

碱金属氟化物协同钝化埋底界面实现高效稳定全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池

吴韞佳, 汪佳艳, 朱文昊, 梁凯博, 汪杨, 陈宣衡, 孙伟海*, 傅超萍*

华侨大学材料科学与工程学院, 物理化学研究所, 福建省光电功能材料重点实验室, 环境友好功能材料教育部工程研究中心, 厦门 361021

* 联系人, E-mail: sunweihai@hqu.edu.cn; fuchp@hqu.edu.cn

2025-07-03 收稿, 2025-10-15 修回, 2025-10-16 接受, 2025-10-17 网络版发表

国家自然科学基金(61804058)和中央高校基本科研业务费专项资金(ZQN-706, ZQN-1107)资助

摘要 全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池因优异的环境稳定性而备受关注, 但其效率与理论极限仍存在显著差距. 电子传输层与钙钛矿薄膜间的界面缺陷, 以及二者存在的能级失配现象, 是限制其性能提升的主要原因之一. 本文采用碱金属氟化物(NaF、KF、RbF、CsF)对TiO₂电子传输层进行界面修饰, 系统研究其对TiO₂/CsPbBr₃埋底界面及其器件性能表现的影响. 实验表明, CsF修饰可协同钝化TiO₂表面氧空位(通过F⁻与Ti⁴⁺键合)和CsPbBr₃的A位阳离子空位(通过Cs⁺填补), 显著降低界面缺陷态密度, 优化能级匹配. 优化后的器件光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)从7.71%提升至10.52%, 开路电压(open circuit voltage, V_{OC})达到1.63 V, 填充因子(fill factor, FF)提高至83.38%. 此外, 未封装器件在室温环境下老化30天后仍保持初始效率的90%, 展现出优异的长期稳定性. 本研究通过阴阳离子协同钝化与能带工程的双重策略, 为高效稳定全无机钙钛矿太阳能电池的开发提供了新思路.

关键词 全无机钙钛矿太阳能电池, CsPbBr₃, 埋底界面, CsF, 能带工程

随着全球能源需求激增与环境问题加剧, 开发高效、清洁的可再生能源技术成为迫切需求. 太阳能作为取之不尽的核心能源之一, 其高效转化技术备受关注. 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)凭借其溶液加工性、可调带隙及高光电转换效率(power conversion efficiency, PCE), 十余年间效率从3.8%跃升至27%以上, 成为第三代光伏技术的代表^[1,2]. 然而, 有机-无机杂化钙钛矿因有机组分易受环境(湿度、温度)影响而稳定性不足, 严重阻碍其商业化进程. 相比之下, 全无机钙钛矿CsPbX₃ (X = Cl、Br、I)材料因优异的热稳定性和耐湿性, 成为突破瓶颈的新方向^[3-5]. 其中, CsPbBr₃虽带隙较大(2.3 eV), 但其环境稳定性突出, 是构建长寿命器件的理想选择之一^[6,7]. 目前的CsPbBr₃基PSCs多是基于无空穴传输层的碳基电极结构, 最高效

率超过了11%, 与其理论的肖克利-奎瑟极限仍有一定差距^[8,9]. 近期的高效率CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池的光伏性能参数如表S1所示. 尽管其理论效率不如常规带隙(~1.5 eV)的PSCs高, 但可以通过一些特殊的结构如叠层结构或加装反射镜在相同的输出功率下达到更长的工作寿命^[10,11]. 相比于常规带隙钙钛矿, CsPbBr₃在极性溶剂中溶解度很有限, 只能通过多步法沉积, 这造成了其结晶过程的不均匀性, 而后形成的CsPbBr₃薄膜体相往往存在较多缺陷^[8,11,12]. Teng等人^[8]研究了PbBr₂前驱体添加剂二苯基膦碳链长度的影响, 发现1,3-双(二苯基膦基)丙烷与钙钛矿晶格具有最佳的匹配度, 最终的器件效率也达到创纪录的11.23%. Shao等人^[11]结合浸泡法, 通过调控浸泡的CsBr溶液中溶剂的比例获得了最佳的结晶效果, 并且可以适配大面积

引用格式: 吴韞佳, 汪佳艳, 朱文昊, 等. 碱金属氟化物协同钝化埋底界面实现高效稳定全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池. 科学通报, 2026, 71: 825–838

Wu Y, Wang J, Zhu W, et al. Alkali metal fluoride synergistically passivates the buried interface to achieve high-efficiency and stable all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 825–838, doi: [10.1360/CSB-2025-5196](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5196)

CsPbBr₃薄膜的沉积, 其17.88 cm²的CsPbBr₃基模组取得了8.72%的效率. 此外, 由于CsPbBr₃的带隙较宽, CsPbBr₃/传输层界面往往存在较大的能级势垒, 因此, 向CsPbBr₃表界面或下界面引入钝化层或缓冲层也是目前研究的重点^[13-16].

在高效PSCs中, 电子传输层(electron transport layer, ETL)对电荷提取、界面复合及器件稳定性起决定性作用^[17,18]. TiO₂作为常用ETL材料, 其表面氧空位、晶界缺陷及与钙钛矿层的能级失配, 易导致载流子复合与传输损失^[19,20]. 对于CsPbBr₃基钙钛矿太阳能电池, TiO₂与CsPbBr₃的界面处也存在较大的能垒, 限制了电子从CsPbBr₃向TiO₂层的传递, 从而阻碍了PSCs性能的提高^[17,21]. 在TiO₂与钙钛矿界面间添加缓冲层可以有效优化界面接触和抑制非辐射复合中心产生. Xu等人^[22]展示了低温处理下锑(Sb)掺杂TiO₂(Sb-TiO₂)纳米晶体作为ETL来调节晶格, 以提高电荷的提取和转移能力. Yang等人^[23]引入二维材料TiSe₂作为前驱体材料, 在空气中氧化TiSe₂制备TiO₂ ETL, 减少了ETL中的陷阱缺陷, 而且提高了ETL与钙钛矿膜之间的能级排列, 在TiO₂/TiO₂-TiSe₂ ETL器件的基础上, 获得了10.16%的冠军效率. Zhou等人^[24]采用过渡金属二硫量子点(TMDC QDs), 包括MoS₂量子点和MoSe₂量子点作为修饰剂来提高低温加工TiO₂ ETLs (L-TiO₂)的电子迁移率.

碱金属氟化物作为添加剂或界面修饰剂对ETL和ETL/钙钛矿界面进行改性被证明是可行和有效的. Wang等人^[25]将RbF引入SnO₂溶胶分散体和SnO₂表面, 降低了SnO₂/钙钛矿界面处缺陷的密度, 增加了V_{OC}. Stefaan De Wolf等人^[26]以金属氟化物(例如NaF、CaF_x和MgF_x)作为钙钛矿/C₆₀界面的中间层, 通过调整电荷传输实现稳定PCE达到29.3%, 以MgF_x为优选的缓冲层有利地调节了钙钛矿层的表面能并促进了电子的有效提取. Zheng等人^[27]将KF加入SnO₂中, 通过调整无机CsPbI₂Br PSCs的导带, 使其与钙钛矿薄膜的导带更好地匹配, 提高了CsPbI₂Br PSCs的整体电子迁移率和开路电压(V_{OC}).

然而, 大多数报道只关注添加剂中阳离子或阴离子对钙钛矿薄膜质量的改善作用. 阳离子和阴离子对钙钛矿协同作用的理论和实验研究很少^[28], 特别是全无机钙钛矿领域. 鉴于此, 本研究采用界面修饰策略, 通过引入碱金属氟化物修饰钙钛矿下界面及电子传输层与钙钛矿层间的界面, 以钝化界面缺陷提高电子迁

移率从而获得更高效且稳定更佳的全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池. 引入的碱金属氟化物能对埋底界面两侧进行改善, 增强界面的黏结度, 同时能提供均匀的PbBr₂晶体生长成核位点, 在此基础上形成的CsPbBr₃钙钛矿光活性层薄膜质量改善, 晶粒尺寸增大, 效率也随之提升. 本研究选取了一系列碱金属氟化物来优化埋底界面, 并通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、紫外光电子能谱(ultraviolet photoelectron spectra, UPS)等表征分析其作用机理. 经过论证, CsF优化的器件具有更为良好的能级匹配, 相应的CsPbBr₃薄膜质量也有更为明显的提升. 通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectra, XPS)可以得知, 这种提升归因于Cs⁺和F⁻离子与埋底界面两侧的强离子键合作用, 这种键合作用有效降低了CsPbBr₃薄膜的缺陷态密度, 使器件效率从7.71%提升至10.39%, 并展现出优异的长期稳定性.

1 实验部分

1.1 实验试剂

FTO导电玻璃基底(15 Ω cm⁻²)、溴化铯(CsBr, 99.999%)、溴化铅(PbBr₂, 99.999%)从优选科技有限公司购买, 无水乙醇(ethanol, AR)、环己酮(cyclohexanone, AR)从上海国药集团化学试剂有限公司购买, 四氯化钛(TiCl₄, 99.9%)从赛默飞世尔科技有限公司购买, N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF, AR)、二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO, AR)从西格玛奥德里奇公司购买, 异丙醇(isopropanol, IPA, AR)从西陇科学股份有限公司购买, 氟化钠(NaF, 99.99%)、氟化钾(KF, 99.99%)、氟化铷(RbF, 99.99%)、氟化铯(CsF, 99.99%)从阿拉丁生化科技股份有限公司购买, 低温导电碳浆(DD-10)购自广州赛迪科技发展有限公司.

