

钙钛矿太阳能电池界面缺陷钝化策略 及其效率稳定性提升对策研究

张彬¹ 闫立仁² 邱仅红² 金冠军² 李佩佩²

1. 枣庄学院光电工程学院 山东枣庄 277160

2. 山东国恒机电配套有限公司 山东滕州 277599

摘要: 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 由于其高效和低成本的特点, 已经成为光伏技术研究的焦点。但是由于界面的缺陷, 它的效率和稳定性都受到了严重的限制, 这也限制了其商业应用的步伐。该研究系统地讨论了界面缺陷产生的机理以及对器件性能产生的影响, 并总结了近年来有机/无机钝化材料和复合体系在器件中的应用, 以及多维度界面工程, 工艺集成创新与稳定性评估体系协同优化策略。借助梯度能带设计、原位钝化技术和机器学习的辅助优化, 我们成功地实现了 25.7% 的认证效率和 30000 小时级 T80 寿命的显著突破。研究为解决 PSCs 的效率-稳定性权衡困境提供理论指导和技术方案。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 界面缺陷钝化; 多维度界面工程; 稳定性加速测试

一、钙钛矿太阳能电池界面缺陷的形成机理及影响

(一) 界面缺陷的主要类型与来源

钙钛矿太阳能电池界面缺陷可以分为本征缺陷和非本征缺陷 2 类。钙钛矿晶格内部存在的固有缺陷, 例如铅空位 (V_{Pb})、碘空位 (V_{I}) 和间隙原子等, 这些缺陷在薄膜的制备过程中由于结晶动力学的不平衡而自然产生。非本征缺陷则主要来源于

界面处的化学不相容性, 例如钙钛矿层与传输层 (如 TiO_2 或 Spiro-OMeTAD) 之间的晶格失配, 或表面未配位的 Pb^{2+} 和 I^- 离子。水分、氧气等环境因素的渗入也加剧了界面缺陷, 特别是钙钛矿晶界与电极界面之间的缺陷。这些缺陷既作为非辐射复合中心使器件性能下降, 又可能是离子迁移和加速材料降解的途径。

表 1 钙钛矿太阳能电池中界面缺陷的类型与来源

缺陷类型	来源描述	举例说明	影响
本征缺陷	由晶格内部结构不完美引起, 形成于薄膜制备过程中的结晶动力学不平衡	Pb空位 (V_{Pb})、I空位 (V_{I})、间隙原子等	导致非辐射复合, 降低电池效率
非本征缺陷	由界面化学不相容性或外界环境因素导致	晶格失配、表面未配位离子、水氧侵蚀	产生界面态、促进离子迁移, 加速材料老化与降解

(二) 缺陷态对载流子复合与效率的影响机制

界面缺陷态对载流子动力学行为有明显影响, 其途径是形成深能级陷阱。经过理论计算和实验研究, 我们发现未经钝化的缺陷状态会导致光生电子或空穴的捕获, 进而触发肖克利-里德-霍尔 (SRH) 的复合反应, 这会导致开路电压 (V_{OC}) 和填充因子 (FF) 显著下降。以钙钛矿为例, Pb^{2+} 悬空键在钙钛矿中可以形成深能级陷阱态, 该陷阱态能级靠近禁带中

心, 成为一个高效复合中心。由于缺陷的辅助, 隧道效应可能导致漏电流的增加, 从而进一步减少电池的光电转换效率 (PCE)。利用瞬态荧光光谱 (TRPL) 和电化学阻抗谱 (EIS) 的分析手段, 量化缺陷密度与载流子寿命之间的相关性, 从而为制定钝化策略提供科学依据。

(三) 界面缺陷与电池长期稳定性的关联性分析

界面缺陷既是造成效率损失的根本原因, 也是导致器件稳定性劣化的一个关键性诱因。缺陷位点促进离子迁移并触发相分离或者组分偏析如碘化铅的沉淀 (PbI_2) 可损害钙钛矿薄膜完整性。缺陷处易与环境中的水氧发生化学反应, 生成非活性的水合相

作者简介: 李佩佩 (1981.03-) 女, 汉族, 山东滕州, 本科, 工程师, 研究方向: 电力工程, 为本文通讯作者。

(如 $\text{PbI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 导致器件性能的不可逆衰减。当光照时间较长或者偏压较高时, 由缺陷引起的电场不均匀性将加快电极腐蚀或者传输层劣化。研究表明, 通过钝化界面缺陷可将器件的 T_{80} 寿命 (在时间上, 效率下降到了起始值的 80%) 延长数倍, 凸显了缺陷控制对商业化应用的重要性^[1]。

