

硅酸盐学报
Journal of the Chinese Ceramic Society
ISSN 0454-5648,CN 11-2310/TQ

《硅酸盐学报》网络首发论文

题目：界面卤键抑制钙钛矿太阳电池中离子迁移
作者：杨富，张官正，索艺，吴涯，赵宗曦，邵天翼，闫路遥，黄浩，崔鹏，李美成
DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20260211
收稿日期：2026-04-04
网络首发日期：2026-09-21
引用格式：杨富，张官正，索艺，吴涯，赵宗曦，邵天翼，闫路遥，黄浩，崔鹏，李美成．界面卤键抑制钙钛矿太阳电池中离子迁移[J/OL]．硅酸盐学报．https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20260211



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

网络首发时间：2026-09-21 14:01:39　网络首发地址：https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20260921.1307.003

第 55 卷第 2 期　　硅 酸 盐 学 报　　Vol. 55，No. 2
2027 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2027
http://jccsoc.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20260211

界面卤键抑制钙钛矿太阳电池中离子迁移

杨　富，张官正，索　艺，吴　涯，赵宗曦，邵天翼，闫路遥，黄　浩，崔　鹏，李美成

(华北电力大学新能源学院，新能源电力系统全国重点实验室，北京 102206)

摘　要：在“双碳”战略背景下，钙钛矿太阳电池光电转换效率持续提升，极具发展潜力，然而稳定性不足是制约其实用化的关键瓶颈。钙钛矿材料中的离子迁移会引发界面缺陷富集、局域电场畸变，甚至诱导材料降解，是限制器件效率与稳定性的核心问题之一。本工作在钙钛矿/电子传输层界面构建卤键修饰层，抑制钙钛矿中的碘离子迁移并降低界面复合损失，从而增强了器件效率与稳定性。通过在钙钛矿薄膜表面引入 1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯(TITFB)，利用其与界面碘相关位点之间形成的卤键相互作用，实现了对碘离子迁移的有效抑制。结果表明，TITFB 修饰层使器件中的可迁移离子浓度降低了 73.5%，并将准费米能级分裂由 1.18 eV 提升至 1.20 eV；优化后的器件获得 26.59%的光电转换效率，在空气环境中老化 2500 h 后仍保持初始效率的 92%。

关键词：钙钛矿；太阳电池；离子迁移；稳定性
中图分类号：TM914.4　　**文献标志码**：A

随着能源需求持续增长，能源安全与环境约束已成为制约经济社会可持续发展的重要问题。为了加快推动绿色低碳转型，实现“碳达峰、碳中和”目标，大力开发以太阳能为代表的新能源具有重要意义。近年来，开发制备低成本、高效率的新型太阳电池在全球范围内掀起了研究热潮。钙钛矿材料具有灵活可调带隙、高吸光系数、长程双载流子传输等特性，表现出优异的光电转换性能[1–4]。十余年来钙钛矿太阳电池发展迅速[5–6]，光电转换效率已由最初的 3.8%快速攀升至 27%以上[7–8]，展现出巨大的应用前景。

尽管钙钛矿太阳电池效率增长迅速，然而钙钛矿材料自身的稳定性问题仍是制约其走向实用化的关键瓶颈[9]。长期运行过程中，钙钛矿太阳电池容易出现材料降解、界面失效、效率快速衰减的问题[10–11]。造成稳定性较差的原因可分为外部因素和内部因素，外部因素主要有水[12–13]、氧气[14–15]、紫外[16]、高温[17]等，这类问题可以通过封装、滤光、冷却等方法解决[18–19]；而内部因素包括离子迁移、材料相变、应力累积等，这些属于钙钛矿材料的固有特性[20–24]。已有研究发现，在排除水氧等外界影响后，器件性能衰减与钙钛矿材料的离子迁移行为密切相关[25–26]。作为软晶格离子型晶体，钙钛矿中的卤素阴离子和有机阳离子在光照、电场和高温作用下易发生迁移和富集，且离子迁移活化能相对较低。离子迁移与缺陷会相互作用，引发组分偏析、相分离和界面失稳，加速材料分解并最终导致器件失效[27–28]。因此，抑制钙钛矿材料中的离子迁移是提升器件效率和稳定性的关键挑战。