1.2 实验步骤

使用光刻机对15×15 mm²规格的透明导电玻璃进行刻蚀, 以此去除玻璃两侧FTO形成不导电区域. 然后, 用洗洁精水溶液清洗并冲洗FTO, 随后进行去离子水和乙醇超声清洗, 共操作3遍, 每次持续20 min. 最后, 用吹风机吹干并存放于干净的培养皿中保存备用. 器件的制备流程如图S1所示. 首先, 将洗净的FTO玻璃基

底进行臭氧处理20 min后,等离子清洗2次,每次3 min,清洗结束,倒入配置好的 TiCl_4 前驱体溶液至培养皿2/3处,封好保鲜膜并扎孔,放置于烘箱中,70℃反应40 min.沉积结束,用去离子水和乙醇清洗基底,沉积后的基底用去离子水和乙醇分别清洗并甩干转移至马弗炉中,在500℃下退火60 min以促进 TiO_2 的相转变.对于实验组,还需用过滤后的120 μL 1 mg mL^{-1} 碱金属Na、K、Rb、Cs氟化物IPA溶液均匀涂覆,旋涂速度为2000 r/min,持续时间为25 s.旋涂后,将样品置于100℃的热台上进行退火处理,时间为10 min,从而实现 TiO_2 电子传输层的碱金属氟化物界面修饰.

CsPbBr_3 钙钛矿涂膜前需将玻璃基底于热台上100℃预热,而后用移液枪吸取100 μL PbBr_2 的DMF溶液以2000 r/min旋涂30 s,旋涂结束后于热台上100℃退火30 min.为防止旋涂过程中 PbBr_2 冷却析出影响薄膜质量,整个过程操作应尽量迅速.退火结束后将涂有 PbBr_2 的基底冷却至室温,用移液枪滴加120 μL $\text{CsBr}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液,将其滴加在基底上,预加载15 s,之后以2000 r/min的转速旋涂30 s,旋涂结束后置于热台上250℃退火15 min.待退火完成后,用120 μL 异丙醇清洗以去除器件表面的多余 CsBr ,再次在250℃下退火5 min,此时,钙钛矿活性层的制备完毕.

按1:9的比例配制甲醇、二甲基亚砷混合溶液,依照丝网纹路,沿垂直刻蚀边方向对涂有 CsPbBr_3 的基底进行擦边处理.然后,将涂覆了钙钛矿的基片整齐摆放至刷碳器械上,固定好丝网模板,将低温碳浆均匀来回涂覆于丝网纹路上端.随后,将刷好碳浆的器件移至热台,120℃退火15 min,得到完整的 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池片.

1.3 表征方法

使用场发射扫描电子显微镜(Hitachi SU8000),加速电压为5.0 kV,对试样进行形貌分析,并使用Nano Measurer软件对钙钛矿晶粒粒径进行统计分析;使用Newport Oriel Sol 3A太阳光模拟器,AM 1.5 G的光谱、光照强度为100 mW cm^{-2} 的模拟光源进行太阳能电池 $J-V$ 曲线测试,测试电池片有效面积为0.025 cm^2 . $J-V$ 曲线是用Keithley 2400数字源表记录得到的,扫描电压范围为-0.1~1.7 V,步长20 mV,延迟时间为100 ms;通过X射线粉末衍射仪(Bruker D8 Advance)分析钙钛矿的晶体学特征,以 $\text{Cu K}\alpha$ 作为X射线源,在40 kV下以 $10^\circ \text{ min}^{-1}$ 对 CsPbBr_3 薄膜进行扫描,扫描范围为 $5^\circ\sim 55^\circ$;

为了研究钙钛矿层内及其界面的载流子行为,使用稳态荧光分光光谱仪(Thermo Scientific Lumina LF-1303003)和时间分辨光致发光光谱仪(OmniFluo TRPL5)在激发波长530 nm的条件下测试;使用紫外可见光谱仪(ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 950)研究钙钛矿薄膜的光学特征;采用德国Zahner型电化学工作站进行一系列电化学测试,以研究器件内部载流子复合情况.XPS和UPS测试使用的仪器为英国ThermoFisher Scientific K-Alpha⁺.XPS测试使用单色化的 $\text{Al K}\alpha$ 作为激发源,UPS则使用 HeI 源,能量为21.22 eV,用来测试薄膜的价带和费米能级位置.

2 结果与讨论

图1为不同碱金属氟化物修饰的 TiO_2 薄膜的扫描电子显微镜图像.可以看出,经修饰的 TiO_2 薄膜与未经修饰的原始 TiO_2 薄膜在形貌上几乎无异,没有明显的团聚物或大颗粒出现,且平整程度稍加提升,说明碱金属盐的添加不会影响 TiO_2 薄膜的形貌.但对于随后沉积的 CsPbBr_3 薄膜,不同碱金属氟化物则产生了不同的影响,相应的SEM图像如图2(a~e)所示.未添加碱金属氟化物的对照组 CsPbBr_3 薄膜存在明显的无定形杂相,薄膜均匀性和表面覆盖率较差,且晶粒尺寸较小,这可能导致界面接触电阻增大.相比之下,引入不同碱金属氟化物后, CsPbBr_3 晶粒的平均尺寸显著增加,薄膜均匀性得到明显改善.其中, CsF 修饰的样品表现出最优异的形貌特征,薄膜表面最为光滑,晶体生长最为充分.为进一步定量分析晶粒尺寸变化,图2(f~j)展示了基于不同碱金属氟化物处理的 CsPbBr_3 钙钛矿的晶粒尺寸统计分布.统计结果表明,所有碱金属氟化物修饰样品的平均晶粒尺寸均显著大于对照组.特别值得注意的是, CsF 修饰样品的平均晶粒尺寸达到约1166 nm,为所有样品中的最大值.具有大晶粒尺寸和光滑表面的 CsPbBr_3 钙钛矿薄膜具有更高的电荷传输效率和更低的非辐射复合损失,这对于实现高效无机钙钛矿太阳能电池具有重要意义^[27,29].

为研究碱金属氟化物修饰界面对 CsPbBr_3 晶体结构及结晶特性的影响,通过X射线衍射技术对样品进行了系统表征.如图3(a)所示,通过对比经碱金属氟化物修饰的钙钛矿薄膜与未处理样品的XRD谱图,可以观察到 CsPbBr_3 钙钛矿晶体在 15.2° 、 21.7° 、 26.5° 、 30.4° 和 38.1° 处呈现特征衍射峰,这些衍射峰分别对应于(100)、(110)、(111)、(200)和(211)晶面^[30].值得注意

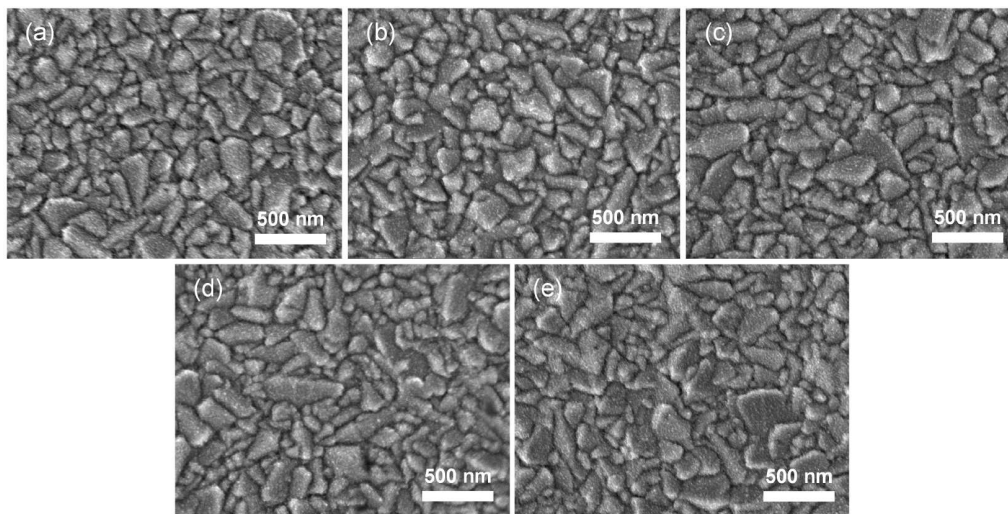


图1 (a) 空白、(b) NaF、(c) KF、(d) RbF和(e) CsF修饰的TiO₂薄膜的平面SEM图

Figure 1 SEM images of (a) control TiO₂ thin films, and TiO₂ thin films modified with (b) NaF, (c) KF, (d) RbF, and (e) CsF

的是, 经过碱金属氟化物修饰后, (110)晶面对应的谱峰强度相较于空白组有些许增强, 且增强效果由大到小的排序是CsF、RbF、KF、NaF. 这与碱金属离子半径的大小排序相符, 因此我们推测这是由于Cs⁺的离子半径合适, 与第一步沉积的PbBr₂有更好的反应活性, 有效抑制了Pb²⁺和Br⁻空位的产生, 从而提高了整体CsPbBr₃薄膜的结晶性. 这一结果证实了碱金属氟化物在电子传输层界面的修饰作用, 能够有效促进CsPbBr₃钙钛矿薄膜的结晶生长, 该结论与SEM表征结果相互印证.

