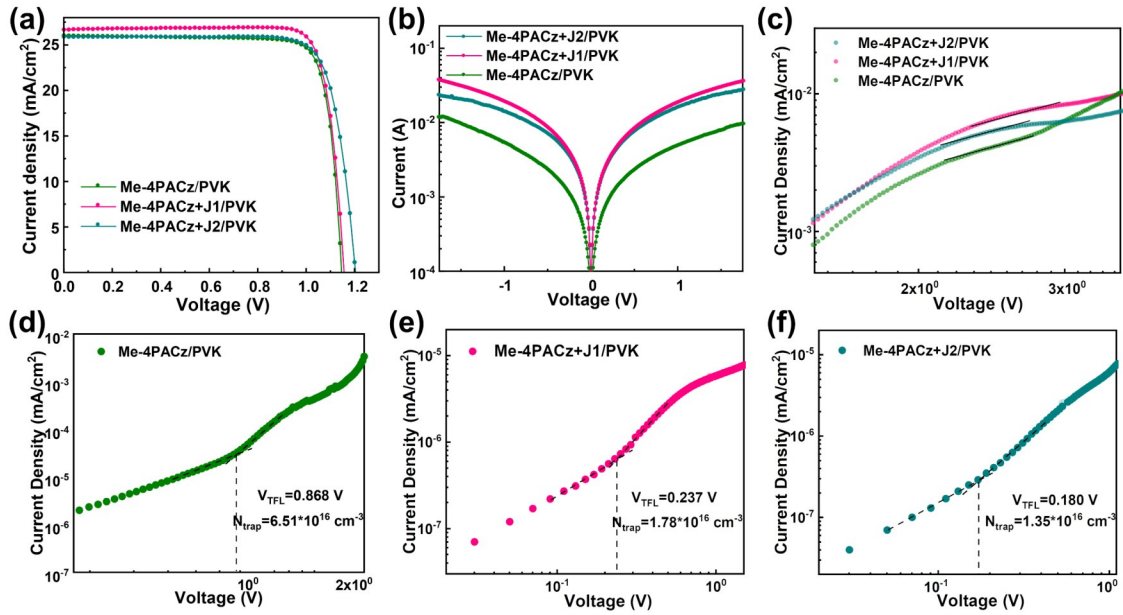


图 6 Me-4PACz/PVK、Me-4PACz+J1/PVK 和 Me-4PACz+J2/PVK 器件的 J - V 曲线 (a); I - V 曲线 (b); 空穴迁移率曲线 (c); SCLC 曲线 (d-f)

Fig.6 J - V curves (a), I - V curve (b), hole mobility curves (c), and SCLC curves (d-f) of Me-4PACz/PVK, Me-4PACz+J1/PVK, and Me-4PACz+J2/PVK devices.

相较于对照器件, Me-4PACz+J1/PVK 器件的 PCE 提升, 主要归因于 J_{sc} 和 FF 的协同提升; 而 Me-4PACz+J2/PVK 器件的效率提升, 主要由大的 V_{oc} 作用。但 Me-4PACz+J2/PVK 器件 J_{sc} 和 FF 均有所下降, 导致其最终 PCE 低于 Me-4PACz+J1/PVK 器件。这些结果可能是由于 J1 通过增强界面电荷传输与接触质量, 提高了 J_{sc} 与 FF ; 而 J2 由于较优缺陷钝化能力, 有效抑制非辐射复合, 从而提升 V_{oc} 。为研究不同共吸附剂对界面电荷传输特性的影响, 制备了单空穴器件 (FTO/SAM 或 co-SAM/PVK/Ag), 并对其电流-电压特性进行了测试, 结果如图 6(b) 所示。根据公式 $\sigma = IdA^{-1}V^{-1}$ 计算可得, 对照器件 (Me-4PACz/PVK) 的电导率为 $4.56 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 引入 J1 和 J2 后, 电导率分别提高至 $8.36 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $7.78 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。从图中可以看出, 经 co-SAM 界面层修饰后, 器件在整