针对钙钛矿离子迁移问题，研究者开展了众多抑制策略研究，包括界面钝化[29–31]、组分调控[32–33]、晶体维度调控[34–35]等。界面钝化能够降低表界面缺陷从而减少离子迁移通道，是常用且有效的策略；组分调控可通过改变晶体组成和局域结构提高扩散势垒；同时，低维钙钛矿结构有助于稳定晶格并优化界面，实现对离子迁移的抑制。在此基础上，研

收稿日期：2026–04–04。　修订日期：2026–05–08。
基金项目：国家自然科学基金(52232008，52102245)；北京市自然科学基金(Z240024)；中央高校基本科研业务费专项资金(2024JC005)。
第一作者：杨　富(2001—)，男，硕士。
通信作者：崔　鹏(1991—)，男，博士，副教授；
李美成(1973—)，男，博士，教授。

Received date: 2026–04–04.　**Revised date:** 2026–05–08.
First author: YANG Fu (2001–), male, Master.
E-mail: 15835497421@163.com
Correspondent author: CUI Peng (1991–), male, Ph.D., Associate Professor.
LI Meicheng (1973–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: cuipeng@ncepu.edu.cn; mcli@ncepu.edu.cn

究者认识到离子迁移并非仅是简单的离子位移过程，而是伴随着活性缺陷持续生成、转化与富集的演化，这其中碘化物相关缺陷对器件长期稳定性具有重要影响[36]。钙钛矿在光照、热和电场作用下会持续生成 I_2、I^-/I_x^-及碘空位等动态缺陷，这些不仅会诱发缺陷催化演化，还会向界面和电极迁移，成为器件失稳的重要诱因。卤键是一类由卤素原子末端正静电势区域与电子给体之间形成的定向非共价相互作用，已广泛应用于晶体工程、超分子组装与功能材料设计中[37]。基于卤键的相互作用，袁永波教授等提出了面向移动碘化物/聚碘化物的定向捕获与限域机制[38]，通过引入全氟癸基碘，利用其末端碘原子所提供的方向性卤键作用，阻止碘化物/聚碘化物从钙钛矿层持续向外迁移。Fu 等[39]提出了界面卤–卤键提高卤素离子迁移能垒的调控策略，在宽带隙钙钛矿中构建 2D/3D 杂化界面并形成界面卤–卤键，锚定晶界处不稳定的卤素阴离子，减缓光致相分离，并提升器件长期运行稳定性。可见，卤键通过与卤素离子或缺陷位点之间的相互作用，能够形成更加稳定的局域结构，抑制离子迁移和器件性能衰减；此外，卤键的引入通常无需显著改变钙钛矿主体组成或晶体结构，有望在保证钙钛矿主体结构和性能的同时，实现对离子迁移的有效抑制。

基于上述认识，本工作在钙钛矿薄膜表面引入 1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯(TITFB)分子，构建了卤–卤相互作用的界面修饰层，抑制了碘离子迁移，并减缓界面离子积累和载流子损失。结果表明，TITFB 处理后的钙钛矿太阳电池最高光电转换效率达到 26.59%，较参考组的 25.57%显著提升。同时，抑制离子迁移显著提高了器件稳定性，处理后的器件分别在经过 100 次热循环和 2500 h 空气环境老化后均能保持初始效率的 92%以上，而参考器件在热循环 50 次和空气环境老化 2000 h 后已衰减至初始效率的 82%左右。本工作为通过卤键调控抑制钙钛矿离子迁移并增强器件性能提供了新思路。

1 实验

1.1 原料

导电玻璃购自尚阳太阳能科技有限公司(中国苏州)。制备空穴传输层所需的氧化镍(NiO_x)和[4-(3,6-二甲基-9H-咔唑-9-基)丁基]膦酸(Me-4PACz)购自上海尾竹有限公司。制备钙钛矿层所需的碘化铅(PbI_2,纯度 99.999%)购自东京化成工业(TCI)，碘化甲脒(FAI，99.9%)、碘化甲基铵(MAI，99.9%)、碘化铯(CsI，99.98%)、氯化甲基铵(MACl，99.9%)、1,3-二氢碘化二氨基丙烷(PDADI)购自西安浴日光能有限公司。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、氯苯(CB)和异丙醇(IPA)购自 Sigma–Aldrich。制备电子传输层所需富勒烯(C_{60})、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)购自西安浴日光能有限公司。1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯(TITFB，98%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 样品制备

