

基于 ITO 修饰的聚酰亚胺基底 柔性钙钛矿太阳能电池

李一锋^{1)2)#} 李帆杭^{1)2)#} 何汝杨¹⁾ 王立坤²⁾ 万政慧²⁾
于东麒¹⁾ 朱江^{1)†} 王辉^{2)‡}

1) (辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

2) (中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

(2025 年 12 月 2 日收到; 2025 年 12 月 31 日收到修改稿)

以聚酰亚胺为基底的柔性钙钛矿太阳能电池因其出色的热稳定性和高功质比可应用于航天飞行器. 然而, 聚酰亚胺的金属电极会造成钙钛矿太阳能电池非辐射复合增大, 降低钙钛矿太阳能电池的转换效率. 因此, 本文介绍了一种采用 ITO 修饰策略来提升柔性钙钛矿太阳能电池转换效率的新方法. 通过在金属电极上沉积一层 ITO, 不仅提高了空穴传输层中 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例, 提高了空穴传输层的电导率, 还改善了钙钛矿薄膜成膜质量, 抑制了钙钛矿薄膜与氧化镍界面之间的非辐射复合. 基于 ITO 修饰策略制备的聚酰亚胺基底柔性钙钛矿太阳能电池转换效率达 17.91%. 本文为提升聚酰亚胺基底的柔性钙钛矿太阳能电池的转换效率提供了一种有效途径.

关键词: 聚酰亚胺, 柔性, 钙钛矿太阳能电池, 界面修饰, 反式

DOI: [10.7498/aps.75.20251648](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251648)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251648](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251648)

1 引言

随着航空航天技术、可穿戴电子设备、建筑一体化光伏及物联网技术的迅猛发展, 对轻量化、柔性和高效率的太阳能电池需求日益迫切^[1,2]. 柔性钙钛矿太阳能电池 (flexible perovskite solar cells, F-PSCs) 作为新一代光伏技术, 凭借其优异的机械柔韧性、高功率重量比和低成本的溶液加工工艺, 近年来引起了科研界的广泛关注^[3,4].

由于柔性基底的透明度不同, 如同柔性碲化镉太阳能电池一样^[5,6], 柔性钙钛矿太阳能电池可分为上结构 (superstrate) 电池和下结构 (substrate) 电池, 具体结构分别为: 透明柔性基底/透明导电氧化物/

钙钛矿电池层/金属电极和不透明柔性基底/金属电极/钙钛矿电池层/透明导电氧化物. 上结构电池主要采用透光性较好的柔性塑料基底, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 和聚萘二甲酸乙二醇酯 (polyethylene naphthalate, PEN). 2024 年, Chen 等^[7] 在 PET/ITO 基底上制备的小面积 (0.09 cm^2) 柔性钙钛矿太阳能电池, 转换效率达 23.01%. 2025 年, Chu 等^[8] 在 PEN/ITO 基底上制备的小面积 (1.01 cm^2) 柔性钙钛矿太阳能电池转换效率为 25.54%, 截至目前, 这是柔性钙钛矿太阳能电池转换效率最高值. 虽然以 PET 和 PEN 为基底的柔性钙钛矿太阳能电池转换效率取得了很大进展, 然而, 其较低的玻璃化转变温度不能承受航空航天环境巨大的温差变化^[9], 因此, 限制了其

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: zjryan@lnnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hwang1606@dicp.ac.cn

在航空航天领域的应用。

以柔性不锈钢为基底的下结构柔性钙钛矿太阳能电池具有较好的耐温性,可以满足航空航天领域对温度的需求. 由于不锈钢具有良好的导电性,所以可以直接制备钙钛矿电池层. 2020年, Feleki等^[10]在不锈钢基底上制备的柔性钙钛矿太阳能电池转换效率为11.5%. 2023年, Zheng等^[11]以不锈钢作为基底使用正辛基溴化铵钝化层提升器件性能,实现了17.1%的功率转换效率,这是当时不锈钢基底上钙钛矿电池报道的最高效率. 然而,由于不锈钢密度较大,经测算,当钙钛矿太阳能电池转换效率达到22%时,150 μm 厚的不锈钢基底柔性钙钛矿太阳能电池功质比仅为69 W/kg^[12],功质比不能满足航天飞行器的需求. 聚酰亚胺 (polyimide, PI) 因其出色的热稳定性、机械强度、化学耐受性和较轻的重量成为面向航天飞行器应用的柔性钙钛矿太阳能电池的理想基底选择之一. 目前以聚酰亚胺为基底的柔性钙钛矿太阳能电池研究较少. 此外,由于聚酰亚胺不透明并且不导电,因此,需要做成下结构电池并且需要沉积一层金属电极. 然而,在金属电极上直接制备钙钛矿电池对电池性能的影响尚不清楚.

基于此,本文制备了聚酰亚胺基底的柔性钙钛矿太阳能电池,并沉积一层ITO对金属电极进行修饰,研究了ITO修饰对基底物理性能以及钙钛矿电池性能的影响. 研究表明,ITO修饰不仅改善了基底的形貌,还提升了钙钛矿电池的性能,为制备聚酰亚胺为基底的柔性钙钛矿太阳能电池提供了新思路.

2 实验部分

2.1 实验材料与试剂

本研究中所用主要化学原料与试剂信息如下: PI基板由深圳瑞华泰薄膜科技股份有限公司供应;金属Ni蒸发料、空穴传输层 NiO_x 蒸发料以及修饰层ITO靶材($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2 = 95:5\%$,质量分数)均从中诺新材科技有限公司采购;钙钛矿前驱体材料 PbI_2 , CsI, FAI和MAcI采购自西安浴日光能股份有限公司,钙钛矿溶液所用溶剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF)与二甲基亚砜(DMSO)购于上海阿拉丁试剂有限公司;电子传输层[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)购自辽宁优选新能源科技有限公司,溶剂氯苯(CB)购自国药集团化学试剂有限

公司;浴铜灵(BCP)采购自西安浴日光能股份有限公司,溶剂异丙醇(IPA)购自国药集团化学试剂有限公司;ZnO纳米墨水购置于西格玛厂家.

2.2 柔性钙钛矿太阳能电池的制备

使用无水乙醇、去离子水依次在超声波浴中清洗PI衬底各40 min,在70 $^\circ\text{C}$ 的烘箱里烘干20 min备用. 然后放置在UV- O_3 设备中处理15 min,后转移至蒸发设备腔体中,真空度低于 1.3×10^{-3} Pa时,蒸镀厚度为200 nm金属Ni薄膜,可得PI/Ni的衬底结构.

将PI/Ni衬底放入平板磁控溅射设备中,溅射功率设置为280 W,氩气与氙气混合气($\text{O}_2:\text{Ar} = 1\%:99\%$)气流量比例为36 sccm:8 sccm (1 sccm = 1 mL/min),压强为 6.0×10^{-3} Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa),溅射时间为60 min,可得到结构为PI/Ni/ITO的衬底,ITO的厚度为430 nm.

将结构为PI/Ni/ITO和PI/Ni的衬底置于电子束蒸发设备腔体内,蒸镀 NiO_x 薄膜,厚度为23 nm,可得到结构为PI/Ni/ITO/ NiO_x 和PI/Ni/ NiO_x 的衬底.

称取 PbI_2 (958.6 mg), FAI (306.5 mg), CsI (40.6 mg)和MAcI (21.84 mg),置于装有磁力搅拌子的样品瓶中,并加入800 μL DMF与200 μL DMSO,将混合溶液置于磁力搅拌器上搅拌4 h以上,使其形成均匀的前驱体溶液. 根据各前驱体材料的分子量计算可得,所配制钙钛矿的化学组成为 $\text{Cs}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{PbI}_3$. 配置PCBM(10 mg/mL)的氯苯溶液和BCP的饱和异丙醇溶液,分别搅拌4 h以上. 将以上3种溶液用孔径为0.45 μm 的滤芯过滤,得到澄清的钙钛矿前驱体溶液、PCBM溶液和BCP溶液.