此外, 我们还深入研究了碱金属氟化物修饰对于CsPbBr₃薄膜荧光特性的影响, 如图3(b, c)所示. 图3(b)为不同修饰条件下的稳态荧光(photoluminescence, PL)光谱, 经碱金属氟化物修饰的薄膜均表现出显著的荧光淬灭效应, 表明修饰后的CsPbBr₃薄膜缺陷态更少, 载流子被缺陷态捕获的概率更低, 具有更强的电子提取能力^[31,32], 该结果与XRD和SEM表征所得结论具有良好的一致性. 同时, 经过修饰的薄膜PL峰位还出现一定蓝移, 很可能是因为埋底界面的浅能级缺陷得到了有效钝化, 从而增加了薄膜整体的能带宽度^[33]. 时间分辨光致发光(time resolved photoluminescence, TRPL)测试则可以更为清晰地反映载流子运动的动态行为(图3(c)). CsPbBr₃钙钛矿薄膜的TRPL衰减曲线采用双指数函数进行拟合^[34]: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + B$. 式中, A_1 和 A_2 分别表示快衰减和慢衰减载流子的相对比例, τ_1 和 τ_2 则分别对应于快衰减寿命和慢衰减寿命.

其中, τ_1 主要反映界面载流子传输特性, 而 τ_2 与薄膜内部的缺陷态密度密切相关^[35]. 基于上述参数, 我们计算了载流子的平均衰减寿命(τ_{ave})^[36]: $\tau_{ave} = A_1\tau_1 + A_2\tau_2$. 实验结果表明, 经碱金属氟化物修饰的样品均表现出较未修饰样品更短的 τ_{ave} . 特值得注意的是, CsF修饰样品展现出最优异的性能表现, 其具体拟合参数详见表S2. 这一现象表明, 碱金属氟化物修饰不仅有效抑制了CsPbBr₃薄膜的缺陷态, 同时显著提升了载流子的提取效率, 与PL表征结论不谋而合.

为了探究碱金属氟化物修饰对CsPbBr₃薄膜光吸收特性的影响, 本研究采用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)对样品进行了系统表征, 结果如图3(d)所示. 实验数据显示, 未修饰和修饰后的CsPbBr₃钙钛矿薄膜均在理论预测值约525 nm处呈现出显著的特征吸收峰^[37]. 结合XRD中未显著偏移的衍射峰位, 我们推测引入碱金属的氟化物并不会进入钙钛矿晶格中, 而是锚定于TiO₂/CsPbBr₃界面中, 在Xu等人^[38]的研究中也有相似的结论. 值得注意的是, 经碱金属氟化物修饰的薄膜在400~530 nm波长范围内表现出更为优异的光吸收性能, 其吸收强度较未修饰样品有所提升. 这一现象表明修饰后的薄膜具有更高的光能转换效率, 能够更有效地捕获入射光子并产生更多光生载流子, 从而显著提升光伏器件的电流密度输出^[39]. 此外, 增强的光吸收特性也从侧面证实了修饰处理有助于改善CsPbBr₃薄膜的结晶质量. 基于UV-Vis光谱, 我们还对不同CsPbBr₃薄膜的Urbach能量(E_u)进行了计算. E_u 的大小受到结构无

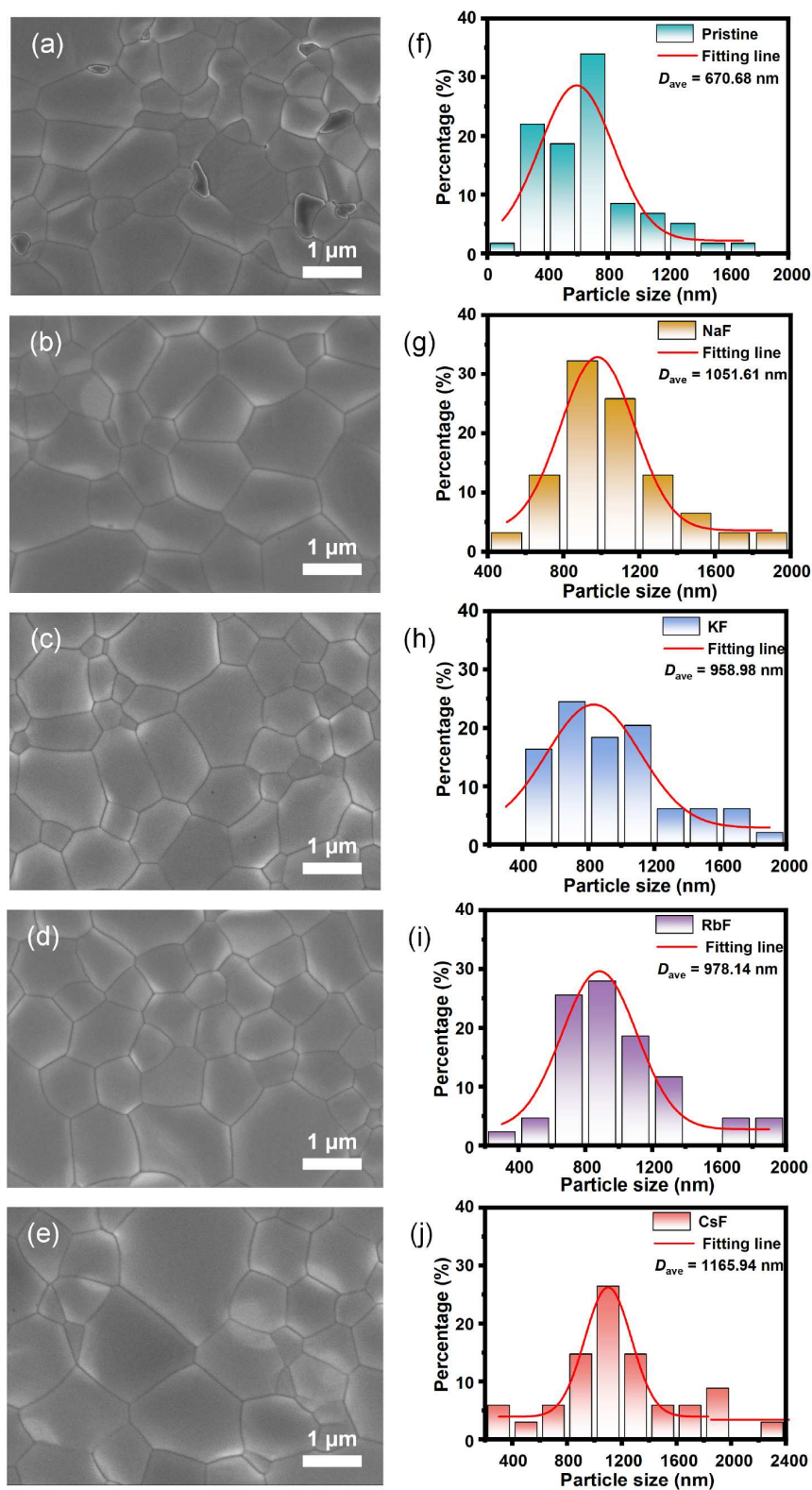


图 2 (网络版彩色)(a) 空白、(b) NaF、(c) KF、(d) RbF、(e) CsF修饰的CsPbBr₃薄膜的平面SEM图以及(f-j)相对应的晶粒尺寸分布统计
Figure 2 (Color online) (a) Control, and (b) NaF, (c) KF, (d) RbF, and (e) CsF modified CsPbBr₃ films, along with (f-j) corresponding statistical distributions of grain sizes

