**引用格式**：何梦涵，贺丽飞，王洪强，等. 基于三苯胺自组装单分子层界面调控的钙钛矿太阳能电池及光伏性能研究[J]. 中国材料进展，2026，45(10)：1016-1024.

HE M H, HE L F, WANG H Q, *et al*. Triphenylamine-Based Self-Assembled Monolayers Interfacially Regulated Perovskite Solar Cells and Photovoltaic Performance[J]. Materials China, 2026, 45(10): 1016-1024.

特约专栏

# 基于三苯胺自组装单分子层界面调控的钙钛矿太阳能电池及光伏性能研究

何梦涵[1]，贺丽飞[2]，王洪强[1]，郭鹏飞[1,3]

（1. 西北工业大学材料学院，陕西 西安 710072）

（2. 浙江大学化学系，浙江 杭州 310030）

（3. 西北工业大学深圳研究院，广东 深圳 518057）

**摘　要**：针对反式钙钛矿太阳能电池中 $NiO_x$/钙钛矿界面存在的能级失配、缺陷密度高及稳定性不足等关键问题，以三苯胺基自组装单分子层(2-(4-(双(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)-1-氰基乙烯基)膦酸(MPA-CPA)为研究对象，以咔唑基自组装单分子层(2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)乙基)膦酸(MeO-2PACz)和(4-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)丁基)膦酸(MeO-4PACz)为对照，系统开展了从分子理论设计、界面自组装行为分析、基底表面特性调控、界面缺陷钝化与载流子动力学演化到器件光伏性能优化的研究。密度泛函理论计算表明，MPA-CPA 具有 10.15 D 的高偶极矩及螺旋桨型的非平面构型，使它在 $NiO_x$ 表面表现出最优的吸附稳定性与组装有序度。原子力显微镜、开尔文探针力显微镜及水接触角测试结果显示，经 MPA-CPA 修饰后，$NiO_x$ 薄膜表面粗糙度降至 6.2 nm，平均表面电势降至 471 mV，接触角为 67.3°，实现了与钙钛矿价带顶更优的能级匹配。通过工艺优化，基于 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件的最高光电转换效率达 26.21%，显著高于对照组器件。此外，未封装的器件在相对湿度 30%~40%的空气中和(65±5) ℃氮气环境中放置 168 h 后，分别保持初始效率的 99.5%和 88.0%。建立了“分子结构-界面特性-器件性能”之间的构效关系，为高效稳定钙钛矿太阳能电池的界面材料设计提供了重要实验依据。

**关键词**：三苯胺；自组装单分子层；界面调控；钙钛矿太阳能电池；光伏性能

**中图分类号**：TM914.4　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-3962(2026)10-1016-09

# Triphenylamine-Based Self-Assembled Monolayers Interfacially Regulated Perovskite Solar Cells and Photovoltaic Performance

HE Menghan[1], HE Lifei[2], WANG Hongqiang[1], GUO Pengfei[1,3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310030, China)

(3. Research and Development Institute of Northwestern Polytechnical University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

**收稿日期**：2026-05-30　　**修回日期**：2026-06-23

**基金项目**：广东省基础与应用基础研究基金项目(2024A1515012325)；国家自然科学基金项目(52202115)

**第一作者**：何梦涵，女，2004 年生，博士研究生

**通讯作者**：贺丽飞，男，1996 年生，博士，Email：lifeihe@zju.edu.cn

郭鹏飞，男，1990 年生，教授，博士生导师，Email：guopengfei@nwpu.edu.cn

**DOI**：10.7502/j.issn.1674-3962.202605031

**Abstract**: To address the key issues of energy level misalignment, high defect density and inadequate stability at the $NiO_x$/perovskite interface in inverted perovskite solar cells, this work systematically investigates the triphenylamine-based self-assembled monolayer (SAM) ((2-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-1-cyanovinyl)phosphonic acid, MPA-CPA), with the carbazole-based SAMs ((2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl) ethyl) phosphonic acid, MeO-2PACz) and ((4-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)butyl) phosphonic acid, MeO-4PACz) as references.

This work spans molecular theoretical design, interfacial self-assembly behavior analysis, substrate surface characteristic regulation, interface defect passivation and carrier dynamics evolution, and device photovoltaic performance optimization. Density functional theory calculations reveal that MPA-CPA possesses a high dipole moment of 10.15 D and a propeller-like nonplanar configuration, enabling superior adsorption stability and assembly orderliness on the $NiO_x$ surface. Atomic force microscopy, Kelvin probe force microscopy and water contact angle measurements show that after MPA-CPA modification, the $NiO_x$ film surface roughness decreases to 6.2 nm, the average surface potential drops to 471 mV and the water contact angle is 67.3°, indicating improved energy level alignment with the valence band maximum of the perovskite. Through process optimization, the device with $NiO_x$ film modified by MPA-CPA achieves a peak power conversion efficiency of 26.21%, significantly higher than that of the control devices. Moreover, unencapsulated devices retain 99.5% and 88.0% of their initial efficiencies after 168 h of storage in ambient air (30%~40% relative humidity) and at (65±5) ℃ under a nitrogen atmosphere, respectively. Collectively, this study establishes a robust "molecular structure-interface property-device performance" relationship, offering important experimental guidance for the design of interfacial materials toward highly efficient and stable perovskite solar cells.

**Key words**: triphenylamine; self-assembled monolayer; interface regulation; perovskite solar cells; photovoltaic performance

## 1　前　言

钙钛矿太阳能电池因其高吸收系数、长载流子扩散长度、低激子结合能及连续可调的带隙[1]，光电转换效率(power conversion efficiency，PCE)在短短 10 余年间从最初的 3.8%[2]一路攀升至 28%[3]，成为最具产业化潜力的第三代光伏技术之一。其中，反式(p-i-n)结构因无需掺杂电荷传输层、低温可加工性以及与叠层电池的高度兼容性，已取代正式(n-i-p)结构成为当前研究的主流构型[4, 5]。然而，反式器件的长期稳定性和效率进一步提升仍受到界面问题的制约。

在反式结构中，空穴传输层与钙钛矿吸光层之间的界面(即埋底界面)是决定载流子提取效率和器件稳定性的核心区域。目前广泛使用的无机 $NiO_x$ 空穴传输层虽具有较高的空穴迁移率和良好的光学透过性，但其表面存在大量本征缺陷(如 Ni 空位)，且其价带顶与钙钛矿价带顶之间存在明显的能级失配，导致空穴提取势垒增大和非辐射复合加剧[6, 7]。更为严重的是，$NiO_x$ 中高价态 $Ni^{3+}$会与钙钛矿中的 A 位阳离子发生氧化还原反应，在界面持续生成缺陷并诱导富碘相分离，造成器件开路电压和长期运行稳定性显著下降[8]。基于 $NiO_x$ 空穴传输层的反式电池最高认证稳态效率仅为 23.91%，远低于理论极限[9]。

