

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-09

基于 DHPMA 多官能团协同钝化的高效稳定倒置钙钛矿太阳能电池

王彦霏^{1,2}, 吕绪远^{1,2}, 祖睿昕³, 庄启鑫², 姚广平⁴, 苏子生^{2*}, 林坚普^{1*}

(1. 福州大学 先进制造学院, 福建 晋江 362251;
2. 泉州师范学院 智能光电学院, 福建 泉州 362000;
3. 福建师范大学 光电与信息工程学院, 福建 福州 350117;
4. 泉州师范学院 物理与信息工程学院, 福建 泉州 362000)

摘要: 倒置钙钛矿太阳能电池凭借低温加工特性、低迟滞效应及优异的叠层兼容性备受关注。然而, 钙钛矿顶部界面及其与电子传输层的接触区域仍存在未配位 Pb^{2+} 、卤素空位等缺陷, 由此诱发的非辐射复合严重制约了器件开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 及长期稳定性的提升。本文采用 2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯 (DHPMA), 在乙二胺二碘化物 (EDADI) 钝化层上构筑多功能界面修饰层。得益于 DHPMA 中相邻双羟基和甲基丙烯酸酯基中的含氧位点与钙钛矿表层未配位 Pb^{2+} 、卤素位点及有机阳离子间的配位/氢键协同作用, 钙钛矿顶部界面缺陷得到有效钝化, 器件光电转换效率 (PCE) 由 23.73% 提升至 24.70%。本工作为利用多官能团界面工程抑制非辐射复合、提升钙钛矿光伏器件性能提供了新思路。

关键词: 倒置钙钛矿太阳能电池; 顶部界面; 界面修饰; 缺陷钝化

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260210

CSTR: 32170.14.CJL.20260210

Multifunctional DHPMA Enabled Synergistic Passivation for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells

Wang Yanfei^{1,2}, Lü Xuyuan^{1,2}, Zu Ruixin³, Zhuang Qixin², Yao Guangping⁴,
Su Zisheng^{2*}, Lin Jianpu^{1*}

(1. School of Advanced Manufacturing, Fuzhou University, Jinjiang 362251, China;
2. School of Intelligence and Optoelectronics, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China;
3. College of Photonic and Electronic Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China;
4. College of Physics and Information Engineering, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: suzs@qztc.edu.cn (Z. Su).

Abstract: Inverted perovskite solar cells have attracted considerable attention because of their low-temperature processability, low hysteresis, and excellent compatibility with tandem device architectures. However, undercoordinated Pb^{2+} , halide vacancies, and the resulting nonradiative recombination centers persist at the perovskite top interface and its contact region with the electron transport layer, thereby limiting the open-circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), and long-term stability of the devices. Herein, 2,3-dihydroxypropyl methacrylate (DHPMA) was deposited onto an ethylenediammonium diiodide (EDADI) passivation layer to construct a multifunctional interfacial modification layer. Owing to the multisite interactions between the vicinal hydroxyl groups and oxygen sites within the methacrylate ester moiety of DHPMA and undercoordinated Pb^{2+} , halide-vacancy-related sites, and organic cations at the perovskite surface, defects at the top interface were effectively passivated. Consequently, the power conversion efficiency (PCE) increased from 23.73% to 24.70%. This work provides an effective multifunctional interfacial-engi-

neering strategy for suppressing nonradiative recombination and improving the performance of inverted perovskite solar cells.

Keywords: inverted perovskite solar cells; top interface; interface modification; defect passivation

1 引 言

钙钛矿太阳能电池具有光吸收系数高、载流子扩散长度长、带隙可调等优点,是近年来新型光伏器件的重要研究方向^[1-3]。近年来,通过结晶调控、缺陷钝化及界面工程等策略,器件的光伏性能得到了显著提升^[4-6]。其中,倒置(p-i-n)结构器件由于具备低温工艺兼容性好、迟滞效应弱和叠层器件集成度高等优势,备受学术界与产业界青睐^[7-8]。然而,钙钛矿表面和晶界仍存在低配位 Pb^{2+} 、卤素空位以及由有机A位阳离子缺失或挥发形成的A位空位等缺陷^[9-14]。需要指出的是,缺陷能级的深浅取决于缺陷类型、电荷状态及局部配位环境,并非所有离子空位均属于深能级缺陷。理想体相中的部分简单点缺陷可能表现为浅能级,而表面和晶界处的低配位位点以及部分间隙缺陷、反位缺陷和缺陷复合体更可能形成局域化的深能级载流子陷阱。深能级陷阱可促进载流子俘获和非辐射复合,而可迁移的离子缺陷,尤其是卤素空位,可为离子迁移提供通道,二者共同限制器件的光伏效率与运行稳定性。特别是在采用 PC_{61}BM 作为电子传输层(ETL)的倒置器件中,钙钛矿顶部界面直接决定了电子提取效率与界面复合损失。因此,开发高效的顶部界面钝化策略,对抑制非辐射复合、提升器件综合性能具有重要意义。

目前,常见的钙钛矿顶部界面调控策略主要包括有机铵盐、Lewis碱、富电子小分子及功能化界面层等^[15-21]。例如,Li等通过分子构型设计,采用双膦配体1,3-双(二苯基膦)丙烷(DPPP)处理倒置钙钛矿薄膜,利用双配位位点与未配位 Pb^{2+} 相互作用并桥接表面及晶界,从而改善器件效率和运行稳定性^[16]。研究表明,合理的顶部界面修饰能够降低界面缺陷密度、抑制非辐射复合并改善载流子传输^[22-23]。除单一官能团钝化剂外,含羟基、羰基和醚氧等多种含氧官能团的小分子及聚合物也已被用于钙钛矿缺陷钝化。例如,Kang等通过比较多种含羰基、羟基和烷氧基的丙烯酸酯分子,证实不同官能团组合能够协同调控钙钛矿