个电压范围内的电流响应均明显增强, 说明电荷传输能力得到改善。其中, J1 修饰器件的电导率高于 J2, 表明了 J1 在促进电荷传输方面具有一定优势。为进一步评价 co-SAM 界面层对空穴传输行为的影响, 制备了单空穴器件 (FTO/SAM 或 co-SAM/PVK/Spiro-OMeTAD/Ag)。并采用空间电荷限制电流法 (SCLC) 测试表征了空穴迁移率 μ , 结果如图 6(c) 所示。根据公式 $J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}$ 计算可得, 对照组 Me-4PACz/PVK 器件的空穴迁移率为 $1.79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 引入 J1 和 J2 后, 空穴迁移率分别提高至 2.84×10^{-6} 和 $2.51 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这表明, J1 和 J2 与 Me-4PACz 共组装形成 co-SAM 界面层后, 均能够改善钙钛矿薄膜中的空穴传输能力。其中, J1 修饰器件表现出更高的空穴迁移率, 说明其对电荷输运具有更好的促进作用。

进一步通过 SCLC 方法对薄膜缺陷态密度进行分析(图 6(d)-(f))。对照器件的缺陷填充极限电压 (V_{TFL}) 为 0.87 V, 而经 J1 和 J2 修饰后分别降低至 0.24 V 和 0.18 V。由上述结果计算出缺陷态密度由对照组的 $6.51 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 分别降低至 $1.78 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.35 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。该结果表明, J1 和 J2 与 Me-4PACz 构筑的 co-SAM 界面层能够有效钝化钙钛矿薄膜中的缺陷位点, 减少载流子陷阱复合。综上, J1 和 J2 均能够通过降低界面缺陷密度、改善界面电学性质及增强电荷传输能力来提升器件性能。其中, J1 在电荷传输方面表现更优, 说明其在界面接触优化及电荷提取方面更具优势, 进而得到了更高的 J_{sc} 与 FF 。而 J2 则主要体现在抑

制非辐射复合方面的作用更为突出, 进而得到了较高的 V_{oc} 。

为评估 co-SAM 界面层对器件长期稳定性的影响, 对 Me-4PACz/PVK、Me-4PACz+J1/PVK 和 Me-4PACz+J2/PVK 器件在空气环境中(相对湿度约 30%、温度 25 °C)进行了持续老化测试, 结果如图 7 所示。随着老化时间的延长, 引入 J1 和 J2 作为共吸附剂的器件均表现出更缓慢的性能衰减速率。老化约 900 h 后, 对照组 Me-4PACz/PVK 器件仅保持初始效率的 62%, 而 Me-4PACz+J1/PVK 和 Me-4PACz+J2/PVK 器件分别保持初始效率的 89% 和 86%。这表明, J1 和 J2 与 Me-4PACz 构筑的 co-SAM 界面层均能够有效提升器件的长期稳定性。

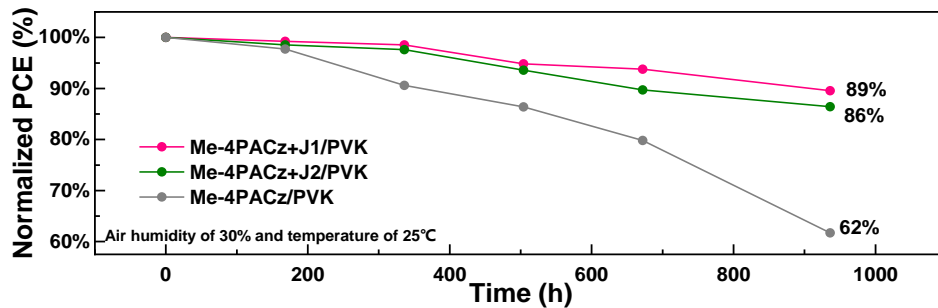


图 7 Me-4PACz/PVK、Me-4PACz+J1/PVK 和 Me-4PACz+J2/PVK 器件的在空气中的长期稳定性

Fig.7 Long-term stability of Me-4PACz/PVK, Me-4PACz+J1/PVK, and Me-4PACz+J2/PVK devices under ambient air conditions.