为克服上述界面瓶颈，自组装单分子层(self-assembled monolayers，SAMs)因其分子水平的能级可调性、界面缺陷钝化能力以及超薄无掺杂的工艺特性，成为当前界面修饰的研究热点[10-12]。SAMs 通过锚定基团(如膦酸基)与透明导电氧化物或 $NiO_x$ 表面形成共价键，自发形成厚度仅为 1~2 nm 的高度有序单分子层，可在不影响光吸收的前提下同时实现功函数调控、界面缺陷钝化和表面润湿性优化[13]。其中，咔唑基 SAMs(如(2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)乙基)磷酸(MeO-2PACz)和(4-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)丁基)磷酸(MeO-4PACz))已成功将反式器件效率提升至 25%以上，并展现出优异的空穴提取能力[14, 15]。然而，咔唑基 SAMs 仍存在 2 个固有局限：其一，平面共轭骨架易发生分子间 π-π 堆积，导致表面覆盖不均匀和局部团聚；其二，分子偶极矩调控幅度有限，对 $NiO_x$ 功函数的提升能力不足，能级失配问题未能完全消除[16]。

近年来，基于三苯胺骨架的 SAMs 因其强给电子能力和独特的螺旋桨型非平面构型而受到关注[17-19]。三苯胺基 SAMs 可有效抑制分子团聚，形成更致密均匀的单分子层，同时其超大的分子偶极矩有望实现对 $NiO_x$ 功函数的更强调控[20]。特别是 2023 年报道的(2-(4-(双(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)-1-氰基乙烯基)膦酸(MPA-CPA)，通过引入氰基乙烯基膦酸锚定基团，兼具双位点配位钝化能力和两亲性结构，在小面积器件中实现了 25.4%的认证效率[21]。然而，针对 $NiO_x$ 基反式器件，三苯胺基 SAMs 与经典咔唑基 SAMs 在界面自组装行为、钙钛矿薄膜结晶调控以及器件性能稳定性方面的系统性对比研究仍十分缺乏，其性能优势的物理本质尚待阐明。

基于上述背景，本文以三苯胺基 SAM MPA-CPA 为核心研究对象，以咔唑基 SAMs MeO-2PACz 和 MeO-4PACz 为对照，从分子理论设计、界面自组装行为、基底表面特性调控到器件光伏性能与稳定性开展系统对比研究。通过密度泛函理论计算、原子力显微镜、开尔文探针力显微镜、接触角测试以及光伏性能测试等多维度表征手段，揭示"分子结构-界面特性-器件性能"之间的构效关系，为高效稳定反式钙钛矿太阳能电池的界面材料理性设计提供实验依据与理论指导。

## 2　实　验

### 2.1　实验材料

实验部分所用主要试剂与材料包括：氧化铟锡导电玻璃(ITO，规格 1.48×1.48 $cm^2$，辽宁优选新能源科技有限公司)；氧化镍($NiO_x$，纯度 99%，辽宁优选新能源科技有限公司)；(2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)乙基)

磷酸(MeO-2PACz，纯度 99.9%，苏州励为新材料科技有限公司)；(4-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)丁基)磷酸(MeO-4PACz，纯度 99.9%，苏州励为新材料科技有限公司)；(2-(4-(双(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)-1-氰基乙烯基)膦酸(MPA-CPA，纯度 99.9%，苏州励为新材料科技有限公司)；甲脒碘(FAI，纯度 99.99%，西安宝莱特光电器件有限公司)；甲胺碘(MAI，纯度 99.99%，西安宝莱特光电器件有限公司)；碘化铯(CsI，纯度 99.99%，西安宝莱特光电器件有限公司)；碘化铅($PbI_2$，纯度 99.99%，西安宝莱特光电器件有限公司)；2-甲氧基乙醇(纯度 99%，Sigma-Aldrich)；N,N-二甲基甲酰胺(DMF，纯度 99.8%，Sigma-Aldrich)；二甲基亚砜(DMSO，纯度 99.9%，Sigma-Aldrich)；氯苯(CB，纯度 99.8%，Sigma-Aldrich)；富勒烯($C_{60}$，纯度 99.9%，西安宝莱特光电器件有限公)；银颗粒(Ag，纯度 99.999%，中诺新材(北京)科技有限公司)；异丙醇(IPA，分析纯，中国医药集团有限公司)；无水乙醇(分析纯，中国医药集团有限公司)。所有试剂均直接使用，未进一步纯化。

### 2.2 反式钙钛矿太阳能电池制备

反式钙钛矿太阳能电池的器件结构为 ITO/$NiO_x$/SAMs/钙钛矿/$C_{60}$/Ag，具体制备流程如下。

将 ITO 衬底依次置于去离子水、IPA 和无水乙醇中，分别超声清洗 15 min，经高纯氮气吹干后进行 15 min 紫外-臭氧处理。随后在衬底表面旋涂 $NiO_x$ 前驱体溶液(4000 r·$min^{-1}$，30 s)，在 150 ℃空气气氛中退火 10 min，自然冷却后转移至氮气手套箱。

分别称取 MeO-2PACz、MeO-4PACz 和 MPA-CPA 粉末，溶解于 2-甲氧基乙醇中，配制成 0.8 mg·$mL^{-1}$ 的 SAM 溶液，经孔径为 0.22 μm 的聚四氟乙烯滤头过滤后，在 $NiO_x$ 表面旋涂 SAM 溶液(3000 r·$min^{-1}$，30 s)，于 100 ℃退火 10 min，自然冷却。

按 $Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.10}PbI_3$ 的化学计量比配制 1.5 mol·$L^{-1}$ 的前驱体溶液(将 691.5 mg $PbI_2$、19.5 mg CsI、219.2 mg FAI 与 23.9 mg MAI 溶解于 1 mL DMF/DMSO 混合溶剂(体积比 4∶1)中)。采用两步旋涂法将配制的前驱体溶液涂覆于 SAMs 表面：第一步以 1000 r·$min^{-1}$ 旋涂 10 s；第二步以 5000 r·$min^{-1}$ 旋涂 30 s，并在第二步开始后第 10 s 时滴加 150 μL CB 作为反溶剂。旋涂结束后，于 100 ℃退火 30 min，形成钙钛矿薄膜。

在真空度低于 $5\times10^{-4}$ Pa 的条件下，依次蒸镀 $C_{60}$(蒸发速率 0.2 nm·$s^{-1}$，厚度 30 nm)和 Ag 电极(蒸发速率 0.15 nm·$s^{-1}$，厚度 100 nm)，最终获得有效面积为 0.054 $cm^2$ 的器件。