结晶与缺陷钝化^[28];Wang等对PVA、PEG和PVK等聚合物修饰剂的比较进一步表明^[29],界面钝化效果不仅取决于官能团类型和数量,还与作用位点的空间分布、可接近性及分子位阻密切相关^[24-29]。另一方面,(乙二胺二氢碘酸盐)EDADI已被证明可作为p-i-n钙钛矿太阳能电池的有效顶部界面处理材料^[30]。然而,现有研究大多采用前驱液添加、反溶剂引入或在裸露钙钛矿表面直接沉积修饰分子的方式,对于已具有EDADI有机二铵盐钝化层的顶部界面,如何通过二次分子修饰补充其覆盖不均匀区域,并同时改善EDADI/[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PC_{61}BM)界面接触,仍缺乏系统研究。尤其是具有相邻羟基—酯羰基空间构型的小分子在EDADI预修饰界面中的作用及工艺兼容性尚不明确。

基于此,本文选用2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯(DHPMA)作为EDADI层上的二次顶部界面修饰分子,构建PVK/EDADI/DHPMA/ PC_{61}BM 顺序界面结构。DHPMA具有柔性的短链骨架,并在较小的分子尺度内同时含有两个相邻羟基和一个甲基丙烯酸酯基,其中酯基包括羰基氧和酯基单键氧。对于EDADI覆盖不充分或局部存在残余缺陷的区域,其含氧位点可与暴露的未配位 Pb^{2+} 发生配位作用,并通过氢键与卤素及有机阳离子相互作用,从而补充EDADI的界面钝化效果;同时,位于EDADI与 PC_{61}BM 之间的DHPMA层有助于改善顶部界面接触,降低界面非辐射复合并促进载流子传输。进一步通过纯IPA溶剂对照和结构相近的甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯(GAM)分子对照,排除了二次IPA处理及一般性丙烯酸酯结构对器件性能的主导贡献,说明DHPMA的作用与其相邻双羟基—酯羰基的紧凑空间分布密切相关。经DHPMA修饰后,冠军器件PCE由23.73%提高至24.70%,平均PCE达到 $24.51\% \pm 0.12\%$,且器件的长期储存稳定性得到明显改善。上述结果表明,DHPMA与EDADI构成的顺序顶部界面修饰能够进一步降低界面缺陷与复合损失,为倒置钙钛矿太阳能电池顶部复合钝化界面的设计提供了一种有效途径。

2 实验方法

2.1 材料与试剂

所有化学品和试剂均按购买状态直接使用, 未进行进一步纯化。甲脒氢碘酸盐 (FAI, 99.0%)、碘化铅 (PbI_2 , 99.999%)、甲胺盐酸盐 (MACl , 99.9%)、溴化铅 (PbBr_2)、甲胺溴化物 (MABr)、氯化铅 (PbCl_2)、碘化铯 (CsI)、乙二胺二氢碘酸盐 (EDADI)、[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯 (PC_{61}BM) 以及 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP) 均购自西安浴日光能科技有限公司。氯苯 (CB)、二甲基亚砜 (DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、异丙醇 (IPA)、乙醇 (EtOH)、2-甲基-2-丙烯酸-2,3-二羟基丙酯 (DHPMA)、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯 (GAM) 均购自西格玛-奥德里奇公司。[4-(7H-二苯并[c,g]呿唑-7-基)丁基]膦酸 (4PADCB) 购自东京化成工业株式会社。刻蚀后的氟掺杂氧化锡导电玻璃 (FTO) 购自苏州尚阳太阳能科技有限公司。

2.2 薄膜与器件制备

FTO 基底依次用玻璃清洗剂、去离子水和乙醇超声清洗, 每步 20 min。清洗后的 FTO 基底经氮气吹干后, 采用紫外臭氧清洗机 (CIF UVO-06, CIF International Group Co., Ltd.) 处理 30 min。将 4PADCB 乙醇溶液 (0.5 mg/mL) 以 3000 rpm 旋涂 30 s, 随后在 100 °C 下退火 10 min。

钙钛矿前驱体溶液通过将 PbI_2 (672.7 mg)、FAI (232.8 mg)、 PbBr_2 (28.2 mg)、 MABr (8.0 mg)、 CsI (19.5 mg)、 MACl (10.0 mg) 和 PbCl_2 (8.5 mg) 溶解于 DMF/DMSO 混合溶剂中配制而成, 其中 DMF 与 DMSO 的体积比为 4:1, 总体积为 1000 μL (800/200 μL)。所得溶液充分搅拌至完全溶解后, 使用 0.22 μm PTFE 滤膜过滤备用。

钙钛矿薄膜采用两步旋涂法制备。首先, 将 100 μL 钙钛矿前驱体溶液滴加于基底表面, 并以 1000 rpm 旋涂 10 s; 随后以 4500 rpm 旋涂 30 s。在第二步旋涂的第 25 s 时滴加 120 μL 苯甲醚作为反溶剂, 以诱导钙钛矿快速结晶。旋涂完成后, 样品在 100 °C 下退火 30 min。

