

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-09

埋底界面的原位修饰制备高效钙钛矿太阳能电池及组件

王 瑶¹, 黎伟乐¹, 马梦恩¹, 杨恢东^{1*}, 陈 谦², 弓 箭², 刘 冲^{1*}

(1. 暨南大学 信息科学技术学院, 新能源技术研究院, 广东 广州 510632;

2. 五邑大学 智能制造学部, 广东 江门 529020)

摘要: 反式钙钛矿太阳能电池的埋底界面的缺陷是制约太阳能电池器件效率和稳定性的重要原因, 使用有机小分子钝化界面可以有效减少界面的缺陷, 降低载流子的非辐射复合。本文通过将一种钝化材料与自组装空穴传输材料结合, 一步实现具有二维钙钛矿材料钝化的埋底界面, 实现了效率的提升。最终, 经埋底界面钝化, 刮涂制备的钙钛矿太阳能电池实现了 21.42% 的能量转换效率。同时, 我们还制作了孔径面积为 21.5 cm² 的太阳能光伏组件, 得到了 21.02% 的效率, 并在封装后在 85 °C 和 85% 湿度的条件下稳定运行了近 1000 h, 证明了该方法的在大面积器件上的可拓展性和可靠性。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 埋底界面; 钝化; 自组装单层; 高效率

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240302 CSTR: 32170.14.CJL.20240302

Highly Efficient Perovskite Solar Cells and Modules Enabled by In-situ Modification of Buried Interface

WANG Yao¹, LI Weile¹, MA Meng'en¹, YANG Huidong^{1*}, CHEN Qian², GONG Jian², LIU Chong^{1*}

(1. Institute of New Energy Technology, College of Information Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Faculty of Intelligent Manufacturing, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

* Corresponding Authors, E-mail: tyanghd@jnu.edu.cn; chongliu@jnu.edu.cn

Abstract: The buried interface defects of inverted perovskite solar cells are a significant factor that can suppress the performance and lifetime of these solar cell devices. These defects can constrain the efficiency and stability, making it crucial to solve them for improved solar cell performance. Using of organic small molecules as passivation materials has been shown to be an effective strategy to mitigate these interface defects, thereby reducing the non-radiative recombination of charge carriers. In our study, we have successfully integrated a kind of passivation material with a self-assembled hole transporting layer, enabling a one-step passivation of the buried interface with a two-dimensional perovskite material. After the deposition of the perovskite film, the number of excess lead iodide particles at the buried bottom interface was significantly reduced, and the presence of two-dimensional perovskite was detected, from which it can be hypothesized that the passivation material at the bottom reacted with the lead iodide to synthesize it. This innovative approach significantly improves the efficiency of solar cells, especially the V_{OC} and device reproducibility due to the reduction of buried interface defects. Our results demonstrate that through the passivation of the buried interface, we were able to achieve an impressive efficiency of 21.42% by using blade coating. Furthermore, to validate the scalability and practicality of our method, we fabricated perovskite solar modules with an aperture area of 21.5 cm². These modules achieved an efficiency of 21.02% and remained stable for almost 1000 hours at 85 °C and 85% humidity after proper encapsulation. The simplicity and efficiency of this process confirms the potential for large-scale applications in perovskite solar cell technology.

Key words: perovskite solar cell; buried interface; passivation; self-assembled monolayer; high efficiency

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(62104082); 广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515010746); 广州市科技计划(202201010458)
Supported by National Natural Science Foundation of China(62104082); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2022A1515010746); The Science and Technology Program of Guangzhou(202201010458)

1 引 言

钙钛矿太阳能电池自2009年面世以来,其能量转换效率(PCE)从最开始的3.8%已提升至26.7%^[1],展现出巨大的产业化潜力。与传统晶硅太阳能电池相比,钙钛矿太阳能电池具有带隙可调、制造成本低廉、可制作叠层及柔性器件等优势,有利于我国在2030年前实现碳达峰、2060年前实现碳中和的能源发展目标^[2]。

目前最常见的倒置型的钙钛矿器件的结构一般为透明导电玻璃(ITO)/空穴传输层(HTL)/钙钛矿吸收层/电子传输层(ETL)/金属电极,其中除了对用于吸收太阳光、激发电子-空穴对的钙钛矿层的研究外,对与钙钛矿材料能级互相匹配的电子传输层和空穴传输层的研究,从而获得高效率、高稳定的钙钛矿太阳能电池至关重要。对于倒置型器件而言,电子传输层(ETL)通常为 C_{60} 及其衍生物结合n型无机电子传输材料(例如: SnO_2),然而空穴传输层(HTL)材料却有很多种不同的选择^[3]。近些年来,自组装单分子层材料(SAMs)通过使用锚定基团,可以将单层分子材料锚定在导电基底形成超薄的空穴传输层。因此其具有较小的寄生吸收、低廉的成本,展现出明显的效率和稳定性优势,并有逐渐替代传统的有机分子材料的趋势。但对于SAM材料而言,当材料中基于芳胺的空穴传输性端基缺少对钙钛矿钝化的基团时,与钙钛矿接触时产生的埋底界面缺陷是不可避免的^[4]。因为埋底界面位于器件的内部,因此对钙钛矿薄膜的底表面进行直接表征是非常困难的^[5];且从另一方面来讲,埋底界面的缺陷会严重影响钙钛矿太阳能电池器件的开路电压(V_{oc})以及填充因子(FF)^[6-8]。因此对埋底界面缺陷的钝化,可以有效提高器件的效率及稳定性。