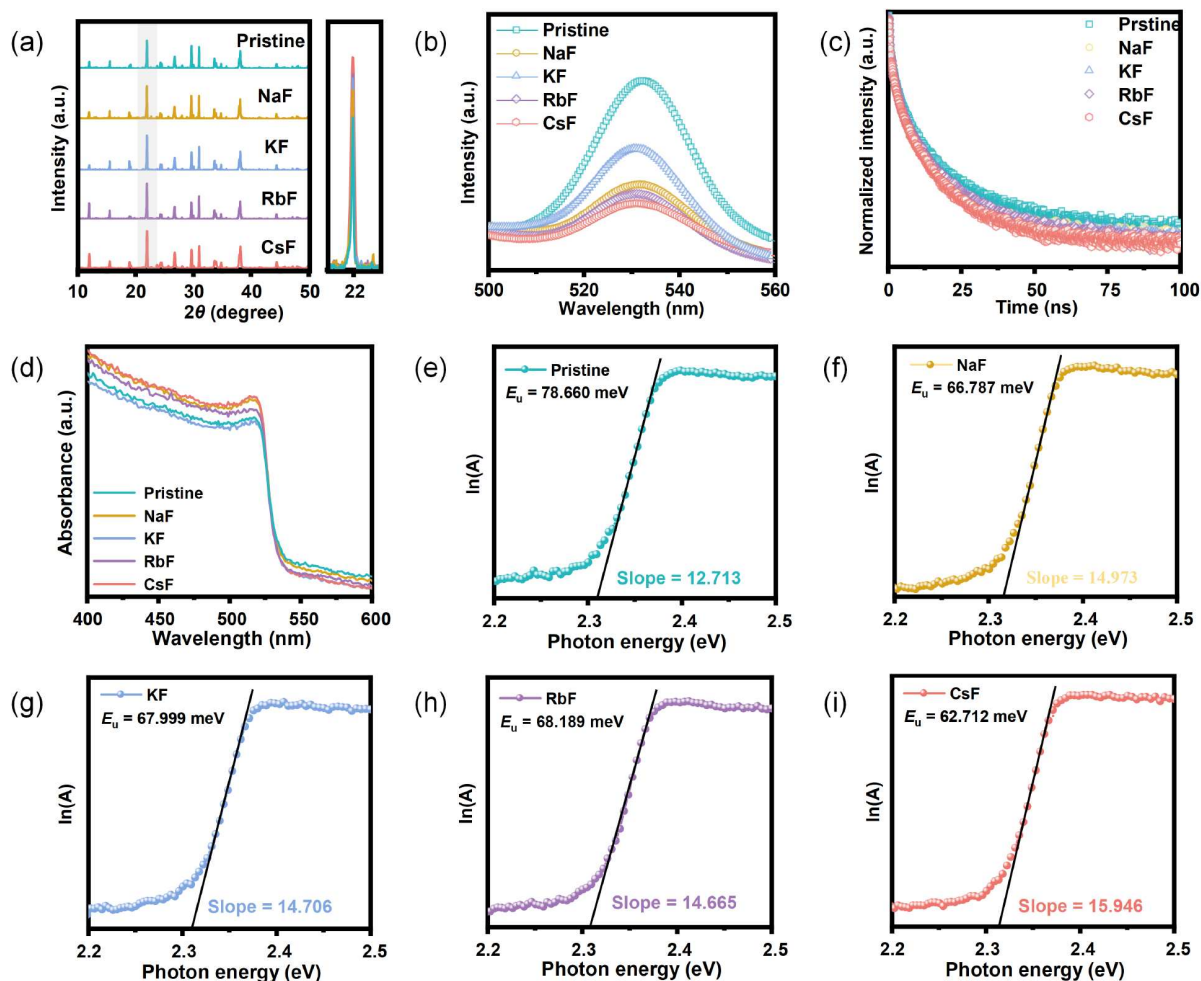


图3 (网络版彩色)原始CsPbBr₃薄膜以及不同碱金属氟化物修饰的CsPbBr₃薄膜的(a) XRD谱图、(b) PL谱图、(c) TRPL谱图、(d) UV-Vis吸收光谱、(e~i) Urbach能量

Figure 3 (Color online) (a) XRD patterns, (b) PL spectra, (c) TRPL spectra, (d) UV-Vis absorption spectra, and (e~i) Urbach energy of pristine CsPbBr₃ films and CsPbBr₃ films modified with different alkali metal fluorides

序度、化学计量缺陷以及表面钝化等因素的综合影响, 可通过 $\alpha = \alpha_0 \exp(E - E_c / E_u)$ 计算^[40]. 其中, α 表示吸收系数, α_0 为常数项, E 代表入射光子能量, E_c 为另一常数项, E_u 即为所求的Urbach能量. 如图3(e~i)所示, 通过计算获得的Urbach能量结果表明, 未经处理的原始CsPbBr₃薄膜的 E_u 值为78.660 meV. 经过NaF、KF、RbF和CsF修饰处理后, 薄膜的 E_u 值分别降低至66.787、67.999、68.189和62.712 meV. 这一现象表明, 碱金属盐修饰能有效降低CsPbBr₃薄膜的晶格无序程度, 同时显著减少缺陷态密度, 这有助于提高器件的开路电压和填充因子^[41].

从上述表征可以得知, 碱金属氟化物可以有效钝化TiO₂/CsPbBr₃埋底界面的缺陷, 提高CsPbBr₃薄膜的

结晶质量, 其中CsF的效果最为显著. 因此, 为进一步探究其改善效果背后的机理, 我们开展了系统的X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectra, XPS)对比分析, 以研究CsF对TiO₂薄膜表面化学状态的影响. 如图4(a)所示, XPS全谱中清晰地观测到Ti 2p、O 1s、Cs 3d和F 1f轨道的特征峰, 其中Cs和F元素特征峰的出现直接证实了TiO₂薄膜表面CsF的引入. 图4(b)显示了Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}轨道的峰位, 图4(c)中O 1s轨道的双峰结构则分别对应于TiO₂晶格氧(~530 eV)和表面羟基/碳酸盐物种(~532 eV)^[42]. 可以观察到, Ti 2p轨道以及O 1s轨道的峰位变化趋势一致, 均表现出明显的向低结合能方向位移. 这种位移现象表明Ti原子周围的电子云密度发生了显著变化, 证实了CsF与TiO₂之间存在化学

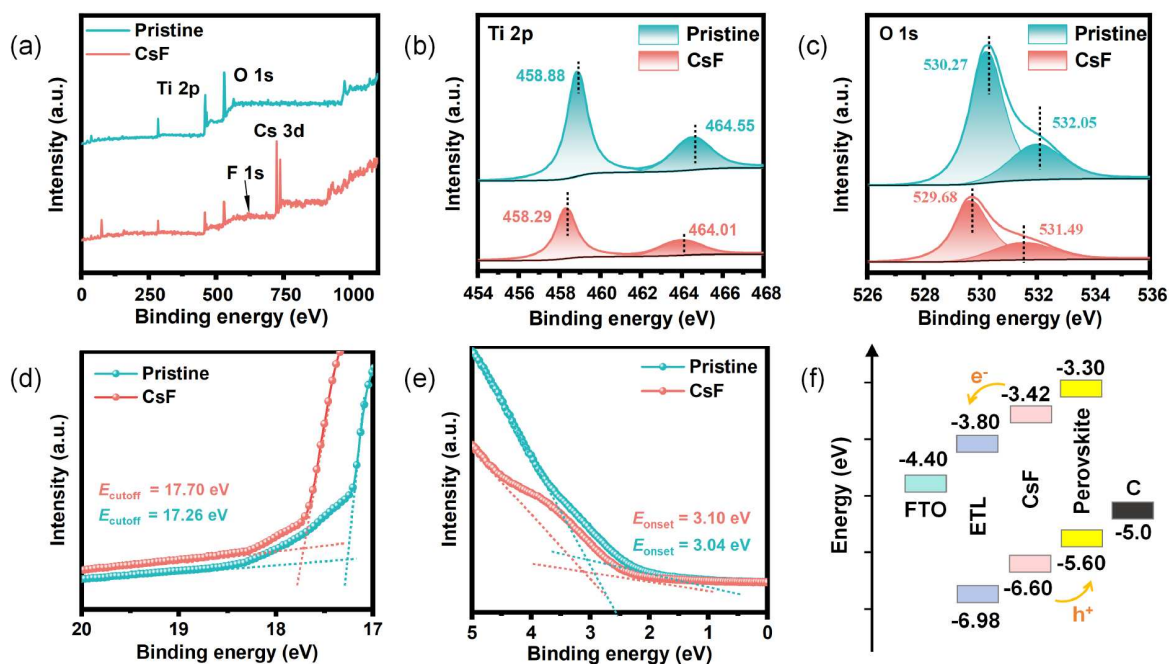


图4 (网络版彩色)有无CsF修饰的TiO₂薄膜的(a) XPS全谱、(b) Ti 2p谱图、(c) O 1s谱图; TiO₂与TiO₂/CsF在(d) cut-off区域和(e) on-set区域的UPS曲线; (f) CsF引入而形成的能级梯度结构

Figure 4 (Color online) (a) XPS full spectra, (b) Ti 2p spectra, (c) O 1s spectra of the TiO₂ thin films with and without CsF modification; UPS curves of TiO₂ and TiO₂/CsF at the (d) cut-off region and (e) on-set region; (f) energy level gradient structure formed by the introduction of CsF

键合作用。结合Yang等人^[43]的研究和Liu等人^[44]的理论计算结果,我们认为这种化学键合作用主要源于强电负性F原子与Ti原子之间的强相互作用,F⁻作为硬碱性阴离子,可通过占据TiO₂表面氧空位与Ti⁴⁺形成稳定配位,促进Ti³⁺氧化为Ti⁴⁺,从而钝化界面缺陷并改善电子注入性能。

