

文章编号: 1000-7032(2024)06-0996-09

埋底界面修饰实现高效稳定钙钛矿太阳能电池

陈中良¹, 胡文涛², 王雪璐^{1*}, 徐敬华¹, 孙超¹, 姚叶锋^{1*}

(1. 华东师范大学 物理与电子科学学院, 上海 200241; 2. 苏州市食品检测中心, 江苏 苏州 215104)

摘要: 埋底界面修饰可以有效提高钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。本工作通过采用双(三苯基磷)氯化钴(BTPPCC)作为预埋底界面的表面修饰剂, 成功钝化了MAPbI₃钙钛矿薄膜下表面富集的缺陷, 优化了钙钛矿薄膜与下方空穴传输层(HTL)之间的界面接触, 提高了钙钛矿光吸收层的结晶性能。此外, BTPPCC还有效地抑制了界面电荷的非辐射复合作用, 改善器件的长期稳定性, 使得p-i-n型器件的能量转换效率(PCE)从18.37%提升至20.12%, 未封装器件在相对湿度(RH)为50%的室温环境空气中连续工作近500 h后仍保持初始效率的76%以上。这为钙钛矿埋底界面优化提供了一种有效的方法。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 埋底界面; 缺陷钝化

中图分类号: TM914.4; O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240053

Efficient and Stable Perovskite Solar Cells Achieved by
Subsurface Interface ModificationCHEN Zhongliang¹, HU Wentao², WANG Xuelu^{1*}, XU Jinghua¹, SUN Chao¹, YAO Yefeng^{1*}

(1. School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China;

2. Suzhou Institute for Food Control, Suzhou 215104, China)

* Corresponding Authors, E-mail: xhwang@phy.ecnu.edu.cn; yfyao@phy.ecnu.edu.cn

Abstract: Interface engineering at the bottom can effectively enhance the efficiency and stability of perovskite solar cells. In this study, the surface modifier, bis (triphenylphosphine) cobalt chloride (BTPPCC), was employed as a pre-buried interface modifier, successfully passivating the surface-enriched defects of MAPbI₃ perovskite films. This optimization improved the interface contact between the perovskite film and the underlying hole transport layer (HTL), enhancing the crystalline performance of the perovskite absorption layer. Additionally, BTPPCC effectively suppressed non-radiative recombination at the interface, improving the long-term stability of the device. As a result, the power conversion efficiency (PCE) of the p-i-n type device increased from 18.37% to 20.12%. The unencapsulated device maintained an efficiency of over 76% after continuous operation for nearly 500 hours in an ambient air environment with a relative humidity (RH) of 50% at room temperature. This study provides an effective method for optimizing the buried interface in perovskite solar cells.

Key words: perovskite solar cells; buried bottom interface; defect passivation

1 引言

在钙钛矿太阳能电池(PSCs)器件中, 常见的“三明治”结构是由钙钛矿光吸收层(PVK)、空穴

传输层(HTL)和电子传输层(ETL)构成^[1]。这些层之间的界面接触对器件的性能和稳定性有直接影响^[2-4]。界面处存在大量深能级缺陷, 缺陷会对光生载流子的运输和钙钛矿离子的迁移产生影

收稿日期: 2024-03-02; 修订日期: 2024-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(22274052, 22209048); 江苏省市场监督管理局科技计划项目(KJ2022039)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22274052, 22209048); Jiangsu Province Market Regulatory Administration Science and Technology Plan Project(KJ2022039)

响,进而引发非辐射复合^[5-6]。另外,能级偏移会影响界面电荷的提取与收集^[7],导致钙钛矿晶格结构不稳定^[8]。因此,表/界面的修饰与调整是克服这些负面影响的重要方法之一。目前的研究主要关注于修饰钙钛矿光吸收层上表面的方法,通过钝化表面缺陷来抑制非辐射复合,促进界面电荷提取,并增强钙钛矿薄膜的稳定性^[9-11]。然而,对于钙钛矿层下表面(埋底界面)的修饰研究较少,因为钙钛矿的底部界面很难暴露,相关机理研究相对困难^[12-13]。实际上,钙钛矿层的埋底界面同样存在大量缺陷,这些缺陷的钝化处理对于实现高效稳定的电池器件同样至关重要^[14]。

近年来的研究中,一种溶液浸没法成功剥离了柔性衬底上的多晶钙钛矿薄膜,并观察到了钙钛矿薄膜埋底界面上大量的微米级缺陷和非均匀部分^[15]。另外,研究发现底部传输层的表面疏水性会直接影响钙钛矿层的结晶性和器件性能^[16]。在倒置体系的钙钛矿太阳能电池器件中,相比传统的有机空穴传输层(如PTAA),无机 NiO_x 材料具有更高的稳定性、更匹配的能级、宽的带隙和对紫外光的不敏感性^[17-19]。然而, NiO_x 在界面上存在一些不稳定因素。 NiO_x 可能在退火过程中引起 MA^+ 离子的去质子化,增加了MA基钙钛矿降解的风险^[20]。同时, Ni^{3+} 离子的强氧化性也对界面电荷传输有一定程度的影响^[21]。