待基底自然冷却至室温后, 将 EDADI 异丙醇溶液 (1 mg/mL) 以 5000 rpm 动态旋涂 30 s 在 85 °C 下退火 5 min。对于 control 器件, 将 PC_{61}BM 氯苯溶液 (20 mg/mL) 以 3000 rpm 旋涂 30 s。对于 DHPMA 器件, 将 DHPMA 以 0.2 mg/mL 溶于异丙

醇, 以 5000 rpm 动态旋涂 30 s 于 EDADI 层上, 在 75 °C 下退火 3 min, 待冷却至室温再旋涂 PC_{61}BM 。接着, 将 BCP 异丙醇溶液 (0.5 mg/mL) 以 5000 rpm 动态旋涂于 PC_{61}BM 层上, 旋涂时间为 30 s。最后, 通过热蒸发法在 BCP 层上沉积厚度为 80 nm 的 Ag 电极, 完成器件制备。器件的有效面积为 0.065 cm^2 。

2.3 表征方法

密度泛函理论 (DFT) 计算均采用 Becke 三参数混合交换泛函和 Lee-Yang-Parr 相关泛函 (B3LYP), 并结合 Grimme 色散校正 D3 版本 (DFT-D3BJ)。在几何优化和频率计算中, C、H、O、N 和 P 原子采用 6-311G 基组; 而对于较重的 Pb 和 I 原子, 则应用了 LAN108。计算了二聚体 HQC 分子的静电势 (ESP)。此外, 根据公式

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{total}} - E_1 - E_2 \dots - E_n \quad (1)$$

评估了体系的结合能, 其中 E_{bind} 为结构优化后的体系结合能, E_{total} 为体系的总能量, E_1 、 E_2 、……、 E_n 为子体系的能量

扫描电子显微镜 (SEM) 图像采用 Zeiss Merlin 紧凑型场发射扫描电子显微镜在二次电子成像模式下获得, 电子束加速电压为 3 kV。X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 PHI 5000 VersaProbe-II 系统进行测试, 以 Al $K\alpha$ 辐射 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) 作为 X 射线源, 并在 45° 光电子起飞角下收集光谱。稳态光致发光光谱 (PL) 采用 Thermo Scientific Lumina 荧光分光光度计 (LF-1303003) 进行测量。器件的电流密度-电压 ($J-V$) 曲线在 ABET Sun 2000 太阳光模拟器提供的 AM 1.5G、100 mW/cm^2 标准光照条件下, 使用 Keithley 2400 源表进行测试。测试前, 光强通过光焱科技股份有限公司标准硅太阳能电池 (SRC-2020) 进行校准; 测试扫描步长为 0.02 V, 并采用掩模板将器件有效面积限定为 0.065 cm^2 。外量子效率 (EQE) 曲线由集成 Newport 氙弧灯 (300 W) 的 Newport 测试系统采集, 该系统配备 Newport 1936R 光功率计和 Newport Cornerstone 260 光栅, 测试前使用标准硅光电探测器 (Newport 818-UV) 进行校准。瞬态光致发光光谱 (TRPL) 采用基于时间相关单光子计数法 (TC-SPC) 的 Omni- λ 单色仪/光谱仪系统 (Zolix) 进行测试。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Vertex 70, Bruker, Germany) 进行测量。X 射线衍射 (XRD) 在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行, 使用 Cu $K\alpha$ 射线作为辐射源

($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), 衍射仪的发生器工作电压为 40 kV, 电流为 30 mA。

3 结果与讨论

3.1 DHPMA 顶界面修饰的作用设计

图 1 揭示了 DHPMA 在 PVK/EDADI 顶部界面的作用机制。DHPMA 作为中间层引入于 EDADI 与 PC_{61}BM 之间, 旨在精细调控钙钛矿顶面的化学微环境与界面接触特性。尽管 EDADI 层已钝化了大部分表面缺陷, 但受限于分子覆盖度与局部缺陷分布的异质性, 界面处仍残存少量未配位 Pb^{2+} 、碘空位等

缺陷态, 成为非辐射复合的诱因。DHPMA 含有相邻双羟基和甲基丙烯酸酯基等多个含氧作用位点。其中, 酯羰基氧可能作为 Lewis 碱性位点与未配位 Pb^{2+} 发生配位, 相邻羟基则可通过氢键作用调控卤素位点及有机阳离子周围的化学环境。酯基单键氧也可能与表面未配位 Pb^{2+} 形成相对较弱的辅助相互作用。这种多官能团协同作用有效填补了 EDADI 钝化效果。此外, DHPMA 层的引入改善了 EDADI/ PC_{61}BM 界面的接触连续性, 从而促进了电子提取并抑制了非辐射复合。上述效应的协同作用为器件效率与稳定性的同步提升奠定了基础。

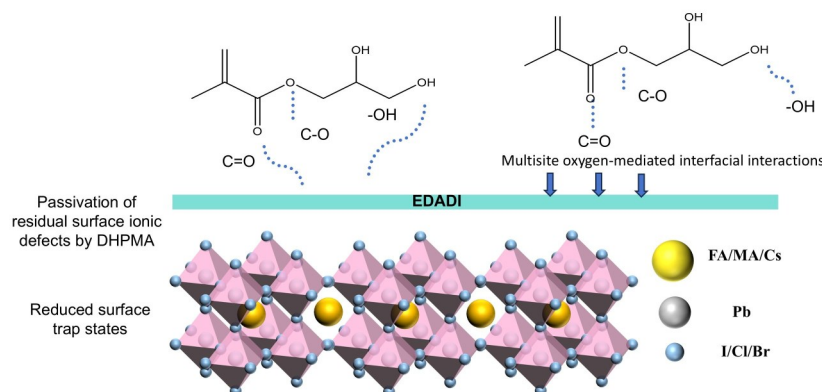


图 1 钙钛矿顶部 DHPMA 界面修饰示意图

Figure 1 Schematic illustration of the role of DHPMA at the top interface of the perovskite film.