为深入研究CsF的引入对CsPbBr₃ PSCs器件能级结构的影响,利用UPS测试(图4(d, e))对TiO₂薄膜的能带结构进行了分析,相关参数值详见表S3。通过下列公式计算得出TiO₂和TiO₂/CsF薄膜的费米能级(E_F)、价带顶(E_{VB})和导带底(E_{CB})^[45]: $E_F = E_{cut,off} - 21.2$ 、 $E_{VB} = E_F - E_{onset}$ 、 $E_{CB} = E_{VB} + E_g$ 。TiO₂的带隙宽度(E_g)为3.18 eV^[23],CsPbBr₃钙钛矿的导带与TiO₂的导带之间存在0.5 eV的显著能级差异,这种较大的差异不利于电子的抽取。研究表明,引入CsF可在CsPbBr₃/TiO₂界面处形成能级梯度结构,如图4(f)所示,从而有效改善CsPbBr₃与TiO₂电子传输层之间的能级匹配。这种能级结构的优化不仅促进了电子的快速提取,还有助于提高载流子的分离效率。

为系统研究碱金属氟化物掺杂对CsPbBr₃ PSCs光伏性能的影响,本研究在标准AM 1.5 G太阳光照条件

下对制备的器件进行了电流密度-电压($J-V$)特性测试,制备的器件结构如图5(a)所示。 $J-V$ 特性曲线作为评估光伏器件性能的关键指标,可以从中得到的关键参数包括开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})、填充因子(FF)和能量转换效率(PCE)。如图5(b)和表1所示,经碱金属氟化物修饰后,所有实验组的 V_{OC} 、填充因子(FF)和光电转换效率(PCE)均呈现显著提升。与上述的表征相同,采用CsF修饰的器件展现出最优异的性能表现: V_{OC} 从1.52 V提升至1.63 V,FF从72.12%增加到83.34%,PCE则由7.71%显著提升至10.52%。我们还测试了不同浓度下CsF修饰埋底界面的效果,如图5(c)和表S4所示。当CsF浓度增大到1 mg mL⁻¹时,器件具有最佳的光电性能,浓度再进一步增大时,器件的效率会有所衰减,这可能是由于过量的CsF会影响载流子传输。这一显著性能提升可归因于CsF能够与TiO₂薄膜表面的缺陷位点有效结合,如图5(a)所示,使能级结构更加匹配,界面缺陷得到有效抑制,器件性能提升的机理将在后文通过电化学测试进行更深入的探讨。

同时,为了评估器件的长期稳定性,我们进行了非封装器件的稳定性测试,如图5(d~f)所示。经CsF修饰的器件和空白器件经过了400 s的持续光照,效率没有明

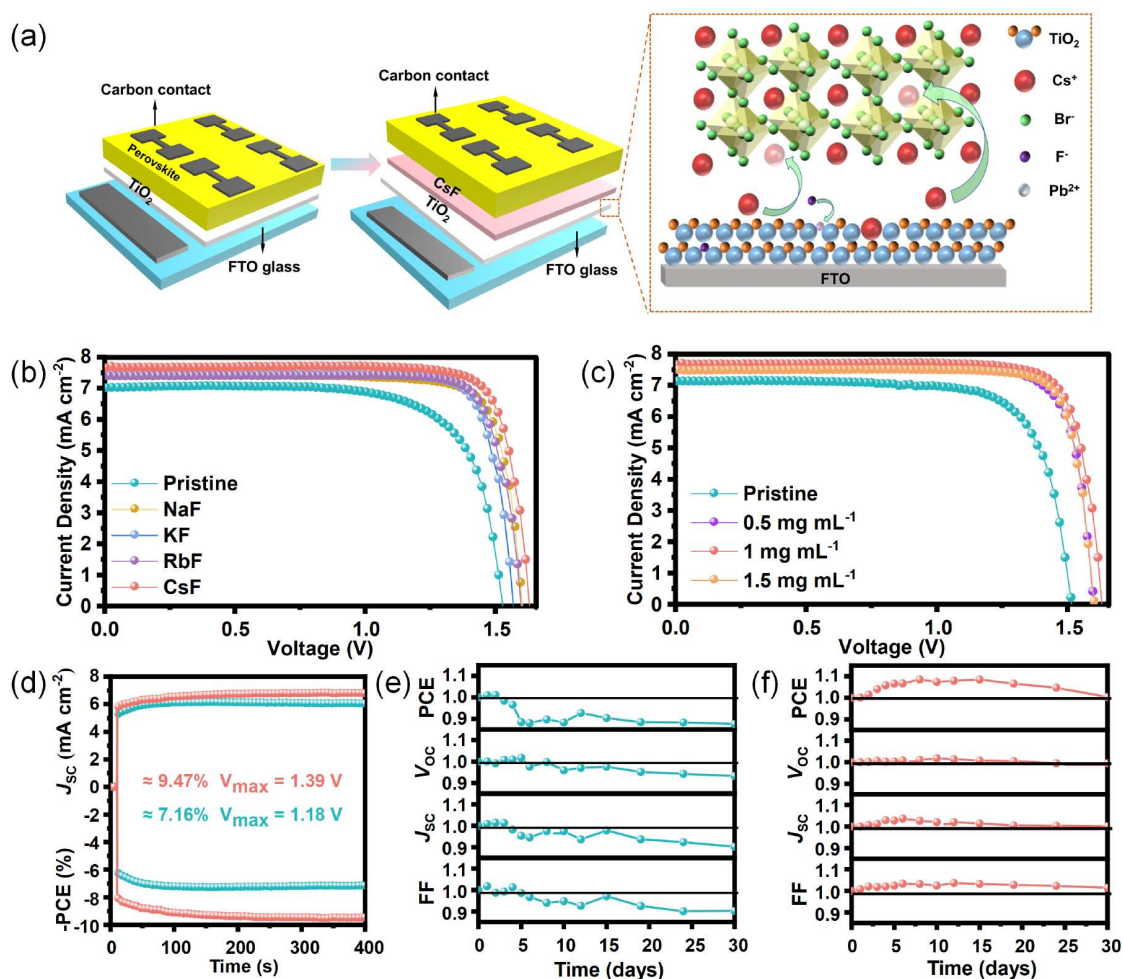


图 5 (网络版彩色) (a) CsPbBr₃ PSCs的器件结构以及CsF改性埋底界面的示意图; (b) 原始CsPbBr₃ PSCs与不同碱金属氟化物改性CsPbBr₃ PSCs的*J-V*特性曲线; (c) 不同浓度CsF改性CsPbBr₃ PSCs的*J-V*曲线; (d) 未经修饰的(青色)和经CsF修饰(红色)的器件*J_{sc}*和PCE稳态输出曲线; (e) 原始器件和(f) 经CsF修饰器件的光伏性能参数归一化稳定性测试图(大气条件下储存)

Figure 5 (Color online) (a) Schematic diagram of the device structure of CsPbBr₃ PSCs and the CsF-modified buried interface; (b) *J-V* characteristic curves of pristine CsPbBr₃ PSCs and CsPbBr₃ PSCs modified with different alkali metal fluorides; (c) *J-V* characteristic curves of CsPbBr₃ PSCs modified with different concentrations of CsF; (d) steady-state output curves of *J_{sc}* and PCE for the pristine (cyan) and CsF-modified (red) devices; normalized stability test plots of photovoltaic performance parameters for the (e) pristine device and (f) CsF-modified device under atmospheric conditions

表 1 原始CsPbBr₃ PSCs与不同碱金属氟化物改性CsPbBr₃ PSCs的光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic performance parameters of pristine CsPbBr₃ PSCs and CsPbBr₃ PSCs modified with different alkali metal fluorides

样品	<i>V_{oc}</i> (V)	<i>J_{sc}</i> (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
原始	1.52	7.03	72.12	7.71
有NaF	1.60	7.43	81.11	9.64
有KF	1.57	7.48	81.62	9.58
有RbF	1.60	7.42	82.05	9.74
有CsF	1.63	7.69	83.38	10.52

显衰减, 最终输出的稳态效率分别为9.47%和7.16%, 说明了CsF修饰的器件在持续光照下性能输出的高效性和稳定性。将器件储存于相对湿度约为20%、温度为25℃的环境中, 并定期进行*J-V*特性曲线测试, 以监测其性能随时间的变化。结果表明, 经过CsF修饰的器件, 其各项参数在30天的测试周期内几乎没有明显的衰减。与之相对, 空白组的PCE则衰减至初始效率的90%左右。结合XPS和荧光特性表征, 我们认为器件稳定性增强的主要原因可归结为CsF与TiO₂/CsPbBr₃埋底界面两侧较强的化学键合稳定了界面, 有效抑制了器件在长

期存放以及运行过程中界面缺陷态的生成。

为了深入探究器件内部载流子的复合机制, 首先对已制备的器件进行光照条件下的电化学测试. 图6(a, b)是器件 J_{SC} 和 V_{OC} 随光照强度(I)的依赖性分析. J_{SC} 与 I 之间符合如下线性关系^[46]: $J_{SC} \propto I^\alpha$. 理想状态下, J_{SC} 与 I 应当呈线性关系, 即 $\alpha = 1$, 但在高光强下, 缺陷态饱和或电荷提取效率下降会导致 J_{SC} 偏离线性, 即 α 值偏离1, 出现亚线性增长. 如图6(a)所示, 器件的 α 值由原始的0.986增加至0.998, 表明双分子非辐射复合效应得到了一定程度的抑制^[47]. 此外, V_{OC} 与 I 之间的关系如下^[37]: $V_{OC} = n \frac{kT}{q} \ln I + \text{constant}$. 其中, 理想因子 n 反映了复合机制: $n \approx 1$ 时, 辐射复合主导; $n > 1$ 时, 陷阱辅助复合(非辐射复合)显著, V_{OC} 随光强增加的增长减缓^[48]. 图6(b)体现了相对应的 $V_{OC} \propto \ln I$ 曲线. 通过CsF修饰的器件, 其 n 值显著降低(从3.24降至2.16), 这表明CsF能够钝化器件内部的缺陷, 使器件内部的陷阱辅助重组现象得到有效抑制^[49].