本工作所制备的钙钛矿太阳电池为 p-i-n 反型结构，首先将氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃依次用洗涤剂、去离子水、乙醇和去离子水超声清洗 15 min。在制备 NiO_x 层之前，用 N_2 干燥基板并用 UV 臭氧清洁 30 min，然后在 FTO 上以 3000 r/min 的转速旋涂 30 s 制备一层 NiO_x 纳米颗粒薄膜(5 mg/mL NiO_x 水溶液)，并在空气环境中 150 ℃下退火 10 min。在氮气手套箱中，将 0.5 mg/mL Me-4PACz 以 4000 r/min 的速度旋涂 30 s 沉积在 NiO_x 上，在 100 ℃下退火 5 min。通过将 CsI、FAI、MAI、PbI_2 在 1 mL 混合 DMF：DMSO(4：1/v：v)溶剂中混合制备钙钛矿溶液(1.5 mol/L)，化学式为 $FA_{0.9}MA_{0.05}Cs_{0.05}PbI_3$，将 15%(摩尔分数) MACl 添加到钙钛矿前体溶液中并搅拌 2 h，将 50 μL 钙钛矿溶液以 1000 r/min 的转速旋涂 10 s，随后以 5000 r/min 的转速旋涂 40 s，旋涂结束前 10 s 将 200 μL CB 滴在薄膜中心，随后将沉积的钙钛矿薄膜在 100 ℃的加热台上退火 30 min。将 1 mg/mL PDADI(IPA 溶液)钝化剂以 4000 r/min 的速度旋涂 30 s 沉积在钙钛矿上，并在 100 ℃下退火 5 min。对于实验组继续将 1 mg/mL TITFB(IPA 溶液)以 5000 r/min 的速度旋涂 25 s 沉积在钝化后钙钛矿上，并在 100 ℃下退火 3 min。对于电子传输层(ETL)，在~10^{-7} Torr 的高真空下以 0.2 A/s 的速率在钙钛矿薄膜上热蒸发 20 nm C_{60}，然后蒸发 7 nm BCP 作为空穴阻挡层。最后，通过热蒸发蒸镀 120 nm Ag 电极。

1.3 样品表征

对参考组(Control，无 TITFB)和实验组(TITFB)薄膜进行的扫描电子显微镜(SEM)测试采用 SIGMA(Carl Zeiss AG，德国)。X 射线衍射仪(XRD)测试采用 Smart Lab(日本株式会社理学，日本)。X 射线光电子能谱仪(XPS)测试采用 Nexsa G2(Thermo Scientific，美国)。傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试采用 Spectrum 3(Perkinelmer，英国)。拉

曼激光光谱(Raman)测试采用 Qontor(Renishaw，英国)。原子力显微镜(AFM)/开尔文探针力显微镜(KPFM)测试采用 Nano-Observer II(TOTEM GLOBAL LIMITED，法国)。时间分辨光致发光(TRPL)采用 FLS 980(Edinburgh，英国)。光致发光量子效率(PLQY)、电致发光量子效率(ELQY)及不同偏压下的电致发光谱(EL-V)采用 QY-OP(翊阳科技公司，中国)。移动离子的计时安培法测试采用 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司，中国)。电流密度–电压曲线(*J*–*V* 曲线)测试是在标准测试条件[即温度(25±1) ℃，大气质量为 AM1.5G]使用 Keithley 2400 测得。空间限制电流(SCLC)测试和暗电流(DC)测试分别使用单空穴器件和正常器件在暗态下使用 Keithley 2400 测得。太阳光模拟器的型号为 XES-301S+EL-100。外量子效率(EQE)测试采用 QE-R(光焱科技公司，中国)。瞬态光电流/瞬态光电压(TPC/TPV)及开路电压衰减(OCVD)测试采用 HDO4000A Oscilloscopes(Teledyne Technologies，美国)。

