

DOI:10.19651/j.cnki.emt.2517884

## 混合 SAM 改善钙钛矿太阳能电池空穴传输能力\*

张琳<sup>1</sup> 关雪峰<sup>1</sup> 方兴<sup>2</sup> 林梦豪<sup>2</sup> 林杰<sup>2,3</sup>

(1. 东北林业大学机电工程学院 哈尔滨 150040; 2. 衢州学院机械工程学院 衢州 324000;

3. 浙江科力车辆控制系统有限公司 江山 324100)

**摘要:** 针对反式钙钛矿太阳能电池中 MeO-2PACz 自组装单分子层因 HOMO 能级失配导致界面空穴传输势垒等问题,本研究提出一种混合 SAM 界面工程策略,通过将 MeO-2PACz 与偶极矩更大的 Me-4PACz 以特定比例复合,优化氧化镍空穴传输层的能级排列与缺陷钝化能力。实验表明,当 Me-4PACz 体积占比为 10% 时, M-SAM/NiO<sub>x</sub> 复合层可显著提升界面电荷提取效率,并诱导钙钛矿薄膜形成致密晶体结构。基于此,所制备的 p-i-n 结构 PSCs 实现了 1.079 V 的开路电压、24.23 mA/cm<sup>2</sup> 的短路电流密度及 0.79 的填充因子,光电转换效率从 18.7% 提升至 20.76%。

**关键词:** MeO-2PACz; 混合 SAM; 钙钛矿太阳能电池

**中图分类号:** TN383.5 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 470.4031

## Hybrid SAM improves the hole transport capability of perovskite solar cells

Zhang Lin<sup>1</sup> Guan Xuefeng<sup>1</sup> Fang Xing<sup>2</sup> Lin Menghao<sup>2</sup> Lin Jie<sup>2,3</sup>

(1. Northeast Forestry University, College of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin 150040, China;

2. Quzhou College School of Mechanical Engineering, Quzhou 324000, China;

3. Zhejiang Keli Vehicle Control Systems Co., Ltd., Jiangshan 324100, China)

**Abstract:** This study proposes a hybrid SAM interface engineering strategy to address the issue of interface hole transport potential barriers caused by HOMO level mismatch in MeO-2PACz self-assembled monolayers in trans perovskite solar cells. By combining MeO-2PACz with Me-4PACz, which has a larger dipole moment, in a specific ratio, the energy level arrangement and defect passivation ability of the nickel oxide hole transport layer are optimized. Experiments have shown that when the volume fraction of Me-4PACz is 10%, the M-SAM/NiO<sub>x</sub> composite layer can significantly improve the interface charge extraction efficiency and induce the formation of a dense crystal structure in perovskite films. Based on this, the p-i-n structured PSCs prepared achieved an open circuit voltage of 1.079 V, a short-circuit current density of 24.23 mA/cm<sup>2</sup>, and a fill factor of 0.79. The photoelectric conversion efficiency increased from 18.7% to 20.76%.

**Keywords:** MeO-2PACz; hybrid SAM; perovskite solar cells

## 0 引言

有机-无机杂化钙钛矿材料因具有成本低,带隙可调,光吸收系数较高,载流子寿命长等优势,在传感器、生物学、光伏器件等诸多领域得到了应用<sup>[1-5]</sup>。其中,钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)具有结构简单、易于制备以及理论光电转换效率高特点而受到了广泛的关注。从2009年至今,PSCs的光电转换效率已经从3.8%提升到26.7%,其光电转换效率(PCE)逐渐与硅太阳能电池效率相近<sup>[6]</sup>。然而,器件长期稳定性与效率损失机制仍是制约其商业化应用的核心挑战。作为反式结构(p-i-n)

PSCs的关键功能层,空穴传输层(HTL)在载流子提取、界面复合抑制及器件稳定性中起着决定性作用<sup>[7]</sup>。

在众多 HTL 材料中,氧化镍(NiO<sub>x</sub>)凭借其优异的化学稳定性、低廉的成本、高效的光传输以及宽带隙等优势,已成为反式 PSCs 的首选无机空穴传输材料<sup>[8-10]</sup>。但 NiO<sub>x</sub> 薄膜存在高缺陷态密度、低本征电导率及与钙钛矿层能级失配等固有缺陷,导致界面非辐射复合损失严重,极大限制了器件效率的进一步提升<sup>[11]</sup>。研究表明,界面工程通过调控 NiO<sub>x</sub> 表面物理化学性质,可有效降低界面缺陷密度并优化能级排列,是突破这一瓶颈的关键策略<sup>[12-13]</sup>。

近年来,自组装单分子层(SAM)因其精准的分子结构

收稿日期:2025-01-12

\* 基金项目:衢州市科技局(2022K34)、国家自然科学基金(51806122)项目资助

调控能力和界面钝化效果,在  $\text{NiO}_x$  界面改性中展现出独特优势<sup>[14-16]</sup>。SAM 通过与  $\text{NiO}_x$  表面上的羟基化学键合形成自组装的钝化单层,从而抑制表面缺陷<sup>[17]</sup>。在众多 SAM 中,MeO-2PACz 因其亲水性强、降低  $\text{NiO}_x$  与钙钛矿界面处的缺陷密度等优势被广泛使用<sup>[18]</sup>。例如,Zhao 等<sup>[19]</sup>在反式结构的 PSCs 中,在  $\text{NiO}_x$  层与钙钛矿层之间分别加入 MeO-2PACz、2PACz 和 Me-4PACz,最终采用 MeO-2PACz 时太阳能电池的性能从 14.40% 大幅提高到 20.32%,此外,在  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  的面积上验证了利用喷涂实现大规模设备的可行性。Sun 等<sup>[20]</sup>在磁控溅射的  $\text{NiO}_x$  上使用 MeO-2PACz,减小了表面粗糙度并抑制了针孔和缺陷的形成,提高了空穴选择性与载流子迁移率,从而提高了三重阳离子钙钛矿器件性能。在此基础上 Alghamdi 等<sup>[21]</sup>在  $\text{MAPbI}_3$  体系的反式 PSCs 中,使用 MeO-2PACz 作为连接  $\text{NiO}_x$  和钙钛矿薄膜的中间层,这减少了  $\text{NiO}_x$  处电荷复合,提高了钙钛矿薄膜的质量,最后使有效面积为  $1\text{ cm}^2$  PSCs 器件效率从 11.9% 提高到 17.2%。

尽管 MeO-2PACz 作为空穴传输材料可有效降低钙钛矿薄膜的缺陷密度并提升溶液加工性能,但其较低的最高占据分子轨道(HOMO)能级与典型钙钛矿材料价带顶之间的显著能级失配,会在界面处形成空穴传输势垒,阻碍载流子的高效提取,这限制了器件性能的进一步提升<sup>[22]</sup>。为突破这一瓶颈,研究者们纷纷提出 MeO-2PACz 的改性方法或根据具体需求设计新 SAM。例如,Chen 等<sup>[23]</sup>使用四氟琥珀酸(TFSA)来改性 MeO-2PACz,TFSA 不仅通过多位点氢键有效地稳定 FA 阳离子,而且还通过配位效应钝化配位不足的  $\text{Pb}^{2+}$  缺陷,最终实现了 25.77% 的认证效率。Zhang 等<sup>[24]</sup>依据 MeO-2PACz 分子结构设计了分子偶极矩更大且更加亲水的(2-(4-(10H-苯并噻吩-10-基)苯基)-1-氧乙烯基)磷酸(PTZ-CPA),基于 PTZ-CPA 的器件实现了 25.35% 的效率,并且表现出了更强的稳定性。Yu 等<sup>[25]</sup>开发了一种使用 5-(9H-咔唑-9-基)间苯二甲酸(CB-PA)的后组装整合分子桥策略,通过与 MeO-2PACz $\pi$ - $\pi$  堆叠实现化学耦合,从而促进载流子提取,成功制备了 25.27% 的反式 PSCs。Yang 等<sup>[26]</sup>提出了使用 4-氨基-3,5-二氯三氟甲苯(DCTM)优化  $\text{NiO}_x/\text{MeO-2PACz}$  上界面和钙钛矿体相缺陷的双重修饰方法,从而提高了导电性并优化了能级匹配,改善了钙钛矿晶粒的垂直取向,降低了非辐射复合,PSCs 达到了 22.8% 的效率。虽然这些方法可以有效提升 PSCs 的性能,但是其制备复杂且不具有普适性。因此需要一种简单有效的方法来促进 HTL 能级排列。