利用Plasma设备处理PI/Ni/ITO/ NiO_x 和PI/Ni/ NiO_x 衬底,将氩气流量设为23 sccm,对衬底预处理2.5 min以提升表面浸润性. 随后在氮气手套箱中进行钙钛矿前驱体溶液的旋涂: 首先以1000 r/min旋涂5 s,再以3000 r/min旋涂20 s,并在最后10 s滴加200 μL 氯苯作为反溶剂. 之后将样品置于110 $^\circ\text{C}$ 热台上退火20 min,并在氮气氛围中自然冷却. 最后旋涂电子传输层: 首先以3000 r/min旋涂PCBM溶液30 s,再以5000 r/min旋涂BCP溶液40 s,最后以3000 r/min的速度旋涂ZnO纳米墨水30 s,并置于100 $^\circ\text{C}$ 的热台上退

火 10 min.

最后将制备好的样品粘贴 0.07 cm² 的掩模板, 放入 ITO 磁控溅射设备中, 功率为 280 W, 氩气与 氩氧混合气 (O₂:Ar = 1%:99%) 气流量比例为 36 sccm:8 sccm, 压强为 6.0×10⁻³ Torr, 溅射时间为 30 min. 电池结构分别为 PI/Ni/ITO/NiO_x/PVK/PCBM/BCP/ZnO/ITO, PI/Ni/NiO_x/PVK/PCBM/BCP/ZnO/ITO.

2.3 测试与表征

本研究材料表征与器件性能测试均采用以下方法完成: ITO 厚度采用 BURKER DektakXT 台阶仪进行测试; 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 图像采用日立 SU8020 拍摄; X 射线衍射 (XRD) 图谱通过 Cu K_{α1} 辐射的 SmartLab 衍射仪 ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) 测试; 原子力显微镜 (AFM) 形貌测量在 Bruker Nanowizard 4XP 系统上采用 SCM-PIT-v2 探针实施; X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS) 与紫外光电子能谱 (ultraviolet photo-electron spectroscopy, UPS) 分析在 Thermo ESCALAB 250Xi 上进行测试; Mott-Schottky 测试由 Zahner Zennium IM6e 电化学工作站完成; 稳态光致发光光谱 (steady-state photoluminescence, PL) 与时间分辨光致发光光谱 (time-resolved photoluminescence, TRPL) 使用爱丁堡仪器 FLS920 谱仪在室温大气环境下采集; 空间电荷限制电流 (SCLC) 测试在 Keithley 2450 数字源表

暗态条件下进行, 电压扫描范围设定为 -3—3 V; 电流密度-电压 ($J-V$) 特性曲线通过 Keysight B2901A 源表在 1.2 — -0.1 V 范围以 0.02 V 步长扫描测得; 瞬态飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 分析则利用 IMS 7F-AUTO 仪器完成.

3 结果与讨论

3.1 ITO 修饰对金属电极及氧化镍薄膜性能的影响

为了研究 ITO 修饰对金属电极及空穴传输层氧化镍薄膜形貌的影响, 分别对 PI/Ni, PI/Ni/ITO, PI/Ni/NiO_x 和 PI/Ni/ITO/NiO_x 四种基底进行扫描电子显微镜测试, 如图 1 所示. 由图 1(a) 可以看出, PI/Ni 表面有裂缝, 如图中红圈处所示. 这主要是由于 Ni 金属与 PI 基底结合性差引起的, 裂纹的存在会使后续生长的 NiO_x 不连续, 如图 1(c) 所示, 在 PI/Ni 上蒸镀 NiO_x 后, 裂纹仍旧存在. 在 PI/Ni 基底上沉积一层 ITO, 裂纹消失, 如图 1(b) 所示, 说明 ITO 有效地填充了 Ni 表面金属电极的裂纹. 在 PI/Ni/ITO 上沉积 NiO_x 变得连续, 依旧没有裂纹, 如图 1(d) 所示.

为了进一步探究 ITO 修饰对氧化镍浸润性的影响, 对 PI/Ni/NiO_x 和 PI/Ni/ITO/NiO_x 两种样品使用接触角测量仪进行水接触角测试, 通过液滴在薄膜表面的形态计算接触角大小^[13,14], 以评估薄膜的润湿性, 如图 1(e), (f) 所示. 可以看出, 在 Ni

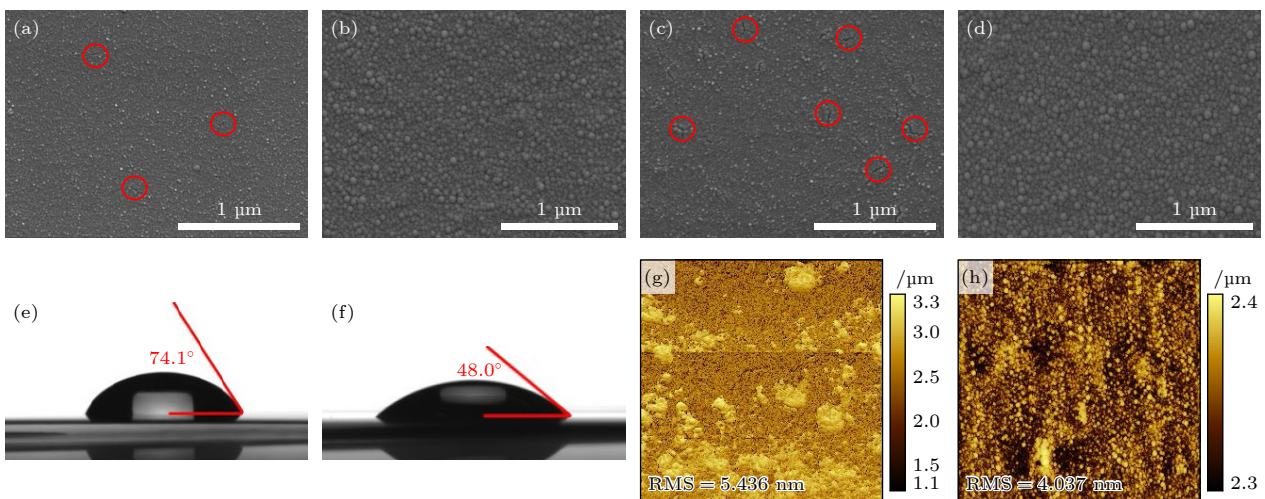


图 1 (a) PI/Ni, (b) PI/Ni/ITO, (c) PI/Ni/NiO_x 和 (d) PI/Ni/ITO/NiO_x 基底的 SEM 图; (e) PI/Ni/NiO_x 和 (f) PI/Ni/ITO/NiO_x 样品的水接触角; (g) PI/Ni/NiO_x 和 (h) PI/Ni/ITO/NiO_x 样品的 AFM 图

Fig. 1. SEM image of (a) PI/Ni, (b) PI/Ni/ITO, (c) PI/Ni/NiO_x, (d) PI/Ni/ITO/NiO_x substrate: water contact angle of (e) PI/Ni/NiO_x; (f) PI/Ni/ITO/NiO_x; AFM image of (g) PI/Ni/NiO_x; (h) PI/Ni/ITO/NiO_x.

表面沉积一层 ITO 后, NiO_x 的水接触角由 74.1° 降低到 48.0° , 表明经 ITO 修饰后 NiO_x 的浸润性得到了改善, 浸润性增大有助于钙钛矿薄膜的沉积^[15,16]. 之后, 对两种样品进行了 AFM 测试, 如图 1(g), (h) 所示. 可以看出, 经 ITO 修饰后, PI/Ni/ITO/ NiO_x 的粗糙度由 5.436 nm 下降到 4.037 nm . 高粗糙度会提供更多成核位点, 通常导致更高成核密度和更小晶粒. 因此, 基底粗糙度的降低会使后续生长的钙钛矿晶粒增大.