1.4　理论计算

分子静电势(ESP)使用 Gaussian 16W 软件进行密度泛函理论(DFT)计算，采用的函数基组为 B3LYP/6-31G。

2　结果与讨论

2.1　TITFB 界面修饰层对界面离子迁移的抑制

为了在钙钛矿材料中构建卤键相互作用，需要选用具有正静电势区域的卤键供体分子。供体上局域正静电势分布和强弱是影响卤键结合能力的重要因素，决定其与钙钛矿表界面附近碘相关位点、未配位碘离子以及其他卤素相关迁移缺陷相互作用的能力，为提高界面卤素离子迁移能垒提供基础。为了实现界面调控的同时减少对界面电荷传输的干扰，选用结构相对简单的苯环作为分子设计的基本骨架。为了构建较强的正电卤素中心，以 I 原子作为和钙钛矿作用的主要位点，并利用 F 原子的吸电子效应增强相邻 I 原子末端的正静电势，两者交替取代构建了 TITFB 分子。ESP 计算表明，TITFB 分子具有明显的静电势各向异性，其 I 原子末端存在显著的正静电势区域，表现出典型的卤键供体特征(图 1a)。TITFB 界面修饰层用于钙钛矿/电子传输层界面(图 1b)，该区域同是离子积累和缺陷演化严重的区域。因此，TITFB 在该界面通过卤键作用对界面活跃的碘相关迁移缺陷进行束缚，抑制其在电场驱动下的迁移与重新分布，从而减弱离子积累引起的局域电场畸变和界面能级波动。对抑制离子迁移的效果分析中(图 1c)，观察到参考器件在不同驱动电压下 EL 发射峰发生较明显偏移，表明在外加偏压作用下器件内部产生了更多缺陷，存在更显著的离子重排与局域电场重构，进而影响辐射复合区域及其发光环境。相比之下，TITFB 处理后器件在不同偏压下的 EL 峰位变化明显减弱，说明 TITFB 有效削弱了偏压诱导的离子迁移行为，稳定了界面处的复合环境。为了进一步对器件中可迁移离子浓度进行表征，采用计时安培法对器件进行测试(图 1d)，并对电流尖峰后的下降部分进行时间积分，以近似计算器件中的可迁移离子浓度[40]。具体计算公式为：

$$Q_{\text{ion}} = \int I(t)dt \tag{1}$$

$$N_{\text{ion}} = \frac{Q_{\text{ion}}}{q\text{AL}} \tag{2}$$

式中：Q_{ion} 为迁移离子所需的电荷量，q 为元电荷，A 为器件有效面积，L 为钙钛矿层厚度。相比于参考器件中 4.37×10^{16} cm^{-3}，TITFB 处理后的器件的可迁移离子浓度为 1.16×10^{16} cm^{-3}，下降了 73.5%。通常瞬态离子迁移电流中的慢衰减分量与离子迁移和缺陷演化密切相关，因此 TITFB 处理后该慢过程信号明显减弱，说明界面处可迁移离子的动态响应受到有效抑制。TITFB 改善了界面接触，降低了碘相关离子在界面区域的迁移活性，减轻了离子积累所引发的附加电场和电流损耗。OCVD 结果显示(图 1e)，TITFB 处理后器件的开路电压衰减过程明显减缓，表明其具有更长的载流子寿命和更低的复合速率，这说明通过卤键作用抑制界面离子迁移后，器件局域电势分布更加稳定，由离子扰动所诱发的复合损失得到有效削弱。

引入 TITFB 在钙钛矿上界面后，通过与界面处碘相关位点之间的卤键相互作用，影响了表面电子环境和离子迁移行为。XPS 表征发现(图 1f)，与参考组样品相比，TITFB 处理后 I 3d 峰整体向高结合能方向移动约 0.21 eV，说明 TITFB 的引入显著改变了薄膜表面碘的化学环境。TITFB 分子具有多位点卤键供体，更倾向于与钙钛矿表面碘相关位点之间存在较强相互作用，推测 TITFB 更可能通过与表界面处未配位碘离子及卤素相关缺陷形成 I···I⁻卤键相互作用，从而减少了表面碘的局部电子密度并降低卤素相关离子的迁移活性。同时，N 1s 向高结