3.2 DHPMA 钙钛矿顶部界面的化学相互作用

为揭示 DHPMA 与钙钛矿顶部界面的化学作用机制, 首先利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析了 DHPMA 与 PbI_2 之间的相互作用。如图 (2a) 所示, DHPMA 与 PbI_2 混合后, 其 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰由 1715 cm^{-1} 移动至 1708 cm^{-1} , 表明羰基周围电子云密度发生改变, 说明 DHPMA 中 $\text{C}=\text{O}$ 基团与 Pb^{2+} 之间存在路易斯酸碱配位作用。此外, 在 $\text{C}-\text{O}$ 特征振动区域中, 混合样品中相关的特征峰由 1175 、 1119 和 1051 cm^{-1} 分别移动至 1169 、 1111 和 1046 cm^{-1} , 并伴随一定程度的峰形展宽 (2b)。这表明, DHPMA 分子中多种含氧官能团亦可能与未配位的 Pb^{2+} 发生相互作用, 体现了多活性位点的协同效应。为进一步验证 DHPMA 与有机阳离子之间的相互作用, 同样对甲脒氢碘酸盐 (FAI)、DHPMA 以及 DHPMA+FAI 混合样品进行了 FTIR 测试。如图 S1 所示, DHPMA 与 FAI 混合后, $\text{O}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{OH}/\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{N}$ 以及 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ 等特征振动区域均出现不同程度的峰位变化和峰形变化, 说明 DHPMA 可通过羟基氧以及酯基中的羰

基氧和单键氧等含氧位点等官能团与 FAI 发生氢键或分子间相互作用, 从而稳定有机阳离子周围环境。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试结果进一步验证了上述相互作用。如图 (2c) 所示, DHPMA 修饰后, $\text{Pb} \ 4f$ 特征峰发生明显结合能偏移, 说明 Pb 原子的价电子环境受 DHPMA 配位作用影响。同时, $\text{I} \ 3d$ 谱峰也呈现结合能位移 (图 2d), 说明 DHPMA 不仅作用于 Pb^{2+} , 还对卤素阴离子的化学环境具有调控作用。此外, 如图 S2 所示, 与对照薄膜相比, DHPMA 修饰薄膜的 $\text{O} \ 1s$ 和 $\text{C} \ 1s$ 信号均出现明显结合能变化, 说明 DHPMA 中含氧官能团及相关碳组分参与了顶部界面的相互作用。综上, FTIR 与 XPS 结果共同表明, DHPMA 通过多含氧官能团与钙钛矿表面形成了配位/氢键作用, 有效钝化了残余缺陷态。

为进一步比较 DHPMA 中不同含氧位点与钙钛矿表面局部 $\text{Pb}-\text{I}$ 位点的相互作用强弱, 采用 PbI_2 分子作为表面未配位 $\text{Pb}-\text{I}$ 位点的简化模型, 分别构建了以羟基氧、羰基氧和酯基单键氧为主

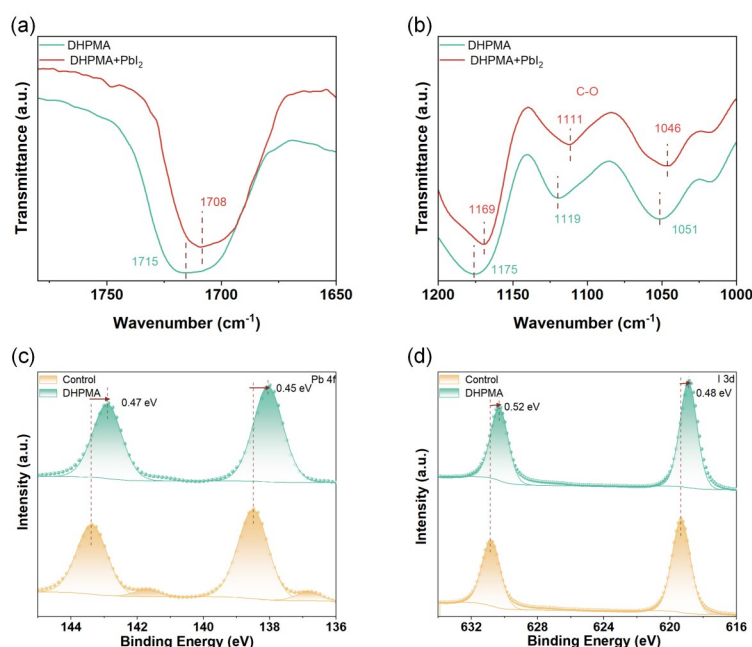


图2 (a,b)DHPMA 及 DHPMA+PbI₂样品的 FTIR 光谱;(c,d)control 与 DHPMA 修饰钙钛矿薄膜的 Pb 4f 和 I 3dXPS 谱图
Figure 2 (a, b)FTIR spectra of DHPMA and DHPMA+PbI₂ samples.(c, d)Pb 4f and I 3d XPS spectra of the control and DHPMA modified perovskite films.