为了对氧化镍薄膜进行成分分析, 对 PI/Ni/ NiO_x 和 PI/Ni/ITO/ NiO_x 衬底, 采用 XPS 进行 Ni $2p_{3/2}$ 和 O $1s$ 的测试与分析, 以确定 Ni 和 O 的化学态及相对含量的变化, 如图 2(a)–(d) 所示. 从图 2(a), (b) 的 XPS 谱图可以看出: 位于 860.8 eV 的峰是卫星峰; 两种薄膜中均存在 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 两种氧化态, 位于 853.7 eV 的峰对应 Ni^{2+} , 属于 Ni-O 八面体键合构型; 位于 855.6 eV 的峰对应由 Ni 空位诱导所产生的 Ni^{3+} , 从而增强 NiO_x 薄膜的导电性和电荷传输特性^[17]. 此外, 可通过对 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的积分面积之比来评估薄膜的半导体性能, 对于未经 ITO 修饰的 PI/Ni/ NiO_x 薄膜的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的积分面积之比为 2.37; 而经过 ITO 修饰的

PI/Ni/ITO/ NiO_x 薄膜中, 该比例提升至 4.56, 这表明 ITO 的修饰提高了 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例. 高价态 Ni 的含量显著增大, 会使得薄膜的导电能力增强^[13,18]. 图 2(c), (d) 为 O $1s$ 的 XPS 谱图, 529.5 eV , 531 eV 和 532.5 eV 信号峰分别对应 NiO , Ni_2O_3 和表面羟基 ($-\text{OH}$) 的特征峰. 从图 2(c), (d) 可看出: 未经过 ITO 修饰的 PI/Ni/ NiO_x 薄膜中, Ni_2O_3 对应的峰相对强度较弱; 经过 ITO 修饰后, Ni_2O_3 的特征峰相对强度明显增强, 同时 $-\text{OH}$ 的峰相对强度变低. 研究显示, 氧化镍表面的羟基 ($-\text{OH}$) 基团会引发钙钛矿薄膜的去质子化反应, 从而导致材料性能下降^[19]. 因此, ITO 修饰有利于提升氧化镍以及钙钛矿薄膜质量.

为了探究 Ni^{3+} 含量升高的原因, 对 PI/Ni/ NiO_x /PVK 和 PI/Ni/ITO/ NiO_x /PVK 两种样品进行了瞬态飞秒二次离子质谱 (ToF-SIMS) 测试, 如图 2(e), (f) 所示. 从图 2 可以看出, 未修饰样品中氧化镍层的 Ni 元素含量较高, 而经过 ITO 修饰处理后, Ni 元素含量较低. 由此可以推断, 未经 ITO 修饰的样品, 底电极 Ni 与氧化镍直接接触, 在氧化镍退火过程中, Ni 与 Ni_2O_3 发生还原反应, 生成 NiO , 反应方程见 (1) 式; 而经过 ITO 修饰后的

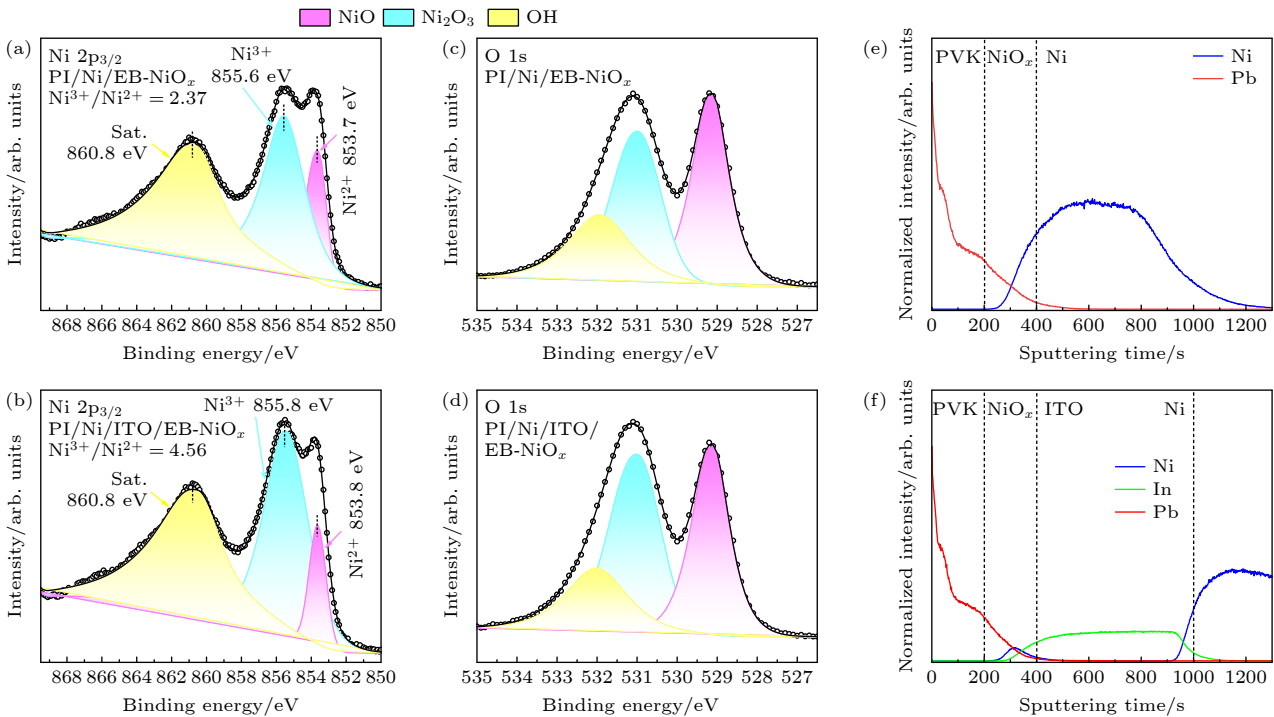


图 2 Ni $2p_{3/2}$ 的 XPS 光谱, 其中 (a) PI/Ni/ NiO_x , (b) PI/Ni/ITO/ NiO_x ; O $1s$ 的 XPS 光谱, 其中 (c) PI/Ni/ NiO_x , (d) PI/Ni/ITO/ NiO_x ; ToF-SIMS 图谱, 其中 (e) PI/Ni/ NiO_x /PVK, (f) PI/Ni/ITO/ NiO_x /PVK

Fig. 2. Ni $2p_{3/2}$ XPS spectra of (a) PI/Ni/ NiO_x , (b) PI/Ni/ITO/ NiO_x ; O $1s$ XPS spectra of (c) PI/Ni/ NiO_x , (d) PI/Ni/ITO/ NiO_x ; ToF-SIMS images of (e) PI/Ni/ NiO_x /PVK, (f) PI/Ni/ITO/ NiO_x /PVK.

样品, ITO 能够阻挡底电极 Ni 单质与氧化镍的化学反应, 因此, 氧化镍中 Ni³⁺ 的含量比较高.



之后, 我们对两种器件 PI/Ni/NiO_x/Au 和 PI/Ni/ITO/NiO_x/Au 进行 *I-V* 测试, 来测定不同底电极的空穴传输层的电导率, 如图 3 所示. 薄膜的电导率为

$$\sigma = IL/(VS), \quad (2)$$

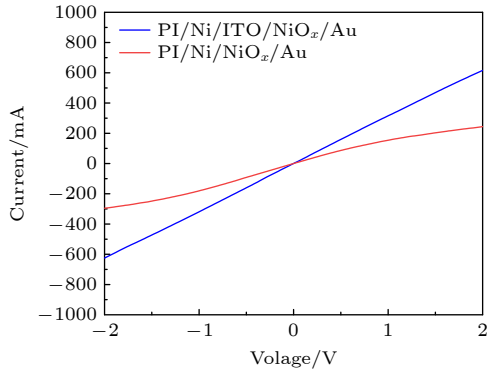


图 3 未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 的 NiO_x 的 *I-V* 曲线

Fig. 3. The *I-V* curves of NiO_x without ITO modification (red line) and with ITO modification (blue line).

其中, *L* 为氧化镍薄膜厚度, *S* 为氧化镍薄膜面积, *V* 为测试电压, *I* 为测试电流. 测试样品氧化镍薄膜厚度 *L* 为 23 nm, 面积 *S* 为 0.07 cm², 由图 3 和 (2) 式计算可得, 经 ITO 修饰后氧化镍薄膜的电导率从 4.43×10⁻⁶ S/cm 提升至 1.02×10⁻⁵ S/cm. 这说明 ITO 的修饰增强了空穴传输层的导电性.