为了对器件中载流子的分离和复合过程进行深入

探讨, 我们还进行了瞬态光电流(transient photocurrent, TPC)和光电电压(transient photovoltage, TPV)测试, 如图6(c, d)所示. 这两种测试分别将器件偏置于短路和开路状态下, TPC曲线对应的是载流子被电极抽取的过程, 因此TPC曲线衰减越快说明器件内部抽取效率越高; 而TPV曲线对应的是载流子通过复合消失的过程, 其中非辐射复合占据主导影响, 因此若TPV曲线衰减越快, 则说明器件内部存在较多的缺陷态. 可以看出, 经CsF修饰的CsPbBr₃器件比纯CsPbBr₃电池的TPC曲线衰减更快, 电荷提取寿命由299.11 μ s降低至185.55 μ s, 说明器件内部的电荷提取速度得以提升. 这一变化表明经过修饰后, 界面缺陷得到了有效减少, 从而有利于光生载流子的分离和提取^[17,50]. TPV曲线中器件的电荷重组寿命则从4.41 ms提升为7.84 ms, 电子寿命延长, 此现象表明CsF改性后的器件电荷复合率降低、载流子注入情况良好, 减小了载流子被缺陷俘获的概率, 这有利于提升器件的 V_{OC} ^[14,51].

为了探究CsPbBr₃ PSCs的复合动力学和电荷转移行为, 在0 V偏置电压的黑暗条件下进行了电化学阻抗

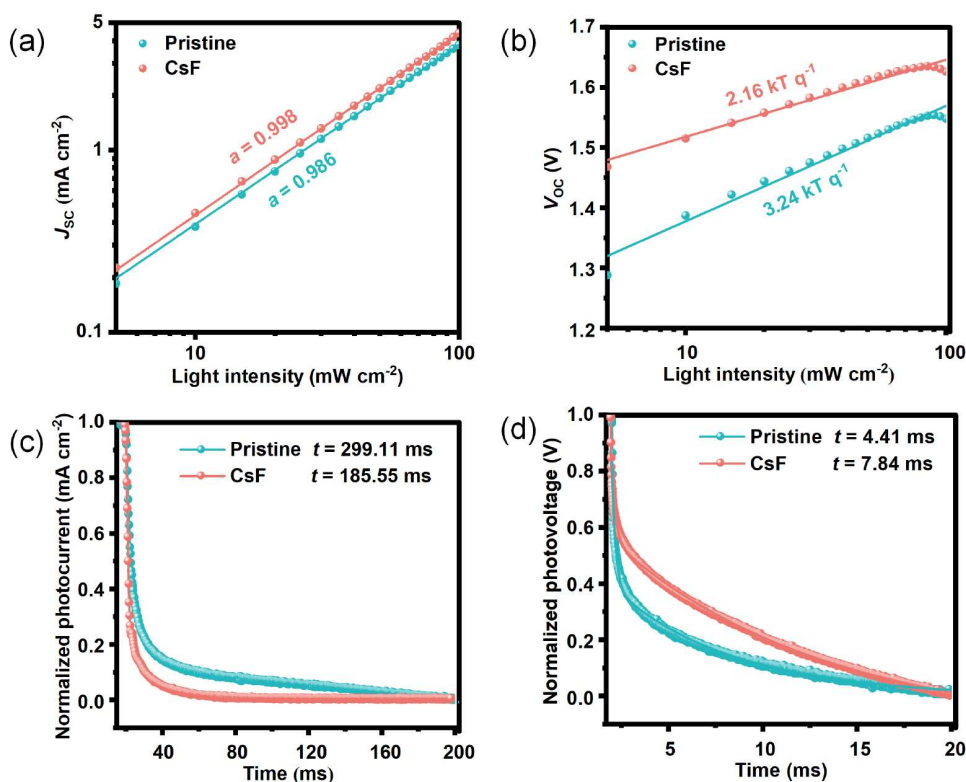


图6 (网络版彩色)原始器件和经CsF修饰器件的(a) J_{SC} 和(b) V_{OC} 对光强的依赖曲线、(c) TPC曲线和(d) TPV曲线

Figure 6 (Color online) (a) J_{SC} and (b) V_{OC} as a function of light intensity, (c) TPC curves, and (d) TPV curves for the pristine and CsF-modified devices

谱(EIS)测量. 经等效电路拟合的器件的Nyquist图如图7(a)所示. 在PSCs中, 只观察到一个位于低频范围的半周期, 对应于电荷复合电阻(R_{rec}). 可以发现, 经过CsF改性的器件圆弧半径更大, 表明CsPbBr₃薄膜质量提升从而抑制电荷重组. 此外, 图7(b)显示了一次光照下实验和空白组的Nyquist图. 显然, 每一组都可以注意到两个主要的半圆, 其中低频的大弧与前面提到的 R_{rec} 有关, 高频弧表示与界面电荷输运过程相对应的输运电阻(R_{ct})^[52]. 与原始样品相比, 经CsF改性的PSCs具有更小的 R_{ct} 和更大的 R_{rec} . 这意味着经CsF修饰后的PSCs具有更高的电荷转移速率和更少的电荷重组途径.

接着, 为了研究PSCs界面的载流子积累, 图7(c)则评估了在黑暗条件下器件的电容-电压($C-V$)关系, 即器件内部耗尽层电容和电压之间的关系. 在整个电压区, 电容会随着电压的升高而增大. 显然, 在0~2 V电压范围内, 经CsF改性的器件, 其电容值低于未经修饰的器件, 表明其具有更宽的耗尽层、更大的内建电场, 即CsF处理可以有效抑制界面电荷聚集^[53]. 为了进一步评估电荷提取行为, 我们还记录Mott-Schottky ($M-S$)曲线, 如图7(d)所示. 从 $M-S$ 曲线的 x 轴截距得到的内置电场(V_{bi})分别为1.67和1.26 V. 较大的 V_{bi} 意味着器件内部激

子分离的驱动力增加, 有利于改善器件的 V_{OC} ^[54~56]. 图7(e)为黑暗条件下PSCs的 $J-V$ 曲线, 经CsF修饰的PSCs的漏电流小于空白组, 表明CsF修饰后器件内部电流泄漏路径减少, 电荷复合受到抑制, 有利于增强器件的 J_{SC} 和FF^[57]. 图7(f)为器件空间限制电流(SCLC)测试, 拐点为陷阱填充极限电压(V_{TFL}), 与陷阱态密度存在如下关系: $V_{\text{TFL}} = (en_0d^2)/2\epsilon_0\epsilon_r$. 其中, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C, n_t 是缺陷态密度, d 是钙钛矿的厚度, ϵ_0 表示真空介电常数, ϵ_r 表示CsPbBr₃的相对介电常数(约为22^[58]). V_{TFL} 这一拐点值与缺陷态密度的变化趋势呈现一致性, 较低的 V_{TFL} 指示陷阱态密度的减少. 从图中可以观察到, 经CsF处理后的钙钛矿太阳能电池表现出更低的 V_{TFL} 值, 表明钙钛矿材料中的陷阱态得到了改善, 缺陷态密度降低, 载流子运输能力提高.

3 结论

本文针对全无机CsPbBr₃太阳能电池, 以优化电子传输层(ETL)改善CsPbBr₃薄膜形貌及能级匹配为目标, 研究了碱金属氟化物对TiO₂电子传输层的界面修饰作用. 研究结果表明, 引入Na、K、Rb、Cs对应的氟化物处理均能有效改善CsPbBr₃薄膜的形貌和结晶性, 提升