要作用位点的 DHPMA/PbI₂ 复合构型,并计算其结合能。如图 S3 所示,羟基氧、羰基氧和酯基单键氧主导构型的结合能分别为-0.607、-0.567 和 -0.423 eV,对应的 O···Pb 作用距离分别为 2.580、2.602 和 3.477 Å。结合能越负,表明相应构型的相互作用越稳定。计算结果表明,羟基氧构型的结合能在数值上最负,羰基氧构型与其较为接近,而酯基单键氧构型的相互作用相对较弱。该结果表明,羟基氧和羰基氧可能是 DHPMA 与钙钛矿表面未配位 Pb²⁺ 作用的主要活性位点,酯基单键氧则提供辅助作用。上述计算结果与

DHPMA/PbI₂混合样品中 C=O 和 C-O 相关振动峰的变化相一致,进一步支持 DHPMA 中不同含氧位点均具有参与顶部界面相互作用的能力。

3.3 DHPMA 对薄膜形貌和晶体结构的影响

X 射线衍射(XRD)测试结果图(3a)显示,经 DHPMA 修饰的钙钛矿薄膜与对照组相比,其衍射峰位与峰强均未发生明显变化,且未检测到新的杂相衍射峰。这表明 DHPMA 未引起 XRD 可分辨的体相晶相变化。扫描电子显微镜(SEM)图(3b,3c)对照组与 DHPMA 修饰薄膜均呈现连续的多晶形貌,二者的晶粒形态和晶界轮廓总体相

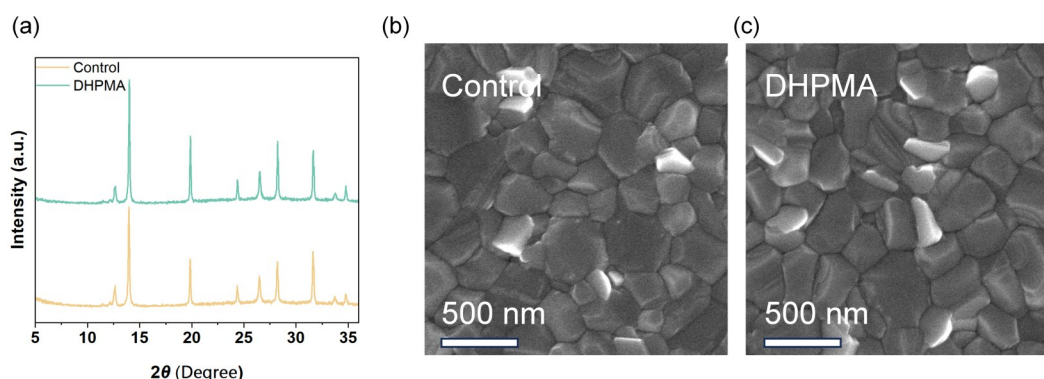


图3(a) Control 和 DHPMA 修饰钙钛矿/EDADI 薄膜的 XRD 图谱;(b,c)control 和 DHPMA 修饰钙钛矿/EDADI 薄膜的表面 SEM 图像

Figure 3 (a)XRD patterns of the control and DHPMA modified perovskite/EDADI films.(b, c)Surface SEM images of the control and DHPMA modified perovskite/EDADI films.

近,在现有 SEM 分辨率下未观察到显著的形貌差异。该结果表明,DHPMA 后处理未对钙钛矿薄膜的整体表面形貌造成明显破坏。考虑到 DHPMA 是在钙钛矿结晶完成后引入,其作用主要表现为对表面化学环境和缺陷状态的调控,而非对体相结晶或晶粒生长过程的重新调节。

3.4 DHPMA 对载流子复合行为的影响

为了探究 DHPMA 顶部界面修饰对载流子动力学的影响,测试了薄膜的稳态光致发光(PL)与时间分辨光致发光(TRPL)光谱如图(4a)和图(4b)所示,对照样品结构为 FTO/4PADC/PC/PVK/EDADI, DHPMA 修饰样品结构为 FTO/4PADC/PC/PVK/EDADI/DHPMA。两组样品具有相同的底部界面结构,且均未沉积 PC₆₁BM 电子传输层。相较于对照组, DHPMA 修饰薄膜的 PL 强度显著增强。由于测试样品未沉积电子传输层,PL 强度的提升直接反映

了钙钛矿薄膜表面及顶部界面处非辐射复合中心的减少。TRPL 结果进一步证实了这一变化。对照组薄膜的平均载流子寿命(τ_{avg})为 177.27 ns,而 DHPMA 修饰后延长至 343.53 ns。载流子寿命的大幅提升表明 DHPMA 有效钝化了顶部界面缺陷态,阻断了缺陷辅助的非辐射复合通道。结合 FT-IR 和 XPS 结果,PL 增强及 TRPL 寿命延长可主要归因于 DHPMA 中含氧官能团与钙钛矿顶部界面离子缺陷之间的相互作用,从而进一步调控 EDADI 处理后仍可能存在的残余缺陷。与此同时, XRD 和 SEM 结果未显示两组薄膜存在明显的晶相或整体形貌差异,说明上述载流子复合行为的改善主要来源于顶部界面化学环境和缺陷状态的调控,而不是钙钛矿体相晶体结构或宏观表面形貌的明显改变。因此,PL 和 TRPL 结果支持 DHPMA 修饰能够有效抑制顶部界面的非辐射复合。