钙钛矿层产生缺陷的机理相当复杂,但从结果上可以大致分为空位缺陷、对位缺陷和反位缺陷^[9],这些缺陷形成后由于迁移能较低,容易产生晶体内部的离子迁移。进而形成载流子的复合中心^[10],导致器件效率的降低。目前普遍采用的方法为在界面处生成二维钙钛矿的方式钝化缺陷,从而提高太阳能电池的效率以及稳定性。针对这一问题,张康杰等人^[11]采用了苯乙胺(PEA)溶液作为预钝化层沉积在氧化镍(NiO_x)的HTL上,钝化了埋底界面,获得了约20%效率的器件。Wang等人^[12]采用了双层界面的办法用于钝化缺陷,在使

用苯乙基碘化铵(PEAI)形成低维钙钛矿钝化缺陷之后,又采用了碘化哌嗪(PI)在2D/3D钙钛矿表面形成表面偶极子,以优化能级排列。提高了光稳定性和热稳定性。Zhang等人^[13]在使用 NiO_x 做为HTL层的基础上,在 NiO_x 中掺杂了少量的铜以提高电导率,同时采用[2-(9h-咪唑-9-基)乙基]膦酸(2-PACz)钝化Cu: NiO_x /钙钛矿界面,在经过PL和TRPL表征后,可以观察到明显的PL猝灭和TRPL衰减。Li等人^[14]通过在钙钛矿中添加2-氨基茛菪满盐酸盐(AICI)来控制钙钛矿薄膜的结晶,从而最大程度的减少界面的非复合损失。Chen等人^[15]提出了一种分子桥接策略,利用2,4,6-三(4-氨基苯基)-s-三嗪(TPT)的特殊 π 相互作用分子桥接聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)和钙钛矿层,有助于实现无针孔的埋底界面,从而增强界面载流子传输并抑制界面非辐射重组。Wu等人^[16]开发了一种全新的石墨烯材料自锚定苯并[rs]五苯(SA-BPP)用于HTL,该材料可以促进ITO衬底上大规模均匀空穴接触的形成,有效地钝化了钙钛矿吸收剂。得益于这些优点,基于这种SA-BPP接触,小尺寸电池的冠军效率为22.03%,孔径面积为 22.4 cm^2 的 $5\times 5\text{ cm}^2$ 太阳能组件的冠军效率为17.08%。

在本文的工作中,我们选用了一种SAM材料[2-(3,6-二甲氧基-9H-咪唑-9-基)乙基]膦酸(MeO-2PACz)做为器件的空穴传输层,并在使用溶液法制膜的过程中引入了一种钝化材料4-甲氧基苯乙基碘化胺(p-MeO-PEAI,下文简称MeO-PEAI),通过一步原位在埋底界面形成二维钙钛矿层,用于钝化埋底界面所产生的缺陷,还减少了制作的步骤。最终在 0.113 cm^2 的孔径面积上得到了21.42%的效率。除此之外,我们在孔径面积为 21.5 cm^2 的组件上获得了21.02%的效率,展现出了该方法在大面积器件的可扩展性。

2 实 验

2.1 试剂与材料

碘化铅(PbI_2 , >99.99%)购自于西安亿兰特;碘化甲脒(FAI, >99.99%)购自于Greatcell Solar Materials公司;甲基氯化胺(MAcl, >99.99%)购自于Sigma-Aldrich;4-甲氧基苯乙基碘化胺(p-MeO-PEAI);苯乙基碘化铵(PEAI, >99.5%)、富勒烯 C_{60} (>99.5%)均购自于西安宝莱特科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, >99.8%)、异丙醇

(IPA, >99.5%)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, >99.8%)、无水乙醇(EtOH, >99.5%)均购自麦克林。所有药品无需进一步纯化,直接使用。

2.2 溶液配制

钙钛矿前驱体溶液:浓度为1.2 mol/L的钙钛矿前驱体溶液是通过在1 mL DMF:NMP溶液(体积比为6:1)中添加 PbI_2 (1.25 mol/L)、MACl(0.18 mol/L)、FAI(1.05 mol/L)、MAI(0.12 mol/L)、PEAI(2 mg/mL)充分溶解制备得到的。自组装及含有钝化的溶液:将0.3 mg MeO-2PACz溶解于1 mL无水乙醇中得到MeO-2PACz溶液,将4 mg MeO-PEAI溶于1 mL的MeO-2PACz溶液得到含有钝化的MeO-2PACz溶液;氧化铝溶液:从试剂瓶中取出氧化铝溶液,与异丙醇溶剂1:50稀释后即可使用。

2.3 钙钛矿薄膜及器件制备

将经过激光刻蚀的ITO/玻璃基底依次在洗涤剂(2% Hellmanex III)、去离子水中超声处理15 min。然后用氮气吹干ITO/玻璃基底,并用紫外线臭氧处理10 min。然后,在干燥空气手套箱中使用旋涂法在ITO基底上沉积自组装层,前驱体分别为MeO-2PACz溶液以及含有钝化材料的自组装分子溶液。自组装分子层以3500 r/min的转速持续30 s,在120 °C下退火15 min后,再以同样的工艺旋涂氧化铝溶液,在120 °C下退火10 min。随后,在空气中使用刮刀涂布法制备钙钛矿薄膜。相关参数为:当基底尺寸为2.5 cm×2.5 cm时,取25 μL 前体溶液滴加于刮刀和基底之间,基底与刀片之间的间隙固定为200 μm ;前驱体溶液在刀片移动下铺满整个基底,移动速度为8 mm/s,使用真空干燥设备获得中间相薄膜;随后将中间相钙钛矿薄膜在120 °C下退火10 min,以形成高结晶度的钙钛矿薄膜。随后蒸镀厚度为30 nm的 C_{60} 薄膜,并通过原子层沉积技术沉积厚度为30 nm的 SnO_2 薄膜。最后将150 nm厚的Ag电极通过热蒸发法沉积在电池上。对于7 cm×7 cm基底尺寸的钙钛矿太阳组件,除吸取钙钛矿前驱体溶液为75 μL 外,钙钛矿薄膜制备过程的涂布参数与小面积电池器件相同。激光划线参数参考我们之前的工作^[17],即P1使用波长为1064 nm的纳秒激光器对ITO玻璃进行划线,在沉积完 SnO_2 薄膜之后,采用波长为532 nm的绿光皮秒激光器进行P2划线,功率为0.5 W。在沉积完成Ag金属电极后,