程明团队引入有机化合物6FPPY作为界面改性剂,通过卤素F原子加强了改性剂与界面的相互作用,减少了表面缺陷,释放了晶格应变,有效抑制了 NiO_x /钙钛矿界面的有害反应^[22]。此外,Cl元素的引入可以有效抑制钙钛矿埋底界面处的深阱态,大大减少传输层与钙钛矿层界面的接触复合^[23]。因此,在本研究中,我们使用含氯的金属有机化合物双(三苯基磷)氯化钴(BTPPCC)对钙钛矿进行埋底界面修饰。通过对薄膜和器件的表征,我们发现该修饰策略带来了多种有利影响,包括钙钛矿层结晶性的增强、界面缺陷态密度的降低以及界面能带的调整等。在该埋底界面修饰策略的基础上,器件的效率从18.37%提高到了20.12%。此外,由于钙钛矿层的优异结晶性,修饰后的器件在相对湿度为50%的室温环境下经过500 h老化后,仍然保持了76.2%的初始效率,远高于标准器件仅能维持50.5%的初始效率。

2 实验

2.1 实验药品与试剂

碘甲烷(MAI)购买于Greatcell Solar公司;苯基C61丁酸甲酯(PCBM)、碘化铅(PbI_2)、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲罗啉(BCP)购于西安浴日光能科技有限公司;异丙醇(IPA)、氯苯、二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、2-甲氧基乙醇、四水合醋酸镍均购自西格玛奥德里奇有限公司;双(三苯基磷)氯化钴(BTPPCC)购买于安耐吉(上海)医药化学有限公司。

2.2 各前驱溶液的配制

NiO_x 前驱溶液由1.5 mmol四水合醋酸镍溶解于5 mL的2-甲氧基乙醇中获得。双(三苯基磷)氯化钴溶液由粉末溶于DMSO中得到。MAPbI₃前驱体溶液通过对应化学计量比的MAI与 PbI_2 溶解于体积比为4:1的DMF/DMSO混合溶剂中制得,浓度为1.25 mol·L⁻¹。电子传输层溶液由PCBM粉末以20 mg·mL⁻¹的浓度溶于氯苯中制得。BCP缓冲层的溶剂是IPA,浓度为0.5 mg·mL⁻¹。

2.3 器件制备

首先将经过清洗的FTO导电基底用UV处理20 min,并置于旋涂仪内,然后滴加约50 μL 的 NiO_x 前驱体溶液,并均匀旋涂,旋涂速度为3 000 r/min,持续30 s。旋涂后,样品150 $^{\circ}\text{C}$ 退火5 min,放入马弗炉500 $^{\circ}\text{C}$ 烧结1 h。双(三苯基磷)氯化钴溶液在衬底表面旋涂30 s,旋涂速度为5 500 r·min⁻¹,结束后以60 $^{\circ}\text{C}$ 退火10 min。对比样品则只进行相同条件的退火处理。接下来将样品放入手套箱中,样品表面滴加适量的MAPbI₃前驱体溶液,在4 000 r·min⁻¹的转速下连续旋涂30 s,加速度设置为2 000 r·min⁻¹·s⁻¹,旋涂过程的第8~9 s向基底滴加165 μL 的反溶剂(氯苯)。旋涂完毕后以100 $^{\circ}\text{C}$ 退火10 min。待样品冷却至室温后,以2 000 r·min⁻¹的转速持续旋涂40 s,在表面沉积PCBM;然后以6 000 r·min⁻¹的转速动态旋涂BCP缓冲层(达到最大转速后滴加溶液),旋涂持续30 s。最后,在上表面通过热蒸发镀上100 nm厚的银作为背电极。每个器件的有效面积为0.05 cm²。

3 结果与讨论

3.1 埋底界面对 NiO_x 薄膜形貌和物相结构的影响

为验证双(三苯基磷)氯化钴的引入效果,我们通过EDS mapping对埋底界面修饰前后的样品进行

了拍摄(不含钙钛矿层)。为方便起见,我们将所有未经埋底界面处理的薄膜和器件称为“w/o”,而经过埋底界面修饰的器件及相关薄膜称为“w BTPPCC”。通过图 1(a)、(b)看出经过界面修

饰后,薄膜表面形态发生变化,这表明表面修饰剂成功附着在基底上。此外,我们检测了薄膜表面的 P、Cl 和 Co 元素,如图 1(c)、(d)所示,进一步证实了 BTPPCC 已有效引入并均匀分布。

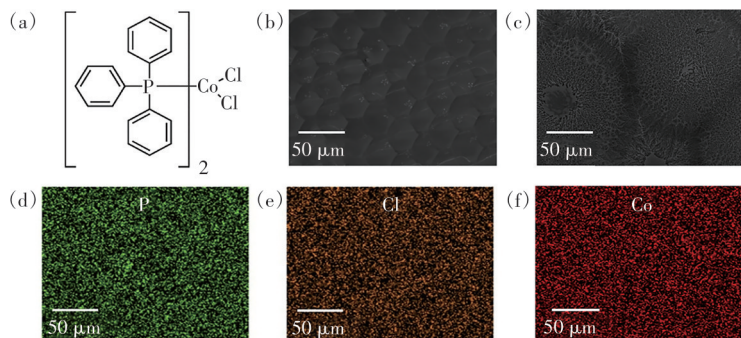


图 1 (a)BTPPCC 的化学结构式;EDS mapping 图像:(b)FTO/NiO_x, (c)FTO/NiO_x/BTPPCC, (d)埋底界面处理后表面 P 元素分布, (e)埋底界面处理后表面 Cl 元素分布, (f)埋底界面处理后表面 Co 元素分布

