

# 原位埋底界面工程增强无机 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池光电性能\*

王桂强<sup>†</sup> 陈凯飞 孟凡宁

(渤海大学材料与环境工程学院, 锦州 121003)

(2025 年 9 月 23 日收到; 2025 年 10 月 23 日收到修改稿)

埋底界面是影响钙钛矿太阳能电池光电性能的关键因素, 因此埋底界面工程是有效提高钙钛矿太阳能电池效率和稳定性的有效方法. 本文将极性有机分子 4-巯基苯硼酸 (4-MPBA) 加入到 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿前驱体中, CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿结晶过程中 4-MPBA 分子被挤出钙钛矿晶格, 并在钙钛矿下表面聚集. 4-MPBA 分子的硼酸官能团与 TiO<sub>2</sub> 电子传输层具有较强的相互作用, 因此在埋底的 TiO<sub>2</sub> 电子传输层/CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿界面原位形成 4-MPBA 界面层. 实验结果表明, 原位形成的 4-MPBA 界面层明显改善了界面接触、减少了界面缺陷、优化了界面能级结构, 从而有效增强了界面电荷迁移. 所组装的无空穴传输层 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池光电转换效率达到 14.83%, 比无 4-MPBA 界面层电池效率提高了 26%. 另外, 4-MPBA 界面层修饰的 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池具有较高的稳定性, 未密封状态下在空气环境中贮存 40 天, 其效率仍能保持初始值的 90% 以上.

**关键词:** 无机钙钛矿, 埋底界面, 原位修饰, 太阳能电池, 光电性能

**DOI:** 10.7498/aps.75.20251311

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251311

## 1 引言

CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿具有较高的稳定性、合适的光学带隙和优异的光电子性能, 因此在太阳能电池领域受到广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 近年来, 通过对 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿的制备过程和表界面进行优化和改性, CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池的光电性能得到很大提高<sup>[5-10]</sup>. 有机空穴传输材料和贵金属电极组装的 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已达到 18%, 无空穴传输层的碳基 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池效率也超过了 15%. 尽管 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池的性能已取得较大进展, 但与电池的理论效率和实际应用的要求相比还有较大差距. 主要原因之一是溶液法制备的 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池的埋底界面易产

生大量的缺陷, 从而引起较严重的电荷复合和能量损失<sup>[11,12]</sup>. 因此, 对 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池埋底界面进行修饰, 钝化界面缺陷, 改善界面电荷转移, 从而抑制界面电荷复合, 对于进一步提高 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池光电性能至关重要.

在 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿沉积前预先在电荷传输层表面沉积一层有机或无机分子是目前常用的对 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池埋底界面进行修饰的方法. Zhang 等<sup>[13]</sup> 预先在 ZnO 电子传输层表面沉积一层乙二胺四乙酸二胺 (EDA), 以修饰 ZnO/CsPbI<sub>2</sub>Br 埋底界面. EDA 界面层不仅钝化了 ZnO 的氧空位缺陷, 减少了 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿的底表面缺陷, 同时还优化了埋底界面的能级结构, 从而促进了界面电子传输, 减少了界面电荷复合. 组装的碳基 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿太阳能电池效率由

\* 辽宁省教育厅科研基金 (批准号: LZ2019003) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [wgqiang@bhu.edu.cn](mailto:wgqiang@bhu.edu.cn)

12.11% 提高到 14.58%. Yun 等<sup>[14]</sup> 在  $\text{TiO}_2$  电子传输层表面预先沉积一层苯甲酸钾以修饰  $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  埋底界面. 苯甲酸钾不仅钝化了  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿底表面未配位的  $\text{Cs}^+/\text{Pb}^{2+}$  缺陷, 还优化了埋底界面的能级排列. 所组装的无空穴传输层碳基  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池效率提高到 14.9%. Qiu 等<sup>[15]</sup> 预先用四氟硼酸氨对  $\text{SiO}_2$  电子传输层进行处理, 然后再沉积  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿. 四氟硼酸氨中的  $\text{NH}_4^+$  能够钝化  $\text{SiO}_2$  表面缺陷,  $\text{BF}_4^-$  能够调控  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿结晶, 减少钙钛矿缺陷. 以聚 3-己基噻吩 (P3HT) 为空穴传输层组装的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池效率达到 17.09%. 这些预先沉积有机或无机分子修饰层的方法虽然能够减少埋底界面缺陷, 优化界面结构, 但是随后的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿沉积过程会对预先沉积的埋底界面修饰层造成破坏, 从而降低了这些非原位的埋底界面工程的修饰效果<sup>[16]</sup>.