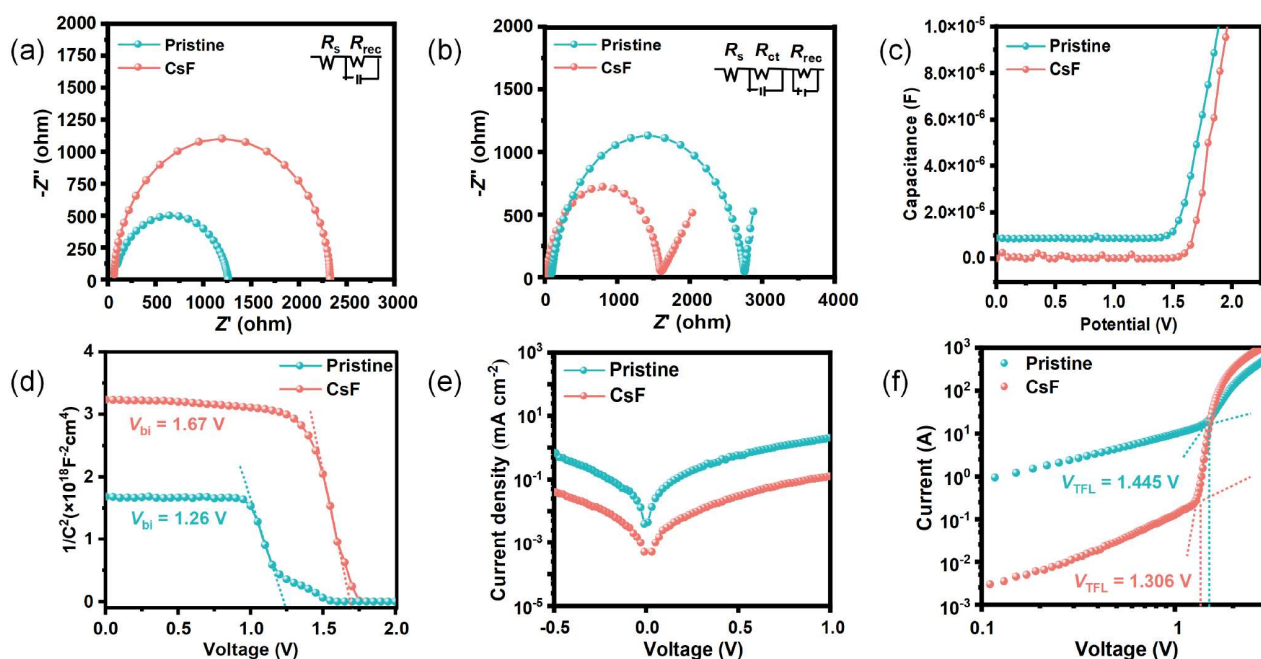


图7 (网络版彩色)原始CsPbBr₃器件和经CsF修饰CsPbBr₃器件的(a) 暗态和(b) 光态Nyquist图、(c) $C-V$ 曲线、(d) $M-S$ 曲线、(e) 暗态 J_s-V 曲线、(f) SCLC曲线

Figure 7 (Color online) (a) Dark-state and (b) light-state Nyquist plots, (c) $C-V$ curves, (d) $M-S$ plots, (e) dark-state J_s-V curves, and (f) SCLC curves of pristine and CsF-modified CsPbBr₃ devices

荧光响应特性,其中以CsF修饰的效果为最佳.基于CsF优化后的器件PCE达到10.52%, V_{OC} 为1.63 V, J_{SC} 为 7.74 mA cm^{-2} , FF为83.38%. XPS和UPS测试表明CsF与 TiO_2 发生化学键合,钝化缺陷,并使钙钛矿与 TiO_2 层间能级结构更加匹配,提升电子输运.电化学测试验证了CsF对薄膜缺陷的钝化作用. CsF改性器件经过30天大

气环境测试,表现出较好的长期稳定性.本研究充分探索了埋底界面修饰对于 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池性能提升的作用,为后续研究拓宽了思路.未来可选择其他更具独特功能属性的有机分子或无机盐来进一步增强ETL/ CsPbBr_3 的界面结合,优化能级匹配,以进一步提高 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池的性能和稳定性.

参考文献

- Green M A, Dunlop E D, Yoshita M, et al. Solar cell efficiency tables (version 66). *Prog Photovoltaics*, 2025, 33: 795–810
- NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart. 2025-08-28, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>
- Li H, Duan J, Zhang C, et al. Idealizing air-processed perovskite film competitive by surface lattice etching-reconstruction for high-efficiency solar cells. *Angew Chem*, 2025, 137: e202419061
- Liu C, He B, Bao F, et al. Influence of p- π conjugation in π - π stacking molecules on passivating defects for efficient and stable perovskite solar cells. *J Energy Chem*, 2025, 102: 282–289
- Liu N, Duan J, Zhang C, et al. $\text{S}_\text{N}2$ -reaction—Bonding-heterointerface strengthens buried adhesion and orientation for advanced perovskite solar cells. *Angew Chem*, 2025, 137: e202424046
- Zhu W, Chai W, Chen D, et al. High-efficiency (>14%) and air-stable carbon-based, all-inorganic CsPbI_2Br perovskite solar cells through a top-seeded growth strategy. *ACS Energy Lett*, 2021, 1500–1510
- Duan J, Wang Y, Yang X, et al. Alkyl-chain-regulated charge transfer in fluorescent inorganic CsPbBr_3 perovskite solar cells. *Angew Chem*, 2020, 132: 4421–4425
- Teng Y, Zhao Y, Xin Z, et al. Dual-site synergistic passivation for CsPbBr_3 perovskite solar cells with record 1.707 V V_{oc} and 11.23% efficiency. *J Mater Chem A*, 2025, 13: 21493–21500
- Zhou Q, Duan J, Du J, et al. Tailored lattice “tape” to confine tensile interface for 11.08%-efficiency all-inorganic CsPbBr_3 perovskite solar cell with an ultrahigh voltage of 1.702 V. *Adv Sci*, 2021, 8: 2101418
- Zheng H, Wang J, Pan J, et al. Influence of SrBr_2 doping on 4T $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ tandem device for underwater photovoltaic applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 28128–28137
- Shao W, Sheng J, Fu Y, et al. Achieving unprecedented power-output in 4-terminal mirror-symmetrical printable carbon CsPbBr_3 solar cells through dual-solvent engineering. *Energy Environ Sci*, 2025, 18: 3211–3222
- Liang K, Zhang Y, Wang C, et al. Effects of DMSO vapor-assisted annealing on the performance of CsPbBr_3 perovskite solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 1689–1698 [梁凯博, 张羊羊, 汪琛皓, 等. DMSO蒸气辅助退火对 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池性能的影响. 科学通报, 2023, 68: 1689–1698]
- Tong A, Chen X, Jin Z, et al. The overlooked hole transport properties of indene-C60 bisadduct in CsPbBr_3 perovskite solar cells. *Chem Eng J*, 2025, 522: 167567
- Tong A, Jin Z, Chen X, et al. Can fullerene derivative PCBM serve as an innovative hole transport material for CsPbBr_3 perovskite solar cells? *Chem Eng J*, 2025, 503: 158507
- Zhou L, Sui M, Zhang J, et al. Tailored buried layer passivation toward high-efficiency carbon based all-inorganic CsPbBr_3 perovskite solar cell. *Chem Eng J*, 2024, 496: 154043
- Zou L, Li X, Yang M, et al. ZnPc/CsPbBr_3 QDs collaborative interface modification to improve the performance of CsPbBr_3 perovskite solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2023, 251: 112157
- Li H, Wang Z, Zheng S, et al. Surface defects manipulation of TiO_2 ETL for CsPbBr_3 perovskite solar cells via introducing TMAH molecular layer. *Surf Interfaces*, 2025, 62: 106255
- Hu W, Yang S, Yang S. Surface modification of TiO_2 for perovskite solar cells. *Trends Chem*, 2020, 2: 148–162
- Yan H, Zhao X, Huang H, et al. Flocculating-regulated TiO_2 deposition enables the synergistic effect of doping for perovskite solar cells with efficiency exceeding 25.8%. *Adv Energy Mater*, 2025, 15: 2403200
- Zhao W, Guo P, Wu J, et al. TiO_2 electron transport layer with p-n homojunctions for efficient and stable perovskite solar cells. *Nano-Micro Lett*, 2024, 16: 191
- Tan J, Dou J, Duan J, et al. A trifunctional polyethylene oxide buffer layer for stable and efficient all-inorganic CsPbBr_3 perovskite solar cells. *Dalton Trans*, 2023, 52: 4038–4043