Fig.1 (a)Chemical structure formula of BTPPCC. EDS mapping images: (b)FTO/NiO_x, (c)FTO/NiO_x/BTPPCC, (d)the distribution of P elements on the surface of the buried interface after treatment, (e)the distribution of Cl elements on the surface of the buried interface after treatment, (f)the distribution of Co elements on the surface of the buried interface after treatment

图 2 为埋底界面修饰前后薄膜的 XPS 图像,经过修饰后,Cl 1s 和 Co 2p 分别在 197.2 eV 和 779.5 eV 附近出现信号,而在未经处理的 NiO_x薄膜

中没有相应的信号峰。这进一步证实了 BTPPCC 已被有效地引入,该结果与 EDS mapping 分析得出的结论一致。

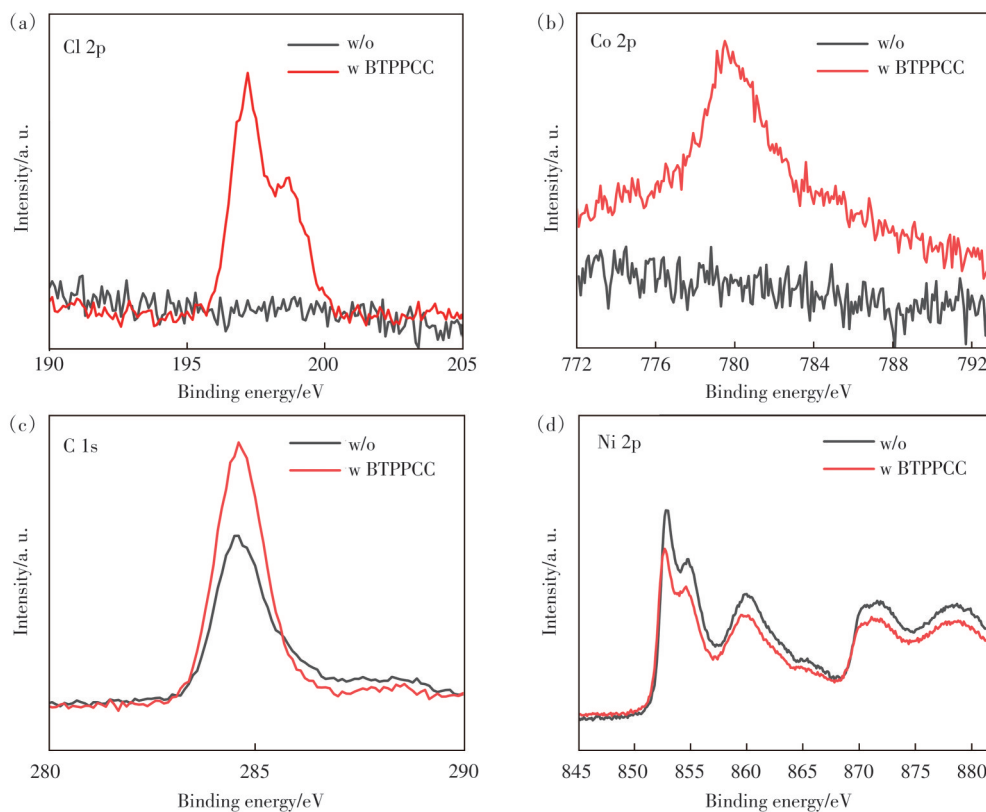


图 2 埋底界面修饰前后薄膜的 XPS 图像:(a)Cl 2p, (b)Co 2p, (c)C 1s, (d)Ni 2p

Fig.2 XPS images of the film before and after modification: (a)Cl 2p, (b)Co 2p, (c)C 1s, (d)Ni 2p

3.2 埋底界面对钙钛矿薄膜形貌和物相结构的影响

通过XRD谱图分析埋底界面处理前后钙钛矿薄膜晶体结构的变化,如图3(a)所示,经过埋底界面修饰后的钙钛矿薄膜展示出明显增强的衍射峰,这说明钙钛矿在 $\text{NiO}_x/\text{BTPPCC}$ 基底上具有更好的结晶性。这种结晶性的增强有助于提高钙钛矿层的光吸收性能,并使电池器件的效率有所提高。图3(b)~(c)分别为埋底界面处理前后钙钛矿薄膜上表面的扫描电子显微镜(SEM)谱图,通过比较两者可以发现,经过埋底界面修饰的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸明显更大,这与XRD谱图结果一致,表明经埋底界面处理后钙钛矿的结晶性有所提升。晶粒尺寸的增大使晶界减少,缺陷密度降低,钙钛矿薄膜更加均匀致密,这将有效减少界面载流子的非辐射复合损失^[16]。我们通过剥离钙钛矿层对其下表面进行了SEM测试,如图3(d)~(e)所示。从图中可以看出,经过BTPPCC处理后底界面晶体颗粒明显增大,孔洞数量减少,过量的碘化铅也被有效地抑制,这表明后处理改善了钙钛矿薄膜的底界面。