3.2 ITO 修饰对钙钛矿薄膜性能的影响

为了了解钙钛矿结晶状态, 针对 PI/Ni/NiO_x/PVK 与 PI/Ni/ITO/NiO_x/PVK 两种不同结构, 采用 SEM 测试技术分别观察钙钛矿薄膜的表面形貌特征, 如图 4(a), (b) 所示. 从 SEM 测试结果可以清晰直观地观察到, 无 ITO 修饰的 PI/Ni/NiO_x/PVK 薄膜, 钙钛矿晶粒尺寸相对较小, 晶界较多; 而经 ITO 修饰后, 钙钛矿薄膜晶粒尺寸变大, 晶界变少, 载流子传输过程中复合也会变少^[20,21]. 图 4(c), (d) 是钙钛矿粒径尺寸统计分布图. 从粒径分布直方图可以清晰观察到: 对于 PI/Ni/NiO_x/PVK 样品, 钙钛矿粒径主要集中在 0.2—0.3 μm 区间, 最大的晶粒尺寸达到 0.6 μm; 对于 PI/Ni/ITO/NiO_x/PVK 样品, 钙钛矿粒径主要集中在 0.5—0.6 μm 区间, 最大的晶粒尺寸达到 0.9 μm, 表明 ITO 的

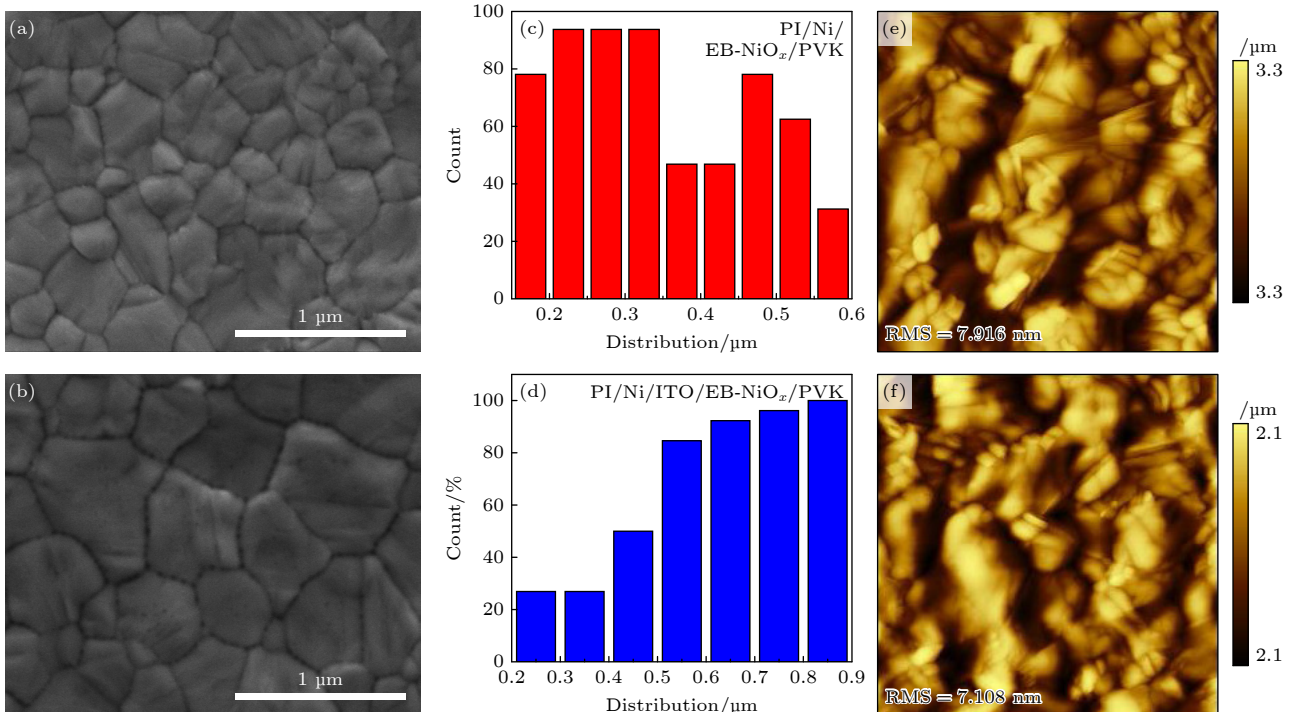


图 4 (a), (c), (e) 基底未经修饰的钙钛矿薄膜和 (b), (d), (f) 基底经 ITO 修饰后的钙钛矿薄膜的 SEM 图、粒径统计图和 AFM 图

Fig. 4. (a), (b) SEM images, (c), (d) particle size distribution graph, and (e), (f) AFM images for (a), (c), (e) perovskite film on unmodified substrate and (b), (d), (f) perovskite film on ITO-modified substrate.

修饰促使钙钛矿晶粒进一步向大尺寸生长. 这是由于经 ITO 修饰后水的接触角变小, 浸润性增强有利于钙钛矿晶粒的生长 [22]. 对钙钛矿样品进行原子力显微镜 (AFM) 测试, 如图 4(e), (f) 所示. 从 AFM 图像可以清晰看到: 对于 PI/Ni/NiO_x/PVK 样品, 其粗糙度为 7.916 nm; 对于 PI/Ni/ITO/NiO_x/PVK 样品, 粗糙度降至 7.108 nm, 表面变得更为平整. 平整的钙钛矿表面将使电子层与钙钛矿层结合更加紧密, 能够减少载流子传输的损失.

为探究 ITO 修饰对钙钛矿薄膜结晶的影响, 对修饰前后的样品进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, 结果如图 5 所示. 与未修饰的薄膜相比, 经 ITO 修饰的样品在 (001) 晶向衍射峰强度显著提高, 且半峰宽 (FWHM) 由 0.119° 减小至 0.101°, 表明其晶体结构更为有序, 结晶度得到改善, 这与上述实验结论一致.

此外, 还对钙钛矿薄膜进行 PL 和 TRPL 谱测试, 以考察 ITO 修饰对空穴传输层提取光生载流子能力的影响. 从图 6(a) 可以看出, 经 ITO 修

饰后, 样品的 PL 峰强度减弱, 说明光生载流子可以快速从钙钛矿薄膜中被提取出来, 这表明 ITO 修饰策略有效提升了氧化镍空穴传输层的电荷提取效率. 从图 6(b) 可以看出, 有 ITO 修饰的 PI/Ni/ITO/NiO_x/PVK 器件比无 ITO 修饰的 PI/Ni/NiO_x/PVK 器件的荧光衰减更快. 载流子寿命的计算可通过双指数模型拟合 TRPL 衰减曲线实现 [23]:

$$f(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + B. \quad (3)$$

平均寿命由 (4) 式计算得出:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (4)$$

式中, τ_1 和 τ_2 分别为快速和慢速衰减分量的时间常数, A_1 和 A_2 对应衰减幅度, B 为常数项, 载流子寿命的具体计算参数详见表 1. 由表 1 可知, ITO 修饰后, 钙钛矿薄膜的光生载流子平均寿命为 362.25 ns, 较未修饰样品 (731.61 ns) 缩短了 369.36 ns. 这一现象可归因于 ITO 修饰对氧化镍缺陷的抑制作用, 该修饰不仅减少了界面之间的非辐射复合, 还加速了光生载流子的快速提取 [24,25],

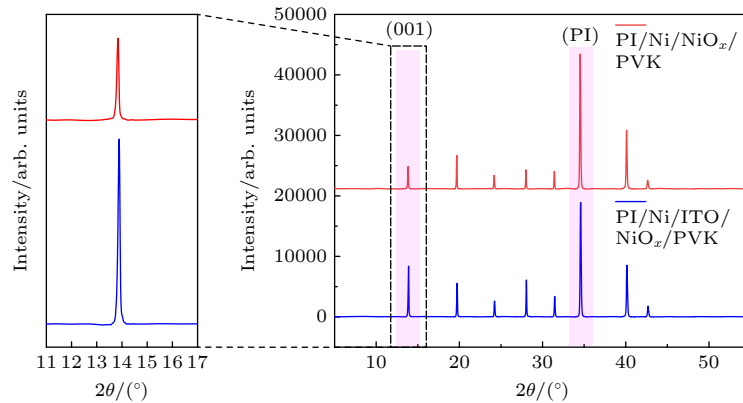


图 5 基底未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

Fig. 5. XRD spectra of perovskite films without ITO modification (red line) and with ITO modification (blue line).