采用与P2相同的激光器进行P3划线,功率为0.25 W。

2.4 表征

钙钛矿光伏器件的电流密度-电压(J - V)曲线通过使用数字源表(Keithley 2400)和具有AM 1.5 G光谱的LightSky Tech太阳能模拟器(LSS-55)进行表征。使用标准硅电池将光强调整为1000 W/m^2 ,并用孔径面积为0.113 cm^2 的黑色掩膜放在器件顶部以控制照明区域。对小面积器件而言,数字源表设置的电压扫描范围为-0.1 V-1.2 V,扫描步长为0.01 V。对于组件而言,数字源表设置的电压扫描范围为-0.1 V-8 V,扫描步长为0.08 V。光伏器件的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)采用光谱响应系统(Enlitech QE-R)测量,该系统以硅参考太阳能电池校准。钙钛矿光伏器件的电容-电压(C - V)特性测试使用的是电化学工作站(ZAHNER GIMPS),设定频率为1 kHz,根据器件性能设置起始终止电位为1.1 V,步长为0.05 V,时间延迟1 s。钙钛矿薄膜的X射线衍射(X-Ray Diffractometer, XRD)测试使用的是Bruker D8 Advance x射线衍射仪,采用40 kV、40 mA的Cu $\text{K}\alpha$ 辐射测量,其中扫描范围为5°-40°。钙钛矿薄膜的稳态光致发光(steady-state photoluminescence, PL)时间分辨光致发光(timeresolved photoluminescence, TRPL)测试使用的是爱丁堡仪器公司的FLS1000荧光光谱仪,采用膜面入射,光激发的波长为415 nm。

3 结果与讨论

为了证明钝化材料能够引入到埋底界面,我们测量了钙钛矿膜层埋底界面处的SEM。图1(a)为未引入钝化剂的SEM图,可以看到因为钙钛矿溶液中采取了过量的碘化铅以提高器件性能^[18]。因此在底部有较多的碘化铅颗粒。而引入了钝化剂后(图1(b)所示)可以看到碘化铅颗粒明显减少。由此可以推测,钝化剂的引入会与碘化铅反应生成二维钙钛矿材料。我们还对此埋底界面进行了X射线衍射(XRD)测试,其结果如图1(c)所示,可以看到在2 θ 角为11°的时候出现了峰(图1(c)中虚线部分),通过与图S1的MeO-PEAI的粉末XRD图谱进行对比可以得知,该峰为MeO-PEAI与钙钛矿层底部的过量碘化铅形成的二维钙钛矿的峰。据此可以证明二维钙钛矿材料作为界面层往往可以有效改善埋底界面的缺

陷^[19]。此外,我们使用X射线光电子能谱(XPS)检测了界面层的碘元素的丰度,其结果如图S2所示。其中 $I3d_{5/2}$ 和 $I3d_{3/2}$ 的峰位分别为617.1 eV和628.5 eV^[20],由图S2(a)、(b)可以看到,在未引入钝化剂的情况下,无法检测出碘元素的含量,而引入钝化剂的条件可以明显探测到碘元素的峰,因此钝化材料的引入可以提高碘元素的丰度。我们还对界面层进行了紫外光电子能谱(UPS)表征,结果如图1(d)所示。测试所用的发射源的能量 $h\nu$ 为21.22 eV,根据以下的公式可以计算出各个材料的价带能级(E_v):

$$E_v = h\nu - (E_{cutoff} - E_{onset}), \quad (1)$$

其中 E_{cutoff} 和 E_{onset} 的值被列在表S1中,最终根据计算出来的价带能级的值绘制出了图S3中的能级匹配图(其中MeO-2PACz的带隙从文献中获得^[21])。从图S3中可以看出,SAM膜层的HOMO能级由-4.9 eV改变至-4.72 eV,意味着钝化剂MeO-PEAI的引入可以实现界面层的能级调控。

为了直观地观测到钝化剂带来的影响,我们制作了钙钛矿太阳能电池器件,并表征了其 $J-V$ 特

性。器件的结构为ITO/SAM/FA_{0.9}MA_{0.1}PbI₃/C₆₀/SnO₂/Ag,其中的SAM层分为单独的MeO-2PACz材料和MeO-PEAI掺杂的MeO-2PACz材料。我们调整了钝化材料的掺杂浓度,得到的结果如图S4所示,并确定了掺杂的最优浓度为4 mg/ml。得到的开路电压和效率分布的箱型图如图2(a)、(b)所示,从图中可以明显看出,钝化剂对埋底界面的缺陷具有较好的钝化效果,不仅使得器件的开路电压有着稳定的提升,同时也会提升工艺的可重复性。这一点从PCE的分布上也可以看出来,空白器件效率的均值为18.48%,标准差为2.64,而引入钝化剂后器件的均值为21%,标准差为0.33。由图2(c)以及所对应的表1中的冠军器件数据可以看出钝化材料的引入,在没有降低器件的短路电流和填充因子的情况下,开路电压提升了约50 mV,最终使得效率由19.73%上升到