为此本文提出采用与 MeO-2PACz 分子结构相似但偶极矩更大的[4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基]磷酸(Me-4PACz)以特定化学计量比和 MeO-2PACz 混合,构建具有有序分子排列的复合 SAM 界面层,并将其引入对溶液法制备的  $\text{NiO}_x$  进行修饰。这不仅保留了 MeO-2PACz 亲水的性质还促进了能级排列,提高了电荷提取能力。此外,混

合 SAM(M-SAM)的引入降低了钙钛矿薄膜的表面粗糙度并且形成了更加致密的钙钛矿晶体,从而使填充因子有所提高。最终,制备了开路电压( $V_{oc}$ )1.079 V,和填充因子( $FF$ )0.79,短路电流密度( $J_{sc}$ )24.23  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,PCE 20.76% 的 PSCs。本研究为结合多种 SAM 优势钝化 HTL 提供了新的思路,对 PSCs 界面工程研究具有一定参考价值。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

高透 ITO 导电基底(ITO,  $10 \sim 15\ \Omega$ )、碘化铅( $\text{PbI}_2$ , 99.999%)、氧化镍( $\text{NiO}_x$ , 99.999%)、[6,6]-苯基  $\text{C}_{61}$  丁酸甲酯( $\text{PC}_{61}\text{BM}$ , 99.9%)、[2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)丁基]磷酸(MeO-4PACz, 99.9%)、[4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基]磷酸(Me-4PACz, 99.9%)、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲罗啉(BCP, 99.5%)、均购自辽宁优选。碘化甲脒(FAI, 99.5%)、溴化铯( $\text{CsBr}$ , 99.99%)购自西安日月光能。乙酸乙酯(EA, 99.8%)、二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、二甲基亚砷(DMSO, 99.8%)、甲醇(99.8%)均购自 sigma-Aldrich。异丙醇(IPA, 99.5%)、无水乙醇(99.5%)均购自国药集团。高纯银(Ag, 99.999%)购自河北玖越新材。所有样品均未经处理直接使用。

### 1.2 溶液配制

钙钛矿前驱体溶液:1.5 mol/L,取 FAI 0.219 2 g、 $\text{CsBr}$  0.047 9 g 和  $\text{PbI}_2$  0.691 6 g 分别加入到 1 mL DMF 与 DMSO 混合溶液(DMF:DMSO=4:1)中,将配置好的钙钛矿前驱体溶液放在磁力搅拌机上搅拌过夜并以 0.22  $\mu\text{m}$  过滤头过滤。混合 SAM 溶液:将 2 mg MeO-2PACz 溶于 4 mL 无水乙醇中制成浓度为 0.5 mg/ml MeO-2PACz 溶液,将 1.2 mg MeO-2PACz 溶于 4 mL 无水乙醇中制成浓度为 0.3 mg/ml Me-4PACz 溶液,将其放在超声清洗机中分散 10 min 后,取 MeO-2PACz 溶液 950、900、800 ml 分别与 Me-4PACz 溶液 50、100、200 ml 混合,混合后放入超声清洗机中分散 5 min 制成 Me-4PACz 体积比 5%、10%、20% 混合 SAM 溶液。HTL:取 20 mg  $\text{NiO}_x$  置于 1 ml 去离子水中,经超声清洗机分散 5 min 制成浓度为 0.3 mg/ml  $\text{NiO}_x$  溶液(使用前应以 0.22  $\mu\text{m}$  过滤头过滤)。电子传输层:取 20 mg PCBM 置于 1 ml CB 中,经磁力搅拌机 50°C 加热搅拌 2 h 制成 20 mg/ml PCBM 溶液(使用前应以 0.22  $\mu\text{m}$  过滤头过滤)。

### 1.3 钙钛矿太阳能电池制备

ITO 透明导电基底的清洗:将 ITO 透明导电基底在汽车玻璃水中浸泡一晚,随后分别在去离子水、无水乙醇、异丙醇中各超声清洗 30 min,清洗结束后用氮气枪吹干 ITO 透明导电基底,并用等离子清洗机清洗 10 min。若基底清洗不干净会导致 HTL 薄膜出现缺陷。HTL 的制备:将清洗过的 ITO 透明导电基底放在台式匀胶机上,并将台式匀

胶机的旋涂速度设置为 3 000 r/min,旋涂时间设置为 30 s。用移液枪吸取 65  $\mu\text{L}$   $\text{NiO}_x$  分散液在空气中滴到 ITO 透明导电基底上,随后启动台式匀胶机,旋涂结束后经由空气中 100 $^\circ\text{C}$  退火 30 min,并将退火后的器件迅速转移进手套箱中。HTL 薄膜的好坏影响着后续薄膜成型。HTL 钝化层的制备:在干燥的手套箱中用移液枪吸取 50  $\mu\text{L}$  旋涂 MeO-2PACz 溶液及混合 SAM 溶液,其台式匀胶机设置的旋涂速度为 4 000 r/min,旋涂时间为 30 s。旋涂结束后在 100 $^\circ\text{C}$  退火 10 min。钙钛矿吸光层的制备:待器件冷却后在手套箱中温度 26 $^\circ\text{C}$  时,将 70  $\mu\text{L}$  钙钛矿前驱体溶液以 6 000 r/min,60 s 工艺参数旋涂在 ITO/ $\text{NiO}_x$ /SAM 上(第 12 s 滴加 300  $\mu\text{L}$  EA),旋涂结束以 100 $^\circ\text{C}$  退火 30 min。反溶剂滴加时机过早,可能抑制晶粒生长,形成非连续薄膜。反溶剂滴加时机过早,溶剂可能挥发完全,可能引入体相缺陷。电子传输层的制备:将 45  $\mu\text{L}$  PCBM 以 3 000 r/min、30 s 工艺参数旋涂在钙钛矿薄膜上,并 70 $^\circ\text{C}$  退火 10 min。缓冲层的制备:待器件冷却后,在其上以 6 000 r/min 的速度动态旋涂 BCP 的饱和甲醇溶液 20 s,随后 100 $^\circ\text{C}$  退火 2 min。Ag 电极的制备:将器件置于热蒸发设备中,在真空度  $6 \times 10^{-4}$  Pa 下蒸发 80~100 nm Ag。