为了克服预先沉积界面层修饰方法的缺点, 本文提出了一种埋底界面原位修饰策略, 以进一步提高  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的光电性能. 将极性有机分子 4-巯基苯硼酸 (4-MPBA) 加入到  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿前驱体中, 4-MPBA 分子尺寸较大, 不能进入  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿晶格. 因此,  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿结晶过程中 4-MPBA 分子被挤出, 从而在  $\text{TiO}_2$  电子传输层/ $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿埋底界面聚集. 4-MPBA 分子中的硼酸基团与  $\text{TiO}_2$  间较强的相互作用使 4-MPBA 分子在  $\text{TiO}_2$  电子传输层/ $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿埋底界面定向排列, 形成 4-MPBA 偶极界面层. 4-MPBA 偶极界面层一方面能够钝化  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿形成的底界面缺陷, 另一方面能够改变  $\text{TiO}_2$  电子传输层费米能级, 优化  $\text{TiO}_2$  电子传输层/ $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿埋底界面能级结构, 从而显著增强埋底界面电子传输, 减少界面电荷复合. 结果表明, 所组装的无空穴传输层碳基  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池光电转换效率由 11.71% 提高到 14.83%, 而且在空气环境中表现出较高的稳定性.

## 2 实验

### 2.1 $\text{CsPbI}_2\text{Br}$ 钙钛矿制备及碳基钙钛矿太阳能电池组装

以  $\text{PbI}_2$  和  $\text{CsBr}$  为原料制备  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿. 以掺氟氧化锡 (FTO) 导电玻璃为基底, 以  $\text{TiO}_2$  为电子传输材料制备  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳

能电池. 将 0.462 g 的  $\text{PbI}_2$  和 0.213 g 的  $\text{CsBr}$  溶于 1 mL 二甲基亚砜 (DMSO) 中, 形成浓度为 1 mol/L 的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  前驱体溶液. 将 0.8 mg 的 4-MPBA 加入到  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  前驱体溶液中, 搅拌溶解.

通过旋涂 (4500 r/min) 将钛酸丁酯的异丙醇溶液 (30 g/L) 沉积到清洗干净的 FTO 玻璃表面, 450 °C 处理 30 min, 在 FTO 玻璃表面形成  $\text{TiO}_2$  致密层. 将  $\text{TiO}_2$  胶体 (实验室制备) 旋涂 (4000 r/min) 到  $\text{TiO}_2$  致密层上, 450 °C 处理 30 min, 形成  $\text{TiO}_2$  介孔层. 然后, 通过旋涂 (3000 r/min) 将  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  前驱体溶液沉积到  $\text{TiO}_2$  电子传输层表面, 形成  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  前驱体膜. 220 °C 热处理 8 min, 前驱体膜转变为钙钛矿膜. 将导电碳浆通过刮涂沉积到  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜表面, 100 °C 热处理 10 min, 形成碳电极. 从而得到结构为 FTO/ $\text{TiO}_2$ /钙钛矿/碳电极的碳基  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池.

### 2.2 测试与表征

分别采用 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM)、D8 Advance (Bruker) X-射线衍射仪和 Cary 60 紫外-可见分光光度计分析钙钛矿样品的形貌特征、晶体结构和光吸收特性. 采用 ESCALAB 250 Xi 型光电子能谱仪进行 X-射线光电子能谱 (XPS) 和紫外光电子能谱 (UPS) 分析. 采用 FLS980 荧光光谱仪测量钙钛矿样品的光致发光光谱. 使用 CHI660 E 电化学工作站进行电化学分析. 在 AM1.5 模拟太阳光照下, 使用 Keithley2400 数字源表测量碳基钙钛矿太阳能电池的光电性能. 电池的活性面积为 0.09  $\text{cm}^2$ . 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包进行理论计算. 采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函来描述电子交换以及关联作用. 能量截断值设置为 500 eV. 能量收敛标准为  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom, 力的收敛判据为小于 0.01 eV/Å.

## 3 结果与讨论

采用如图 1 所示的一步溶液旋涂法制备  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜. 首先通过旋涂将  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  前驱体溶液沉积到  $\text{TiO}_2$  电子传输层表面形成前驱体膜. 然后, 220 °C 加热处理 8 min, 前驱体膜中的残余溶剂挥发, 前驱体结晶转变为  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜. 220 °C 加热处理过程中, 前驱体膜上表面

的残余溶剂首先挥发, 因此前驱体膜结晶是由上向下进行的<sup>[17]</sup>. 将 4-MPBA 加入 CsPbI<sub>2</sub>Br 前驱体溶液中, 4-MPBA 均匀分布在前驱体膜中. 图 2(a) 是 4-MPBA 的分子结构和计算的静电势图. 由图 2(a) 可以看出, 4-MPBA 是极性分子, 负电荷区域主要集中在其硼酸 ( $-B(OH)_2$ ) 基团. 由于 4-MPBA 体积较大, 不能进入 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿晶格, 因此, 在 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿由上向下的结晶过程中, 4-MPBA 分子被向下挤出, 并聚集在埋底的 TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿界面. 由于 4-MPBA 分子中的硼酸基团 ( $-B(OH)_2$ ) 与 TiO<sub>2</sub> 具有较强的相互作用<sup>[18]</sup>, 因此 4-MPBA 分子能够在 TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿埋底界面原位形成较牢固的界面层. 为证明在

TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿埋底界面形成了牢固的 4-MPBA 分子层, 我们用 DMSO 溶剂洗去 TiO<sub>2</sub> 表面的 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿膜, 然后对 TiO<sub>2</sub> 层进行能量散射 X 射线谱 (EDS) 和 X 射线光电能谱 (XPS) 分析. XPS 全谱扫描 (图 2(b)) 和 EDS 面扫描 (图 2(c)) 表明 B 和 S 元素在 TiO<sub>2</sub> 层表面均匀分布, 说明 4-MPBA 分子均匀地吸附在 TiO<sub>2</sub> 电子传输层. 为了分析 4-MPBA 分子在 TiO<sub>2</sub> 层的吸附方式, 采用密度泛函理论计算了不同吸附方式的 4-MPBA 分子在 TiO<sub>2</sub> 层的吸附能 ( $E_{ad}$ ). 图 2(d) 表明 4-MPBA 分子通过其  $-B(OH)_2$  基团以双齿配位方式吸附在 TiO<sub>2</sub> 层表面的吸附能最大, 说明 4-MPBA 分子主要以双齿配位的方式吸

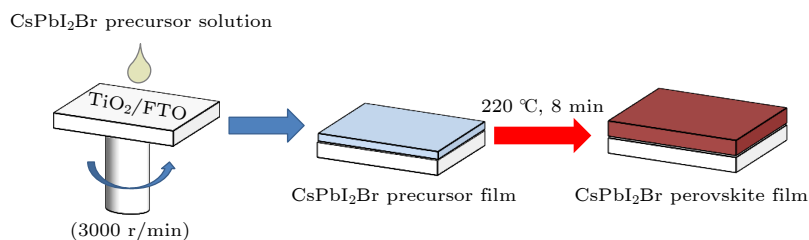


图 1 一步法制备 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿流程示意图

Fig. 1. Schematic illustration of preparation process for CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite through a one-step method.

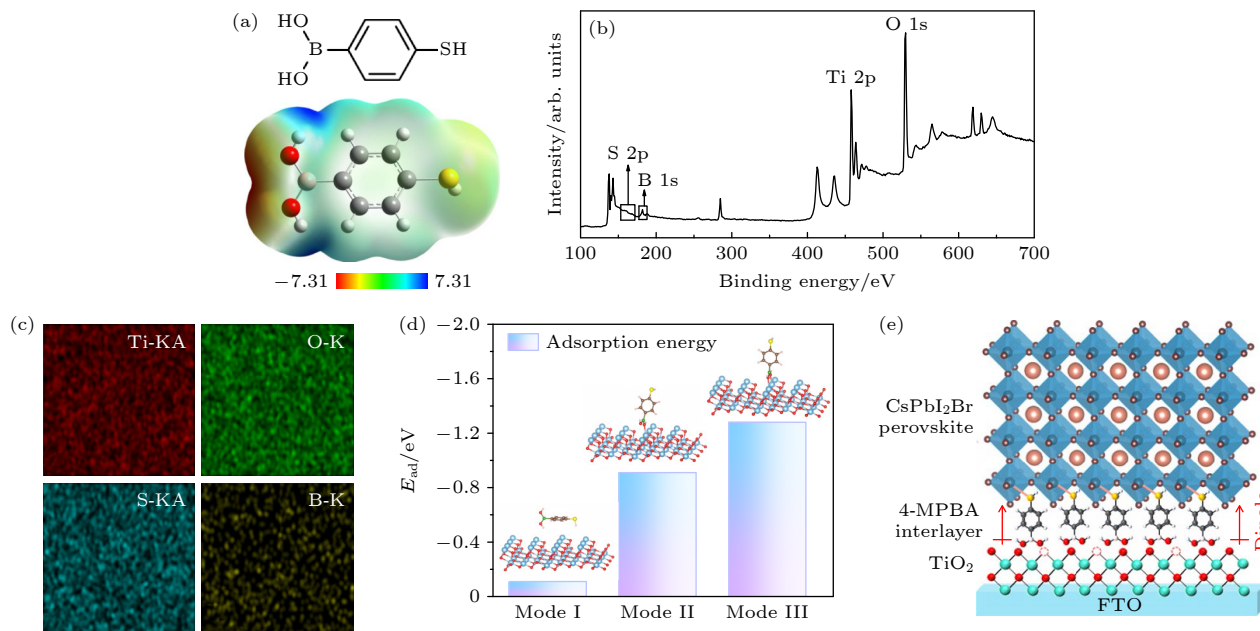


图 2 (a) 4-MPBA 的分子结构和计算的静电势图; (b), (c) 清洗加入 4-MPBA 的 CsPbI<sub>2</sub>Br 钙钛矿膜后, TiO<sub>2</sub> 层的 XPS 全谱扫描 (b) 以及 B 和 S 元素的 EDS 面扫描图 (c); (d) 不同吸附方式的 4-MPBA 分子在 TiO<sub>2</sub> 层的吸附能; (e) 具有 4-MPBA 分子偶极界面层的埋底 TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>2</sub>Br 界面示意图

Fig. 2. (a) Molecular structure and calculated electrostatic potential profile of 4-MPBA; (b) XPS scan spectrum and (c) EDS mapping images of B and S elements of TiO<sub>2</sub> layer in which CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite with 4-MPBA is washed off; (d) adsorption energy of 4-MPBA molecule on TiO<sub>2</sub> with different adsorption models; (e) schematic illustration of the structure of the buried TiO<sub>2</sub>/CsPbI<sub>2</sub>Br interface with 4-MPBA interlayer.