### 2.3 仪器与表征

使用原子力显微镜(Dimension Icon)表征表面粗糙度；采用开尔文探针力显微镜(Dimension Icon)测量表面电势与功函数(以高定向热解石墨标定)；采用座滴法(2 μL 去离子水)测量静态水接触角。采用稳态光致发光谱(Fluorolog-3，650~900 nm，激发波长 450 nm)和时间分辨光致发光谱(Fluorolog-3，激光波长 450 nm，脉冲宽度 100 ps)表征界面缺陷钝化和载流子动力学。在 AM1.5G(100 mW·$cm^{-2}$)标准光照下，使用太阳光模拟器(SS-F5)测试得到电流密度-电压曲线，扫描速率为 10 mV·$s^{-1}$；外量子效率测试系统(QE-3011，波长范围 300~800 nm)积分计算短路电流密度。将未封装器件置于室温((25±5) ℃)、相对湿度为 30%~40%的暗态空气中进行湿度稳定性测试，或于(65±5) ℃氮气手套箱中进行热稳定性测试，每隔 30 h 测试得出电流密度-电压曲线，记录效率变化。

## 3 结果与讨论

### 3.1 自组装单分子层的理论模拟与结构设计

为从分子层面揭示 3 种 SAMs 的界面修饰机制的差异，采用密度泛函理论在 B3LYP/6 31G(d，p)水平上对 MeO-2PACz、MeO-4PACz 和 MPA-CPA 进行气相结构优化与电子性质计算。偶极矩是衡量分子极性强弱的核心参数，直接决定 SAMs 与金属氧化物基底的静电相互作用强度及功函数调控能力。如图 1 所示，MeO-2PACz、MeO-4PACz 和 MPA-CPA 的气相偶极矩分别为 1.85，4.56 和 10.15 D，呈显著递增趋势。MPA-CPA 的偶极矩约为 MeO-4PACz 的 2.2 倍，分子静电势分布显示其锚定基团端具有极深的负电势阱，而咔唑基分子的电势梯度则相对平缓。这种偶极矩的巨大差异源于分子共轭核心结构与取代基位置的协同作用：MeO-2PACz 的甲氧基位于咔唑环邻位，偶极矩部分抵消；MeO-4PACz 的甲氧基处于对位，给电子效应沿共轭链方向叠加，偶极矩提升至前者的 2.5 倍。MPA-CPA 采用三苯胺作为共轭骨架，其独特的螺旋桨型非平面结构打破了咔唑环的平面对称性，3 个苯环的给电子效应在空间上协同增强，同时氰基乙烯基膦酸锚定基团与三苯胺骨架之间的电子云偏移更为显著，最终赋予其超大偶极矩。

在吸附能力方面，$NiO_x$ 表面富含未饱和配位的 $Ni^{2+}$ 和羟基，呈路易斯酸性。SAMs 分子通过锚定基团中的氧原子向 $Ni^{2+}$ 空轨道提供电子形成配位键，同时与表面羟基建立氢键网络。偶极矩越大，静电吸引力越强，吸附能越高。因此，MPA-CPA 理论上具备最优的吸附稳定性。此外，空间位阻分析表明：咔唑基分子的刚性平面结构易发生 π-π 堆积，导致局部团聚[22]；而 MPA-CPA 的三苯胺核呈空间扭转分布，分子间无法形成面面平行

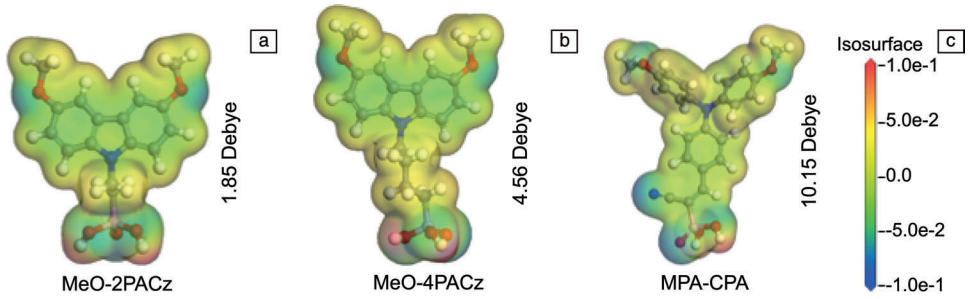



图 1　3 种自组装单分子层的气相偶极矩与分子静电势分布：(a) MeO-2PACz，(b) MeO-4PACz，(c) MPA-CPA

Fig. 1　Gas-phase dipole moments and molecular electrostatic potential distributions of three self-assembled monolayers: (a) MeO-2PACz, (b) MeO-4PACz, (c) MPA-CPA

堆积，从而消解了团聚倾向，有利于形成高密度有序组装[23]。上述理论预测为后续实验验证提供了明确方向。

### 3.2　自组装单分子层在 $NiO_x$ 表面的自组装行为

为评估不同 SAMs 分子的实际自组装行为，利用原子力显微镜对纯 $NiO_x$ 及 3 种 SAMs 修饰后的 $NiO_x$ 薄膜进行表面形貌表征。如图 2 所示，MeO-2PACz 修饰后，$NiO_x$ 薄膜表面的均方根粗糙度为 9.5 nm，但晶界轮廓依然清晰；MeO-4PACz 修饰后均方根粗糙度降至 9.0 nm；MPA-CPA 修饰后表面最为平整，均方根粗糙度低至 6.2 nm，晶粒边界被有效覆盖，整个区域未见明显针孔或结构缺陷。上述形貌演变趋势与分子构型理论分析高度吻合。MPA-CPA 的螺旋桨型非平面构型赋予其分子骨架更高的空间柔顺性，能够顺应 $NiO_x$ 表面晶界凹陷和形貌起伏区域的几何特征，实现分子级别的有效嵌入与均匀填充；同时，高达 10.15 D 的偶极矩驱动的强静电锚定作用，促使 MPA-CPA 在基底表面快速达到饱和吸附并形成高密度覆盖，两者协同构筑出比咔唑基 SAMs 更为致密均匀的自组装层。这种平整无缺陷的界面形貌一方面有效消除了物理空隙和深能级陷阱态，大幅降低了界面载流子陷阱密度；另一方面为后续钙钛矿前驱体的成核提供了能量均一和位点分布理想的基底模板，有利于实现均匀成核与同步生长。