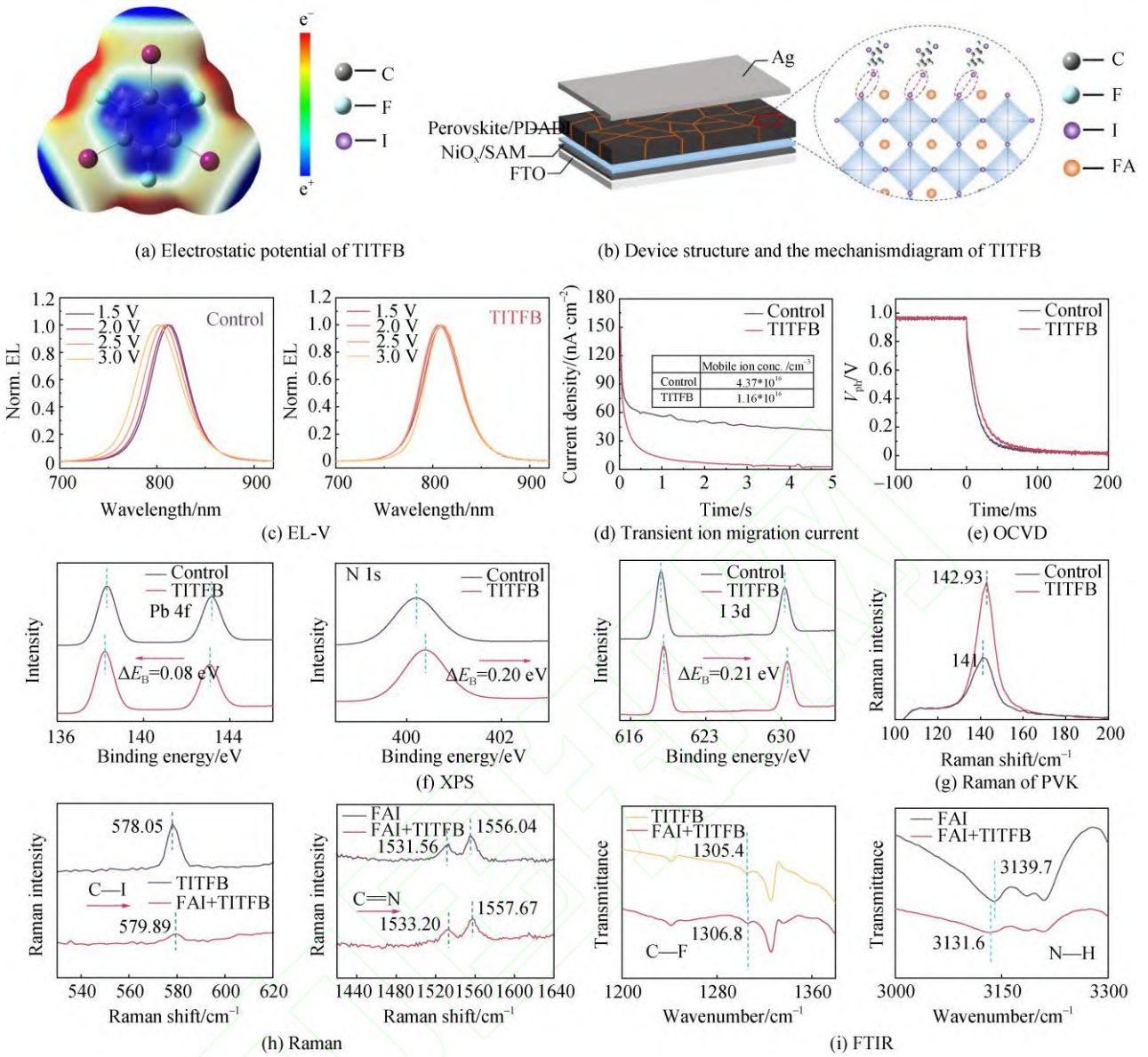


图 1　TITFB 分子的 ESP 示意图和作用机理

Fig. 1　ESP schematic and working mechanism of the TITFB molecule

合能方向移动约 0.20 eV，而 Pb 4f 仅发生约 0.08 eV 的轻微低结合能偏移，表明 TITFB 作用集中于碘相关位点，进一步扰动 FA^+局部离子环境，而对 Pb 位点的直接影响较弱。我们还对 TITFB 处理前后的钙钛矿薄膜，以及 FAI、TITFB、两者的混合物进行了拉曼测试。结果显示 TITFB 处理后的钙钛矿薄膜 I^-相关特征峰蓝移，Pb—I 键的振动弛豫被抑制，这是 I…I^-卤键导致的相互作用增强所致；FAI 的特征峰和 TITFB 的特征峰在混合后都出现了轻微蓝移，进一步验证了上述结果(图 1g~图 1h)。此外，FTIR 结果发现(图 1i)，与纯 FAI 相比，FAI 和 TITFB 混合后 N—H 伸缩振动峰由 3139.7 cm^{-1}红移至 3131.6 cm^{-1}，表明FA^+周围的局部氢键环境发生了变化，相比之下 TITFB 的 C—F 特征峰仅发生约 1.4 cm^{-1}的轻微蓝移，说明其分子骨架整体变化较小。结合 XPS 结果推测，TITFB 优先通过卤键作用调控界面碘相关位点，并进一步重构 FA^+—I^-的局部环境。TITFB 界面修饰层能够束缚界面活跃的卤素相关迁移缺陷，减缓离子积累诱导的局域电场扰动和非辐射复合损失，从而实现对界面离子迁移和器件载流子动力学的协同优化。