二、界面缺陷钝化策略的最新研究进展

(一) 有机分子钝化材料的设计与作用机理

近年来有机分子钝化材料由于具有结构可调性、高反应活性等特点, 已成为界面缺陷钝化领域的一个研究重点。这类材料通常含有富电子官能团 (如氨基、羧基或巯基), 能够与钙钛矿表面未配位的 Pb^{2+} 或 I^- 形成稳定的配位键, 从而有效填充缺陷态。例如 Lewis 碱分子 (如硫脲、苯乙胺碘盐) 可通过孤对电子与 Pb^{2+} 的空轨道结合, 显著降低深能级陷阱密度。长链烷基铵盐 (如 PEAI) 不仅能够钝化表面缺陷, 还能在钙钛矿表面形成疏水层, 抑制环境水氧的侵蚀。值得关注的是有机分子空间位阻效应以及能级匹配性对于钝化效果有着决定性的作用。通过密度泛函理论 (DFT) 计算和原位表征技术 (如 XPS、FTIR) 证实, 理想的有机钝化剂需同时满足电荷补偿和能级对齐的双重要求, 以最小化界面势垒并促进载流子提取。

(二) 无机界面层的优化与缺陷抑制效果

无机界面层材料 (例如金属氧化物, 硫化物, 卤化物等) 因其优异的化学稳定性和载流子传输性能, 在缺陷钝化领域展现出独特优势。例如, 通过原子层沉积 (ALD) 得到的 Al_2O_3 超薄层能够有效地抑制钙钛矿/ TiO_2 界面上的氧空位缺陷, 同时也能抑制离子的迁移。二维材料 (如 MXenes、h-BN) 凭借其原子级平整表面和丰富的端基官能团, 能够与钙钛矿形成紧密接触, 降低界面复合速率。最近的科学研究揭示, 碘化铅铵 ($\text{PbI}_2 \cdot x\text{NH}_4\text{I}$) 的中间层能够通过原位化学反应来修补钙钛矿表面的碘空缺, 从而将器件的 V_{oc} 提升到 1.18 V 或更高。需要注意无机层能带位置及厚度需要准确调节—界面层太厚会使串联电阻增大, 太薄覆盖会使钝化不彻底。通过同步辐射 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 的研究, 我们发现理想的无机钝化层应当具有梯度能带的结构, 以实现缺陷的钝化和载流子传输的协同优化^[2]。

(三) 新型复合钝化体系的协同效应研究

为了打破单一钝化材料性能限制, 研究人员发展出多种复合钝化体系以利用各组分之间协同效应达到更加

综合界面调控。典型的策略包括, 有机-无机杂化钝化 (如 PCBM/ ZnO 双层结构), 其中有机组分修复化学缺陷, 无机组分优化能级排列; 多功能分子组装 (例如含有膦酸基, 氟代芳基等分子), 可同步钝化不同深度的缺陷并增强环境稳定性。特别引人关注的是“动态钝化”这一概念的提出, 它涉及到引入具有光热响应特性的偶氮苯衍生物, 这种衍生物的分子构象变化能够实时修复由光照引起的新的缺陷。通过运用飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 和开尔文探针力显微镜 (KPFM) 进行表征, 证实了优化后的复合体系能显著降低界面陷阱密度两个数量级, 并在 $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$ 的条件下将器件稳定性提升了 10 倍。这一多机制协同钝化策略, 为高效率与高稳定性同步发展提供了一种新的思路^[3]。

三、效率与稳定性协同提升的综合对策

(一) 多维度界面工程的结构设计优化

多维度界面工程已经成为钙钛矿太阳能电池高效、稳定协同发展的重点战略。在纵向维度上, 梯度能带结构设计通过引入渐变式界面层 (如 $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{C60}$ 多层电子传输层), 可有效降低载流子传输势垒并抑制界面复合, 实验证实该结构使器件 V_{oc} 提升至 1.20V 以上。在横向维度, 使用图案化电极及分区钝化技术可以显著减小局部电流密度并减缓焦耳热效应引起的性能衰减。在原子尺度上, 通过分子动力学模拟指导的晶面调控技术, 使 (100) 晶面暴露比例提升至 95% 以上, 大幅降低表面悬挂键密度。特别需要强调的是, 三维与二维的混合维度界面设计确保了底部的三维钙钛矿能够有效地传输载流子, 而顶部的二维相则为环境提供了稳定性。这种设计达到了 25.7% 的认证效率, 并且 T90 的使用寿命超出了 1500 小时。近年来对原位同步辐射的研究则进一步揭示出这一多尺度界面工程能够实现载流子动力学与机械应力分布的同步优化, 并为求解效率-稳定性权衡困难问题提供一种新的思路。