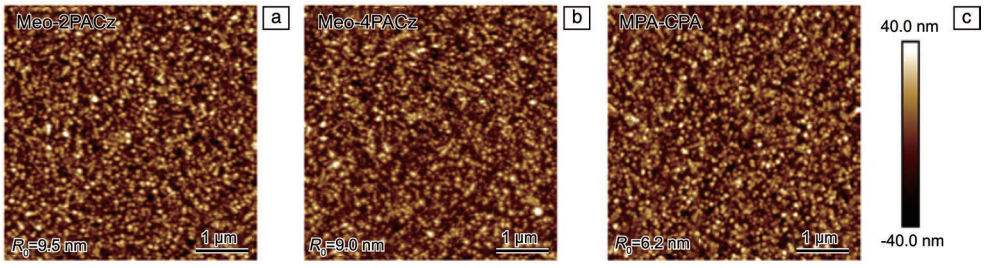



图 2　MeO-2PACz(a)、MeO-4PACz(b)和 MPA-CPA(c)修饰的 $NiO_x$ 薄膜的原子力显微镜照片

Fig. 2　Atomic force microscopy images of $NiO_x$ thin films modified with MeO-2PACz (a), MeO-4PACz (b) and MPA-CPA (c)

### 3.3　自组装单分子层在 $NiO_x$ 基底的表面特性调控

基底表面润湿性直接决定钙钛矿前驱体溶液的铺展行为。如图 3 所示，纯 $NiO_x$ 薄膜的平均水接触角仅为 18.3°，呈现极强的亲水性，这源于其表面大量羟基极性基团。经 SAMs 修饰后，$NiO_x$ 薄膜的水接触角均显著增大：MeO-2PACz 修饰后平均水接触角增至 71.0°，MeO-4PACz 修饰后平均水接触角高达 83.0°(疏水性过强)，而 MPA-CPA 修饰后平均水接触角为 67.3°，表现出适中的润湿性。这种差异源于 SAMs 分子锚定后，疏水共轭骨架朝向外侧暴露，取代了原有的亲水羟基表面。其中，MeO-4PACz 因丁基烷基链更长，屏蔽效应最强；MPA-CPA 因末端氰基极性略高于甲氧基，故润湿性适中。适中的润湿性既能使前驱体溶液铺展形成连续均匀液膜，又能在退火过程中维持液膜稳定，为制备致密无孔洞的高质量钙钛矿薄膜提供理想的界面条件。

空穴传输层与钙钛矿之间的能级匹配程度直接决定空穴提取效率和非辐射复合损失。开尔文探针力显微镜测试结果(图 4)显示，经 MeO-2PACz、MeO-4PACz 和 MPA-CPA 修饰后，$NiO_x$ 表面的平均电势分别为 733，660 和 471 mV，呈依次递减趋势。由此可知，MPA-CPA 在 $NiO_x$ 表面形成了更加均匀致密的单分子层，有效消除界面不均匀性，抑制界面非辐射复合。根据 Helmholtz 双电层模型可得，表面电势越低，对应功函数越高。MPA-CPA 凭借其超大偶极矩在 $NiO_x$ 表面建立了最强的界面偶极层，将有效功函数提升至与钙钛矿价带顶近乎理想对准的水平，从而将空穴注入势垒降至最低。

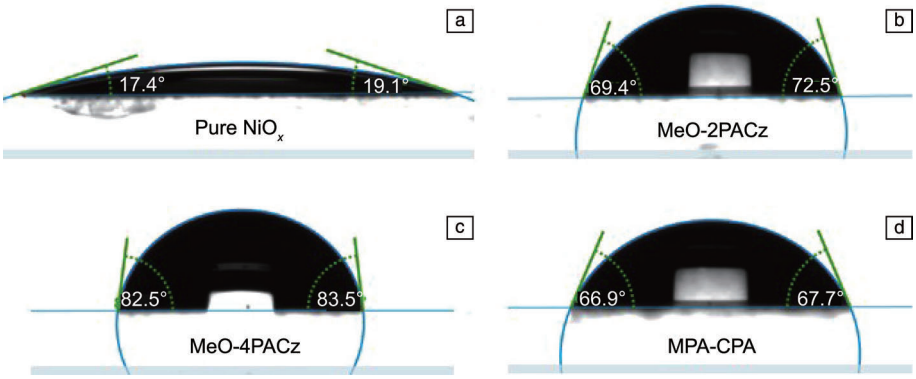



图 3 纯 $NiO_x$ 薄膜基底(a)、MeO-2PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜基底(b)、MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜基底(c)和 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜基底(d)的水接触角照片

Fig. 3 Water contact angle images of bare $NiO_x$ film substrate (a), MeO-2PACz-modified $NiO_x$ film substrate (b), MeO-4PACz-modified $NiO_x$ film substrate (c) and MPA-CPA-modified $NiO_x$ film substrate (d)

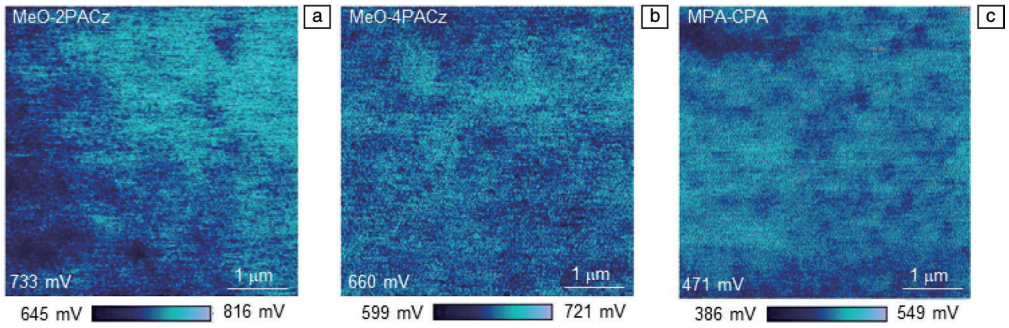



图 4 MeO-2PACz (a)、MeO-4PACz (b)和 MPA-CPA(c)修饰的 $NiO_x$ 薄膜的开尔文探针力显微镜照片

Fig. 4 Kelvin probe force microscopy images of $NiO_x$ thin films modified with MeO-2PACz (a), MeO-4PACz (b) and MPA-CPA (c)

空穴传输层的本征导电性直接影响器件的串联电阻和填充因子。四探针线性扫描伏安测试结果(图 5)表明，4 种薄膜均表现出良好的欧姆导电特性。纯 $NiO_x$ 薄膜斜率最小，导电性最差，可归因于薄膜中存在的大量晶界缺陷和 Ni 空位。经 SAMs 修饰后，MeO-2PACz 修饰的 $NiO_x$ 薄膜的曲线斜率略有提升，MeO-4PACz 修饰的 $NiO_x$ 薄膜的斜率进一步增大，而 MPA-CPA 修饰的 $NiO_x$ 薄膜的斜率达到最大。上述差异源于 2 方面：一方面，三苯胺骨架的螺旋桨型构型可促进分子间形成连续高效的 π-π 相互作用网络，使其本征空穴传输能力优于咔唑骨架；另一方面，MPA-CPA 形成的致密单分子层有效钝化了 $NiO_x$ 表面的晶界缺陷，大幅减少了空穴传输过程中的散射损失。MPA-CPA 修饰带来的导电性提升有效降低了器件串联电阻[24]，为后续填充因子的显著改善提供了关键电学基础。