21.42%。图2(d)为对应器件的外部量子效率(EQE)频谱以及积分电流,其中积分电流得到的短路电流值分别为23.89 mA/cm²和24.19 mA/cm²,与表1中得到的数值误差在5%以内。图S5

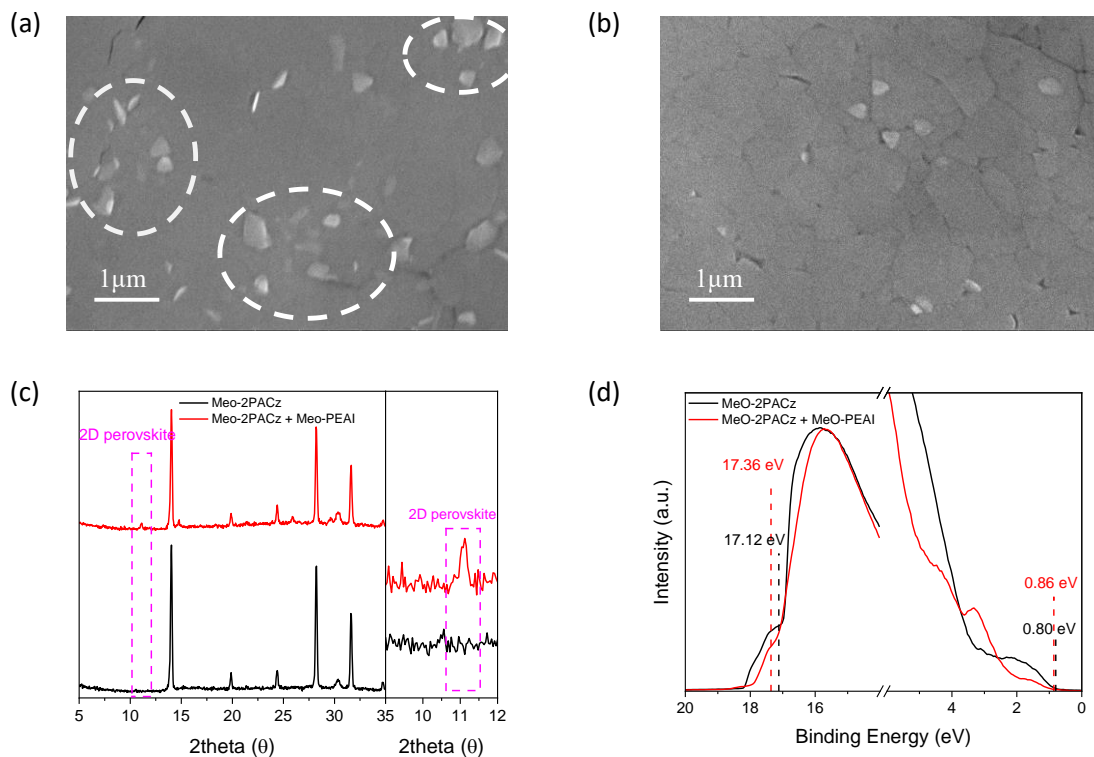


图1 MeO-2PACz(a)和MeO-2PACz+MeO-PEAI(b)所制成的钙钛矿薄膜的埋底界面的电镜扫描SEM图像;(c)埋底界面的XRD谱图,虚线框内是二维钙钛矿的峰值;(d)UPS能谱。

Fig. 1 Electron microscope scanning SEM images of buried interfaces of perovskite films made of MeO-2PACz (a) MeO-2PACz+MeO-PEAI (b); (c) XRD patterns of buried interface, and the dashed box is the peak of 2D perovskites; (d) UPS energy spectra

为两种器件的 X 射线衍射图谱。可以看到 XRD 图谱的差别不是很大, 证明钝化材料没有改变钙钛矿晶体的结晶尺寸和晶体取向。为了研究 HTL 对光生载流子的影响, 我们对不同的 HTL 制作了 ITO/HTL/FA_{0.9}MA_{0.1}PbI₃ 薄膜用于测量稳态光致发光 (PL) 和时间分辨光致发光 (TRPL) 进行测量。其结果如图 3(a)、图 S6 所示。钙钛矿层在受到特定波长的光照时, 激发出一定数量的载流子。因为底部的 HTL 层的存在, 载流子会被迅速分离开。因此因载流子复合而产生的光子会大大减少。根据这一原理, 可以根据光子衰减时间的长短来衡量 HTL 对电荷的萃取性能。对图 3(a) 中的数据进行双指数衰减函数拟合, 拟合的函数为: $I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, 得到的参数于表 S2 中。根据以下的公式:

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

由这个公式可以算出平均衰减时间分别为

891.95 ns 和 468.46 ns。表明界面处存在的空穴得到了一定程度的钝化。

为了探究钝化剂对缺陷态密度的影响, 我们制作了纯空穴器件并测试了其在黑暗条件下的 I - V 曲线, 结果如图 3(b) 所示。从图中可以看出, 随着电压的增大, 暗电流先是缓慢上升, 此时为欧姆区域 (ohmic regime)。当电压增大到一定程度后, 此时会进入缺陷填充截止区域 (trap-filling regime), I - V 曲线的斜率会增大。这个的转折点所对应的电压被称为陷阱填充限制电压 V_{TFL} , 据以下的公式计算出缺陷态密度 N_{trap} ^[22]:

$$N_{trap} = \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{TFL}}{ed^2}, \quad (3)$$