附在  $\text{TiO}_2$  表面. 这种吸附方式使聚集在  $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  埋底界面的 4-MPBA 分子定向排列, 原位形成如图 2(e) 所示的偶极界面层.

原位形成 4-MPBA 偶极界面层能够有效修饰埋底界面. 图 3(a) 是沉积到  $\text{TiO}_2$  层的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜的横截面 SEM 照片. 从图 3(a) 可以看出, 未加 4-MPBA 的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿与  $\text{TiO}_2$  层的界面接触差, 具有明显的小孔洞结构. 当原位形成 4-MPBA 界面层后,  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿与  $\text{TiO}_2$  层的结合更加紧密, 界面孔洞消失. 这说明在埋底界面原位形成的 4-MPBA 分子层明显改善了  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿与  $\text{TiO}_2$  层的界面接触. 图 3(b) 是具有 4-MPBA 分子界面层和无界面层  $\text{TiO}_2$  的 O 1s XPS 峰. 由图 3(b) 可以看出, 4-MPBA 分子界面层的形成使  $\text{TiO}_2$  的 O 1s XPS 峰向低结合能发生了明显的偏移, 说明 4-MPBA 分子与  $\text{TiO}_2$  间存在较强的相互作用.  $\text{TiO}_2$  的 O 1s XPS 峰可以分成两部分, 低结合能部分对应 Ti-O-Ti 中的  $\text{O}(\text{O}_\text{I})$ , 高结合能部分对应  $\text{TiO}_2$  中的 O 空位 ( $\text{O}_\text{II}$ )<sup>[19,20]</sup>. 图 3(b) 表明 4-MPBA 界面层的形成明

显降低了  $\text{TiO}_2$  对应 O 空位的峰面积, 说明通过其一  $\text{B}(\text{OH})_2$  与  $\text{TiO}_2$  相互作用形成的 4-MPBA 分子界面层显著减少了  $\text{TiO}_2$  层的 O 空位缺陷. O 空位缺陷的减少有利于提高  $\text{TiO}_2$  的导电能力, 从而提高所组装钙钛矿太阳能电池的光电性能.

由于 4-MPBA 极性分子与  $\text{TiO}_2$  较强的相互作用, 4-MPBA 分子界面层的形成能够改变  $\text{TiO}_2$  的能级结构. 通过 UPS 测量分析了 4-MPBA 界面层的形成对  $\text{TiO}_2$  层的能级结构的影响. 由图 3(c) UPS 谱可以看出, 单纯  $\text{TiO}_2$  层的二次电子截止边和费米边分别是 16.83 eV 和 3.08 eV. 4-MPBA 界面层形成后,  $\text{TiO}_2$  层的二次电子截止边和费米边分别移动到 17.06 eV 和 3.19 eV. 由此推出单纯  $\text{TiO}_2$  和表面形成 4-MPBA 层的  $\text{TiO}_2$  的费米能级 ( $E_\text{F}$ )、价带顶 (VBM) 分别是 -4.39 eV, -7.47 eV 和 -4.16 eV, -7.35 eV. 图 3(d)  $\text{TiO}_2$  层的 Tauc 图表明, 4-MPBA 界面层没有影响  $\text{TiO}_2$  的带隙. 由此推出单纯  $\text{TiO}_2$  和表面形成 4-MPBA 层的  $\text{TiO}_2$  的导带底 (CBM) 分别是 -4.09 eV 和 -3.97 eV. 很明显, 在埋底界面原位形成的 4-MPBA 界面层减小