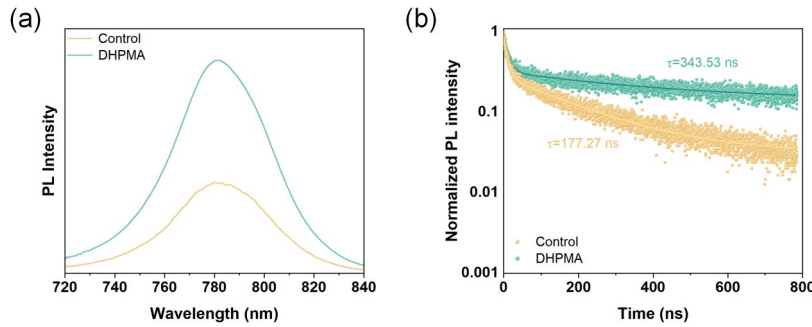


图 4 Control 薄膜(FTO/4PADC/钙钛矿/EDADI)和 DHPMA 修饰薄膜(FTO/4PADC/钙钛矿/EDADI/DHPMA)的(a)稳态 PL 光谱及;(b)归一化 TRPL 衰减曲线

Figure 4 (a) Steady-state PL spectra and (b) normalized TRPL decay curves of the control film (FTO/4PADC/perovskite/EDADI) and DHPMA modified film (FTO/4PADC/perovskite/EDADI/DHPMA).

3.5 器件光伏性能

为确定最佳工艺参数,系统研究了不同 DHPMA 浓度对器件性能的影响(图 5b,图 S4 及表 1)。对照组器件的冠军器件 PCE 为 23.73%,平均 PCE 为 23.42%±0.15%。引入 DHPMA 后,器件开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})及填充因子(FF)均得到同步提升,并在浓度为 0.2 mg/mL 时达到峰值,此时冠军器件 PCE 为 24.70%, V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 分别为 1.183V、24.77mA/cm² 和 84.28%,平均 PCE 为 24.51%±0.12%,此外,为评价器件的 $J-V$ 迟滞行为,对 Control 和 DHPMA 代表性器件进行了正向扫描(forward scan, FS)和反向扫描(reverse scan, RS)测试,结果如图 5(b)和表 S2 所示。迟滞指数(hysteresis index, HI)按照

$$HI = \frac{|PCE_{RS} - PCE_{FS}|}{PCE_{RS}} \quad (2)$$

Control 和 DHPMA 代表性器件的 HI 分别为 0.036 和 0.027。与 Control 器件相比, DHPMA 器件的 HI 降低约 25.1%,表明 DHPMA 顶部界面修饰后代表性器件的 $J-V$ 迟滞得到一定程度的减弱。该结果与 DHPMA 修饰后界面缺陷辅助复合受到抑制的分析结果相一致。当浓度增至 0.3 mg/mL 时,平均 PCE 回落至 23.87%±0.17%,这可能是由于过量的 DHPMA 层引入了额外的界面电阻,阻碍了电荷传输。考虑到 DHPMA 采用 IPA 作为溶剂,为排除二次 IPA 旋涂产生的影响,进一步制备了 PVK/EDADI/IPA 溶剂对照器件。来自 3 个独立批次的 20 个器件统计结果显示(表 S3),IPA 冲洗器件的平均 PCE 为 23.42%±0.20%,与 PVK/EDADI 对照器件的 23.42%±0.15% 基本一致,且 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 均未出现明显变化,表明在本研