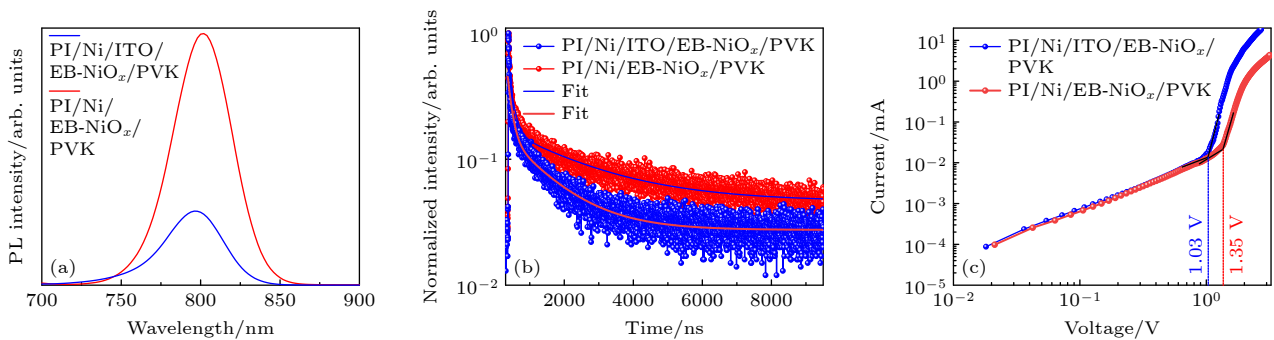


图 6 基底未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 的钙钛矿薄膜的 (a) PL 图谱、(b) TRPL 图谱和 (c) SCLC 图谱

Fig. 6. (a) PL, (b) TRPL, and (c) SCLC spectrum of perovskite films on unmodified substrate (red line) and on ITO-modified substrate (blue line).

与 PL 测试得到的结论一致.

表 1 钙钛矿薄膜 TRPL 谱图拟合参数

Table 1. Fitting parameters of TRPL spectra for perovskite films.

	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	$T_{\text{average}}/\text{ns}$
PI/Ni/NiO _x /PVK	2257.30	141.33	135.98	6027.79	731.61
PI/Ni/ITO/NiO _x /PVK	121.31	6040.55	162.25	1240.32	362.25

为进一步量化钙钛矿薄膜的陷阱态密度, 通过电流-电压测试对有无 ITO 修饰的样品进行空间电荷限制电流 (SCLC) 表征, 如图 6(c) 所示. SCLC 曲线不同偏压范围对应的的作用机制不同. 低偏压下曲线呈线性关系, 对应欧姆导电机理; 当偏压高于陷阱填充极限电压 (V_{TFL}) 时, 电流显著上升, 体现缺陷态的逐步被填充过程^[26,27]. ITO 修饰与未修饰样品的 V_{TFL} 分别为 1.03 V 和 1.35 V, 相应陷阱态密度 (N_t) 可通过 (5) 式^[28] 计算得出:

$$N_t = 2\epsilon\epsilon_0 V_{\text{TFL}} / (eL^2), \quad (5)$$

式中, ϵ 为相对介电常数 (46.9), ϵ_0 为真空介电常数 (8.8542×10^{-14} F/cm), V_{TFL} 取自图 6(c) 中的数值, e 为电子电荷量 (1.602×10^{-19} C), L 为钙钛矿

薄膜的厚度 (约为 500 nm). 依据 (5) 式计算出有无 ITO 修饰的钙钛矿表面缺陷密度 N_t 分别为 $2.13 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.79 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 结果表明, ITO 修饰可使钙钛矿薄膜的 V_{TFL} 减小、缺陷态密度降低, 其核心原因在于薄膜表面平滑度的改善与界面缺陷的减少, 最终实现了电荷的有效传输.

3.3 ITO 修饰对钙钛矿电池性能的影响

对有无 ITO 修饰的钙钛矿太阳电池进行 $I-V$ 测试. 电池的光电性能参数转换效率 (PCE)、开路电压 (V_{oc})、短路电流密度 (J_{sc}) 和填充因子 (FF) 的统计如图 7(a)–(d) 所示. 相比于没有 ITO 修饰的器件, 有 ITO 修饰的器件光电转换效率、电流密度、开路电压、填充因子均有所提升, 有无 ITO 修饰的电池最高转换效率分别达到 17.91% 和 16.19%. $J-V$ 曲线如图 8(a) 所示, 具体参数如表 2 所列.

表 2 钙钛矿电池 $J-V$ 测试参数

Table 2. $J-V$ parameters of perovskite solar cell.

Devices	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
PI/Ni/NiO _x /PVK	1.0843	20.83	71.67	16.19
PI/Ni/ITO/NiO _x /PVK	1.1087	21.19	76.22	17.91

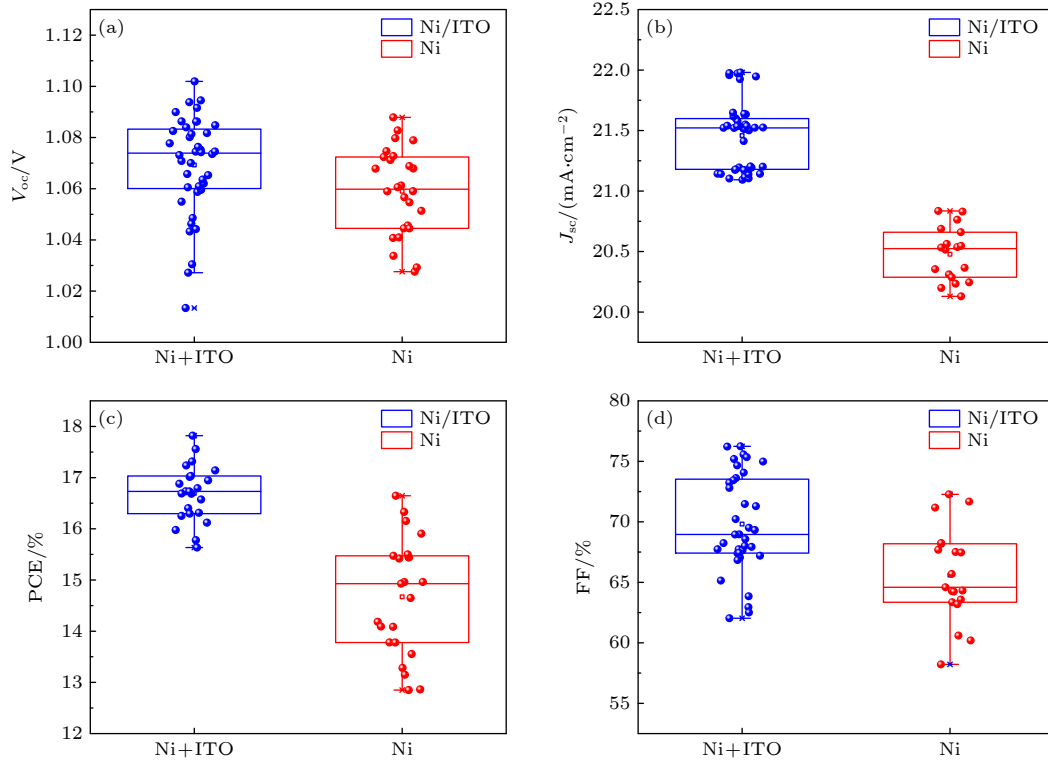


图 7 基底未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 钙钛矿电池的 (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) PCE 和 (d) FF 箱线图

Fig. 7. (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) PCE, and (d) FF box plots of perovskite cells on unmodified substrate (red line) and on ITO-modified substrate (blue line).

相比于其他柔性钙钛矿太阳电池^[29-31], 聚酰亚胺基底钙钛矿电池的短路电流密度偏低, 因此, 测试了电池的外量子效率 (EQE), 如图 8(b) 所示. 从图 8(b) 可以看出, 没有 ITO 修饰的电池积分电流密度为 20.53 mA/cm², 有 ITO 修饰的电池积分电流密度为 20.91 mA/cm², 这与表 2 中的电流密度基本一致. 从 EQE 曲线可以看出, 量子效率在 450 nm 和 650 nm 波长比较低, 这与顶电极 ITO 的透光率曲线相一致, 如图 8(c) 所示, 说明较小的电流密度是由于顶电极 ITO 透光率较低引起的. 在未来的研究中, 可通过优化顶电极 ITO 的性能来提升电池的电流密度.