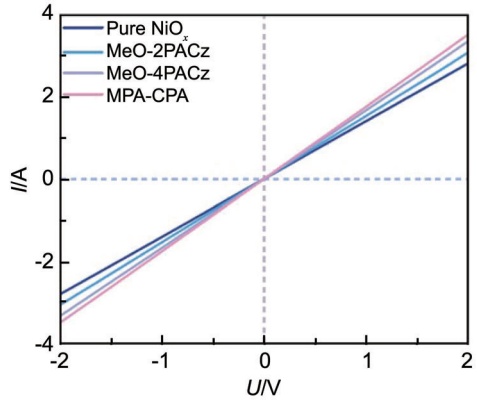



图 5 4 种薄膜的四探针线性扫描伏安特性曲线

Fig. 5 Four-probe linear sweep voltammetry characteristic curves of four films

### 3.4 界面缺陷钝化与载流子动力学

为了研究 SAMs 分子对界面缺陷钝化效果及载流子动力学的影响，制备了结构为玻璃/ITO/$NiO_x$/SAMs/钙钛矿的样品，并进行了稳态光致发光与时间分辨光致发光测试。如图 6a 所示，4 种样品的稳态光致发光光谱发射峰均位于 783 nm 处，表明 3 种 SAMs 修饰并未改变钙钛矿材料的本征带隙。然而，4 种样品的稳态光致发光光谱强度存在显著差异：纯 $NiO_x$ 基底上钙钛矿薄膜的稳态光致发光强度最低，表明其非辐射复合最为严重，缺陷密度最高；经 MeO-2PACz 和 MeO-4PACz 分别修饰 $NiO_x$ 基底后，稳态光致发光强度依次升高，钙钛矿薄膜

质量逐步改善；MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 基底后，钙钛矿薄膜稳态光致发光强度最高，说明 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 基底能够最有效地抑制钙钛矿薄膜中的非辐射复合过程[25]。

此外，如图 6b 所示，4 种样品的时间分辨光致发光衰减曲线均呈现典型的双指数衰减行为，表明载流子弛豫过程包含 2 个不同特征时间尺度的复合通道。其中，快衰减分量对应于界面处陷阱辅助的非辐射复合及载流子向电荷传输层的提取过程，慢衰减分量则主要反映钙钛矿体相内的辐射复合。采用双指数衰减函数对曲线进行拟合，并计算平均载流子寿命，结果呈现明确的递增趋势：纯 $NiO_x$ 基底上钙钛矿薄膜的平均载流子寿命最短，仅为 750.7 ns；MeO-2PACz 修饰 $NiO_x$ 基底后，平均载流子寿命延长至 785.2 ns；MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 基底后，平均载流子寿命进一步增至 860.5 ns；而 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 基底上钙钛矿薄膜的平均载流子寿命达到 936.7 ns。

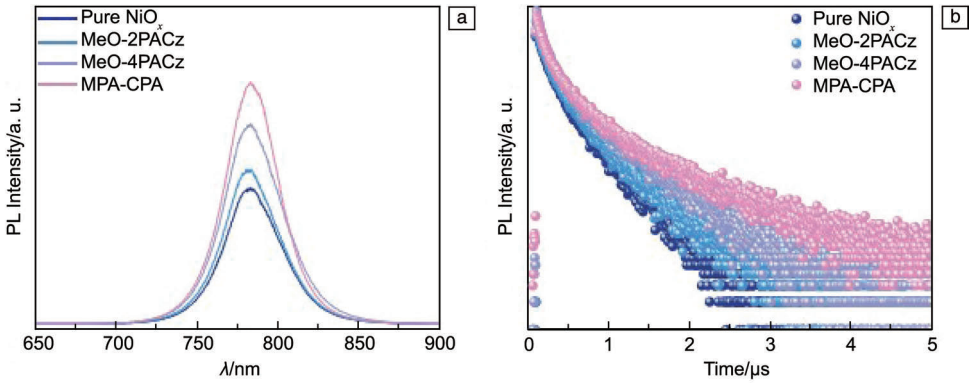



图 6　结构为玻璃/ITO/$NiO_x$/SAMs/钙钛矿的样品的稳态光致发光光谱(a)与时间分辨光致发光衰减曲线(b)

Fig. 6　Steady-state photoluminescence spectra (a) and time-resolved photoluminescence decay curves (b) of the glass/ITO/$NiO_x$/SAMs/perovskite structured samples

载流子寿命的显著延长可从体相与界面 2 个层面加以理解。在体相层面，MPA-CPA 修饰的 $NiO_x$ 薄膜促进了钙钛矿晶粒的充分生长和结晶质量的提升，有效降低了薄膜内部的体缺陷密度。在界面层面，MPA-CPA 凭借其优异的缺陷钝化能力，减少了 $NiO_x$ 与钙钛矿界面处的深能级陷阱态。更为关键的是，结合开尔文探针力显微镜的能级匹配结果，MPA-CPA 将 $NiO_x$ 的有效功函数调控至与钙钛矿价带顶近乎理想对准的水平，空穴提取势垒降至最低，使载流子在界面处的积累大幅减少，陷阱辅助复合的概率也随之显著降低。体相结晶质量的改善与界面能级匹配的优化协同作用，共同促成了 MPA-CPA 修饰的 $NiO_x$ 薄膜载流子寿命的全面提升。

### 3.5　器件光伏性能与稳定性

在完成界面特性表征的基础上，制备了反式结构钙钛矿太阳能电池(ITO/$NiO_x$/SAMs/钙钛矿/$C_{60}$/Ag)，系统评估 3 种 SAMs 修饰对器件光伏性能及稳定性的影响。在 AM1.5G 标准光照(100 mW·$cm^{-2}$)下测试器件的电流密度-电压特性。从光伏性能统计箱线图(图 7)可见，MPA-CPA 基器件的 4 项性能参数分布最为集中、离散度最小，表明其制备重复性显著优于咔唑基器件。这可归因于 MPA-CPA 形成的单分子层最为均匀稳定，成膜过程可控性最高，对规模化生产的良率控制具有重要价值。