旋涂速度对薄膜的影响:旋涂速度慢可能导致溶液在基底表面停留时间较长,可能形成较厚但粗糙的薄膜,溶剂挥发过慢,易导致咖啡环效应。旋涂速度过快会使溶液快速铺展,形成更薄且均匀的薄膜,但速度过高可能导致覆盖不全或针孔缺陷。旋涂时间对薄膜的影响:旋涂时间短容易导致溶剂未充分挥发,可能残留高沸点溶剂,退火后易产生孔洞。旋涂时间长可能导致溶剂过度挥发,导致薄膜致密性下降,甚至开裂。PSCs 中各层薄膜厚度除 Ag 电极均在台阶仪测量得到,Ag 电极厚度为膜厚仪与台阶仪共同测量得到。

#### 1.4 表 征

使用 Hitachi SU8010 仪器在 15 kV 下获取钙钛矿薄膜表面的 SEM 图像。稳态瞬态光谱仪(卓立汉光)对 ITO/ $\text{NiO}_x$ /SAM 上的钙钛矿薄膜进行了稳态光致发光(PL)以及时间分辨光致发光(TRPL)进行测试。在进行 PL 以及 TRPL 测试时,根据 469 nm 下的最佳激发波长找出最佳发射波长(780 nm)。后续使用 780 nm 发射波长进行测试。PSC 的 J-V 曲线在 AM1.5G 太阳辐射下以 100  $\text{mWcm}^{-2}$  太阳模拟器(卓立汉光)以 0.02 V/s 的步长进行测试,测试范围为(0~1.1 V),有效面积为 0.04  $\text{cm}^2$ 。测试需经过标准硅电池校准。外量子效率(EQE)的测试(卓立汉光)在波长范围为 300~850 nm 范围内进行扫描。测试设置的步长为 10 nm/s。X 射线衍射图谱通过 Bruker XRD 获得。电化学阻抗谱(EIS)在黑暗环境中使用电化学工作站,施加开路电压相等的电压进行测量,频率设置为 1 Hz~10 MHz。角接触测试在德国 OCA50 仪器下测试。原子力显微镜 DIMENSION ICON 用来测试钙钛矿薄膜的表面粗糙度。

紫外光电子能谱是在 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250XI)中进行的,施加的偏压为 -10 eV,  $h\nu=21.22$  eV。

## 2 结果与讨论

本工作所制备的 p-i-n 器件结构(ITO/ $\text{NiO}_x$ /SAM/ $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbBr}_{0.15}\text{I}_{0.85}$ /PCB<sub>61</sub>M/BCP/Ag)如图 1(a)所示,在 ITO 基板上使用溶液法制成  $\text{NiO}_x$ ,然后在  $\text{NiO}_x$  上旋涂 M-SAM, $\text{NiO}_x$  与 SAM 形成复合 HTL,最后在 SAM 顶部旋涂钙钛矿及其他部分。图 1(a)中也显示了 MeO-2PACz 和 Me-4PACz 的分子结构,MeO-2PACz 含有疏水性相对较低的甲氧基(-OCH<sub>3</sub>)和较短的烷基链(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>),而 Me-4PACz 拥有高度疏水性的甲基(-CH<sub>3</sub>)与长烷基链(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>[22]</sup>。在 SAM 分子中,分子偶极矩是衡量分子极性大小的物理量,它的大小取决于分子的正负电荷中心的距离以及分子中各个化学键的极性等因素<sup>[27]</sup>。Me-4PACz 的偶极矩大于 MeO-2PACz 的偶极矩,偶极矩增大将导致 HOMO 能级向 p 型移动,因此不同偶极矩的 SAM 混合可以有效改善界面能级<sup>[27-28]</sup>。所以 M-SAM 相比于 MeO-2PACz 促进了能级排列,增强了电荷传输特性并抑制了掩埋界面的能量损失。另外,如图 1(b)所示,Me-4PACz 含咪唑基团,可通过  $\pi$ - $\pi$  堆积与 MeO-2PACz 化学耦合,这避免了 MeO-2PACz 团簇,填充了 MeO-2PACz 空位<sup>[25,29]</sup>。这有利于形成致密的 HTL,而致密的 HTL 有利于诱导钙钛矿结晶,减少界面缺陷,阻隔水氧分子接触  $\text{Pb}^{2+}$ ,抑制其氧化或水解(如未配位  $\text{Pb}^{2+}$ )<sup>[30-32]</sup>。因此,Me-4PACz 与 MeO-2PACz 协同影响了混合 SAM 分子层,使混合 SAM 分子层更加有序致密,并且在保持 MeO-2PACz 亲水性的同时还促进了 HTL 能级排列。这使得基于  $\text{NiO}_x$ /M-SAM 的 PSCs 显著降低光致发光载流子寿命,减少界面处的非辐射复合,从而提高电池的  $J_{sc}$  和  $FF$ ,进而提升光电转换效率<sup>[26]</sup>。因此为了改善 MeO-2PACz 的不足,将不同体积比的 Me-4PACz 加入到 MeO-2PACz 中,可以有效提升 PSCs 性能。

为了得出 Me-4PACz 合适的体积比,将 Me-4PACz 体积占比以 5%、10%、20% 加入到 MeO-2PACz 中,制备改善后的 SAM,并检验  $\text{NiO}_x$ /M-SAM 复合 HTL 效果,确定 Me-4PACz 最佳的体积比。图 2(a)显示了单一 MeO-2PACz 和 Me-4PACz 体积占比 5%、10%、20% 的 PSC 的电流-电压(J-V)曲线代表图。体积比 10% Me-4PACz 的 PSCs 的光伏参数明显优于单一 MeO-2PACz 和其他体积比的 PSCs。其最佳性能的 PSCs 的 PCE 为 20.76%,且开路电压( $V_{oc}$ )为 1.079 V,  $J_{sc}$  为 24.23  $\text{mA/cm}^2$ ,  $FF$  为 0.79。随后进行了外量子效率(EQE)测量以证实 J-V 曲线的可靠性。如图 2(b)所示,可以看出改善后的 MeO-2PACz 在全光谱范围内 EQE 值均有所提高且体积比 10% Me-4PACz 的 PSCs 明显最优,表明其具有良好的光捕获能力,这进一步证实了改善后的 MeO-2PACz 可以提高 PSCs