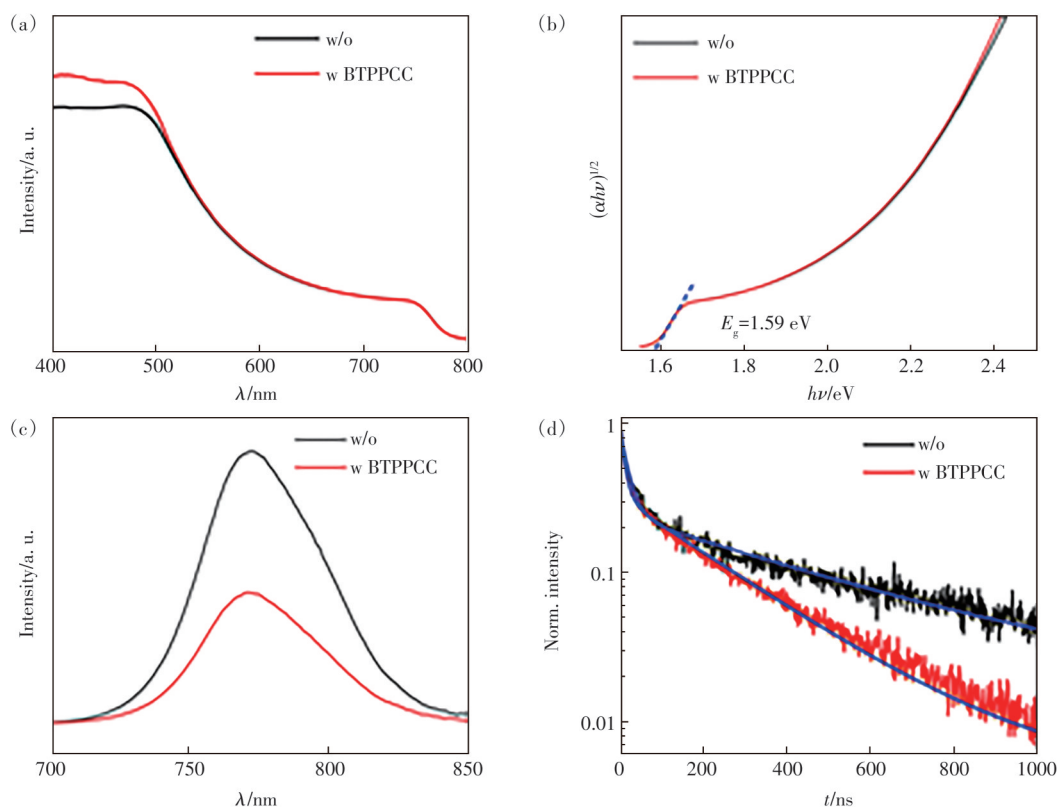


图4 (a)无/有埋底界面修饰的钙钛矿薄膜的紫外可见吸收光谱;(b)对应的Tauc谱图;无/有埋底界面修饰的钙钛矿薄膜的稳态PL(c)和瞬态PL(d)

Fig.4 (a) UV-Vis absorption spectra of MAPbI_3 films without/with buried interface modification. (b) Corresponding Tauc spectra. Steady state PL (c) and transient PL (d) of perovskite films without/with buried interface modification

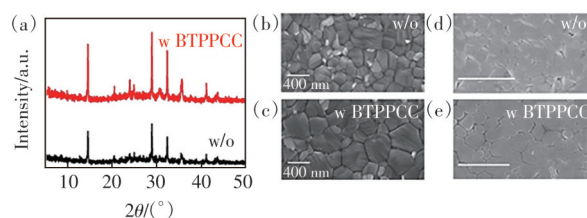


图3 (a)修饰前后钙钛矿薄膜的XRD谱图;(b)~(c)修饰前后 MAPbI_3 薄膜顶部的SEM图像;(d)~(e)修饰前后 MAPbI_3 薄膜底部的SEM图像

Fig.3 (a) XRD patterns of perovskite films before and after modification. (b)~(c) SEM images of the top of MAPbI_3 film before and after modification. (d)~(e) SEM images of the bottom of MAPbI_3 film before and after modification

3.3 埋底界面修饰对钙钛矿薄膜的光学特性的影响

如图4(a)紫外可见吸收光谱所示,埋底界面处理前后钙钛矿薄膜的吸收截止边几乎一致,表明带隙大小没有发生变化,约为1.55 eV。此外,钙钛矿薄膜经过埋底界面修饰后,吸光度在400~550 nm的区间内有所增强,如图4(a)。

这得益于结晶性的改善,晶粒尺寸的增大减少了光在薄膜内部的反射和透射,从而提升了钙钛矿薄膜的光吸收效果。图 4(c)PL 光谱表明,生长在 $\text{NiO}_x/\text{BTPPCC}$ 基底上薄膜的发射峰强度较低,在涂覆了空穴传输层的条件下,PL 强度降低的原因有以下两点:一、空穴的提取和传输速率变快,减少了与电子的辐射复合;二、薄膜的缺陷变多,促进了电子和空穴的非辐射复合。结合后文中对器件 SCLC 的测试,器件的缺陷明显降低,这表明埋底界面修饰加快了钙钛矿和传输层界面空穴的提取和传输。根据表 1 中 TRPL 的拟合参数,经过预埋底界面处理后,器件 τ_1 和 τ_2 的寿命分别从 31.27 ns 和 610.14 ns 减少到了 22.61 ns 和 282.04 ns, τ_{ave} 从 605.75 ns

表 1 无/有埋底界面修饰的 MAPbI_3 薄膜的 TRPL 拟合参数
Tab. 1 TRPL fitting parameters of MAPbI_3 films without/with buried interface modification

Films	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
Control	31.27	12.98	610.14	87.02	605.75
Treated	22.61	12.60	282.04	87.40	279.08