为分析 ITO 修饰对钙钛矿电池填充因子的作用机制, 测试了器件的开路电压随入射光强的变化, 如图 9(a) 所示. 对于有 ITO 修饰的器件, 开路电压随光强增加的斜率为 $1.43k_B T/q$ (其中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, q 为电子电荷); 而无 ITO 修饰的器件斜率为 $1.48k_B T/q$. 斜率与 $k_B T/q$ 的偏差被指定为陷阱辅助复合^[32]. 斜率越小, 表明界面处的非辐射复合受到抑制, 更有利于光生载流子

的高效分离与收集, 进而提升了填充因子. 为研究 ITO 修饰策略对开路电压的影响, 测量了电池的电容-电压关系曲线, 结果如图 9(b) 所示. Mott-Schottky^[33,34] 方程为

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(V_{bi} - V - \frac{k_B T}{e} \right), \quad (6)$$

式中, C 为电容, N_D 为施主密度, k_B 为玻尔兹曼常数, V 为外部施加电压, V_{bi} 为内建电势, e 为电子所带电荷量, T 为绝对温度. 由图 9(b) 以及 (6) 式计算可得, ITO 修饰后器件的内建电势从 1.06 V (未修饰) 提高至 1.10 V. 高的内建电势 (V_{bi}) 体现出器件内部存在更强的内建电场, 其核心作用在于促进光生载流子 (电子-空穴对) 的分离并抑制复合过程, 最终实现开路电压 (V_{oc}) 的优化提升. 之后, 对有无 ITO 修饰的两种样品在暗态条件下进行 $J-V$ 特性测试, 获取电流密度随电压的变化曲线, 如图 9(c) 所示. 从暗态 $J-V$ 曲线可以清晰看到, 在电压范围为 -3—3 V 内, 没有 ITO 修饰的器件在暗态下的电流密度明显高于有 ITO 修饰的器件.

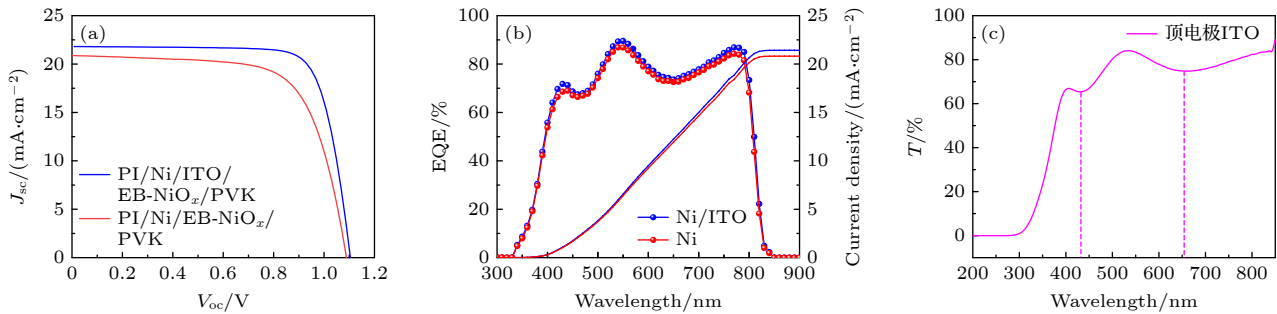


图 8 基底未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 钙钛矿电池的 (a) $J-V$ 曲线、(b) EQE 图像和 (c) 顶电极 ITO 的透过率
Fig. 8. (a) $J-V$ curves, (b) EQE images, and (c) transmittance of the top electrode ITO of perovskite cells on unmodified substrate (red line) and on ITO-modified substrate (blue line).

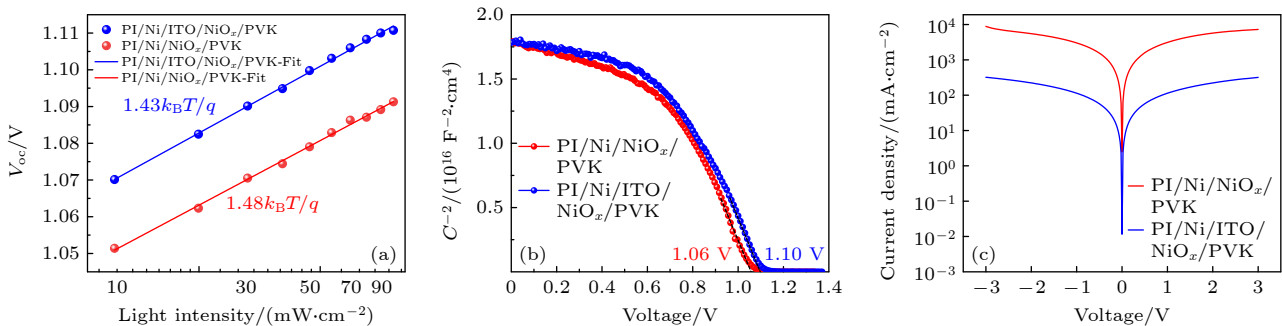


图 9 基底未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 钙钛矿电池的 (a) 开路电压随光强变化曲线、(b) 莫特-肖特基曲线、(c) 暗态电流曲线

Fig. 9. (a) Voltage with light intensity variation, (b) Mott-Schottky curves, and (c) dark current curves of perovskite cells on unmodified substrate (red line) and on ITO-modified substrate (blue line) curves.

这一现象表明, ITO 的修饰能够有效增大电池的并联电阻, 抑制器件暗态下的漏电流.

器件中各功能层的能级匹配情况对载流子的有效传输与收集起着决定性作用, 直接影响器件的整体性能. 因此, 我们对有无 ITO 修饰的氧化镍以及钙钛矿进行紫外光电子能谱 (UPS) 测试, 并绘制了能级结构图, 结果如图 10 所示.

材料的费米能级 (E_F) 可依据 (7) 式进行计算:

$$E_F = 21.22 \text{ eV} - E_{\text{cut}}, \quad (7)$$

其中, E_{cut} 是二次电子截止边的结合能, 即图 10(a),

(d) 的截距, 21.22 eV 是 He 的发射能量. 再依据测得的价带顶与费米能级的距离, 即图 10(b), (e) 中的截距, 可计算出价带最大值 (E_{VBM}). 依据 UV-Vis 光谱, 如图 10(c) 所示 ($F(R)$ 为 Kubelka-Munk 函数), 计算出的截距可确定材料的光学带隙 (E_g), 再依据 (8) 式可计算出导带最小值 (E_{CBM}):

$$E_g = E_{\text{CBM}} - E_{\text{VBM}}. \quad (8)$$

依据上述测试和计算, 绘制了两种电池能级结构, 如图 10(f) 所示. 从图 10(f) 可以看出, 有 ITO 修饰的氧化镍的 E_{VBM} 由 -6.18 eV 提高至 -6.10 eV,