其中 ϵ_0 为真空介电常数 (8.854×10^{-12} F/m), ϵ 为钙钛矿的相对介电常数 (值为 35^[23]), d 为钙钛矿膜的厚度 (此处约为 600 nm)。根据计算, 空白器件和含有钝化剂的器件的缺陷态密度分别为 $7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $6.98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 证明了埋底二维钙钛矿层的引入降低了界面缺陷。

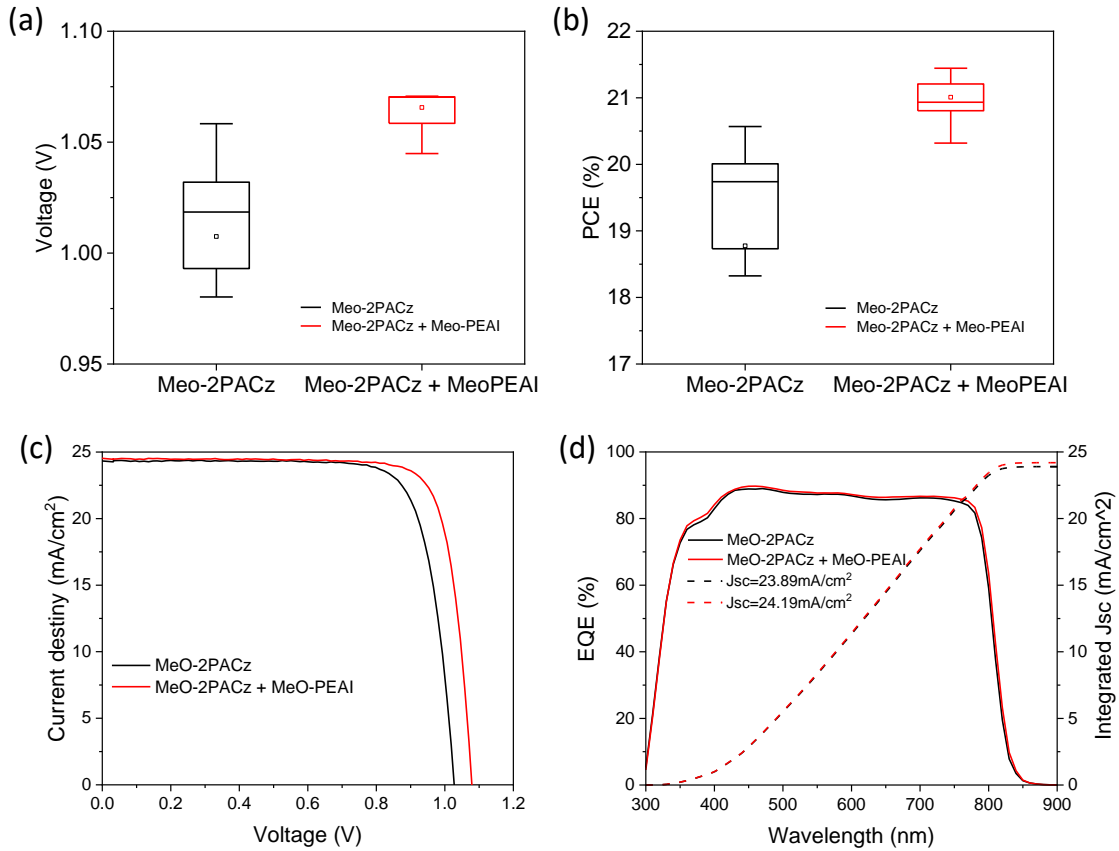


图 2 MeO-2PACz 和 MeO-2PACz+MeO-PEAI 的 V_{oc} 分布箱型图 (a); PCE 分布箱型图 (b); 典型 J - V 曲线 (c); EQE 频谱和积分电流图 (d)。

Fig. 2 Box plot of the distribution of V_{oc} (a); Box plot of the distribution of PCE (b); Typical J - V curves (c); and EQE spectra and integral current figure (d) for MeO-2PACz and MeO-2PACz+MeO-PEAI.