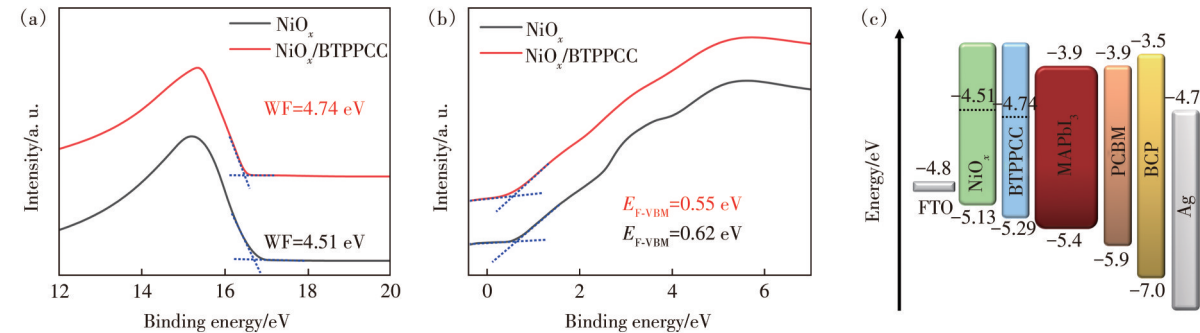


图 5 (a)~(b) NiO_x 和 $\text{NiO}_x/\text{BTPPCC}$ 的紫外光电子能谱; (c) 埋底界面修饰钙钛矿器件的能级排布图
Fig. 5 (a)~(b) Ultraviolet photoelectron spectra of NiO_x and $\text{NiO}_x/\text{BTPPCC}$. (c) Energy level configuration diagram of perovskite device modified by buried interface

3.5 埋底界面处理前后对器件的光伏性能及稳定性的研究

为了验证用 BTPPCC 做埋底界面修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响,我们组装了图 6(a) 所示的平面 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池,不同浓度 BTPPCC 修饰埋底界面的 $J-V$ 曲线以及光伏参数呈现在图 6(b) 和表 2 中。从图表可以看出,随着 BTPPCC 浓度的不断提高,器件的性能会有所下降。这可能是由于过量的 BTPPCC 分布在钙钛矿埋底界面,增加了埋底界面的电阻,影响空穴传输层对空穴的提取和传输。埋底界面处理后器件的开路电压 V_{oc} 显著提升,这可能是由于埋底界面处

减小到 297.08 ns。载流子寿命的显著缩短进一步证明,载流子的高效提取和传输有利于提升器件性能^[24]。

3.4 界面电子能带结构研究

为了研究埋底界面修饰对空穴传输层材料表面电子结构和能带的影响,我们采集了 NiO_x 和 $\text{NiO}_x/\text{BTPPCC}$ 的 UPS 谱图。通过图 5(a) 中的二次电子截止边,我们计算出 NiO_x 和 $\text{NiO}_x/\text{BTPPCC}$ 的表面功函数(WF)分别为 4.51 eV 和 4.74 eV。通过图 5(b) 中的价带区域,我们估算出 NiO_x 的费米能级(E_F)距离价带顶(VBM)的距离约为 0.62 eV。经过埋底界面修饰后,这个值降低到了 0.55 eV,这可能是因为 BTPPCC 中 P 元素的电负性很强,经过电离, BTPPCC 中的磷形成了受主能级。图 5(c) 为埋底界面修饰的钙钛矿器件的能级排布图。这种能级排列既可以有效阻挡电子进入空穴传输层,又能促进界面处空穴的提取和传输,降低 Ni^{3+} 离子的强氧化性对界面电荷传输产生的影响。优化后的能级组态对于改善钙钛矿器件的性能具有重要作用^[25-26]。

钝化了界面处的缺陷,提升了空穴在界面处的提取和传输,减少了电子和空穴在界面处的复合。

此外,我们对钙钛矿太阳能电池的埋底界面修饰对迟滞的影响进行了测试,如图 7(a) 所示。表 3 中列出了相应的光伏参数和计算得到的迟滞因子 HI, 通过对比可以看出,埋底界面修饰降低了器件的迟滞现象。这归因于钙钛矿埋底界面缺陷态密度的降低以及钙钛矿和空穴传输层界面处空穴迁移率的提高。

图 7(b) 展示了参照器件和埋底界面修饰器件的稳态输出结果,两者的稳态电流输出分别为 $21.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $22.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。相应的稳态

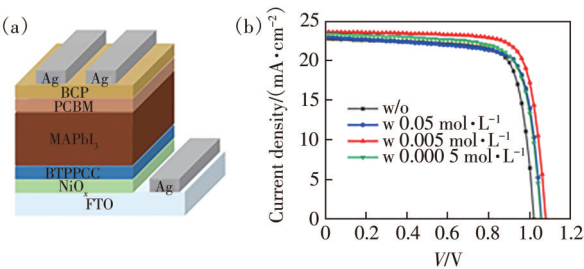


图 6 (a)处理后的器件结构示意图;(b)不同浓度 BTP-PCC 修饰埋底界面后的 J - V 曲线

Fig.6 (a) Schematic diagram of device structure. (b) J - V curves of devices modified with different concentrations of BTPPCC at the buried interface

表 2 不同浓度 BTPPCC 修饰埋底界面的器件光伏参数统计表

Tab. 2 Statistical table of photovoltaic parameters of devices with different concentrations of BTPPCC modified buried interface