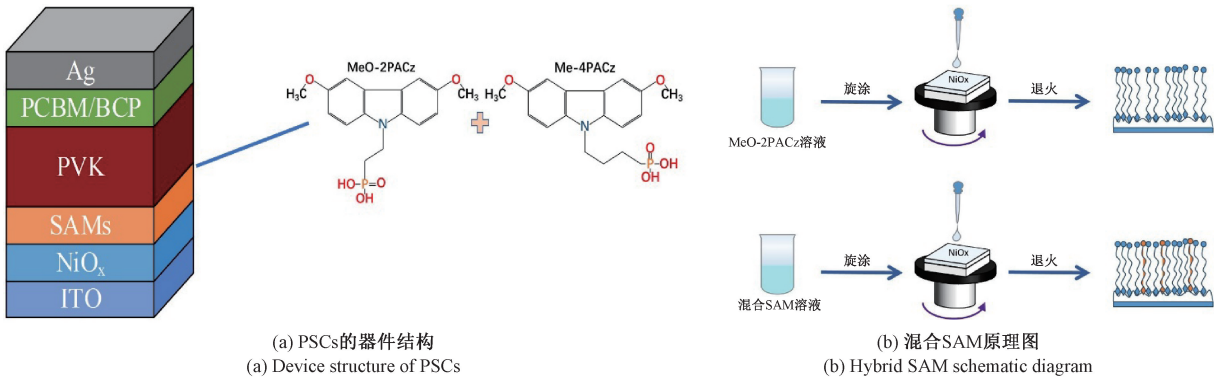


图1 PSCs 器件结构及混合 SAM 原理图

Fig. 1 PSCs device structure and hybrid SAM principle diagram

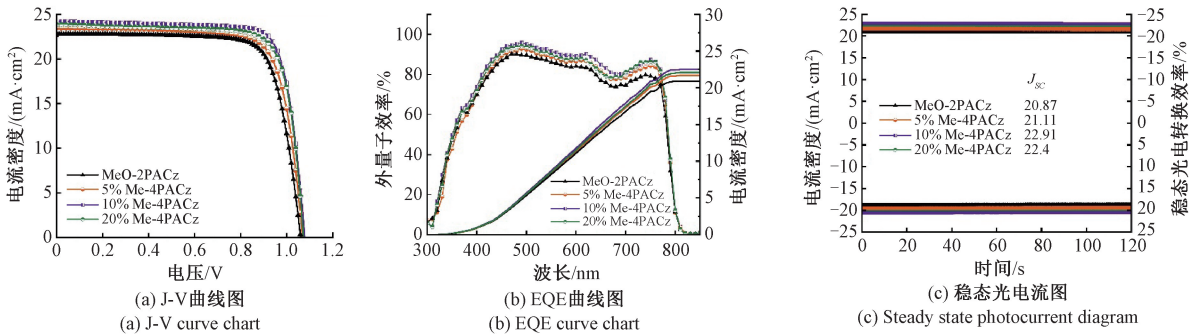


图2 基于不同 HTL PSCs 的光电性能

Fig. 2 Optoelectronic performance of different HTL PSCs

的效率。通过对 PSCs 的 EQE 谱积分计算得到的  $J_{sc}$  值分别为 22.49、22.06、21.69、21.22 mA/cm<sup>2</sup>。图 2(c) 中是对 PSCs 其光稳态电流进行测试, 可以看到 NiO<sub>x</sub>/MeO-2PACz 基的稳态光电流为 20.87 mA/cm<sup>2</sup>, 明显低于 NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基的稳态光电流, 随着 Me-4PACz 体积比的上升, NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基的稳态光电流高于 NiO<sub>x</sub>/MeO-2PACz 基的光稳态电流分别为 21.11、22.91、22.4 mA/cm<sup>2</sup>, 与前文中 J-V 曲线及 EQE 曲线趋势一致。MeO-2PACz 与各种体积比的 Me-4PACz 光伏参数的散点图如图 3 所示。发现 NiO<sub>x</sub>/MeO-2PACz 基 PSCs 的效率较低, NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基 PSCs 的效率普遍较高, 与 NiO<sub>x</sub>/MeO-2PACz 基的 PSCs 相比, Me-4PACz 体积占比 5% 和 10% 时效率依次提高, 但发现在 Me-4PACz 体积占比 20% 时效率因为  $J_{sc}$  和  $FF$  的降低开始有所下降。为了得出复合 HTL 薄膜的电子特性及 PSCs 效率先升高后降低的原因, 进行了紫外光电子能谱 (UPS) 分析测试, 图 4(a) 为 UPS 分析所得的界面能级图, 可以明显看出 M-SAM 的 HOMO 能级高于 MeO-2PACz 的 HOMO 能级。根据 UPS 测试结果计算得出功函数 (WF) 分别为 4.40、4.70、4.76、4.84 eV, 并计算得出相应的价带 ( $V_{BM}$ ) 分别为 4.87、5.21、5.26、5.33 eV。随着 Me-4PACz 体积占比的增加, NiO<sub>x</sub>/M-SAM 的  $V_{BM}$  也随之增加。这是因为 MeO-

2PACz 中 -OCH<sub>3</sub> 的氧原子通过孤对电子与磷酸基团 (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) 形成部分电荷补偿, 削弱了分子整体的偶极矩。此外, MeO-2PACz 中 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 对电荷分离的贡献有限。所以 MeO-2PACz 偶极矩较低, 仅约为 0.2 D。而 Me-4PACz 具有更长的 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, -CH<sub>3</sub> 的诱导效应 (-I) 和长链的空间隔离作用增强了分子内电荷分离, 形成更强的定向偶极场。同时, -CH<sub>3</sub> 不会像 -OCH<sub>3</sub> 那样产生电荷补偿效应, 从而保留更大的净偶极矩, 其偶极矩约为 1.7 D<sup>[33-34]</sup>。Me-4PACz 与 MeO-2PACz 混合获得了比 MeO-2PACz 更大的偶极矩, 偶极矩反映分子中电荷分布的情况, 并且偶极矩越大, HOMO 能级越深<sup>[27]</sup>。因此, 拥有不同偶极矩的 SAM 可以促进 HTL 能级排列。如图 4(b) 是根据计算结果绘制的能带图 (钙钛矿能级从文献中获得), 可以清楚的看到在 MeO-2PACz 中引入 Me-4PACz 可以促进 HTL 的能级排列。由此可以得出在 PSCs 中, HTL 能级变化并不是导致 20% Me-4PACz 效率下降的原因。而 M-SAM 的能级与钙钛矿层能级较为匹配, 也就是说, 借助构建起有序排列的能级体系, 其能够有选择性地对空穴进行传输转移。与此同时, 高效地阻拦电子, 遏制载流子的聚集堆积与复合重组现象, 进而实现  $J_{sc}$  以及  $FF$  的提升强化, 这一结果与前文测试结果相互对应。

为了进一步探究 NiO<sub>x</sub>/M-SAM 对钙钛矿薄膜的影



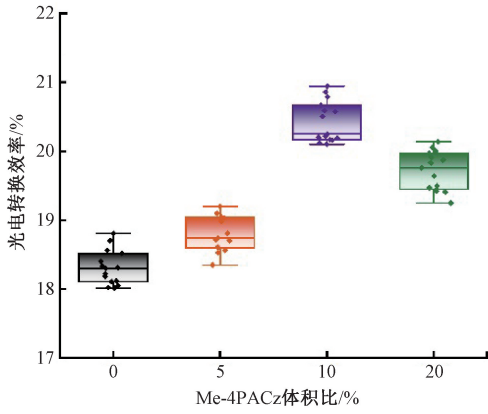


图 3 PCE 散点图  
Fig. 3 PCE scatter plot

响,以及导致电荷提取和输运增强的因素,对钙钛矿薄膜进行了场发射扫描电镜(FE-SEM)测试。如图 5(a)~(d)是 SEM 测试结果,SEM 图像显示不同 HTL 下钙钛矿薄膜形貌。NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基表面平整度更好,说明薄膜的生长更加有序。同时薄膜表面缺陷更少,这代表了钙钛矿薄膜的致密性提高,内部结构更加完整。这可能是由于 HTL 更加致密进而影响 HTL 上钙钛矿薄膜的形貌。根据 SEM 图像绘制了不同 HTL 下钙钛矿晶粒大小分布直方图,如图 5(e)~(h)所示,发现随着 Me-4PACz 体积比的增大,钙钛矿晶粒尺寸符合正态分布且呈现先增大后减小的趋势。NiO<sub>x</sub>/MeO-2PACz 基钙钛矿晶粒尺寸趋向在 0.13 μm,NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基明显钙钛矿晶粒尺寸增大且分布更加均匀,Me-4PACz 体积占比 5%、10% 和 20% 时晶粒