图 8a 给出了 4 种器件的反向扫描电流密度-电压曲线，其相应的光伏性能参数列于表 1。纯 $NiO_x$ 薄膜器件的短路电流密度为 25.06 mA·$cm^{-2}$，开路电压为 1.175 V，填充因子为 80.77%，相应的 PCE 为 23.78%。经 MeO-2PACz 和 MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜后，器件 PCE 分别提升至 24.72%和 25.09%，短路电流密度分别增加至 25.51 和 25.64 mA·$cm^{-2}$，开路电压分别提高至 1.189 和 1.193 V，填充因子分别增至 81.49% 和 82.03%。相比之下，经 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件性能最优，短路电流密度为 25.70 mA·$cm^{-2}$，开路电压为 1.204 V，填充因子为 84.71%，得到高达 26.21%的 PCE。

外量子效率测试结果(图 8b)表明，4 种器件在 400~700 nm 波段的外量子效率均超过 85%。在 300~450 nm 的短波区域(主要反映界面质量)，MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件的外量子效率明显高于纯 $NiO_x$ 薄膜器件，略高于 MeO-2PACz 和 MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件，表明 MPA-CPA 修饰有效降低了界面缺陷密度和空穴提取势垒。在 700~800 nm 的长波区域(主要反映体相质量)，4 种器件的外量子效率表现出与短波区域类似的趋势，该现象可归因于 MPA-CPA 在 $NiO_x$ 表面较好的吸附稳定性与组装有序度，使得钙钛矿薄膜的缺陷较少。通过

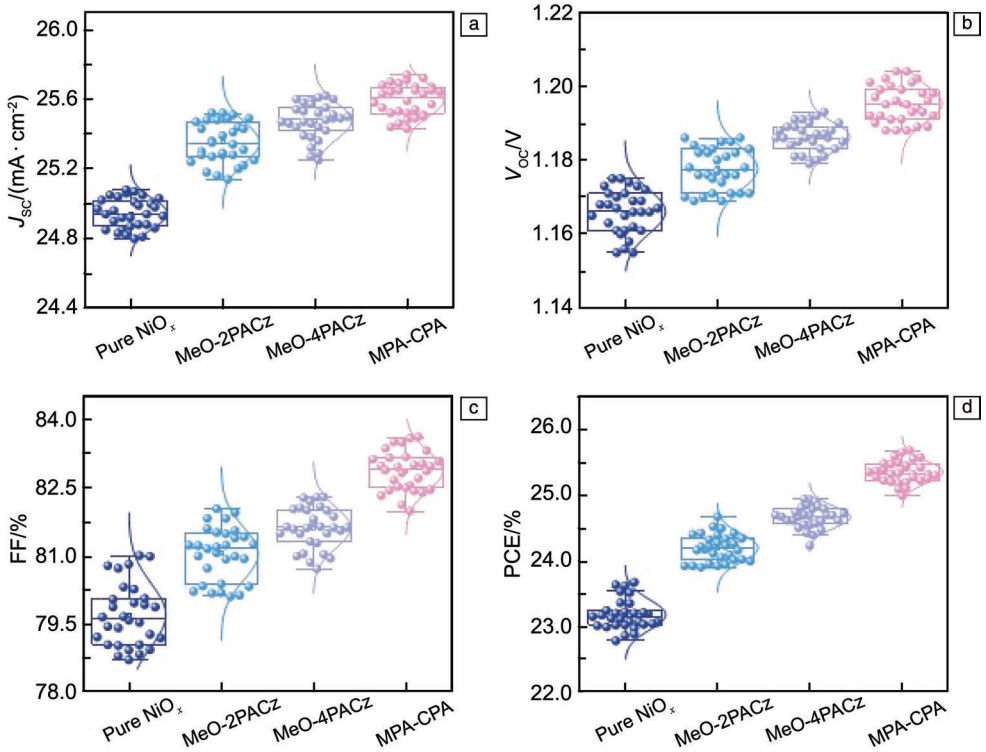



图 7 基于不同自组装单分子层修饰的反式结构钙钛矿太阳能电池的光伏性能参数统计：(a)短路电流密度，(b)开路电压，(c)填充因子，(d)光电转换效率

Fig. 7 Statistics of photovoltaic property parameters for inverted-structure perovskite solar cells modified with different self-assembled monolayers (SAMs): (a) short-circuit current density ($J_{SC}$), (b) open-circuit voltage ($V_{OC}$), (c) fill factor (FF), (d) power conversion efficiency (PCE)

表 1 不同自组装单分子层修饰 $NiO_x$ 薄膜的反式钙钛矿太阳能电池的光伏参数

Table 1 The photovoltaic parameters of inverted perovskite solar cells employing $NiO_x$ thin films modified with different self-assembled monolayers

| Sample | Short-circuit current density/(mA·cm$^{-2}$) | Open-circuit voltage/V | Fill factor/% | Power conversion efficiency/% |
|---|---|---|---|---|
| Pure $NiO_x$ | 25.06 | 1.175 | 80.77 | 23.78 |
| MeO-2PACz | 25.51 | 1.189 | 81.49 | 24.72 |
| MeO-4PACz | 25.64 | 1.193 | 82.03 | 25.09 |
| MPA-CPA | 25.70 | 1.204 | 84.71 | 26.21 |

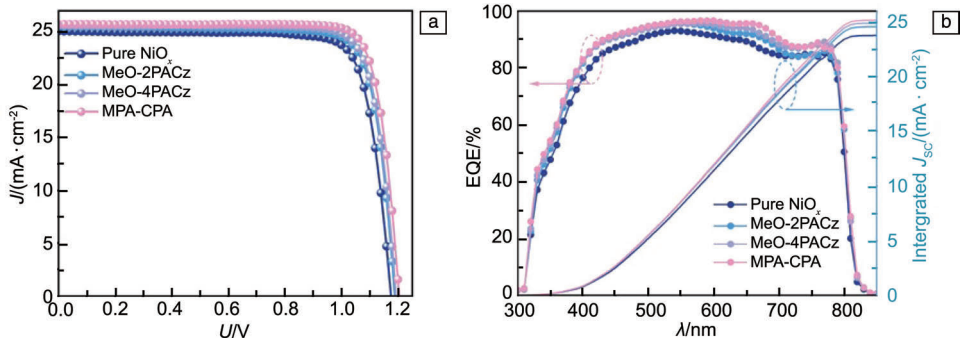



图 8 基于纯 $NiO_x$ 薄膜、MeO-2PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜、MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜和 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的反式钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压曲线(a)与外量子效率(b)

Fig. 8 Current density-voltage curves (a) and external quantum efficiency (b) for inverted perovskite solar cells employing pure $NiO_x$ film, MeO-2PACz-modified $NiO_x$ film, MeO-4PACz-modified $NiO_x$ film and MPA-CPA-modified $NiO_x$ film