Devices/(mol·L ⁻¹)	V _{oc} /V	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF	PCE/%
w/o	1.02	22.70	0.79	18.37
w 0.05	1.06	22.90	0.80	19.32
w 0.01	1.08	23.20	0.78	19.53
w 0.005	1.08	23.37	0.80	20.12
w 0.001	1.08	23.68	0.77	19.63
w 0.000 5	1.05	23.28	0.78	19.04

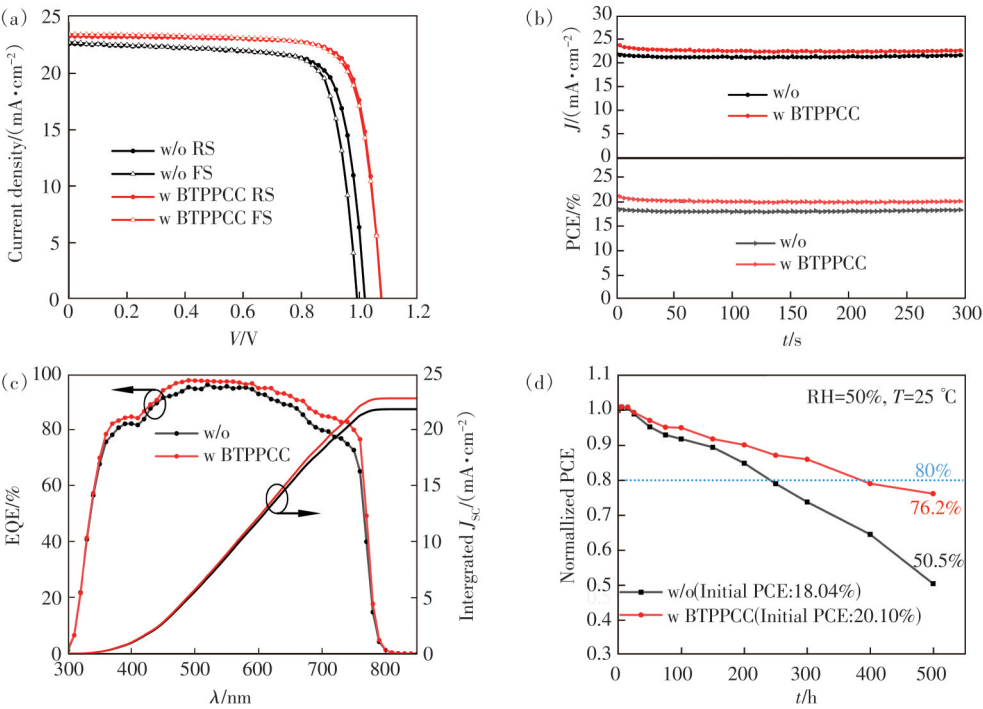


图 7 (a)无/有埋底界面修饰的器件在不同扫描方向下的 J - V 曲线;(b)器件稳态输出追踪;(c)器件的 EQE 光谱及相应的积分电流密度;(d)黑暗条件下器件稳定性对比,环境温度和湿度分别为 25 °C 和 50%

Fig.7 (a) J - V characteristic curves of devices without/with buried interface modification under different scanning directions. (b) Steady-state output tracking of the device before and after the buried interface modification. (c) The EQE spectrum of the device and the corresponding integrated current density. (d) Comparison of device stability under dark conditions with ambient temperature and humidity of 25 °C and 50%, respectively

表 3 无/有埋底界面修饰的器件在不同扫描方向下的光伏参数和迟滞因子

Tab. 3 Photovoltaic parameters and hysteresis factors of devices without or with buried interface modification in different scanning directions

Devices	V _{oc} /V	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF	PCE/%	HI
w/o RS(反扫)	1.02	22.70	0.79	18.37	0.041
w/o FS(正扫)	0.99	22.84	0.78	17.62	
w BTPPCC RS(反扫)	1.08	23.37	0.80	20.12	0.012
w BTPPCC FS(正扫)	1.08	23.43	0.78	19.87	

效率值分别为 18.33% 和 20.05%, 与 J - V 特性曲线测试得到的效率较为接近。为了验证埋底界面修饰对器件短路电流的提升效果, 对其进行了外量子效率光谱测试, 如图 7(c) 所示。经过埋底界面处理后, 器件在可见光范围内的外量子效率有明显的提升, 这是因为钙钛矿埋底界面缺陷态密度降低和晶粒尺寸增大^[27]。通过相应的电流积分曲线可以得到埋底界面修饰前后器件的积分电流分别为 $21.81 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $22.78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这与器件 J - V 测试所得到的短路电流值非常接近。

如图 7(d) 所示, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、50% 相对湿度的黑暗条件下, 经过 500 h 的存放, 埋底界面修饰后的器件仍然保持着 76.2% 的初始效率值, 而标准器