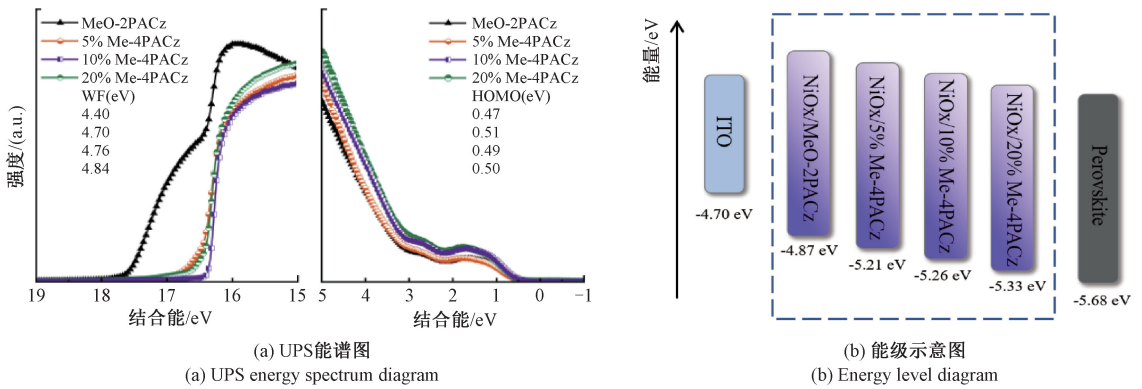


图 4 基于不同 HTL 的能级图

Fig. 4 Energy level diagrams based on different HTLs

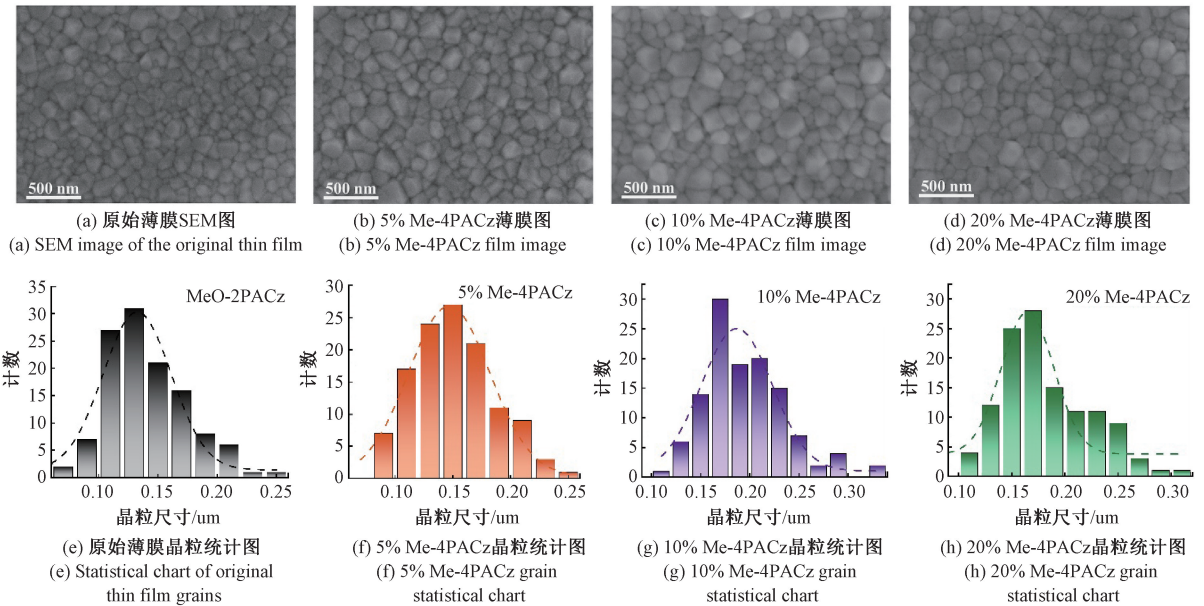


图 5 基于不同 HTL 下钙钛矿薄膜及晶粒统计图

Fig. 5 Statistics of perovskite thin films and grains based on different HTLs

尺寸趋向分别为 0.15、0.18 和 0.16  $\mu\text{m}$ ，这说明 M-SAM 有促进钙钛矿晶粒生长的作用。

本文还进行原子力显微镜 (AFM) 测试以探究不同衬底下钙钛矿薄膜形貌，图 6(a)~(d) 中显示 AFM 测试结果也有较大差异， $\text{NiO}_x/\text{MeO}-2\text{PACz}$  均方根粗糙度 (Rms) 12 nm，Me-4PACz 体积占比 10% 的钙钛矿薄膜 Rms 最小为 9.68 nm，而 Me-4PACz 体积占比 5% 和 20% 的 Rms 分别 11.1、10.9 nm。AFM 测试结果显示  $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  基 PSCs 的 Rms 普遍低于  $\text{NiO}_x/\text{MeO}-2\text{PACz}$  基 PSCs 的 Rms。且 Me-4PACz 体积比 10% 的钙钛矿薄膜 Rms 最低，这一测试结果表明  $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  有利于提高钙钛矿薄膜的平整度，提升了钙钛矿薄膜的致密性，这与 SEM 结果相互印证。而当 Me-4PACz 体积占比过大时，钙钛矿薄膜 Rms 增加到了 10.9 nm，此时 Rms 的增加引起钙钛矿薄膜平整度下降，这与 SEM 测试结果一致。

为了探究钙钛矿薄膜 Rms 增加的原因，本文进行了角接触测试来探究  $\text{NiO}_x/\text{MeO}-2\text{PACz}$  与  $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  表面疏水性。如图 6(e)~(h) 所示，在  $\text{NiO}_x/\text{MeO}-2\text{PACz}$  中

引入体积比逐渐增加的 Me-4PACz 之后， $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  薄膜的水接触角也开始逐渐增大，分别为  $73.7^\circ$ 、 $76.0^\circ$  和  $80.2^\circ$ 。相较于  $\text{NiO}_x/\text{MeO}-2\text{PACz}$  基的水接触角  $69.3^\circ$ ， $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  水接触角的进一步显著提升，意味着 M-SAM 在  $\text{NiO}_x$  表面所形成的锚定密度更高，极有可能造就更为疏水的表面特性。尤为值得关注的是，依据文献 [35] 的研究成果，HTL 层所具备的适度疏水性能够对钙钛矿晶体的生长起到积极的促进作用，这也恰好诠释了在 SEM 与 AFM 图像中所观测到的相关现象。角接触测量显示随着 Me-4PACz 比例增大，M-SAM 接触角不断增大，这表明了 Me-4PACz 的引入会增加 MeO-2PACz 的疏水性，进而影响钙钛矿薄膜的成膜。然而当水接触角过大时，PSCs 效率反而降低。这可能是因为 Me-4PACz 作为 HTL 尽管有更好的性能，但由于其拥有的高疏水性和溶液法工艺的多重作用，当 Me-4PACz 的体积比较高时疏水性过大，这会让 HTL 涂敷性显著降低，进而导致不能形成致密的 HTL 层，也会导致钙钛矿薄膜成膜不均匀，出现孔洞、缝隙等缺陷，结晶质量下降，从而影响 PSCs 的光电转换效率。