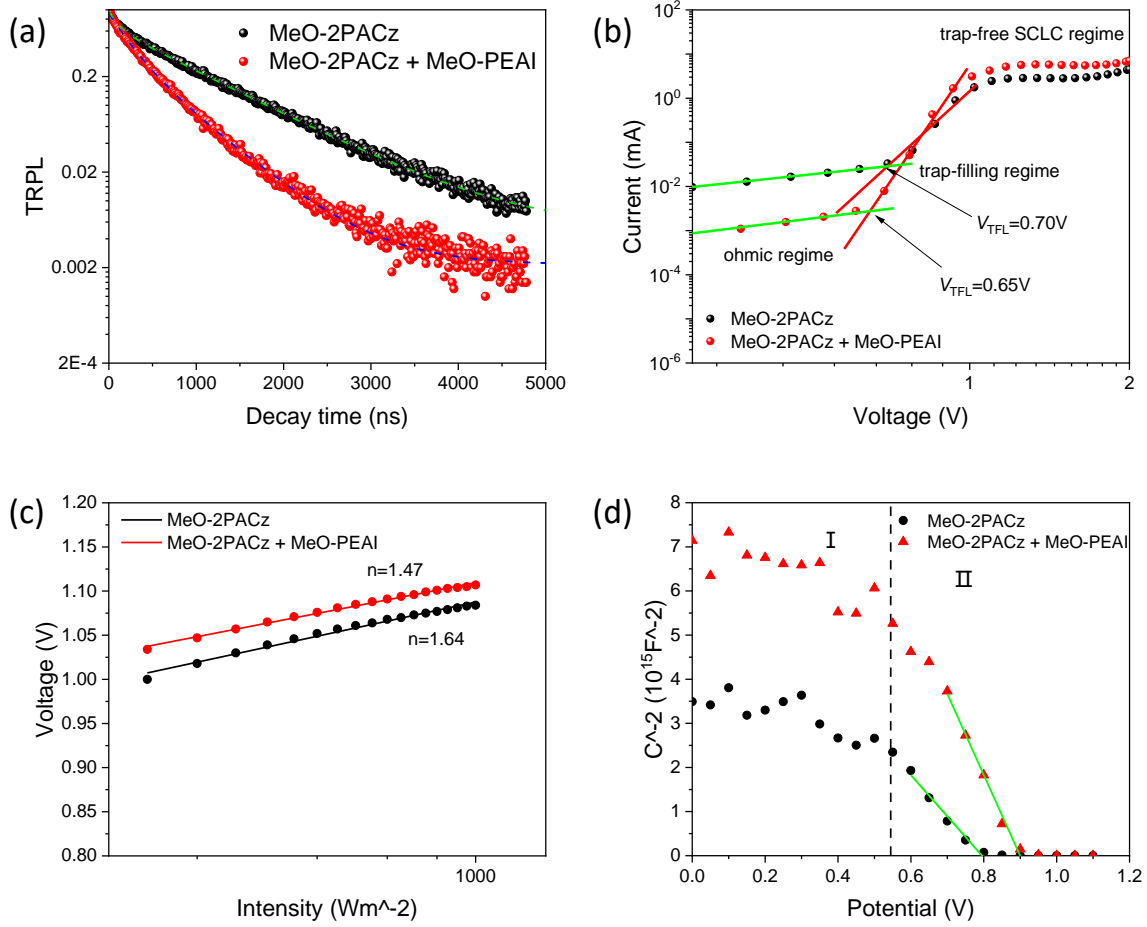


图3 MeO-2PACz 和 MeO-2PACz+MeO-PEAI 的 (a)TRPL 图谱; (b)纯空穴器件在黑暗中的 I - V 曲线的对数形式; (c) V_{oc} 与光强的关系; (d)Mott-Schootky 测量的电容-电压 (C^2 - V) 关系。

Fig. 3 TRPL (a) of MeO-2PACz and MeO-2PACz+MeO-PEAI; (b) Logarithm of I - V curves in the dark for hole-only devices. (c) V_{oc} dependence as a function of light intensity (d)Mott-Schottky fitting of capacitance-voltage (C^2 - V) plots

表 1 J - V 曲线对应的光伏参数

Tab. 1 Corresponding photovoltaic parameters of J - V curves

Condition	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF
MeO-2PACz	19.73	1.02	24.27	0.80
MeO-2PACz + MeO-PEAI	21.42	1.07	24.46	0.82

此外,我们将制备的太阳电池器件用于表征薄膜的各项电学性能。如图3(c)所示,通过测试开路电压在不同光照强度下的变化,将拟合出来的直线斜率代入以下 V_{oc} 与光照强度的变化公式之中,即可得到该薄膜的理想二极管因子 n :

$$V_{oc} = J_{oc,STC} + \left(\frac{nK_B T}{q} \right) \cdot \ln \frac{E_{irra}}{E_{irra,STC}}, \quad (4)$$

其中 E_{irra} 为实际的光照强度, $E_{irra,STC}$ 为标准光照强度, q 为单位电荷量, T 为开尔文温度, K_B 为玻尔兹

曼常数。在对自变量 E_{irra} 进行对数变换后, V_{oc} 与 E_{irra} 就呈现了线性关系,根据拟合的直线斜率可以求出空白器件和含有钝化剂的器件的理想二极管因子分别为 1.64 和 1.47,因此可以得出钝化剂的引入可以抑制界面处的载流子复合,从而使理想二极管因子更接近于 1。我们还测量了器件的电容-电压 (C - V) 特性,并且得到了如图3(d)所示的 Mott - Schottky 图。可以将图中划分为两个区域 I 和 II,分别对应着器件中的两种不同的电容。通过在 II 区域对 C^2 和 V 的关系进行直线拟合,根据以下的公式^[24]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2(V - V_{bi})}{\epsilon \epsilon_0 q A^2 N}, \quad (5)$$

得到拟合的直线与 x 轴的交点的电压为该条件下器件的内建电场 V_{bi} ,图中可以得知空白器件的内建电场为 0.8 V,而含有钝化剂的器件的内

建电场为 0.9 V。内建电场的提升,证明了光生载流子有更大的驱动力转移到电极^[25]。

为了验证该提升方案在大面积器件的扩展性,我们制备了孔径面积为 21.5 cm² 的光伏组件。其实物图与电致发光(EL)成像如图 S7(a)(b)所示。其中激光划线的示意图如图 4(a)所示,通过 P1、P2、P3 的分割,将光伏组件分为七节子电池的串联形式,降低了电池工作中的能量损耗。最终的得到的组件成品图在显微镜下的 P1、P2、P3 划线情况如图 4(b)所示。除此之外,我们对空白和加入了钝化剂的组件进行了 *I-V* 曲线测试(图 4(c)),相应参数在表 2 中)和 300 s 的稳定功率输出(SPO)测试(图 4(e))。

从图表中可以看出,加入了钝化剂的器件的电压经过 7 节子电池的串联后,相较于空白器件而言高了 0.32 V,与表 1 中的得到的结论基本符合,除此之外,表 2 中回滞系数(HI)较大的空白组件在 300 s 的 SPO 的测试当中的表现也更加不稳定,与 *I-V* 的测试结果相符合。我们对上述器件封装后进行了 50 h 的最大功率点追踪(MPPT)和 DH (双 85 测试,即温度为 85 °C,湿度为 85% 的条件下)1000 h 的效率变化情况。其结果如图 4(d)、(f)所示。从图中可以看出,在 50 个小时的最大功率点跟踪后,含有钝化剂的器件保持了初始功率的 95%,而对照器件为 93%。通过 1000 个小时