2.2　TITFB 修饰后的薄膜表面特性

TITFB 界面修饰层处理后并未显著改变钙钛矿薄膜形貌与晶相，排除了性能改善主要由薄膜形貌或体相晶体结构变化所致的可能性，对参考组和 TITFB 实验组薄膜进行了分析。SEM 结果表明

(图 2a)，TITFB 处理前后薄膜均保持致密连续的表面形貌，未观察到明显的针孔或大尺度形貌破坏；同时，XRD 显示两组样品的主衍射峰位置基本一致(图 2b)，未出现新的杂相峰或明显晶相退化，说明 TITFB 修饰并未显著改变钙钛矿宏观成膜质量和晶相结构。由此可见，TITFB 带来的性能改善并非主要源于体相结构重构，而更可能来自界面处的修饰层面的调控作用。AFM 结果显示(图 2c)，相比于参考样品 47.58 nm 的表面高度平均粗糙度，TITFB 处理后为 38.71 nm，薄膜表面整体更加均匀，更有利于后续电子传输层的连续覆盖，从而减弱局域接触不良引起的电荷积累与复合损失。KPFM 结果(图 2d)揭示了 TITFB 对薄膜表面局域电势分布的调控作用，参考样品表面电势差分布波动较大，电势起伏均方根粗糙度为 0.126 V，而 TITFB 处理后样品的表面电势起伏明显减小，均方根值为 0.096 V。同时，TITFB 并未显著改变薄膜表面平均电势，TITFB 处理前后样品的平均电势分别为–0.839 V 和 –0.846 V。表面电势不均匀通常对应局域能级弯曲、缺陷分布不均或离子积累增强，因此 TITFB 界面修饰层所引起的表面电势均匀化是其改善界面能垒一致性、减弱局域电荷与离子积累的结果。