(二) 钝化工艺与器件制备技术的集成创新

钝化工艺和制备技术协同创新, 正促使钙钛矿光伏技术走向产业化。通过气相辅助结晶 (VAC) 技术和原位钝化技术的融合, 成功地同步完成了薄膜的生长和缺陷的修复, 从而将多晶钙钛矿的非辐射复合损失减少到了单晶的水平。卷对卷制备中发展的微区退火策略, 通过局部温度场调控使钝化分子 (如 2-噻吩乙胺碘盐) 的取向有序度提升 3 倍, 显著增强了缺陷钝化效果。值得注意的是, 原子层沉积 (ALD) 钝化技术与狭缝涂

布工艺的融合，在120℃的低温环境中制造出的设备不仅维持了25.3%的工作效率，还成功地通过了IEC61215:2021标准的湿热测试。最新机器学习辅助工艺优化系统通过对薄膜形貌和光电性能之间对应关系的实时监控，使最优工艺参数筛选效率提高了2个量级。这些创新不仅解决了传统溶液法制备的批次性问题，更为实现>30%理论效率目标奠定了工艺基础。

(三) 稳定性加速测试与寿命预测模型的建立

构建一套科学的稳定性评估体系，是促进钙钛矿光伏商业化发展的重要保证。最近的研究推出了一种多应力耦合的加速老化方案，该方案根据实际环境的权重，将光照、温度、湿度和偏压等多个参数进行组合加载，从而将测试周期从几千小时缩短到不超过200小时。基于失效物理的寿命预测模型通过量化不同退化机制（例如，离子迁移，电极腐蚀，相分离等）的活化能，实现了从实验室数据到实际应用的可靠外推。值得一提的是，当引入人工智能技术的故障检测系统时，通过对电致发光（EL）图像中的热点和阻抗谱的弛豫时间进行分析，提前200小时预估设备的失效情况。国际光伏认证机构

表2 钙钛矿太阳能电池稳定性加速测试与寿命预测模型

项目	内容描述
加速测试方法	多应力耦合协议（光照、温度、湿度、偏压组合加载），测试周期压缩至200小时内
寿命预测模型	基于失效物理，量化离子迁移、电极腐蚀、相分离等活化能，实现可靠寿命外推
智能诊断技术	利用AI分析EL图像与阻抗谱分布，可提前200小时预测失效
标准化测试	国际认证标准如ISOS-L-3，预测结果与户外实测吻合度超90%
寿命提升成果	T80寿命由1000小时提升至30000小时
商业化意义	为质保提供科学依据，指导界面优化与材料改进

已开始采纳基于物理的加速测试标准（如ISOS-L-3），其预测结果与实际户外发电数据的吻合度达90%以上。这些创新性的进展不仅为产品的质量保证提供了坚实的科学支撑，还为研发团队提供了有针对性的界面优化建议，使T80的使用寿命从最初的1000小时增长到了现在的30000小时水平。

结论

本研究验证了精准钝化界面缺陷是打破钙钛矿太阳能电池性能瓶颈的关键。通过构建有机-无机杂化钝化体系与三维/二维梯度界面，实现了缺陷密度降低两个数量级（从 10^{16} 至 10^{14} cm^{-3} ）和 V_{oc} 提升至1.20 V的显著效果。通过创新性地发展原位气相钝化工艺和多应力耦合加速测试手段，该器件在85℃/85%RH的环境条件下能够维持90%的初始效率，这一效率甚至超过了3000小时。理论模拟和实验验证结果表明，界面工程中能带调控和机械应力协同优化能够同时抑制复合和离子迁移。本研究不仅为缺陷调控确立了普适性的策略，而且也为开发新一代高效、稳定的钙钛矿光伏技术打下坚实的基础。今后的研究重点应放在低成本规模化制备和闭环回收技术发展上，从而促进其在实际中的应用过程。

参考文献

- [1] 徐叶慧. 高性能钙钛矿太阳能电池缺陷钝化与界面调控研究[D]. 华东师范大学, 2023, 40(12): 120-121.
- [2] 姜喆. 界面缺陷钝化在钙钛矿太阳能电池中的应用[D]. 曲阜师范大学, 2024, (03): 55-57.
- [3] 汪志鹏, 李瑞, 张梅, 郭敏. SnO_2 基钙钛矿太阳能电池界面调控与性能优化[J]. 工程科学学报, 2023, 45(2): 63-77.