外量子效率光谱与 AM 1.5G 标准光谱积分得到的短路电流密度值与通过电流密度-电压测试结果得到的短路电流密度值高度一致(相对误差<0.7%)，验证了测试结果的可靠性。

如图 9a 所示，未封装器件在室温((25±5) ℃)、相对湿度 30%～40%的暗态空气中存储 168 h 后，纯 $NiO_x$ 薄膜的器件的 PCE 保有率仅为 84.0%，MeO-2PACz 和 MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件的 PCE 保有率分别为 91.0%和 96.5%，相比之下，MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件性能几乎没有衰减，PCE 保有率仍高达 99.5%，这得益于 MPA-CPA 构建的致密单分子层与钙钛矿形成良好界面接触，有效阻断了水氧渗透路径；同时三苯胺骨架的配位作用从化学层面抑制了钙钛矿水解。热稳定性测试结果显示(图 9b)，未封装器件在(65±5) ℃氮气环境中避光老化 168 h 后，纯 $NiO_x$ 薄膜、MeO-2PACz 和 MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件的 PCE 保有率分别降至 68.0%，79.2%和 85.3%，而 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件的 PCE 保有率仍保持 88.0%。MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的器件良好的热稳定性源于三苯胺骨架的本征热稳定性(热分解温度更高)、较大的偶极矩赋予的强静电吸附(抑制高温脱附)以及螺旋桨型结构对分子团聚和离子迁移的空间抑制效应[23]。

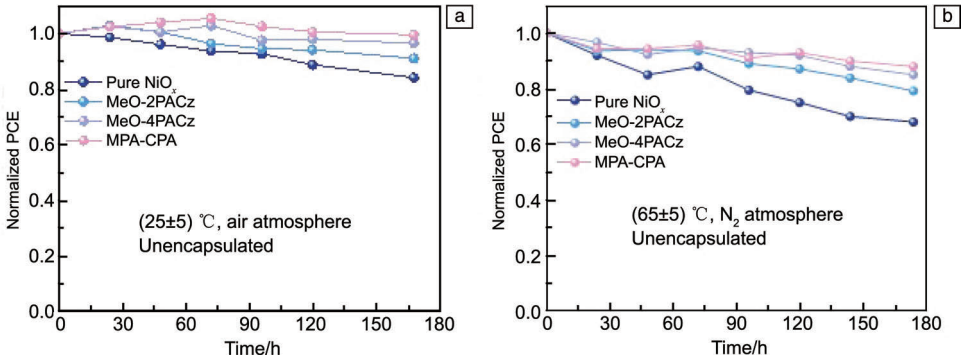



图 9　基于纯 $NiO_x$ 薄膜、MeO-2PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜、MeO-4PACz 修饰 $NiO_x$ 薄膜和 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的未封装钙钛矿太阳能电池的湿度稳定性(a)和热稳定性(b)

Fig. 9　Humidity stability (a) and thermal stability (b) of unencapsulated inverted perovskite solar cells employing pure $NiO_x$ film, MeO-2PACz-modified $NiO_x$ film, MeO-4PACz-modified $NiO_x$ film and MPA-CPA-modified $NiO_x$ film

## 4　结　论

本文系统揭示了三苯胺基自组装单分子层(2-(4-(双(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)-1-氰基乙烯基)膦酸(MPA-CPA)通过分子结构优化实现界面性质的协同调控，在反式钙钛矿太阳能电池的 $NiO_x$/钙钛矿埋底界面展现出显著优于经典咔唑基自组装单分子层((2-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)乙基)磷酸(MeO-2PACz)和(4-(3,6-二甲氧基-9H-咔唑-9-基)丁基)磷酸(MeO-4PACz))的调控能力。MPA-CPA 螺旋桨型非平面构型有效规避了分子间的π-π 团聚，结合 10.15 D 的较大偶极矩，在 $NiO_x$ 表面形成了更为致密、有序且结合牢固的自组装单分子层。该界面层将基底粗糙度降低至 6.2 nm，表面电势均匀调控至 471 mV，实现了与钙钛矿价带顶近乎理想的能级匹配，同时提供了适中的润湿性(67.3°)和最优的本征导电性。上述界面特性的综合优化从根本上降低了空穴提取势垒和界面复合损失。基于 MPA-CPA 修饰 $NiO_x$ 薄膜的反式器件的最高光电转换效率达 26.21%；未封装器件在相对湿度 30%～40%的空气中和(65±5) ℃氮气环境中老化 168 h 后，效率保持率分别高达 99.5%和 88.0%，均显著优于咔唑基对照体系。本研究建立的“分子结构-界面特性-器件性能”构效关系，为高效稳定反式钙钛矿太阳能电池的界面材料理性设计提供了系统的实验依据与理论指导。

## 参考文献　References

[1] LI B, GAO D P, ZHANG C L, *et al*. Nature Reviews Materials[J], 2026, 11(1): 10-25.

[2] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2009, 131(17): 6050-6051.

[3] LING X F, BU T L, CHEN W J, *et al*. Journal of Energy Chemistry [J], 2026, 121: 445-477.

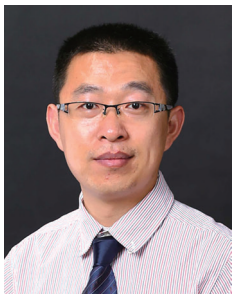
[4] LIU S W, LI J B, XIAO W S, *et al*. Nature[J], 2024, 632(8025): 536-542.

[5] JIANG W L, QU G P, HUANG X F, *et al*. Nature[J], 2025, 646 (8083): 95-101.

[6] ZHUMAGALI S, ISIKGOR F H, UGUR E, *et al*. Advanced Energy Materials[J], 2021, 11(40): 2101662.

[7] LI L, WEI M Y, CARNEVALI V, *et al*. Advanced Materials[J], 2024, 36(13): 2303869.