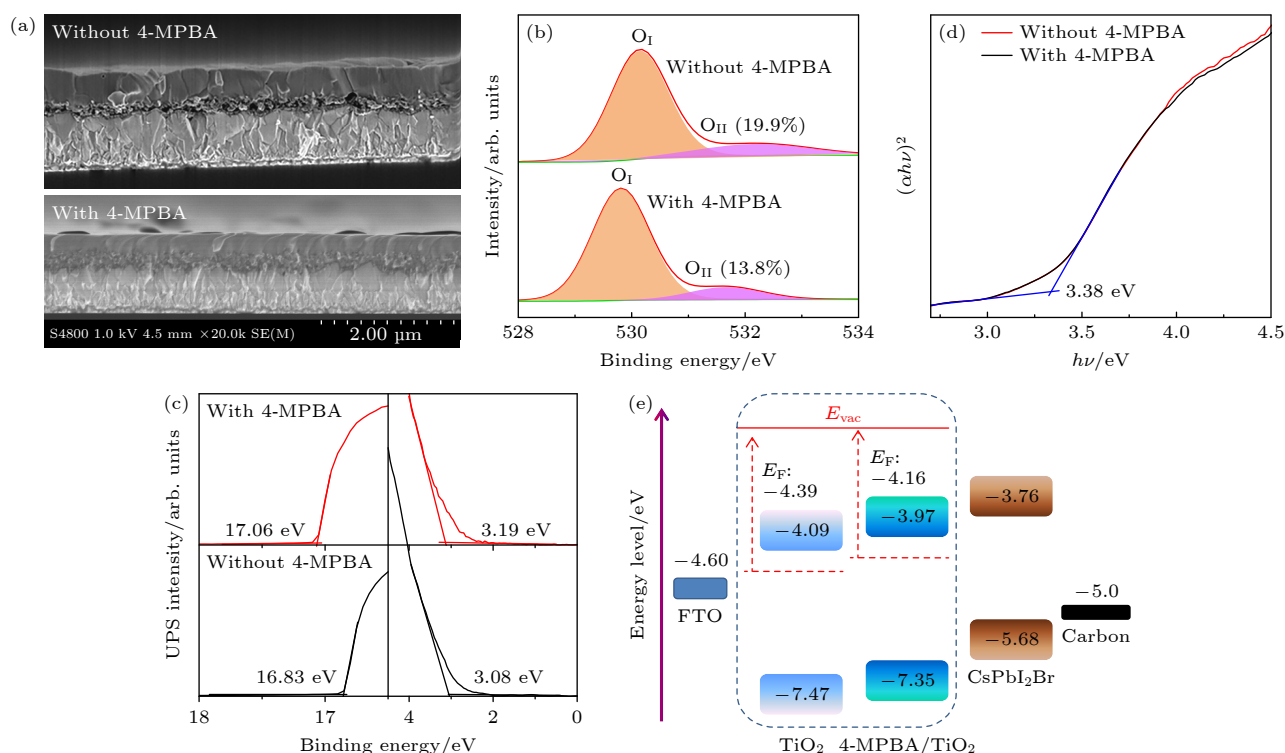


图 3 (a) 沉积到  $\text{TiO}_2$  电子传输层的加入和未加入 4-MPBA 的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿截面 SEM 照片; 具有 4-MPBA 分子界面层和无界面层  $\text{TiO}_2$  的 (b) O 1s XPS 峰、(c) UPS 谱和 (d) Tauc 图; (e) 碳基  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池各功能层的能级结构

Fig. 3. (a) Cross-sectional SEM images of  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite deposited onto  $\text{TiO}_2$  layer without and with 4-MPBA; (b) O 1s XPS peak, (c) UPS spectra, and (d) Tauc plots of  $\text{TiO}_2$  without and with 4-MPBA interlayer; (e) energy level structure of functional layers in carbon-based  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite solar cells.

了  $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  界面的能级差, 从而形成了有利于电子迁移的界面能级结构 (图 3(e)).

如图 2(e) 所示, 4-MPBA 分子中的一SH 基团与  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿下表面相接. 一SH 基团中的 S 原子具有孤电子对, 因此能够与  $\text{Pb}^{2+}$  形成较强的相互作用, 从而钝化钙钛矿下表面未配位的  $\text{Pb}^{2+}$  缺陷 [21,22]. 另外, 一SH 基团中的 H 还可以与钙钛矿中的卤素形成氢键, 从而抑制  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿中卤素的迁移, 减少钙钛矿的卤素空位缺陷 [23]. 图 4(a) 和图 4(b) 中  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿组装的单电子器件 (如图中的插图) 空间电荷限制电流曲线表明 4-MPBA 界面层使  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿的陷阱填充极限电压 ( $V_{\text{TFL}}$ ) 从 1.04 V 减小到 0.82 V, 说明 4-MPBA 分子层有效钝化了  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿缺陷. 图 4(c) 是沉积到空白玻璃基底的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿的稳态光致发光 (PL) 光谱 (无电子传输层). 加入 4-MPBA 的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿 PL 峰强度明显高于未加 4-MPBA 样品, 进一步表明 4-MPBA 分子层钝化了钙钛矿缺陷, 从而有效抑制了钙钛矿

非辐射复合. 紧密的界面接触、减少的钙钛矿缺陷和有利的界面能级结构能够极大地促进  $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  埋底界面的电子迁移. 将加入和未加入 4-MPBA 的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜沉积在  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  导电玻璃上, 通过测量其稳态 PL 光谱对  $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  界面电子迁移进行分析. 图 4(d) 表明 4-MPBA 界面层的形成显著降低了  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜的 PL 峰强度, 说明 4-MPBA 界面层明显加快了电子由  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿向  $\text{TiO}_2$  电子传输层的迁移过程. 这有利于抑制界面电荷复合, 从而有效提高  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的光电性能.