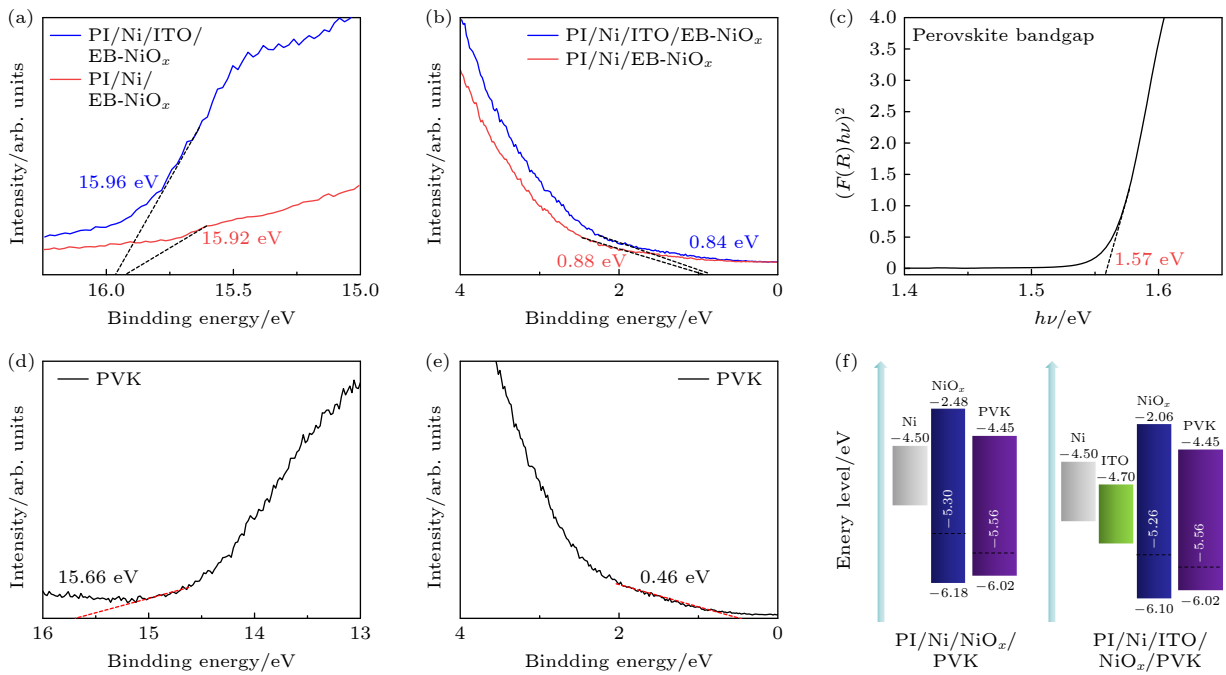


图 10 基底未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 的 NiO_x 的 (a), (b) UPS 图、(c) 钙钛矿薄膜带隙图、(d), (e) 钙钛矿薄膜的 UPS 图, 以及 (f) 能级图

Fig. 10. (a), (b) UPS spectra, (c) band gap diagram of perovskite films, (d), (e) UPS spectra of perovskite films, and (f) energy level diagram of NiO_x without ITO modification (red line) and with ITO modification (blue line).

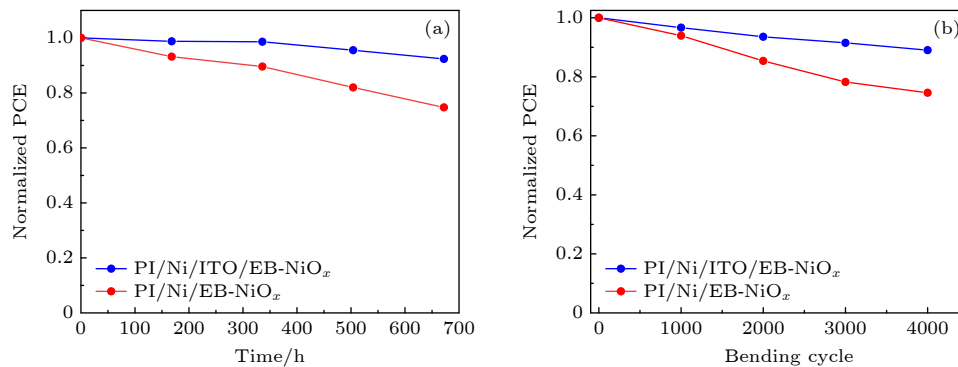


图 11 基底未经 ITO 修饰 (红线) 和经 ITO 修饰 (蓝线) 的钙钛矿电池的 (a) 暗态稳定性测试图和 (b) 弯曲稳定性测试图

Fig. 11. (a) Dark stability test and (b) bending stability test of perovskite cells on unmodified substrate (red line) and on ITO-modified substrate (blue line).

其与钙钛矿的 E_{VBM} 能级差也由 0.16 eV 降低至 0.08 eV. 因此, ITO 修饰能够调节 NiO_x 的能级, 优化了功能层之间的能级匹配, 有助于进一步提升器件的光电性能.

最后, 对经 ITO 修饰和未经 ITO 修饰的两种器件进行了暗态稳定性测试. 将未封装的两种器件放置于干燥器中 (温度: 20 °C、湿度: 20%), 考察电池在大气环境中的暗态稳定性. 经过 672 h 自然老化后, 两种器件的归一化效率衰减如图 11(a) 所示. 可以看出, 经 ITO 修饰后的电池稳定性更好, 转换效率仍保持初始效率的 92.3%. 相比之下, 未经 ITO 修饰的样品转换效率下降到初始效率的 74.7%. 图 11(b) 展示了两种器件的弯曲稳定性测试, 弯曲半径为 10 mm, 经过 4000 次循环弯折后, 经 ITO 修饰后的器件转换效率仍保持初始效率的 89.0%, 而未经 ITO 修饰的器件转换效率下降到初始效率的 74.6%. 结果表明, ITO 修饰后器件的机械稳定性显著增强.

4 结 论

本研究通过引入 ITO 界面修饰策略, 在聚酰亚胺基底上制备出柔性钙钛矿太阳能电池. SEM 测试结果表明, ITO 修饰策略可以改善金属电极不连续的表面形貌, 减少漏电流的产生. XPS 测试结果表明, ITO 修饰策略能够有效阻挡 Ni 与 Ni_2O_3 化学反应, 提高氧化镍中 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 比例, 进而提升氧化镍的导电率, 并且可以提高氧化镍价带顶能级, 减少与钙钛矿层之间的非辐射复合. 电学测试结果表明, ITO 修饰策略还可以促进高质量钙钛矿薄膜生长, 钙钛矿晶粒尺寸更大, 缺陷态密度更小. 基于 ITO 修饰策略制备的聚酰亚胺基底柔性钙钛矿太阳能电池转换效率由 16.19% 提升至 17.91%. 因此, 本研究工作为制备面向航空航天领域应用的聚酰亚胺基底柔性钙钛矿太阳能电池提供了可借鉴的策略.

参考文献

[1] Chandrakar A, Khare A 2025 *Sol. Energy* **298** 113649
 [2] Tu Y G, Wu J, Xu G N, Yang X Y, Cai R, Gong Q H, Zhu R, Huang W 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006545
 [3] Li Z H, Jia C M, Wan Z, Cao J C, Shi J S, Xue J Y, Liu X R, Wu H Z, Xiao C X, Li C, Li M, Zhang C, Li Z 2025 *Nat. Commun.* **16** 1771