件的效率值已经降至初始效率的 50.5%。这说明埋底界面修饰能够显著提高器件的长期稳定性。

在图 8(a) 中, 我们通过分析 V_{OC} 对光强的依赖关系, 评估钙钛矿太阳能电池器件内部载流子重组的情况。经过埋底修饰前后器件拟合计算的直线斜率分别为 $1.82 \text{ KT}\cdot\text{q}^{-1}$ 和 $1.37 \text{ KT}\cdot\text{q}^{-1}$ 。斜率的降低表明使用 BTPPCC 修饰钙钛矿层的埋底界面能有效抑制 Shockley-Read-Hall 复合并增强光伏性能^[28]。此外, 我们还采集了图 8(b) 所示的器件电化学阻抗谱, 并对其进行 Nyquist 曲线拟合, 拟合参数如表 4 所示。经过埋底界面处理后, 电荷传输电阻 R_{ct} 从 $1\,461.2\text{ }\Omega$ 降至 $701.09\text{ }\Omega$, 表明处理后有利于空穴传输层对空穴的提取和收集。

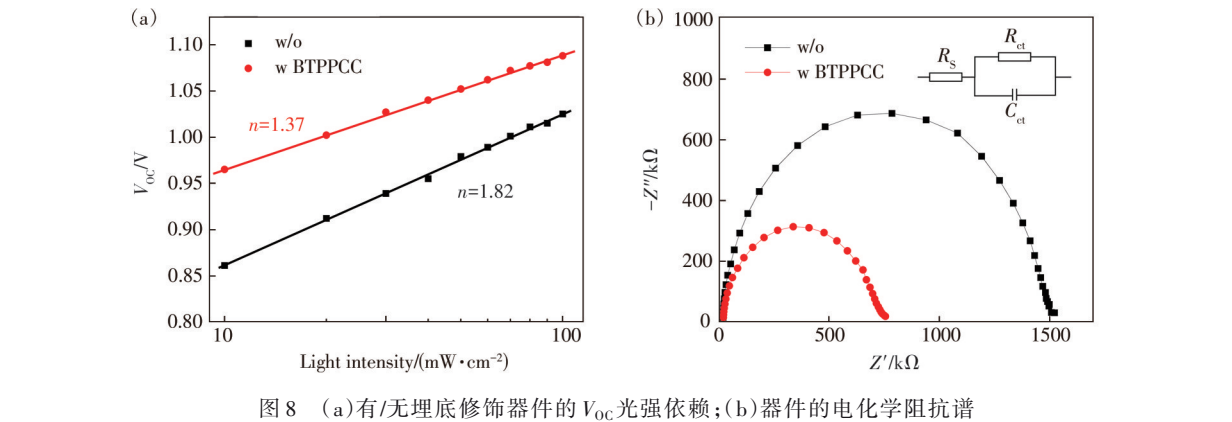


图 8 (a) 有/无埋底修饰器件的 V_{OC} 光强依赖; (b) 器件的电化学阻抗谱

Fig.8 (a) V_{OC} light intensity dependence of devices with/without interfacial modification. (b) The electrochemical impedance spectrum of the device

表 4 电化学阻抗谱的拟合参数			
Tab. 4 Fitting parameters of electrochemical impedance spectra			
Devices	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	C_{ct}/nF
w/o	18.18	1 461.2	6.47
W BTPPCC	19.20	701.09	6.25

为了研究缺陷态密度 N_t 的变化, 采用了空间电荷限制电流 (SCLC) 法制备了相应器件, 结构如图 9(a) 所示。对修饰前后器件在黑暗

环境下的 J - V 曲线进行了测试, 如图 9(b) 所示。通过公式 $N_{\text{defects}}=2\varepsilon\varepsilon_0V_{\text{TFL}}/eL^2$ (L 约 400 nm) 对缺陷态密度进行了估算, 发现埋底界面处理前后器件的陷阱密度分别为 $8.92\times10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 和 $4.77\times10^{15}\text{ cm}^{-3}$, 表明埋底界面的缺陷被 BTPPCC 有效地钝化。

4 结 论

本文采用 BTPPCC 对钙钛矿进行了埋底界面修饰处理, 并通过多种手段对薄膜和器件的结构、光伏性能和长期稳定性进行了系统分析。埋底界面修饰改善了钙钛矿层与下层 HTL 的接触性, 提升了钙钛矿层的结晶性能。同时, BTPPCC 成功地钝化了埋底界面上存在的缺陷, 并调整了钙钛矿和空穴传输层界面的能级排列。这不仅改善了钙钛矿薄膜的长期稳定性, 还显著提高了空穴在界面处的提取和传输效率, 减少了非辐射复合的

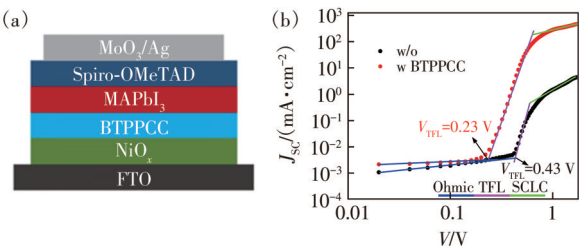


图 9 SCLC 测试中只传空穴器件的器件结构图(a)和暗态 J - V 曲线(b)

Fig.9 Device structure diagram(a) and dark state J - V curve (b) of hole-transfer only devices in SCLC test

发生。在这些有利条件的作用下,平面倒置钙钛矿太阳能器件的光电转化效率从18.37%提升到20.12%,且器件的迟滞行为得到显著改善。此外,器件的长期稳定性也有一定程度的提高。这项研究为钙钛矿活性层的埋底界面优化提供了一

种有效的方法。

本文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.20240053>.