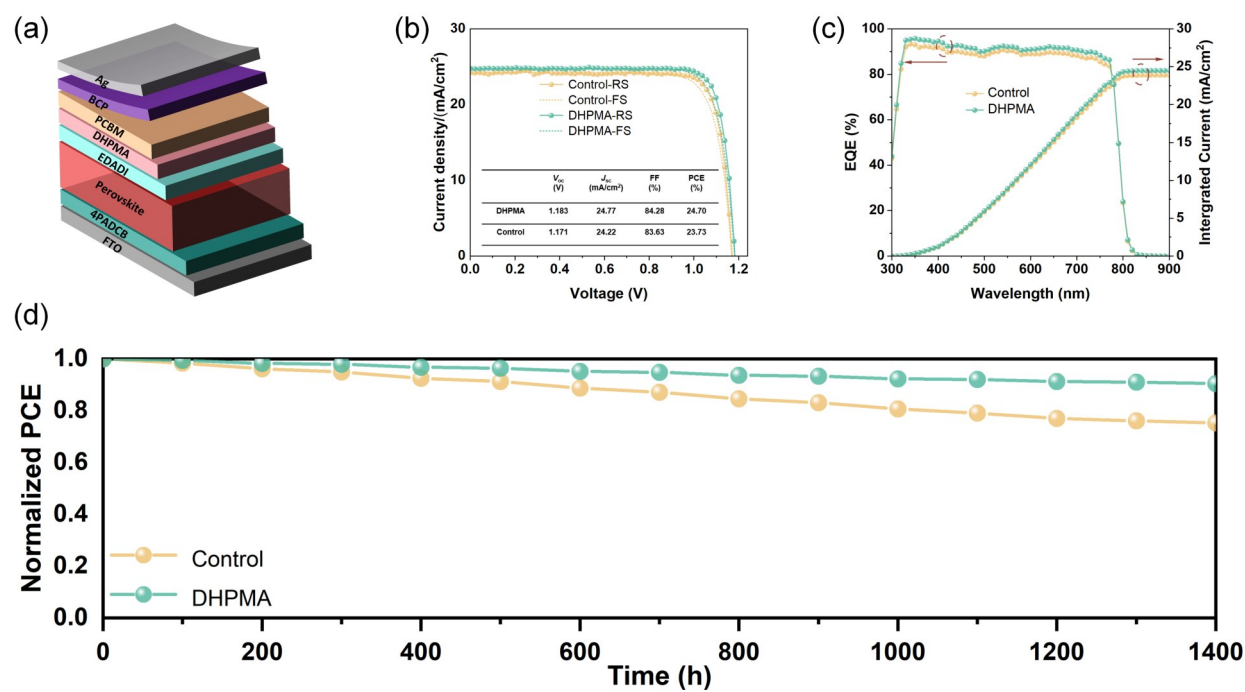


图5 (a)DHPMA 修饰器件的结构示意图;(b)control和DHPMA 修饰器件的 $J-V$ 曲线;(c)control和DHPMA 修饰器件的 EQE 光谱及积分电流密度;(d)未封装器件在 25 °C 和 35% 相对湿度下的归一化 PCE 变化

Figure 5 Photovoltaic performance and stability of the control and DHPMA modified devices.(a) Schematic device structure of the DHPMA modified perovskite solar cell.(b) $J-V$ curves.(c) EQE spectra and corresponding integrated current densities.(d) Normalized PCE evolution of the unencapsulated devices under 25 °C and 35% relative humidity.

表 1 采用不同钝化剂浓度器件的平均性能参数

Table 1 Average performance parameters of devices with different passivator concentrations.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Control	1.170±0.001	24.26±0.13	82.50±0.57	23.42±0.15
0.1mg/ml	1.179±0.002	24.53±0.07	83.55±0.19	24.16±0.16
0.2mg/ml	1.185±0.002	24.66±0.05	83.85±0.21	24.51±0.12
0.3mg/ml	1.177±0.002	24.38±0.07	83.17±0.21	23.87±0.17

究的高转速、短时间旋涂条件下,二次 IPA 处理未造成可分辨的器件性能衰减,对 EDADI 界面钝化效果的总体影响有限。为进一步区分 IPA 溶剂效应与 DHPMA 分子结构的贡献,采用结构相近的 1-(丙烯酰氧)-3-(甲基丙烯酰氧)-2-丙醇(GAM)进行对照。该分子在 0.2 mg/mL 下获得 23.83% ± 0.11% 的平均 PCE,虽然高于未修饰器件,但仍低于 DHPMA 器件的 24.51% ± 0.12%,说明器件性能提升并非单纯来源于 IPA 处理或一般性的丙烯酸酯结构。结合前述光谱及载流子动力学结果,该对照进一步支持 DHPMA 中相邻双羟基以及酯基中的羰基氧和单键氧等官能团通过协同界面作用实现更有效的缺陷钝化和载流子传输调控。

器件性能的改善与上述表征结果高度吻合, V_{oc} 和 FF 的提升直接归因于界面非辐射复合的抑

制; J_{sc} 的增强则源于载流子传输效率的提高。外量子效率(EQE)曲线如(图 5c)显示, DHPMA 器件在 300~800 nm 波长范围内响应均有所增强,积分电流密度由 23.89 mA/cm² 提升至 24.48 mA/cm², 与 $J-V$ 测试结果一致。此外,器件稳定性测试表明(图 5d),在 25 °C、35 相对湿度暗态环境下储存 1400 h 后, DHPMA 器件仍保留了初始效率的 90.5%,显著优于对照组的 75.2%。上述结果充分证明,适量的 DHPMA 顶部界面修饰能够协同钝化缺陷、优化电荷传输并提升器件运行稳定性,是实现高性能倒置钙钛矿太阳能电池的有效途径。

4 结 论

本文通过在钙钛矿顶部界面引入多官能团分子 DHPMA, 成功构筑了 PVK/EDADI/DHPMA/

PC₆₁BM 结构。DHPMA 中的羟基氧、羰基氧和酯基单键氧通过多位点界面作用,进一步调控了 EDADI 处理后钙钛矿顶部界面的残余缺陷和局部化学环境。最终,DHPMA 顶部界面修饰的钙钛矿冠军器件 PCE 由 23.73% 提升至 24.70%。此外,器件的长期稳定性也得到了进一步提升,器