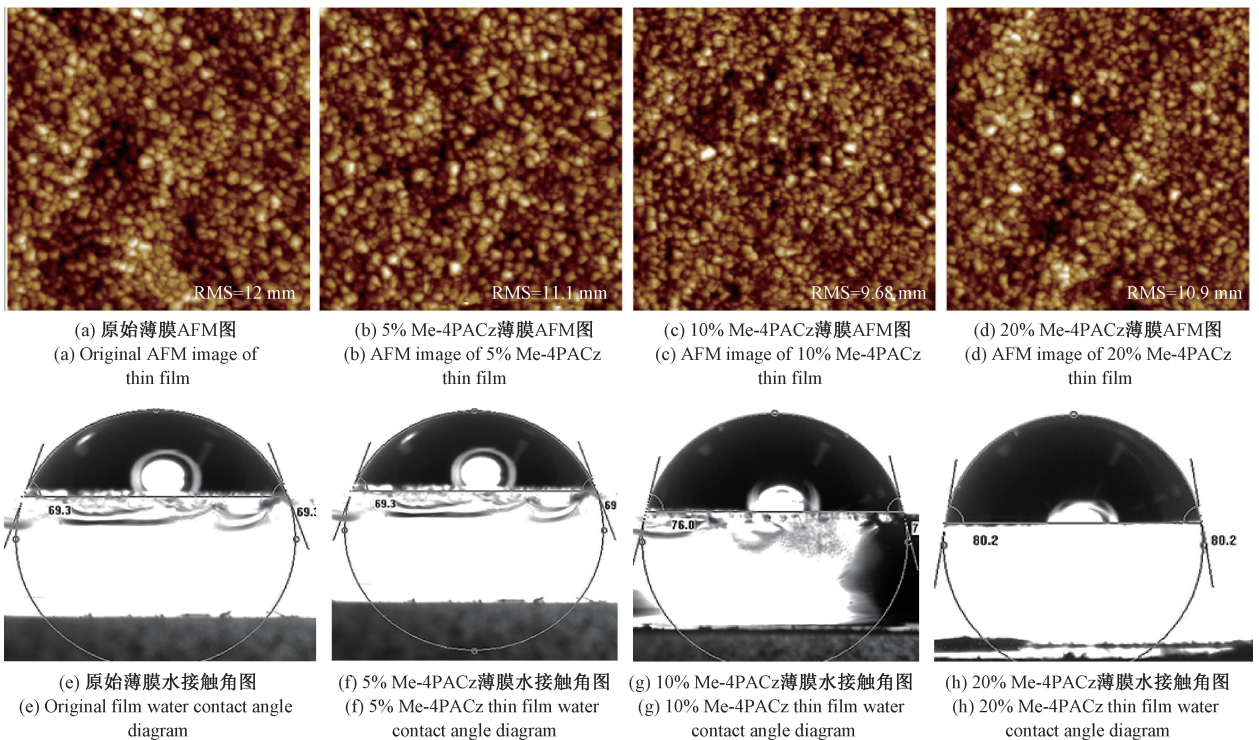


图 6 不同 HTL 下钙钛矿薄膜 AFM 图谱及不同 HTL 水接触角图谱

Fig. 6 AFM spectra of perovskite thin films under different HTLs and water contact angle spectra under different HTLs

图 7 为 X 射线衍射 (XRD) 测试图，XRD 图显示了典型钙钛矿晶体的衍射图，但  $\text{NiO}_x/\text{MeO}-2\text{PACz}$  基钙钛矿薄膜 (110) 晶面衍射峰强度与  $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  基相比较低，并且  $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  基随着 Me-4PACz 体积比的增大，(110) 晶面衍射峰上的强度先增大后降低。10% 体积 Me-4PACz (110) 晶面衍射峰的半高宽 (FWHM) 最窄，说明在这个晶面上晶粒生长充分，晶体结构有序性高，表明钙钛

矿薄膜的结晶度增强 [27]。同时还进行了紫外-可见 (UV-vis) 吸收光谱测试，如图 8 所示，UV-vis 吸收光谱表明  $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  基吸光度更好。为了了解 M-SAM 对钙钛矿下界面的钝化效果，还做了 EDS 测试，如图 9(a)~(d) 所示，发现  $\text{NiO}_x/\text{M-SAM}$  基钙钛矿薄膜 Pb 含量由 12.67% 下降到 9.95%。这可能是因为 MeO-2PACz 由于分子尺寸和形状的限制，难以完全覆盖钙钛矿表面，导致

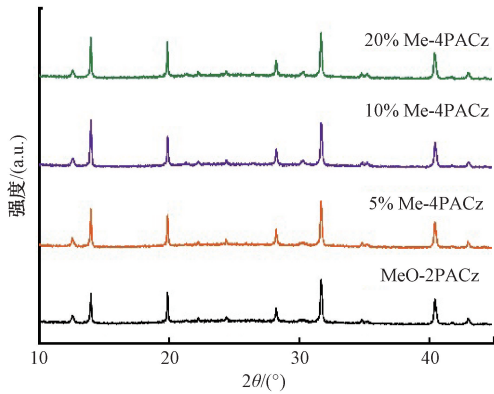


图 7 不同 HTL 下钙钛矿薄膜 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of perovskite thin films under different HTLs

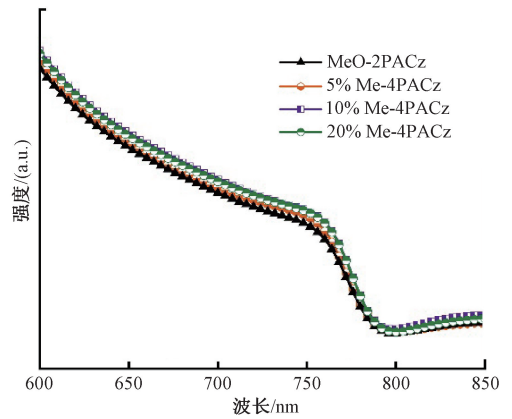
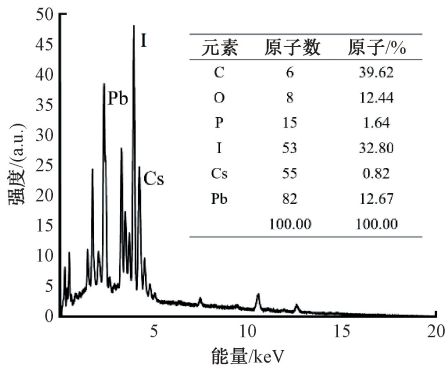