参 考 文 献:

- [1] HE L, LV Z, JIANG H P, *et al.* Sandwich-like electron transporting layer to achieve highly efficient perovskite solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2020, 453: 227876.
- [2] SHI J J, XU X, LI D M, *et al.* Interfaces in perovskite solar cells [J]. *Small*, 2015, 11(21): 2472-2486.
- [3] HAN T H, TAN S, XUE J J, *et al.* Interface and defect engineering for metal halide perovskite optoelectronic devices [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803515.
- [4] STOLTERFOHT M, CAPRIOGLIO P, WOLFF C M, *et al.* The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(9): 2778-2788.
- [5] YANG Z, DOU J J, WANG M Q. Interface engineering in n-i-p metal halide perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2018, 2(12): 1800177.
- [6] NI Z Y, BAO C X, LIU Y, *et al.* Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells [J]. *Science*, 2020, 367(6484): 1352-1358.
- [7] CHEN J Z, PARK N G. Causes and solutions of recombination in perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(47): 1803019.
- [8] BERHE T A, SU W N, CHEN C H, *et al.* Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(2): 323-356.
- [9] LI H, WU G H, LI W Y, *et al.* Additive engineering to grow micron-sized grains for stable high efficiency perovskite solar cells [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(18): 1901241.
- [10] XU W D, LEI G, TAO C, *et al.* Precisely controlling the grain sizes with an ammonium hypophosphite additive for high-performance perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(33): 1802320.
- [11] JOKAR E, CHIEN C H, FATHI A, *et al.* Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(9): 2353-2362.
- [12] GAO D Y, YANG L Q, MA X H, *et al.* Passivating buried interface with multifunctional novel ionic liquid containing simultaneously fluorinated anion and cation yielding stable perovskite solar cells over 23% efficiency [J]. *J. Energy Chem.*, 2022, 69: 659-666.
- [13] XIONG Z H, LAN L K, WANG Y Y, *et al.* Multifunctional polymer framework modified SnO₂ enabling a photostable α -FAPbI₃ perovskite solar cell with efficiency exceeding 23% [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(11): 3824-3830.
- [14] REN J H, LIU T H, HE B C, *et al.* Passivating defects at the bottom interface of perovskite by ethylammonium to improve the performance of perovskite solar cells [J]. *Small*, 2022, 18(47): 2203536.
- [15] YANG X Y, LUO D Y, XIANG Y R, *et al.* Buried interfaces in halide perovskite photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(7): 2006435.
- [16] BI C, WANG Q, SHAO Y C, *et al.* Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7747.
- [17] YOU J B, MENG L, SONG T B, *et al.* Improved air stability of perovskite solar cells *via* solution-processed metal oxide transport layers [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(1): 75-81.
- [18] CHEN W, WU Y Z, YUE Y F, *et al.* Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers [J]. *Science*, 2015, 350(6263): 944-948.
- [19] HOU Y, CHEN W, BARAN D, *et al.* Overcoming the interface losses in planar heterojunction perovskite-based solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(25): 5112-5120.

- [20] KOSMULSKI M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, 238: 1-61.
- [21] RATCLIFF E L, MEYER J, STEIRER K X, *et al.* Evidence for near-surface NiOOH species in solution-processed NiO_x selective interlayer materials: impact on energetics and the performance of polymer bulk heterojunction photovoltaics [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(22): 4988-5000.
- [22] WANG H X, ZHANG W, WANG B Y, *et al.* Modulating buried interface with multi-fluorine containing organic molecule toward efficient NiO_x-based inverted perovskite solar cell [J]. *Nano Energy*, 2023, 111: 108363.
- [23] TAN H R, JAIN A, VOZNYI O, *et al.* Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells *via* contact passivation [J]. *Science*, 2017, 355(6326): 722-726.
- [24] DAR M I, JACOPIN G, MELONI S, *et al.* Origin of unusual bandgap shift and dual emission in organic-inorganic lead halide perovskites [J]. *Sci. Adv.*, 2016, 2(10): e1601156.
- [25] LIU H, LIU H R, YANG F, *et al.* π -Conjugated small molecules enable efficient perovskite growth and charge-extraction for high-performance photovoltaic devices [J]. *J. Power Sources*, 2020, 448: 227420.
- [26] WANG M, WANG H X, LI W, *et al.* Defect passivation using ultrathin PTAA layers for efficient and stable perovskite solar cells with a high fill factor and eliminated hysteresis [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(46): 26421-26428.
- [27] XU J H, QIAO H W, CHEN Z L, *et al.* Construction of a 3D/2D heterojunction based on a fluorinated cyclohexylamine 2D Ruddlesden-Popper perovskite for highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *APL Mater.*, 2023, 11(4): 041127.
- [28] ZHOU W R, LI D, XIAO Z G, *et al.* Zwitterion coordination induced highly orientational order of CH₃NH₃PbI₃ perovskite film delivers a high open circuit voltage exceeding 1.2 V [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(23): 1901026.



陈中良(1998-),男,山东聊城人,硕士研究生,2020年于中国计量大学获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池的研究。

E-mail: 1113737809@qq.com



姚叶锋(1976-),男,江苏常州人,博士,教授,博士生导师,2007年于德国马普高分子研究所获得博士学位,主要从事核磁共振系统和方法的研发与应用。

E-mail: yfyao@phy.ecnu.edu.cn



王雪璐(1988-),女,湖北襄阳人,博士,青年研究员,博士生导师,2015年于华东理工大学获得博士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池和光催化领域的研究。

E-mail: xlwang@phy.ecnu.edu.cn