为了分析埋底界面原位修饰对  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池光电性能的影响, 组装了结构为  $\text{FTO}/\text{TiO}_2(4\text{-MPBA})/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿/碳电极的无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池. 在 AM1.5 模拟太阳光 (光强:  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射下, 测量了所组装  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的光电性能. 图 5(a) 给出了电池的光电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 曲线. 由  $J$ - $V$  曲线得出的电池光电参数列于表 1. 无

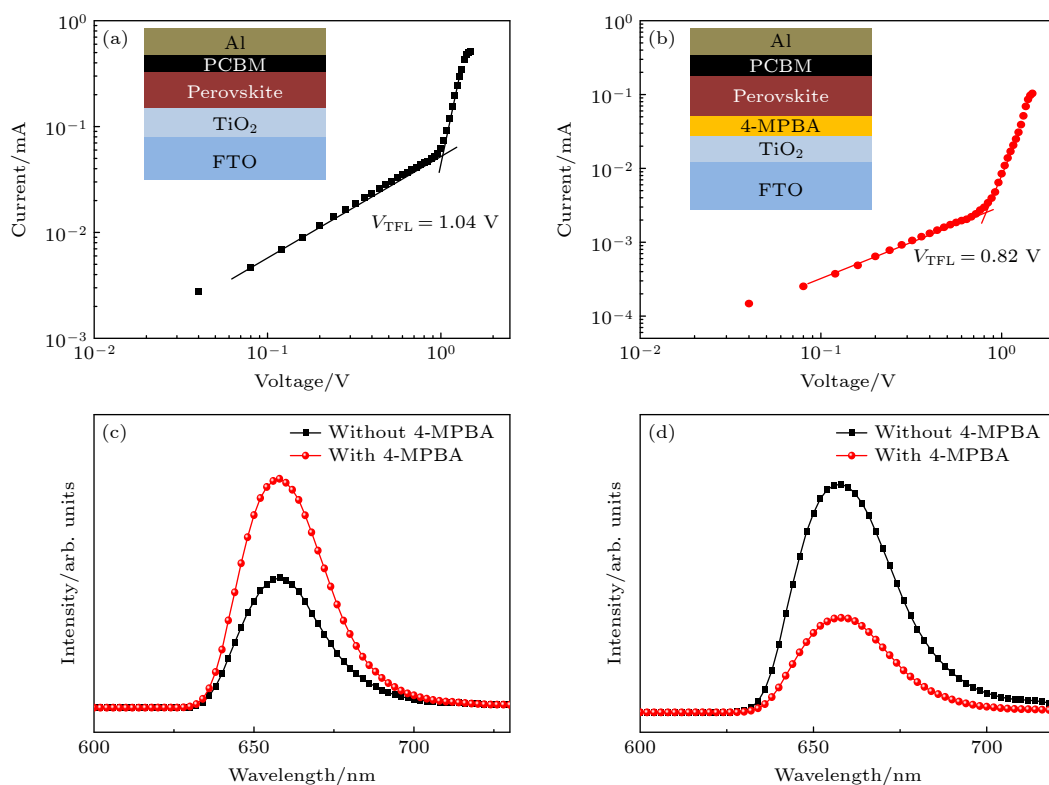


图 4 (a) 未加入和 (b) 加入 4-MPBA 的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿组装的单电子器件暗态下的电流-电压曲线, PCBM 为富勒烯衍生物 [6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯; (c) 沉积在空白玻璃上的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜的稳态 PL 光谱; (d) 沉积在  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  导电玻璃上的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜的稳态 PL 光谱

Fig. 4. Current-voltage curves of electron-only device based on  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite without (a) and with (b) 4-MPBA at dark condition, PCBM represents [6,6]-phenyl-C61-butiric acid methyl ester; (c) steady-state PL spectra of  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskites deposited onto bare glass substrates; (d) steady-state PL spectra of  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskites deposited onto  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  substrates.

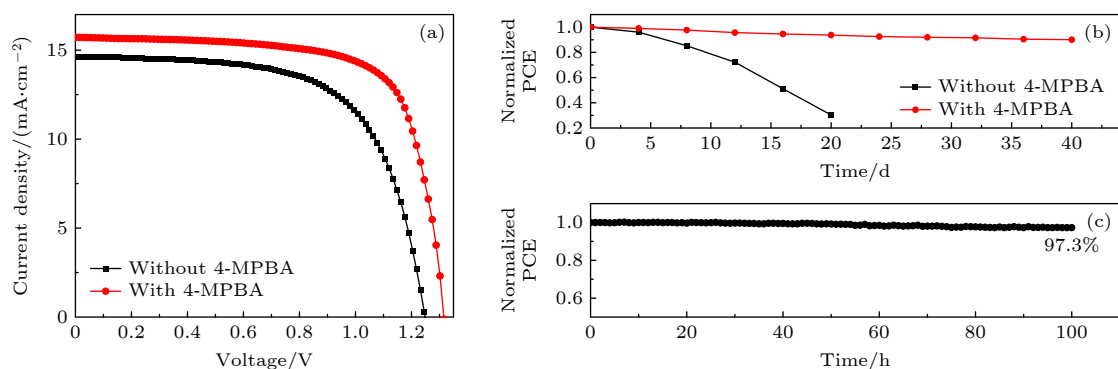


图5 所组装的碳基  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的 (a)  $J$ - $V$  曲线, (b) 长期稳定性和 (c) 连续光照 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 下 PCE 随时间变化  
Fig. 5. (a)  $J$ - $V$  curves, (b) long-term stability, and (c) PCE evolution under continuous illumination ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) of carbon-based  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  cells without and with 4-MPBA interlayer.