4 结 论

设计并合成了两种 5-氧代-5-(苯氨基)戊酸衍生物 J1 和 J2, 并将其作为共吸附剂与 Me-4PACz 共组装构筑 co-SAM 界面层, 用于调控 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池的埋底界面。J1 和 J2 均具有合适的能级结构和良好的热稳定性。其中, 氨基对位为甲氧基取代的大偶极分子 J1 构筑的 co-SAM 在改善界面电荷传输方面更具优势。基于

J1 的器件表现出更优的光伏性能, 其 J_{sc} 和 FF 均得到显著提升, PCE 达到 25.94%, 高于对照组器件(24.93%)及 J2 基器件(25.06%)。该器件在空气中老化 900 h 后仍可保持初始效率的 89%, 表现出良好的稳定性。综上, 通过合理设计 5-氧代-5-(苯氨基)戊酸衍生物并与商业化 SAM 协同构筑 co-SAM 界面层, 可有效改善埋底界面性质并提升器件性能, 为钙钛矿太阳能电池的进一步优化提供了可行思路。

参 考 文 献:

- [1] PALEI S, MURALI G, KIM C H, *et al.* A Review on Interface Engineering of MXenes for Perovskite Solar Cells[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 123.
- [2] SUNG S J, IM J, KIM G, *et al.* Molecular Engineering for Function-Tailored Interface Modifier in High-Performance Perovskite Solar Cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(27): 2200758.
- [3] 程俊杰, 王进, 毕伟辉等. 溶剂调控策略用于钙钛矿太阳能电池的空气环境制备[J]. *发光学报*, 2024, 45(12): 2030-2036.
CHENG Junjie, WANG Jin, BI Weihui, *et al.* Solvent Regulation Strategy for Ambient Preparation of Perovskite Solar Cells [J]. *Chinese Journal Luminescence*, 2024, 45(12): 2030-2036. (in Chinese)

- [4] SHEN X, LIN X, SU H, *et al.* Key Advancements and Emerging Trends of Perovskite Solar Cells in 2024 - 2025[J]. *Nano-Micro Letters*, 2026, 18(1): 209.
- [5] 于超, 陈琛, 吴丹, 等. 喷墨打印钙钛矿光电器件的研究进展[J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 158-175.
Chao YU, Chen CHEN, Dan WU, *et al.* Research progress of inkjet printed perovskite optoelectronic devices[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 158-175. (In Chinese)
- [6] 陈捷达, 李东栋, 朱绪飞等. 柔性钙钛矿电池的机械稳定性提升策略[J]. *光学精密工程*, 2022, 30(19): 2332-2352.
CHEN Jieda, LI Dongdong, ZHU Xufei, *et al.* Strategy of improving mechanical stability of flexible perovskite solar cells [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2022, 30(19): 2332-2352.
- [7] 魏静, 王秋雯, 孙相成, 李红博. 准二维钙钛矿太阳能电池的研究进展[J]. *中国光学(中英文)*, 2021, 14(1): 100-116.
WEI Jing, WANG Qiu-wen, SUN Xiang-yu, LI Hong-bo. Research progress of quasi-two-dimensional perovskite solar cells[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 100-116.
- [8] 文超, 陈茜羽, 卢颖婕等. 双分子钝化埋底界面制备高效钙钛矿太阳能电池[J]. *发光学报*, 2025, 46(04): 721-729.
WEN Chao, CHEN Qianyu, LU Yingjie, *et al.* Bimolecularly Passivated Buried Interface for Highly Efficient Perovskite Solar Cells[J]. *Chinese Journal Luminescence*, 2025, 46(04): 721-729. (in Chinese)
- [9] 陈中良, 胡文涛, 王雪璐等. 埋底界面修饰实现高效稳定钙钛矿太阳能电池[J]. *发光学报*, 2024, 45(06): 996-1004.
CHEN Zhongliang, HU Wentao, WANG Xuelu, *et al.* Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Achieved by Subsurface Interface Modification[J]. *Chinese Journal Luminescence*, 2024, 45(06): 996-1004. (in Chinese)
- [10] LIU X, FANG Y, JIA G, *et al.* Recent progress in buried Interface engineering for n-i-p perovskite solar cells[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2026, 47: e01853.
- [11] LI M, CHANG J, SUN R, *et al.* Underlying Interface Defect Passivation and Charge Transfer Enhancement via Sulfonated Hole-Transporting Materials for Efficient Inverted Perovskite Solar Cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(47): 53331-53339.
- [12] YIN R, WU R, MIAO W, *et al.* Enhanced anchoring enables highly efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2024, 125: 109544.
- [13] MIAO W, YIN R, WU R, *et al.* Gradient layer arrangement for modulating the buried interface of inverted perovskite solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 513: 162942.
- [14] YU X, SUN X, ZHU Z, *et al.* Stabilization Strategies of Buried Interface for Efficient SAM-Based Inverted Perovskite Solar Cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(4): e202419608.
- [15] LI H, LIU S. Revolutionary SAMs: transforming inverted perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(17): 9929-9932.
- [16] SUO J, YANG B, BOGACHUK D, *et al.* The Dual Use of SAM Molecules for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(2): 2400205.
- [17] XU R, WANG C, ZHANG Z, *et al.* Buried Interface Engineering: a Key to Unlocking the Potential of Self-Assembled Monolayer (SAM)-Based Inverted Perovskite Solar Cells[J]. *Small*, 2025, 21(32): 2503114.
- [18] LIU T, LUO C, HE R, *et al.* Advancing Self-Assembled Molecules Toward Interface-Optimized Perovskite Solar Cells: from One to Two[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(48): 2502032.
- [19] LIU S, LI J, XIAO W, *et al.* Buried interface molecular hybrid for inverted perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2024, 632(8025): 536-542.
- [20] PARK S M, WEI M, LEMPESIS N, *et al.* Low-loss contacts on textured substrates for inverted perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2023, 624(7991): 289-294.
- [21] LIU Y, ZHOU C, WANG F, *et al.* Co-Adsorbent Boosting the Performance of Perovskite Solar Cell Based on Hole-Selective Self-Assembled Molecules[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(20): 2421576.
- [22] GAO H, KHAN D, MUHAMMAD I, *et al.* Self-Assembled Bi-Monolayer for Inverted Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(17): e19073.
- [23] WANG J, CHEN Z, SONG Y, *et al.* Internal bridging engineering of NiO_x/Me-4PACz via selective guanidine-based hydrochlorides for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2026, 28(2): 1132-1141.