[4] Xu Y M, Zhang S Y, Yuan H, Jiao Y, Guo X G, Hu Z S, Hu X G, Lin Z H, Hao Y, Ding L M, Chang J J 2025 *ACS Nano*. **19** 4867
 [5] Wang S Y, Song X P, Xu J, Wang J Z, Yu L W 2025 *Mater. Horiz.* **12** 1106
 [6] Ramamujam J, Bishop D M, Todorov T K, Gunawan O, Rath J, Nekovei R, Artegiani E, Romeo A 2020 *Prog. Mater. Sci.* **110** 100619
 [7] Chen X, Cai W L, Niu T Q, Wang H, Liu C, Zhang Z, Du Y C, Wang S, Cao Y, Liu P C, Huang W L, Ma C, Yang B, Liu S Z, Zhao K 2024 *Energy Environ. Sci.* **17** 6256
 [8] Chu Z Y, Fan B J, Shi W J, Xing Z, Gong C X, Li J, Li L F, Meng X C, Niazi M B K, Hu X T, Chen Y W 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2424191
 [9] Liu J Q, Zhao Z N, Qian J, Liang Z H, Wu C C, Wang K, Liu S Z, Yang D 2024 *Adv. Mater.* **36** 2401236
 [10] Feleki B T, Chandrashekar S, Bouwer R K M, Wienk M M, Janssen R A J 2020 *Sol. RRL* **4** 2000385
 [11] Zheng J H, Ma F J, Liao C, Bing J M, Tang S, Soufiani A M, Lee Chin R, Xue C W, Qu J T, Yang L M, Mahmud M A, Sun Z Y, Leung T L, Wang G L, Cairney J M, Bremner S, McKenzie D R, Huang S J, Ho-Baillie A W Y 2023 *Cell Rep. Phys. Sci.* **4** 101543
 [12] Wang H, Zhang C F, Cao Y X, Jiang X, Zheng D X, Yang Q. 2025 *J. B. Univ. Aeronaut. Astronaut.* **51** 2632 (in Chinese) [王辉, 张春福, 曹越先, 姜箫, 郑德旭, 杨琦 2025 北京航空航天大学学报 **51** 2632]
 [13] Das Adhikari R, Baishya H, Patel M J, Yadav D, Iyer P K 2024 *Small* **20** 2404588
 [14] Jin Y B, Feng H P, Li Y J, Zhang H, Chen X L, Zhong Y W, Zeng Q H, Huang J R, Weng Y L, Yang J X, Tian C B, Zhang J Y, Xie L Q, Wei Z H 2025 *Adv. Energy Mater.* **15** 2403911
 [15] Bi C, Wang Q, Shao Y C, Yuan Y B, Xiao Z G, Huang J S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7747
 [16] Liu K K, Luo Y J, Jin Y B, Liu T X, Liang Y M, Yang L, Song P Q, Liu Z Y, Tian C B, Xie L Q, Wei Z H 2022 *Nat. Commun.* **13** 4891
 [17] Islam M B, Yanagida M, Shirai Y, Nabetani Y, Miyano K 2017 *ACS Omega* **2** 2291
 [18] Zhang J Q, Yang J, Dai R Y, Sheng W P, Su Y, Zhong Y, Li X, Tan L C, Chen Y W 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103674
 [19] Yu S Q, Xiong Z, Zhou H T, Zhang Q, Wang Z H, Ma F, Qu Z H, Zhao Y, Chu X B, Zhang X W, You J B 2023 *Science* **382** 1399
 [20] Wang H Y, Xu H J, Wu S H, Wang Y, Wang Y, Wang X H, Liu X D, Huang P 2023 *Chem. Eng. J.* **476** 146587
 [21] Li Y, Zheng J L, Chen X L, Sun C, Jiang H, Li G R, Zhang X Y 2021 *J. Alloys Compd.* **886** 161300
 [22] Gebremichael Z T, Ugokwe C, Alam S, Stumpf S, Diegel M, Schubert U S, Hoppe H 2022 *RSC Adv.* **12** 25593
 [23] Xiong S B, Yuan M, Yang J M, Song J N, Guo X W, Li X, Li B, Liu X J, Duan C G, Liu F, Fahlman M, Bao Q Y 2019 *Adv. Optical Mater.* **7** 1900542
 [24] Liu T H, Chen K, Hu Q, Zhu R, Gong Q H 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600457
 [25] Zhang X C, Wang L K, Shang W L, Wan Z H, Yue X, Yang H Y, Li T, Wang H 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 248401 (in Chinese) [张晓春, 王立坤, 商文丽, 万政慧, 岳鑫, 杨华翼, 李婷, 王辉 2024 物理学报 **73** 248401]
 [26] Xu D F, Wang J G, Duan Y W, Yang S M, Zou H, Yang L, Zhang N, Zhou H, Lei X R, Wu M Z, Liu S Z, Liu Z K 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2304237

- [27] Shang W L, Wang L K, Zhang X C, Yue X, Li Y F, Wan Z H, Yang H Y, Li T, Wang H. 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 028401 (in Chinese) [商文丽, 王立坤, 张晓春, 岳鑫, 李一锋, 万政慧, 杨华翼, 李婷, 王辉 2025 物理学报 **74** 028401]
- [28] Li R J, Wang P Y, Chen B B, Cui X H, Ding Y, Li Y L, Zhang D K, Zhao Y, Zhang X D 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 79
- [29] Shi S Y, Gong C X, Tao M Q, Wang C, Fan B J, Yuan H, Hu H W, Niazi M B K, Yan X Z, Hu X T, Chen Y W 2026 *Nat. Synth.* **5** 209
- [30] Mi X, Li B W, Chen A R, Zhao L Y, Duan M L, Gao Y S, Zhang S Y, Tan X Y, Huang F Q, Qin P 2025 *ACS Energy Lett.* **10** 5733
- [31] Sun X, Gong J, Liu Q, Gao D, Yu X, Zeng X C, Zhu Z, Li N, Li Z 2026 *Adv. Mater.* **38** 19365
- [32] Li Z, Sun X L, Zheng X P, Li B, Gao D P, Zhang S F, Wu X, Li S, Gong J Q, Luther J M, Li Z A, Zhu Z L 2023 *Science* **382** 284
- [33] Arabpour Roghabadi F, Mansour Rezaei Fumani N, Alidaei M, Ahmadi V, Sadrameli S M 2019 *Sci. Rep.* **9** 9448
- [34] Heo J, Lee S W, Yong J, Park H, Lee Y K, Shin J, Whang D R, Chang D W, Park H J 2023 *Chem. Eng. J.* **474** 145632

Flexible perovskite solar cells based on ITO-modified polyimide substrate

LI Yifeng^{1)2)#} LI Fanhang^{1)2)#} HE Ruyang¹⁾ WANG Likun²⁾
 WAN Zhenghui²⁾ YU Dongqi¹⁾ ZHU Jiang^{1)†} WANG Hui^{2)‡}

¹⁾ (College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

²⁾ (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

(Received 2 December 2025; revised manuscript received 31 December 2025)

Abstract

Flexible perovskite solar cells based on polyimide as the substrate can be used in aerospace vehicles due to their excellent thermal stability and high power-to-weight ratio. However, the metal electrodes of polyimide cause an increase in non-radiative recombination in perovskite solar cells, thereby degrading the performance of perovskite solar cells. In this paper, we propose a method of fabricating flexible perovskite solar cells with polyimide as the substrate based on the ITO modification strategy. By depositing a layer of ITO on the metal electrode, not only is the ratio of $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ in the hole transport layer improved, enhancing the conductivity of the hole transport layer, but also the film-forming quality of the perovskite layer is improved, and the non-radiative recombination at the interface between the perovskite film and the hole transport layer (HTL) is suppressed. The flexible perovskite solar cells based on ITO modification strategy have a conversion efficiency of 17.91%. This work provides an effective strategy for fabricating high-efficiency flexible perovskite solar cells.

Keywords: polyimide, flexible, perovskite solar cell, interface modification, inverted

DOI: [10.7498/aps.75.20251648](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251648)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251648](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251648)

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zjryan@lnmu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hwang1606@dicp.ac.cn

基于ITO修饰的聚酰亚胺基底柔性钙钛矿太阳电池

李一锋 李帆杭 何汝杨 王立坤 万政慧 于东麒 朱江 王辉

Flexible perovskite solar cells based on ITO-modified polyimide substrate

LI Yifeng LI Fanhang HE Ruyang WANG Likun WAN Zhenghui YU Dongqi ZHU Jiang WANG Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 060814 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251648

CSTR: 32037.14.aps.75.20251648

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251648>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于协同钝化策略制备高性能柔性钙钛矿太阳能电池

Fabrication of high-performance flexible perovskite solar cells based on synergistic passivation strategy

物理学报. 2024, 73(7): 078401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231846>

基于双修饰策略制备高性能反式钙钛矿太阳能电池

Fabrication of high-performance inverted perovskite solar cells based on dual modification strategy

物理学报. 2024, 73(24): 248401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241238>

基于埋底界面修饰策略制备正式钙钛矿太阳电池

Fabrication of n-i-p perovskite solar cells based on strategy of buried interface modification

物理学报. 2025, 74(2): 028401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241549>

原子层沉积金属氧化物缓冲层制备高性能大面积钙钛矿太阳电池

Preparation of high-performance large-area perovskite solar cells by atomic layer deposition of metal oxide buffer layer

物理学报. 2024, 73(9): 098802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240218>

锂掺杂提高硫氰酸亚铜的电学特性及在钙钛矿太阳电池中的应用

Improved electrical properties of cuprous thiocyanate by lithium doping and its application in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221222>

低温溶液加工CsPbBr₃纳晶薄膜制备钙钛矿太阳电池

Perovskite solar cells prepared by processing CsPbBr₃ nanocrystalline films in low temperature solution

物理学报. 2024, 73(22): 228101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241152>