4-MPBA 界面层的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (PCE) 只有 11.71%. 4-MPBA 对埋底界面的原位修饰明显提高了  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的光电性能, 电池的开路电压 ( $V_{oc}$ )、短路电流密度 ( $J_{sc}$ ) 和填充因子 (FF) 都明显提高, PCE 增大到 14.83%. 另外, 由于 4-MPBA 界面层有效钝化  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿缺陷, 提高了钙钛矿对水和氧侵蚀的抵抗能力, 因此埋底界面原位修饰能够显著提高  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的稳定性. 如图 5(b) 所示, 4-MPBA 界面层修饰的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池未密封状态下在空气环境 (温度:  $(25\pm 5)^\circ\text{C}$ , 相对湿度:  $(35\pm 10)\%$ ) 中贮存 40 天, 其 PCE 仍能保持初始值的 90% 以上. 而无 4-MPBA 界面层电池在空气环境中贮存 20 天, 效率就下降了 70%. 另外, 在  $100\text{ mW}/\text{cm}^2$  下连续光照 100 h, 4-MPBA 界面层修饰的  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池效率保持 97.3% (图 5(c)).

表1  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池的光电参数  
Table 1. Photovoltaic parameters of as-assembled carbon-based  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  perovskite solar cells.

|                | $V_{oc}/\text{V}$ | $J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ | FF   | PCE/% |
|----------------|-------------------|-----------------------------------------|------|-------|
| Without 4-MPBA | 1.25              | 14.64                                   | 0.64 | 11.71 |
| With 4-MPBA    | 1.31              | 15.72                                   | 0.72 | 14.83 |

## 4 结 论

将 4-MPBA 加入  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  前驱体溶液中, 钙钛矿结晶过程中 4-MPBA 分子在  $\text{TiO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}$  埋底界面聚集并原位形成 4-MPBA 分子界面层. 4-MPBA 界面层改善了  $\text{TiO}_2$  电子传输层与  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿膜的界面接触、减少了界面缺陷、优化了界

面的能级结构, 从而显著提高了界面电荷迁移. 所组装的无空穴传输层  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  钙钛矿太阳能电池效率达到 14.83%. 另外, 未密封电池在空气环境中贮存 40 天, 电池效率仍能保持初始值的 90% 以上. 这些结果充分表明, 原位埋底界面工程是一种简便、有效提高无机钙钛矿太阳能电池光电性能的方法.

## 参考文献

- [1] Patil J V, Mali S S, Sadale S B, Hong C 2023 *Inorg. Chem. Front.* **10** 3213
- [2] Wang M, Cao F R, Wang M, Deng K M, Li L 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006745
- [3] Lim E L, Yang J, Wei Z H 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 862
- [4] Xiao H R, Zuo C T, Yan K Y, Jin Z W, Xiao Z, Liu F Y, Ding L M 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300738
- [5] Li T T, Xu J, Lin R X, et al. 2023 *Nat. Energy* **8** 610
- [6] Kang C T, Xu S H, Rao H S, Pan Z X, Zhong X H 2023 *ACS Energy Lett.* **8** 909
- [7] Fu S, Zhang W X, Li X D, Wan L, Chen L J, Liu X H, Fang J F 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 676
- [8] Li H, Duan J L, Zhang C J, et al. 2025 *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** e202419061
- [9] Saha R, Chiu W H, Degutis G, et al. 2024 *ACS Nano* **18** 16994
- [10] Shan S Q, Xu C, Wu H T, Niu B F, Fu W F, Zuo L J, Chen H Z 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203682
- [11] Zhong T T, Hao H Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 238101 (in Chinese) [仲婷婷, 郝会颖 2024 物理学报 **73** 238101]
- [12] Huang T Y, Zhu R, Luo D Y 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 098501
- [13] Zhang D, Zhang X, Guo T H, et al. 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 10897
- [14] Yun T, Cai H Z, Lyu W Y, Lu X B, Gao X S, Liu J M, Wu S J 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 57412
- [15] Qiu F Z, Li M H, Wu J P, et al. 2024 *J. Energy Chem.* **89** 364
- [16] Chen B, Chen H, Hou Y, et al. 2021 *Adv. Mater.* **33** e2103394
- [17] Chen S S, Xiao X, Chen B, Kelly L, Zhao J J, Lin Y, Toney M F, Huang J S 2021 *Sci. Adv.* **7** eabb2412
- [18] Guo H X, Liu C, Hu H L, et al. 2023 *Natl. Sci. Rev.* **10** nwad057

- [19] Dong Y, Shen W J, Bai S, Zhao Z, Dong W, Huang F Z, Cheng Y B, Zhong J 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2200417
- [20] Qiu J M, Mei X Y, Zhang M X, et al. 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202401751
- [21] Yan F R, Yang P Z, Li J B, Guo Q Y, Zhang J S, Duan Y Y, Duan J L, Tang Q W 2022 *Chem. Eng. J.* **430** 132781
- [22] Yu L T, Guo T H, Yuan H B, Zhang Z Q, Zheng M K, Zhang J, Hu Z Y, Zhu Y J 2021 *Chem. Eng. J.* **420** 129931
- [23] Tan S, Shi J J, Yu B C, Zhao W Y, Li Y M, Hu H J, Luo Y H, Li D M, Meng Q B 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2010813