- 22 Xu Y, Duan J, Yang X, et al. Lattice-tailored low-temperature processed electron transporting materials boost the open-circuit voltage of planar CsPbBr₃ perovskite solar cells up to 1.654 V. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 11859–11866
- 23 Yang H, Xu E, Wu C, et al. Bifunctional interface engineering by oxidizing layered TiSe₂ for high-performance CsPbBr₃ solar cells. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5: 8254–8261
- 24 Zhou Q, Du J, Duan J, et al. Photoactivated transition metal dichalcogenides to boost electron extraction for all-inorganic tri-brominated planar perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 7784–7791
- 25 Zhuang J, Mao P, Luan Y, et al. Rubidium fluoride modified SnO₂ for planar n-i-p perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2010385
- 26 Liu J, De Bastiani M, Aydin E, et al. Efficient and stable perovskite-silicon tandem solar cells through contact displacement by MgF_x. *Science*, 2022, 377: 302–306
- 27 Zhao Y, Duan J, Wang Y, et al. Precise stress control of inorganic perovskite films for carbon-based solar cells with an ultrahigh voltage of 1.622 V. *Nano Energy*, 2020, 67: 104286
- 28 Song J, Cui Q, Li J, et al. Ultralarge all-inorganic perovskite bulk single crystal for high-performance visible–infrared dual-modal photodetectors. *Adv Opt Mater*, 2017, 5: 1700157
- 29 Zhang Y, Zhou Y. Machine learning quantification of grain characteristics for perovskite solar cells. *Matter*, 2024, 7: 255–265
- 30 Duan J, Zhao Y, He B, et al. High-purity inorganic perovskite films for solar cells with 9.72 % efficiency. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3787–3791
- 31 Yoon B, Lee H. Defect passivation with spectral shift for improved efficiency and stability of quasi-2D blue perovskite light emitting diodes. *Appl Surf Sci*, 2025, 682: 161623
- 32 Ono L K, Liu S F, Qi Y. Reducing detrimental defects for high-performance metal halide perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6676–6698
- 33 Tien C H, Lai H Y, Chen L C. Methylammonium halide salt interfacial modification of perovskite quantum dots/triple-cation perovskites enable efficient solar cells. *Sci Rep*, 2023, 13: 5387
- 34 Du Y, Wu J, Zhang X, et al. Surface passivation using pyridinium iodide for highly efficient planar perovskite solar cells. *J Energy Chem*, 2021, 52: 84–91
- 35 Sheng W, Yang J, Li X, et al. Tremendously enhanced photocurrent enabled by triplet–triplet annihilation up-conversion for high-performance perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 3532–3541
- 36 Wu Z, Liu Z, Hu Z, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells via modification of energy levels at the perovskite/carbon electrode interface. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804284
- 37 Wang S, Cao F, Sun W, et al. A green Bi-Solvent system for processing high-quality CsPbBr₃ films in efficient all-inorganic perovskite solar cells. *Mater Today Phys*, 2022, 22: 100614
- 38 Xu J, Xi J, Dong H, et al. Impermeable inorganic “walls” sandwiching perovskite layer toward inverted and indoor photovoltaic devices. *Nano Energy*, 2021, 88: 106286
- 39 Zeng Q, Zhang X, Feng X, et al. Polymer-passivated inorganic cesium lead mixed-halide perovskites for stable and efficient solar cells with high open-circuit voltage over 1.3 V. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705393
- 40 Budyka M F. The long-wavelength edge of photosensitivity of aromatic azides. *High Energy Chem*, 2007, 41: 356–360
- 41 Subedi B, Li C, Chen C, et al. Urbach energy and open-circuit voltage deficit for mixed anion–cation perovskite solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 7796–7804
- 42 Paik M J, Lee Y, Yun H, et al. TiO₂ colloid-spray coated electron-transporting layers for efficient perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2001799
- 43 Yang D, Yang R, Wang K, et al. High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂. *Nat Commun*, 2018, 9: 3239
- 44 Liu J, Chen X, Chen K, et al. Electron injection and defect passivation for high-efficiency mesoporous perovskite solar cells. *Science*, 2024, 383: 1198–1204
- 45 Wang S, Sun W, Zhang M, et al. Strong electron acceptor additive based spiro-OMeTAD for high-performance and hysteresis-less planar perovskite solar cells. *RSC Adv*, 2020, 10: 38736–38745
- 46 Yan F, Duan J, Guo Q, et al. Solution microcrystal enables a high-quality CsPbIBr₂ film to minimize intragranular charge recombination for air-stable, carbon-based photovoltaics. *Sci China Mater*, 2023, 66: 485–492
- 47 He J, Sheng W, Yang J, et al. Omnidirectional diffusion of organic amine salts assisted by ordered arrays in porous lead iodide for two-step deposited large-area perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 629–640
- 48 Zhao Y, Liu T, Ren F, et al. Organic hole-transporting materials for 9.32%-efficiency and stable CsPbBr₃ perovskite solar cells. *Mater Chem Front*, 2018, 2: 2239–2244

- 49 Koster L J A, Mihailetschi V D, Ramaker R, et al. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer: fullerene solar cells. [Appl Phys Lett](#), 2005, 86: 123509
- 50 Zheng Q, Chen P, Tong A, et al. Enhancing performance and stability of perovskite solar cells through interface dipole engineering with perfluorinated ammonium salts. [Chem Eng J](#), 2024, 497: 154603
- 51 Wang Y, Zhu W, Chen X, et al. Bulk and surface defect manipulation of the ZnO ETL for all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells. [Nanoscale](#), 2025, 17: 12299–12309
- 52 Wang D, Li W, Du Z, et al. Highly efficient CsPbBr₃ planar perovskite solar cells via additive engineering with NH₄SCN. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2020, 12: 10579–10587
- 53 Xu Y, Li G, Li R, et al. PbS/CdS heterojunction thin layer affords high-performance carbon-based all-inorganic solar cells. [Nano Energy](#), 2022, 95: 106973
- 54 Tang K C, You P, Yan F. Highly stable all-inorganic perovskite solar cells processed at low temperature. [Sol RRL](#), 2018, 2: 1800075
- 55 Feng J, Han X, Huang H, et al. Curing the fundamental issue of impurity phases in two-step solution-processed CsPbBr₃ perovskite films. [Sci Bull](#), 2020, 65: 726–737
- 56 Ren Y, Hao Y, Zhang N, et al. Exploration of polymer-assisted crystallization kinetics in CsPbBr₃ all-inorganic solar cell. [Chem Eng J](#), 2020, 392: 123805
- 57 Kublitski J, Hofacker A, Boroujeni B K, et al. Reverse dark current in organic photodetectors and the major role of traps as source of noise. [Nat Commun](#), 2021, 12: 551
- 58 Zhang W, Liu X, He B, et al. Interface engineering of imidazolium ionic liquids toward efficient and stable CsPbBr₃ perovskite solar cells. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2020, 12: 4540–4548

补充材料

- 表S1** 近期发表的高效率CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池的光伏性能参数
- 表S2** 有无碱金属氟化物修饰的CsPbBr₃钙钛矿薄膜的TRPL曲线参数
- 表S3** TiO₂和TiO₂/CsF的UPS对应参数
- 表S4** 不同浓度CsF改性CsPbBr₃ PSCs的光伏性能参数
- 图S1** 制备流程及器件结构

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “碱金属氟化物协同钝化埋底界面实现高效稳定全无机CsPbBr₃钙钛矿太阳能电池”

Alkali metal fluoride synergistically passivates the buried interface to achieve high-efficiency and stable all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cells

Yunjia Wu, Jiayan Wang, Wenhao Zhu, Kaibo Liang, Yang Wang, Xuanheng Chen, Weihai Sun* & Chaoping Fu*

Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education, Fujian Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials, Institute of Materials Physical Chemistry, School of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

* Corresponding authors, E-mail: sunweihai@hqu.edu.cn; fuchp@hqu.edu.cn

Perovskite solar cells have experienced rapid development in recent years, which has become a focal point for many researchers for their solution processability, tunable bandgap, and long carrier lifetime. Among them, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, while exhibiting high efficiency, suffer from instability due to the susceptibility of their internal organic components to environmental factors. In contrast, CsPbX₃ (where X is a halogen element)-based all-inorganic perovskite materials have opened up new research directions for many researchers due to their excellent photothermal stability.

In high-efficiency perovskite solar cells, the electron transport layer (ETL) plays an indispensable role in the charge extraction and transfer behavior of the perovskite film under solar irradiation. In this paper, we select CsPbBr₃-based all-inorganic perovskite solar cells as the research object. By introducing various defect regulation materials (such as inorganic ammonium salts and alkali metal salts) into the ETL/CsPbBr₃ interface, we aim to optimize the energy level alignment and passivate the defects in the buried interface. Based on this, this paper focuses on CsPbBr₃-based all-inorganic perovskite solar cells and introduces alkali metal fluorides to the TiO₂ electron transport layer, mainly carrying out the following work.

(1) Interface modification of the TiO₂ electron transport layer using alkali metal fluorides (NaF, KF, RbF, CsF), with the effects on the perovskite film and its photovoltaic performance presented through SEM, XRD, and *J-V* curve analysis. Multiple characterizations demonstrate that the device performance is optimal when CsF is added, resulting in significantly improved perovskite film quality and the largest grain size. The power conversion efficiency (PCE) of the PSCs with the optimal concentration after CsF treatment is 10.39%, the fill factor (FF) is increased to 83.34%, and the *V*_{OC} reaches 1.63 V, exceeding the original PSCs (PCE=7.71%, FF=72.12%, *V*_{OC}=1.52 V). This improvement is attributed to the better compatibility of the CsF crystal structure with the CsPbBr₃ lattice, as well as the strong ionic bonding interactions and the ability to induce hydrogen bonding, which enhance overall stability.

(2) The mechanism behind the performance improvement brought by CsF modification is explored. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is employed to reveal the chemical bonding interactions at the TiO₂/CsPbBr₃ interface in relation to CsF. The observed shifts in binding energy serve as robust evidence of the enhanced bonding at the buried interface. Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) results show that the CsF-based passivation method reduces the valence band offset between the perovskite and the hole transport layer, while enhancing carrier interface transport. From the electrochemical characteristics, it is not difficult to see that the interface defects of the film after CsF modification are reduced, the non-radiative charge recombination is suppressed, and the carrier mobility is improved. Thanks to the strengthened interface and reduced defect sites, the PCE of unpackaged PSCs only drops to about 90% of the initial value after aging at room temperature for more than 30 days.

all-inorganic perovskite solar cells, CsPbBr₃, buried interface, CsF, band engineering

doi: [10.1360/CSB-2025-5196](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5196)