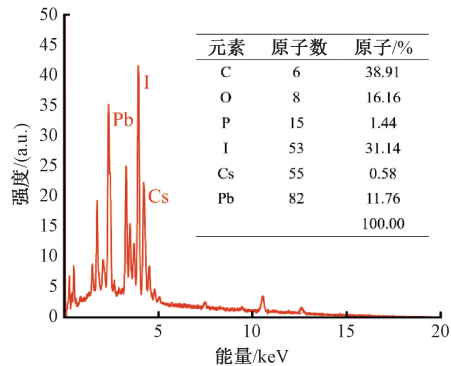
图 8 不同 HTL 下钙钛矿薄膜紫外吸收图谱

Fig. 8 UV absorption spectra of perovskite thin films under different HTLs



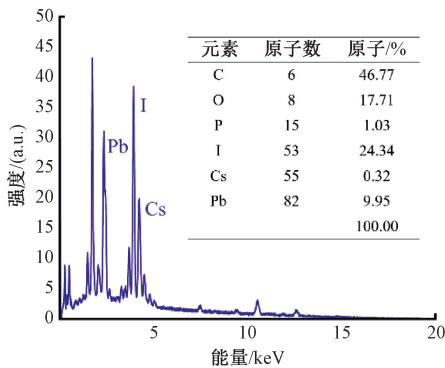
(a) 原始薄膜 EDS 图

(a) Original film EDS image



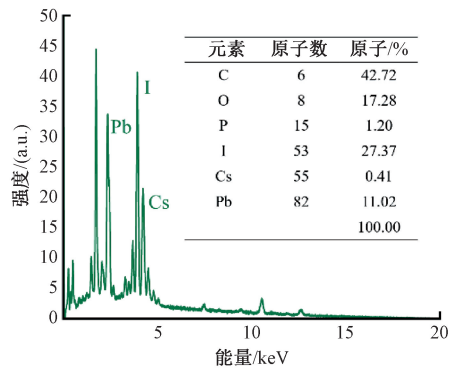
(b) 5% Me-4PACz EDS 图

(b) 5% Me-4PACz EDS plot



(c) 10% Me-4PACz EDS 图

(c) 10% Me-4PACz EDS image



(d) 20% Me-4PACz EDS 图

(d) 20% Me-4PACz EDS image

图 9 不同 HTL 下钙钛矿薄膜 EDS 图谱

Fig. 9 EDS spectra of perovskite thin films under different HTLs

部分  $Pb^{2+}$  未被钝化。而 Me-4PACz 可以通过咪唑基团之间的  $\pi-\pi$  堆积与 MeO-2PACz 发生化学耦合,从而避免了 MeO-2PACz 团簇,促进 MeO-2PACz 完全覆盖 HTL 表面<sup>[36-37]</sup>。并且 M-SAM 底部的  $-PO_3H_2$  可以和未成对的  $Pb^+$  离子配对,这是因为 M-SAM 的  $-PO_3H_2$  中氧原子的孤对电子转移到  $Pb^{2+}$  的 6p 轨道,导致  $Pb^{2+}$  氧化态的降低<sup>[38-39]</sup>。因此 M-SAM 可以有效钝化钙钛矿界面处  $Pb^{2+}$

缺陷。为了更加深入了解性能的提高,还进行了电学测量,进一步研究  $NiO_x/M-SAM$  基对 PSCs 的载流子传输和复合行为的影响,在暗态和 0.9 V 偏压下对 4 个器件进行了电化学阻抗谱(EIS)测试,其奈奎斯特曲线如图 10(a)所示,由图中的半圆直径大小可以直接反映薄膜中载流子的复合特性器件的载流子复合阻抗从  $340 \Omega$  ( $NiO_x/MeO-2PACz$  基器件)增加到  $810 \Omega$  (10% Me-4PACz 的  $NiO_x/$



M-SAM 基器件),增加了两倍以上,表明后者中载流子的非辐射复合很小,这有利于提高 PSCs 的光伏性能。其中 NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基器件的载流子复合阻抗随着 Me-4PACz

体积比升高,器件的载流子复合阻抗从 810 Ω 下降到 630 Ω,这结果表明过量 Me-4PACz 会导致 PSCs 电化学阻抗降低,进而影响 PSCs 效率。

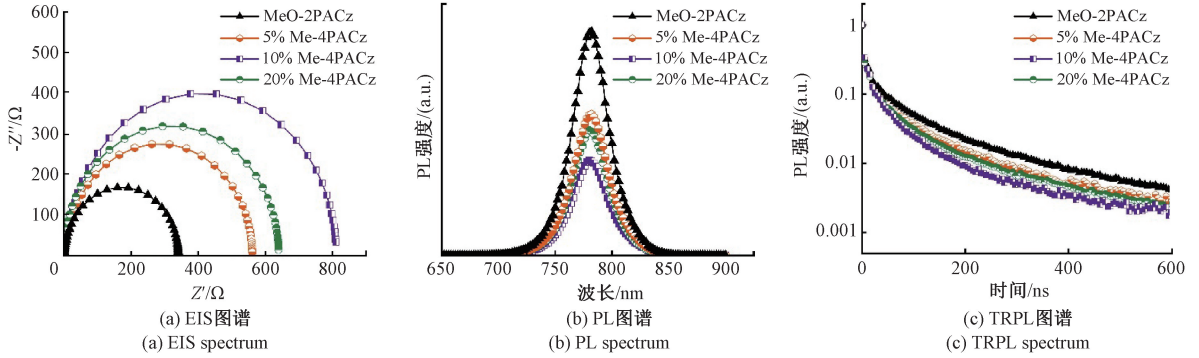


图 10 不同 HTL 下 EIS, PL 和 TRPL 图谱

Fig. 10 EIS, PL, and TRPL spectra under different HTLs

测试了不同基底钙钛矿薄膜的稳态光致发光(PL)光谱来研究光子载流子动力学变化。如图 10(b)所示, NiO<sub>x</sub>/MeO-2PACz 基钙钛矿薄膜表现出了更高的 PL 强度,而不同 Me-4PACz 体积比的 NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基 PL 强度较低,且 10% Me-4PACz 强度最低。表明基于 NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基的 HTL 具有更好的空穴提取和传输能力。随后进行了时间分辨光致发光(TRPL)测量来评估电荷载流子提取及寿命。如图 10(c)所示,它可以通过双指数衰减函数拟合,如式(1)所示。

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

在此函数中, C 为常数项, A<sub>1</sub> 与 A<sub>2</sub> 用以表征衰减幅度,而 τ<sub>1</sub> 和 τ<sub>2</sub> 则分别对应快速与慢速重组情形下的载流子寿命。随后,依据式(2):

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

对平均载流子寿命予以计算,相关计算参数如表 1 所示。

表 1 平均载流子寿命

Table 1 Average carrier lifetime

	τ <sub>1</sub> /ns	A <sub>1</sub>	τ <sub>2</sub> /ns	A <sub>2</sub>	τ <sub>avg</sub> /ns
0%	2.51	0.58	68.61	0.20	62.28
5%	2.94	0.61	55.16	0.19	47.66
10%	2.60	0.59	38.87	0.22	33.36
20%	2.03	0.62	46.87	0.19	41.40

可以明显看到 NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基平均载流子寿命出现显著变化,最高 62.28 ns 由降至 33.36 ns,这一现象有力地表明,改善 SAM 能更有效地从钙钛矿中提取空穴以防止电荷复合,这与稳态 PL 结果一致。

### 3 结 论

本文通过在 MeO-2PACz 中引入适量 Me-4PACz 来

改善 MeO-2PACz,最后与 NiO<sub>x</sub> 形成复合 HTL,此方法得到的复合 HTL 在一定程度上既保持 MeO-2PACz 良好的浸润性又优化了 HTL 与钙钛矿层之间的能级排列。这使得 NiO<sub>x</sub>/M-SAM 基可以提高钙钛矿薄膜的致密性,减少非辐射复合,促进钙钛矿薄膜的结晶,提高了 J<sub>sc</sub> 与 FF,最终将 p-i-n 器件结构 (ITO/NiO<sub>x</sub>/SAM/FA<sub>0.85</sub>Cs<sub>0.15</sub>PbBr<sub>0.15</sub>I<sub>0.85</sub>/PCBM/BCP/Ag) 的 PSCs 效率从 18.7% 提高到 20.76%。

### 参考文献

- [1] JIANG Q, TONG J H, XIAN Y M, et al. Surface reaction for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. Nature, 2022, 611(7935): 278-278.
- [2] 路凯. 钙钛矿薄膜太阳能电池在家用光伏发电系统中的应用[J]. 电子测量技术, 2017, 40(7): 31-34.  
LU K. Application of perovskite thin-film solar cells in household photovoltaic power generation system [J]. Electronic Measurement Technology, 2017, 40 (7): 31-34.
- [3] HANSORA D, YOO J W, MEHROTRA R, et al. All-perovskite-based unassisted photoelectrochemical water splitting system for efficient, stable and scalable solar hydrogen production[J]. Nature Energy, 2024, 9(3): 272-284.
- [4] PENG W, MAO K T, CAI F C, et al. Reducing nonradiative recombination in perovskite solar cells with a porous insulator contact[J]. Science, 2023, 379(6633): 683-690.
- [5] 朱显辉, 崔世炜, 鲁双峰. Bézier 函数协同改进松鼠搜索算法共同优化的光伏电池参数辨识[J]. 电子测量与仪器学报, 2024, 38(10): 191-200.  
ZHU X H, CUI SH W, LU SH F. Bézier function collaborative improvement squirrel search algorithm