- [24] CAO Q, WANG T, PU X, *et al.* Co-Self-Assembled Monolayers Modified NiO_x for Stable Inverted Perovskite Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(16): 2311970.
- [25] LIU Y, YANG X, DING X, *et al.* Fully Conjugated Co-Self-Assembled Monolayers for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells[J]. *Small*, 2025, 21(17): 2502367.
- [26] ZHANG Z, DUAN C, WANG S, *et al.* Molecular Design of Hole Transport Materials to Immobilize Ion Motion for Photo-stable Perovskite Solar Cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(48): e202412042.
- [27] LI Z, WU M, YANG L, *et al.* 24.64%-Efficiency MA-Free Perovskite Solar Cell with Voc of 1.19 V Enabled by a Hinge-Type Fluorine-Rich Complex[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(11): 2212606.
- [28] SHAO C, MA J, NIU G, *et al.* Strain Release via Glass Transition Temperature Regulation for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(10): 2417150.
- [29] DENG X, QI F, LI F, *et al.* Co-assembled Monolayers as Hole-Selective Contact for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells with Optimized Recombination Loss and Long-Term Stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 134(30): e202203088.
- [30] PENG W, ZHANG Y, ZHOU X, *et al.* A versatile energy-level-tunable hole-transport layer for multi-composition inverted perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(2): 874-883.
- [31] Zhang S, Wang X, Wu Y, *et al.* Self-Assembled π -Conjugated Hole-Selective Molecules for UV-Resistant High-Efficiency Perovskite Solar Cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(34): e202508782.



贾依鑫(1999-),男,山西临汾人,硕士研究生,2022年于晋中学院获得学士学位,研究方向为钙钛矿太阳能电池中界面修饰材料的设计和应用研究。



郭鹏鹏(1983-),男,山西阳城人,博士,教授,硕士/博士生导师,2010年于中国科学院理化技术研究所获博士学位,主要从事有机光电功能材料的设计和在新型太阳能电池中的应用研究。

E-mail: guokunpeng@tyut.edu.cn



杨上峰(1975-),男,湖北麻城人,中国科学技术大学讲席教授,硕士/博士生导师,2003年于香港科技大学获博士学位,2008年入选中国科学院“百人计划”。长期从事钙钛矿以及富勒烯等半导体材料的开发。

E-mail: sfyang@ustc.edu.cn