[8] BOYD C C, SHALLCROSS R C, MOOT T, *et al*. Joule[J], 2020, 4(8): 1759-1775.
[9] CHEN H, TEALE S, CHEN B, *et al*. Nature Photonics[J], 2022, 16(5): 352-358.
[10] FENG Q F, LIU K K, WANG D, *et al*. Nature Energy[J], 2026, 11: 830-842.
[11] SONG M Y, LIU L, CHEN P D, *et al*. Advanced Materials[J], 2026, 38(47): e74060.
[12] YANG J, QU G P, QIAO Y, *et al*. Nature Communications[J], 2025, 16(1): 6968.
[13] AL-ASHOURI A, MAGOMEDOV A, ROSS M, *et al*. Energy & Environmental Science[J], 2019, 12(11): 3356-3369.
[14] TAN Q, LI Z, LUO G, *et al*. Nature[J], 2023, 620(7974): 545-551.
[15] HE R, WANG W, YI Z, *et al*. Nature[J], 2023, 618(7963): 80-86.
[16] LI H F, ZANG Y, ZHU Z K, *et al*. The Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2026, 17(11): 3362-3373.
[17] WANG S R, ZHAN L Q, ZHANG S, *et al*. CCS Chemistry[J], 2026, 8(6): 3042-3053.
[18] YAO S, SU Q Y, SU S N, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2026, 65(16): e5319815.
[19] DONG B, WEI M, LI Y, *et al*. Nature Energy[J], 2025, 10(3): 342-353.
[20] JIA S Y, GU C T, ZHOU X, *et al*. Advanced Functional Materials[J], 2026, 36(12): 2512747.
[21] ZHANG S, YE F, WANG X, *et al*. Science[J], 2023, 380(6643): 404-409.
[22] ZHAO L, CHU Z, YANG S, *et al*. Joule[J], 2026, 10: 102492.
[23] HE L, ZHANG Y, ZHANG B, *et al*. Energy & Environmental Science[J], 2025, 18(2): 702-712.
[24] HE L, ZHANG Y, WEI Y, *et al*. Matter[J], 2023, 6(11): 4013-4031.
[25] LI T, ZHANG Y, REN M, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2024, 63(17): e202401604.



特约编辑　王洪强



特约撰稿人　黄晓锋



特约撰稿人　陈睿豪



特约撰稿人　赵鹏振



特约撰稿人　郭鹏飞



特约撰稿人　贺丽飞

**王洪强**：男，1981 年生，西北工业大学教授、材料学院副院长、国家万人计划科技创新领军人才、国家重点研发计划项目首席科学家、英国皇家化学学会会士。长期从事基于纳米晶/原子簇调制的功能复合材料与应用研究。在 *Advanced Materials*，*Angewandte Chemie International Edition*，*Science Advances*，*Nature Communications* 等期刊以通讯作者身份发表论文 160 余篇，他引 13 000 余次，H 因子 67；获授权发明专利 31 项。获陕西省自然科学一等奖（2025，R1）、中国复合材料学会自然科学一等奖（2025，R1）、陕西省研究生教学成果特等奖（2025，R3）等。现担任材料基因工程与智能科学国家“一带一路”联合实验室常务副主任、国家重点研发计划高端功能与智能材料指南编制专家、中国体视学会材料科学分会副主任委员、陕西省高等学校学科创新引智基地负责人、陕西省纳米科技学会副理事长等职务。

**黄晓锋**：男，1993 年生，博士，香港城市大学博士后研究员，合作导师为 Alex K.-Y. Jen 教授。2017 年本科毕业于华侨大学应用化学专业，2023 年获厦门大学无机化学博士学位，师从郑南峰教授和吴炳辉教授。曾任嘉庚创新实验室研究助理，2023 年 9 月起在香港城市大学开展博士后研究。长期从事有机-无机杂化钙钛矿及有机半导体材料的设计、合成与光伏应用研究，重点关注金属卤化物钙钛矿的结构化学、光伏器件的物理特性与能量损耗机制，以及器件性能优化与失效机理。以第一作者/通讯作者身份在 *Nature Energy*，*Nature Communications*，*Journal of the American Chemical Society*，*Joule*，*Advanced Materials* 等期刊发表论文。现任 *Nano-Micro Letters* 青年编委。

**陈睿豪**：男，1991 年生，西北工业大学材料学院教授、博士生导师。博士毕业于厦门大学，师从郑南峰院士。主要从事钙钛矿结构强化研究，揭示了长期困扰大面积高质量钙钛矿薄膜制备过程中结晶过快、杂相多的形成机制，厘清了基于低维中间体调控钙钛矿薄膜的强化规律，发展了一系列高效化学强化调制新方法，探明了功能分子材料对钙钛矿结晶和缺陷的强化机制，建立了钙钛矿结构强化关键技术。以第一作者/通讯作者身份在 *Journal of the American Chemical Society*，*Joule*，*Science Advances*，*Nature Communications*，*Advanced Materials* 等国际期刊发表论文 40 余篇，被引次数超过 3300 次；申请发明专利 20 项，获授权 10 项。先后入选省级青年人才计划、翱翔新星人才计划、陕西省科技创新团队核心骨干成员。主持国家自然科学基金等 10 余项。现担任中国体视学会材料分会委员、陕西省纳米学会常务理事、PVSC-2022 分会主席；担任 *Chinese Chemical Letters*，*eScience*，*Nano-Micro Letters*，*Carbon Neutralization* 期刊青年编委。

**赵鹏振**：男，1993 年生，工学博士。2026 年毕业于西北工业大学材料与化工专业，同年 9 月作为高层次引进人才入职江苏海洋大学，任讲师职位。主要从事新型有机光电材料的合成、有机-无机杂化钙钛矿光电转换器件相关关键技术和基础理论的研究与创新。聚焦柔性钙钛矿太阳能电池的机械耐久性、界面缺陷钝化以及微观结晶动力学调控等前沿领域，开展了一系列系统性且富有创新性的科研工作。在国际知名材料与能源类学术期刊发表论文 10 余篇。参与国家自然科学基金面上项目 1 项，自然科学基金青年科学基金项目 1 项。

**郭鹏飞**：男，1990 年生，西北工业大学材料学院教授、博士生导师。主要从事液相激光制造及新型钙钛矿半导体材料与器件研究。以第一作者/通讯作者身份在 *Nature Photonics*，*Nature Synthesis*，*Nature Communications*，*Advanced Materials* 等期刊发表多篇高水平论文；申请中国发明专利 20 余项（获授权 9 项）及美国发明专利 1 项。主持国家自然科学基金、博士后科学基金、广东省自然科学基金等 10 余项。获陕西省青年人才称号；获陕西省优秀博士学位论文、陕西省自然科学一等奖、中国复合材料学会自然科学一等奖、第 51 届日内瓦国际发明展评审团特别嘉许金奖等荣誉。

**贺丽飞**：男，1996 年生。本科毕业于郑州大学材料科学与工程专业，获工学学士学位，博士毕业于浙江大学化学专业，获理学博士学位。主要研究方向为有机/高分子光电材料及新型半导体器件，研究内容涵盖高性能低成本有机-高分子光电材料的分子设计与合成、半导体器件构筑与器件物理结构、界面激发态过程与电荷转移机制、原子-分子尺度微结构调控及载流子输运行为。以第一作者/共同第一作者身份在 *Nature Chemistry*，*Matter*，*Energy & Environmental Science*，*ACS Energy Letters* 等国际知名期刊发表多篇学术论文；获授权发明专利 3 项。荣获浙江大学三好研究生、浙江大学优秀毕业研究生等荣誉。