- for photovoltaic cell parameter identification [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2024, 38(10): 191-200.
- [6] PARK J, KIM J, YUN H S, et al. Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides[J]. *Nature*, 2023, 616(7958): 724-730.
- [7] FEI C, LI N, WANG M, et al. Lead-chelating hole-transport layers for efficient and stable perovskite minimodules [J]. *Science*, 2023, 380 ( 6647 ): 823-829.
- [8] 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]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(1): 75-81.
- [9] ZHOU Y, HUANG X Z, ZHANG J S, et al. Interfacial modification of NiO<sub>x</sub> for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14 ( 25 ), DOI: 10.1002/aenm.202400616.
- [10] 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.
- [11] BOYD C C, SHALLCROSS R C, MOOT T, et al. Overcoming redox reactions at perovskite-nickel oxide interfaces to boost voltages in perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2020, 4(8): 1759-1775.
- [12] LI M J, ZHANG Z L, SUN J, et al. Perovskite solar cells with NiO<sub>x</sub> hole-transport layer[J]. *Journal of Semiconductors*, 2023, 44(10): 100201.
- [13] MANN D S, PATIL P, KIM D H, et al. Boron nitride-incorporated NiO<sub>x</sub> as a hole transport material for high-performance p-i-n planar perovskite solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477 ( 8 ), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228738.
- [14] ZUO L J, GU Z W, YE T, et al. Enhanced photovoltaic performance of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells through interfacial engineering using self-assembling monolayer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2674-2679.
- [15] SUN A X, TIAN C C, ZHUANG R S, et al. High open-circuit voltage (1.197 V) in large-area (1 cm<sup>2</sup>) inverted perovskite solar cell via interface planarization and highly polar self-assembled monolayer [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14 ( 8 ), DOI: 10.1002/aenm.202303941.
- [16] 谢光起, 马梦恩, 杨丹妮, 等. 双自组装单分子层修饰氧化镍制备高效率钙钛矿太阳能电池及组件[J]. *发光学报*, 2023, 44(6): 1023-1031.
- XIE G Q, MA M EN, YANG D N, et al. Preparation of high-efficiency perovskite solar cells and components by double self-assembled monolayer modification of nickel oxide [J]. *Acta luminescent Sinica*, 2023, 44(6): 1023-1031.
- [17] ZUO L J, CHEN Q, DE M N, et al. Tailoring the interfacial chemical interaction for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 269-275.
- [18] ISIKGOR F H, ZHUMAGALI S, T. MERINO L V, et al. Molecular engineering of contact interfaces for high-performance perovskite solar cells [J]. *Nature Reviews Materials*, 2023, 8(2): 89-108.
- [19] ZHAO J T, YANG X, ZHOU W B, et al. Performance amelioration of spray-coated perovskite solar cells utilizing a self-assembled monolayer [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(9): 3540-3549.
- [20] SUN J J, SHOU C H, SUN J S, et al. NiO<sub>x</sub> seeded self-assembled monolayers as highly hole-selective passivating contacts for efficient inverted perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2021, 5 ( 11 ), DOI: 10.1002/solr.202100663.
- [21] ALGHAMDI A R M, YANAGIDA M, SHIRAI Y, et al. Surface passivation of sputtered NiO<sub>x</sub> using a SAM interface layer to enhance the performance of perovskite solar cells[J]. *ACS omega*, 2022, 7(14): 12147-12157.
- [22] TAN Q, LI Z, LUO G, et al. Inverted perovskite solar cells using dimethylacridine-based dopants [J]. *Nature*, 2023, 620(7974): 545-551.
- [23] CHEN X, WANG Q, WEI H, et al. Minimizing the buried interfacial energy loss using a fluorine-substituted small molecule for 25.92%-efficiency and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(19): 7342-7354.
- [24] 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]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(16), DOI: 10.1002/ange.202401260.
- [25] YU B, WANG K, SUN Y, et al. Minimizing buried interface energy losses with post-assembled chelating molecular bridges for high-performance and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2025, 1(3), DOI: 10.1002/adma.202500708.
- [26] YANG J, MA Z, YOU W, et al. Synergetic interface

- and bulk defects modification with identical organic molecule for efficient inverted perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 2(3): 7832-7841.
- [27] 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.
- [28] ANGUS F J, YIU W K, MO H, et al. Understanding the impact of SAM fermi levels on high efficiency pin perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(42): 10686-10695.
- [29] YU S, XIONG Z, ZHOU H, et al. Homogenized NiO<sub>x</sub> nanoparticles for improved hole transport in inverted perovskite solar cells[J]. *Science*, 2023, 382(6677): 1399-1404.
- [30] LIU S, LI J, AO X, et al. Buried interface molecular hybrid for inverted perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2024, 632(8025): 536-542.
- [31] LIU H, DONG J, WANG P, et al. Suppressing the photoinduced halide segregation in wide-bandgap perovskite solar cells by strain relaxation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(41), DOI: 10.1002/adfm.202303673.
- [32] ZHANG J Q, YANG J, DAI R Y, et al. Elimination of interfacial lattice mismatch and detrimental reaction by self-assembled layer dual-passivation for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *ADVANCED ENERGY MATERIALS*, 2022, 12(18), DOI: 10.1002/aenm.202103674.
- [33] LEVINE I, ASHOURI A, MUSIENKO A, et al. Charge transfer rates and electron trap at buried interfaces of perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2021, 5(11): 2915-2933.
- [34] LUO X, LIU X, LIN X, et al. Recent advances of inverted perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(4): 1487-1506.
- [35] LIU M, BI L Y, JIANG W L, et al. Compact hole-selective self-assembled monolayers enabled by disassembling micelles in solution for efficient perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(46), DOI:10.1002/adma.202304415.
- [36] PICA G, PANCINI L, PETOUKHOFF C E, et al. Photo-ferroelectric perovskite interfaces for boosting V<sub>OC</sub> in efficient perovskite solar cells [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 8753.
- [37] LI C, ZHANG Z, ZHANG H, et al. Fully aromatic self-assembled hole-selective layer toward efficient inverted wide-bandgap perovskite solar cells with ultraviolet resistance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(1), DOI: 10.1002/anie.202315281.
- [38] GAO M Y, XU X H, TIAN H, et al. Enhancing efficiency of large-area wide-bandgap perovskite solar modules with spontaneously formed self-assembled monolayer interfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(15): 4015-4023.
- [39] ZHANG W H, CHEN L, ZOU Z P, et al. Defect passivation by a multifunctional phosphate additive toward improvements of efficiency and stability of perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(28): 31911-31919.

## 作者简介

张琳,副教授,硕士生导师,主要研究方向为热辐射传输。

E-mail:lzhang@nefu.edu.cn

关雪峰,硕士研究生,主要研究方向为钙钛矿太阳能电池。

E-mail:1922818216@qq.com

方兴,副教授,主要研究方向为热辐射传输。

E-mail:360922@qzc.edu.cn

林梦豪,硕士研究生,主要研究方向为钙钛矿太阳能电池。

E-mail:2385813777@qq.com

林杰(通信作者),副教授,硕士生导师,主要研究方向为能源高效利用、制冷低温、压缩机。

E-mail:jielin1031@outlook.com