件在 25℃、35 相对湿度暗态环境储存 1400 h 后仍能保持 90.5% 的初始效率。结果表明,基于多官能团协同作用的顶部界面钝化策略,能有效抑制非辐射复合、提升载流子传输效率,为实现高效率、高稳定性倒置钙钛矿太阳能电池提供了一种切实可行的解决方案。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. *Chem. Rev.*, 2019,119(5):3036-3103.
- [3] HE C L, LIU X G. The rise of halide perovskite semiconductors [J]. *Light Sci. Appl.*, 2023,12(1):15.
- [4] YOO J J, SEO G, CHUA M R, *et al.* Efficient perovskite solar cells via improved carrier management [J]. *Nature*, 2021,590(7847):587-593.
- [5] CHEN H, LIU C, XU J, *et al.* Improved charge extraction in inverted perovskite solar cells with dual-site-binding ligands [J]. *Science*, 2024,384(6692):189-193.
- [6] 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.
- [7] AL-ASHOURI A, KOHNEN E, LI B, *et al.* Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction [J]. *Science*, 2020,370(6522):1300-1309.
- [8] LIU C, YANG Y, CHEN H, *et al.* Bimolecularly passivated interface enables efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Science*, 2023,382(6672):810-815.
- [9] EAMES C, FROST J M, BARNES P R F, *et al.* Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2015,6(1):7497.
- [10] STOLTERFOHT M, GRISCHEK M, CAPRIOGLIO P, *et al.* How to quantify the efficiency potential of neat perovskite films: perovskite semiconductors with an implied efficiency exceeding 28% [J]. *Adv. Mater.*, 2020,32(17):2000080.
- [11] 陈昕,胡利华,张左林,等. 吡啶胺驱动的配位与氢键界面钝化实现高效钙钛矿太阳能电池 [J]. *发光学报*, 2026, 47(5):854-863.
CHEN X, HU L H, ZHANG Z L, *et al.* Pyridylamine-driven interfacial passivation via coordination and hydrogen bonding enables efficient perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026,47(5):854-863. (in Chinese)
- [12] 贾依鑫,侯天鹭,毛颖华,等. 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 [J]. *发光学报*, 2026, DOI: 10.37188/CJL.20260175.
JIA Y X, HOU T A, MAO Y H, *et al.* 5-oxo-5-(anilino) anoic acid derivatives for the buried interface of inverted perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026. DOI: 10.37188/CJL.20260175. (in Chinese)
- [13] 周炫,何睿夫,宋军,等. 二维/三维异质结构协同钝化提升钙钛矿太阳能电池性能与稳定性 [J]. *发光学报*, 2026, 47(2):340-347.
ZHOU X, HE R F, SONG J, *et al.* Synergistic passivation via 2D/3D heterostructures for enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2026,47(2):340-347. (in Chinese)
- [14] 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(4): 721-729.
WEN C, CHEN Q Y, LU Y J, *et al.* Bimolecularly passivated buried interface for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025,46(4):721-729. (in Chinese)
- [15] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X W, *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. *Nat. Photon*, 2019,13(7):460-466.
- [16] LI C W, WANG X M, BI E B, *et al.* Rational design of Lewis base molecules for stable and efficient inverted perovskite

- solar cells [J]. *Science*, 2023, 379(6633):690-694.
- [17] YE F Y, ZHANG S, WARBY J, *et al.* Overcoming C60-induced interfacial recombination in inverted perovskite solar cells by electron-transporting carborane [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1):7454.
- [18] NOEL N K, ABATE A, STRANKS S D, *et al.* Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10):9815-9821.
- [19] WANG S R, WANG A L, DENG X Y, *et al.* Lewis acid/base approach for efficacious defect passivation in perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(25):12201-12225.
- [20] WANG P F, LIU J, SHANG W Z, *et al.* Rational selection of the Lewis base molecules targeted for lead-based defects of perovskite solar cells: the synergetic co-passivation of carbonyl and carboxyl groups [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, 14(3):653-662.
- [21] SU T S, EICKEMEYER F T, HOPE M A, *et al.* Crown ether modulation enables over 23% efficient formamidinium-based perovskite solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(47):19980-19991.
- [22] CHEN C L, ZHU P C, DONG X R, *et al.* Regulating the perovskite/C60 interface via a bifunctional interlayer for efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 492:151403.
- [23] ARTUK K, TURKAY D, MENSI M D, *et al.* A universal perovskite/C60 interface modification via atomic layer deposited aluminum oxide for perovskite solar cells and perovskite-silicon tandems [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(21):2311745.
- [24] YANG Y, CHEN H, LIU C, *et al.* Amidination of ligands for chemical and field-effect passivation stabilizes perovskite solar cells [J]. *Science*, 2024, 386(6724):898-902.
- [25] PENG J, KHAN J I, LIU W Z, *et al.* A universal double-side passivation for high open-circuit voltage in perovskite solar cells: role of carbonyl groups in poly(methyl methacrylate) [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(30):1801208.
- [26] LI X, SHENG W P, DUAN X P, *et al.* Defect passivation effect of chemical groups on perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2022, 14(30):34161-34170.
- [27] CHO S P, LEE H J, SEO Y H, *et al.* Multifunctional passivation agents for improving efficiency and stability of perovskite solar cells: synergy of methyl and carbonyl groups [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 575:151740.
- [28] KANG Y J, NA S I. Multi-site passivation-based antisolvent additive engineering with gradient distribution for superior triple-cation p-i-n perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2022, 97:107193.
- [29] WANG M H, ZHAO Y P, JIANG X Q, *et al.* Rational selection of the polymeric structure for interface engineering of perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2022, 6(5):1032-1048.
- [30] HU S, PASCUAL J, LIU W, *et al.* A universal surface treatment for p-i-n perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2022, 14(50):56290-56297.



王彦霏(1999-),男,山东烟台人,硕士研究生,2022年于山东交通学院获得学士学位,现就读于福州大学先进制造学院,从事钙钛矿光电器件的研究。
E-mail: 15154583913@163.com.



林坚普(1989-),男,福建泉州人,博士,副教授,2019年于福州大学获得博士学位,主要从事新型显示技术、图像处理技术、电子纸驱动与集成等方面的研究。
E-mail: ljp@fzu.edu.cn



苏子生(1981-),男,福建闽清人,博士,教授,2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事有机光电材料与器件的研究。
E-mail: suzs@qztc.edu.cn