的 DH 老化测试后,含有钝化剂的器件保持了初始功率的 99%,而对照器件为 94%。除此之外,在图 S8 中,我们测试了不同条件的组件在空气中 85 °C 的热台上加热 1000 h 的效率变化情况。从图中可以看出,含有钝化剂的器件保持了初始功率的 104%,而对照器件为 91%。加速老化测试的结果表明,埋底界面的钝化,在提升器件效率的同时还有助于提升器件的稳定性。

表 2 组件的 *I-V* 曲线对应的光伏参数

Tab. 2 Corresponding photovoltaic parameters of *I-V* curves of module

	Mod e	PCE (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	F F (%)	HI (%)
MeO-2PACz	FS	17.13	7.03	74.97	0.70	10.74
	RS	19.19	7.11	73.5	0.79	
MeO-2PACz + MeO-PEAI	FS	19.87	7.43	77.07	0.75	5.48
	RS	21.02	7.43	76.23	0.80	

4 结 论

本文通过在 SAM 材料内引入钝化材料的方法,一步实现具有二维钙钛矿材料钝化的埋底界面,减少了界面缺陷,优化能级排列,显著提升了

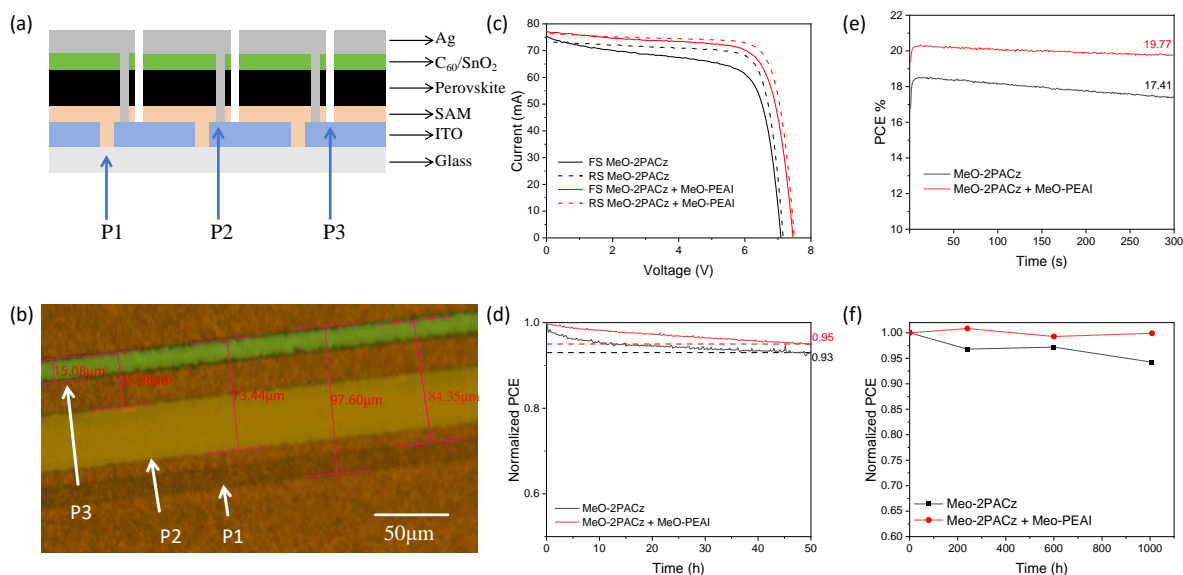


图 4 (a)激光划线示意图;(b)显微镜下组件的 P1、P2、P3 划线图;MeO-2PACz 和 MeO-2PACz+MeO-PEAI 组件的 (c)*I-V* 曲线;(d)MPPT 测试;(e)稳态输出;(f)双 85 老化下的稳定性

Fig. 4 (a) Schematic of laser scribing; (b) Microscope image of a module's P1、P2、P3 interconnection lines. ; (c) *I-V* curve ; (d) max power point tracking test; (e) steady state output; (f) DH test.of MeO-2PACz and MeO-2PACz+MeO-PEAI module.

器件的开路电压。通过刮涂法制备的钙钛矿太阳能电池效率由 19.73% 提高到了 21.42%。进一步地,我们也利用该技术在孔径面积为 21.5 cm² 的组件上获得了 21.02% 的效率,证明了这种工艺的普适性和可拓展性。同时,经理底界面钝化的钙钛矿器件表现出更优异的稳定性。此外,一步共沉积空穴传输层和埋底界面修饰层还减少了工

艺步骤,降低了设备成本和工艺成本。综上,本工作对于钙钛矿太阳能电池技术的大面积扩展、稳定性提升和成本降低从而满足商业化的需求具有重要的指导意义。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容下载地址:(2024****为文章稿号)

参 考 文 献:

- [1] GREEN M A, DUNLOP E D, YOSHITA M, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 65)[J]. *Photovoltaics Res. Appl.*, 2024, 32, 3-13
- [2] 何睿夫,周非凡,屈军乐,等. 金属有机框架材料在有机钙钛矿太阳能电池中的应用进展[J]. *发光学报*, 2021, 42(11):1722-1738.
HE R F, ZHOU F F, QU J L, *et al.* Research Progress of Metal-organic Frameworks in Organic Perovskite Solar Cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11):1722-1738. (in Chinese)
- [3] YEO J S, KANG R, LEE S, *et al.* Highly efficient and stable planar perovskite solar cells with reduced graphene oxide nanosheets as electrode interlayer[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 96-104.
- [4] WANG S, GUO H, WU Y. Advantages and challenges of self-assembled monolayer as a hole-selective contact for perovskite solar cells[J]. *Mater. Futures*, 2023, 2(1): 012105.
- [5] DENG J, ZHANG H, WEI K, *et al.* Molecular bridge assisted bifacial defect healing enables low energy loss for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(52): 2209516.
- [6] XU H, LIANG Z, YE J, *et al.* Constructing robust heterointerfaces for carrier viaduct via interfacial molecular bridges enables efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16(12): 5792-5804.
- [7] WANG H, GUERRERO A, Bou A, *et al.* Kinetic and material properties of interfaces governing slow response and long timescale phenomena in perovskite solar cells[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12(7): 2054-2079.
- [8] WEBER S A L, HERMES I M, Turren-Cruz S H, *et al.* How the formation of interfacial charge causes hysteresis in perovskite solar cells[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(9): 2404-2413.
- [9] BUIN A, PIETSCH P, Xu J, *et al.* Materials processing routes to trap-free halide perovskites[J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(11): 6281-6286.
- [10] LI R, LIU H, JIAO Y, *et al.* Emerging Irreversible and Reversible Ion Migrations in Perovskites[J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2024, 40(11): 2311011.
- [11] 张康杰,闫伟博,辛颖. 苯乙胺钝化钙钛矿埋底界面提高太阳能电池性能. *发光学报*, 2023, 44(09): 1636-1643.
ZHANG K J, YAN W B, XIN H. Passivation of Perovskite Buried-interface Using Phenethylamine for Enhanced Solar Cell Performance[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(09): 1636-1643. (in Chinese)
- [12] WANG J, BI L, HUANG X, *et al.* Bilayer interface engineering through 2D/3D perovskite and surface dipole for inverted perovskite solar modules[J]. *eScience*, 2024, 4(6): 100308.
- [13] ZHANG J, MCGETTRICK J, JI K, *et al.* Fast and Balanced Charge Transport Enabled by Solution-Processed Metal Oxide Layers for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells[J]. *Energy Environ. Mater.*, 2024, 7(2): e12595.
- [14] LI H, ZHANG C, GONG C, *et al.* 2D/3D heterojunction engineering at the buried interface towards high-performance inverted methylammonium-free perovskite solar cells[J]. *Nat. Energy*, 2023, 8(9): 946-955.
- [15] CHEN H, YANG J, CAO Q, *et al.* π -Interactions suppression of buried interface defects for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2023, 117: 108883.
- [16] WU T, XU X, ONO L K, *et al.* Graphene-Like Conjugated Molecule as Hole-Selective Contact for Operationally Stable Inverted Perovskite Solar Cells and Modules[J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(21): 2300169.
- [17] GAO Y Y, LIU C, XIE Y, *et al.* Can nanosecond laser achieve high-performance perovskite solar modules with aperture area efficiency over 21%?[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2022, 12(41): 2202287-1-8.

- [18] YANG X, LUO D, XIANG Y, *et al.* Buried interfaces in halide perovskite photovoltaics[J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(7): 2006435.
- [19] YANG Z, CHEN J, LI M, *et al.* 4-Methoxy phenethylammonium halide salts for surface passivation of perovskite films towards efficient and stable solar cells[J]. *Chem. Eng. J.*, 2024: 152955.
- [20] KATO Y, ONO L K, LEE M V, *et al.* Silver iodide formation in methyl ammonium lead iodide perovskite solar cells with silver top electrodes[J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, 2(13): 1500195.
- [21] ZHANG H, ZHANG S, JI X, *et al.* Formamidinium Lead Iodide-Based Inverted Perovskite Solar Cells with Efficiency over 25% Enabled by An Amphiphilic Molecular Hole-Transporter[J]. *Angew. Chem.*, 2024: e202401260.
- [22] LI W, ZHANG C, MA Y, *et al.* In situ induced core/shell stabilized hybrid perovskites via gallium (iii) acetylacetonate intermediate towards highly efficient and stable solar cells[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(2): 286-293.
- [23] SU L, HU X, JISI L, *et al.* Passivating Defects via Retarding the Reaction Rate of FAI and PbI₂ Enables Stable Perovskite Solar Cells[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(16): 20755-20766.
- [24] HAILEGNAW B, SARICIFTCI N S, SCHARBER M C. Impedance spectroscopy of perovskite solar cells: studying the dynamics of charge carriers before and after continuous operation [J]. *Phys. Status Solidi (a)*, 2020, 217(22): 2000291.
- [25] MA J, LIN Z, GUO X, *et al.* Low-temperature solution-processed ZnO electron transport layer for highly efficient and stable planar perovskite solar cells with efficiency over 20%[J]. *Sol. RRL*, 2019, 3(7): 1900096.



王瑶(2000-),男,安徽铜陵人,硕士研究生,2022年于西安石油大学获得学士学位,主要从事刮涂法钙钛矿太阳能电池的研究。

E-mail: wy34421003@stu2022.jnu.edu.cn



刘冲(1989-),男,河北保定人,博士,副研究员,2020年于暨南大学获得博士学位,主要从事新型钙钛矿太阳能电池研发(涉及大面积涂布和组件开发等领域)。

E-mail: chongliu@jnu.edu.cn



杨恢东(1967-),男,湖南邵阳人,博士,教授,2003年于南开大学获得博士学位,主要从事半导体纳米材料制备、光电特性及其应用等方面的研究。

E-mail: tyanghd@jnu.edu.cn