# Photovoltaic performance of inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cell enhanced by *in situ* buried interface engineering\*

WANG Guiqiang<sup>†</sup> CHEN Kaifei MENG Fanning

(School of Materials and Environmental Engineering, Bohai University, Jinzhou 121003, China)

( Received 23 September 2025; revised manuscript received 23 October 2025 )

## Abstract

Inorganic cesium halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = I, Br) are promising candidates as the light-harvesting materials of new-generation photovoltaic devices due to their intrinsic advantages, such as the high thermal stability, excellent optoelectronic properties, and facile solution fabrication process. In particular, CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite which balances the light-harvesting capability and phase stability has attracted ever-increasing attention in the fields of the single junction, the tandem, and the semitransparent photovoltaic devices. In the past several years, inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cells (PSCs) have achieved great progress in both the power conversion efficiency and the stability through versatile device engineering. Nevertheless, the inferior buried interface derived from the uncontrollable up-to-bottom perovskite crystallization process leads to the serious charge recombination and energy loss within CsPbI<sub>2</sub>Br PSCs, which considerably hinders the further development and practical deployment of CsPbI<sub>2</sub>Br PSCs. This highlights the need to develop a simple but effective strategy to modify the buried interface to achieve excellent cell performance.

In this work, we present a simple additive approach to *in situ* modify the buried interface of CsPbI<sub>2</sub>Br PSCs through forming a dipolar interlayer. The polar 4-mercaptophenylboronic acid (4-MPBA) additive is directly added into CsPbI<sub>2</sub>Br precursor solution. 4-MPBA molecules cannot be incorporated into the crystal lattice of CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite because of its large size. Therefore, in the crystallization process of perovskite, 4-MPBA molecules are excluded from CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite crystal and pushed down to the buried interface between the TiO<sub>2</sub> electron-transport-layer and the CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite film. Owing to the strong interaction between the —B(OH)<sub>2</sub> group of 4-MPBA molecule and TiO<sub>2</sub>, 4-MPBA molecules tend to accumulate at the buried interface between CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite and TiO<sub>2</sub> layer and form a dipolar interlayer. Scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and ultraviolet photoelectron spectroscopy measurements clearly show that the formation of 4-MPBA interlayer greatly enhances the interface contact, improves the interfacial energy level structure, and passivates the interface defects, which effectively suppresses the charge recombination and promotes the charge collection within the cell. As a result, the assembled carbon-based CsPbI<sub>2</sub>Br PSC without hole-transport layer delivers a power conversion efficiency of 14.83%, which is increased by 26% compared with the efficiency of the cell without a 4-MPBA interlayer. Moreover, the cell without any encapsulation retains ~90% of the original efficiency after 960-hour aging in ambient air, indicating its superior long-term stability. Therefore, this work highlights a simple strategy for *in situ* modifying the buried interface to effectively enhance the photovoltaic performance of inorganic perovskite solar cells.

**Keywords:** inorganic perovskite, buried interface, *in situ* modification, solar cell, photovoltaic performance

DOI: [10.7498/aps.75.20251311](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251311)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251311](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251311)

\* Project supported by the Scientific Research Foundation of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LZ2019003).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [wgqiang@bhu.edu.cn](mailto:wgqiang@bhu.edu.cn)

## 原位埋底界面工程增强无机CsPbI<sub>2</sub>Br钙钛矿太阳能电池光电性能

王桂强 陈凯飞 孟凡宁

### Photovoltaic performance of inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite solar cell enhanced by *in situ* buried interface engineering

WANG Guiqiang CHEN Kaifei MENG Fanning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 030811 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251311  
CSTR: 32037.14.aps.75.20251311

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251311>

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>

#### 界面修饰对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effect of interface modification on performances of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(2): 028402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201222>

#### 基于SnO<sub>2</sub>:DPEPO混合电子传输层的钙钛矿太阳能电池性能研究

Performance of perovskite solar cells based on SnO<sub>2</sub>:DPEPO hybrid electron transport layer

物理学报. 2024, 73(19): 198401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827>

#### 对氨基苯甲酸调控CsPbIBr<sub>2</sub>钙钛矿的结晶及其光伏性能

Enhancing crystallization and photovoltaic performance of CsPbIBr<sub>2</sub> perovskite through p-aminobenzoic acid

物理学报. 2025, 74(12): 128801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250184>

#### 在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1,8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1,8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene

物理学报. 2021, 70(19): 198403 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586>

#### 基于大气环境下全无机钙钛矿薄膜及碳基太阳能电池的组分调控和添加剂工程

Component control and additive engineering of all-inorganic perovskite films and carbon-based solar cells under ambient air environment

物理学报. 2024, 73(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241439>