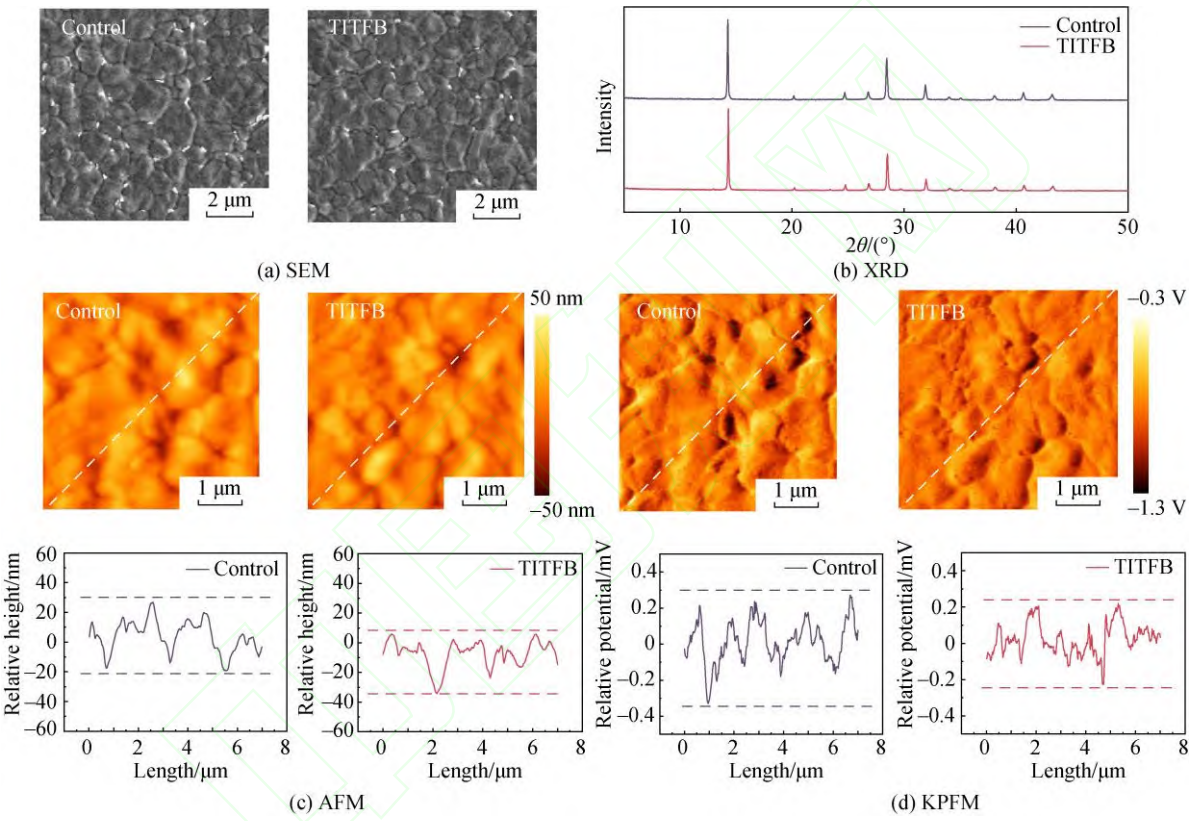


图 2　TITFB 处理前后钙钛矿薄膜的表面 SEM 图像、XRD 谱、AFM 图像及 KPFM 图像

Fig. 2　Surface SEM, XRD patterns, AFM and KPFM images of perovskite films before and after TITFB treatment

2.3　TITFB 修饰后的载流子传输

界面处的修饰层提升了器件的载流子传输，系统分析了其对辐射复合行为和电压损失的影响。EL 与 PL 结果共同表明 TITFB 处理后显著增强了器件的辐射复合能力(图 3a)，TITFB 处理后器件的 EL 强度明显高于参考组，而峰位基本保持一致，说明 TITFB 的引入并未改变钙钛矿吸收层的本征带隙，而是主要降低了电注入条件下的非辐射复合损失，提高了载流子的辐射复合概率。稳态 PL 测试中，TITFB 处理后的薄膜表现出更高的发光强度(图 3d)，进一步说明其能够有效抑制缺陷辅助非辐射衰减通道。EL 测试反映了电注入条件下的复合行为，且 PL 反映光激发条件下的复合特征，两者同步增强说明 TITFB 改善了界面电荷复合环境，也提升了薄膜整体的辐射复合效率。TPC 和 TPV 结果进一步揭示了 TITFB 对载流子动力学的双重优化作用(图 3b)，TITFB 处理后器件的 TPC 寿命由 0.26 μs 缩短至 0.12 μs，说明光生载流子能够更快速地被抽取和传输，界面电荷传输阻抗得到降低，更快的 TPC 响应通常意味着载流子在界面处滞留时间减

少，从而有利于降低传输过程中的复合损耗；与此同时，TPV 测试显示 TITFB 处理后器件的载流子寿命由 1.05 μs 延长至 1.36 μs(图 3c)，表明在开路条件下其复合速率更低，器件能够维持更长时间的准费米能级分裂。TITFB 的处理并不是单纯改变了电荷密度，而是同时实现了更高效的电荷提取与更低的载流子复合，从而优化了器件的整体载流子传输。

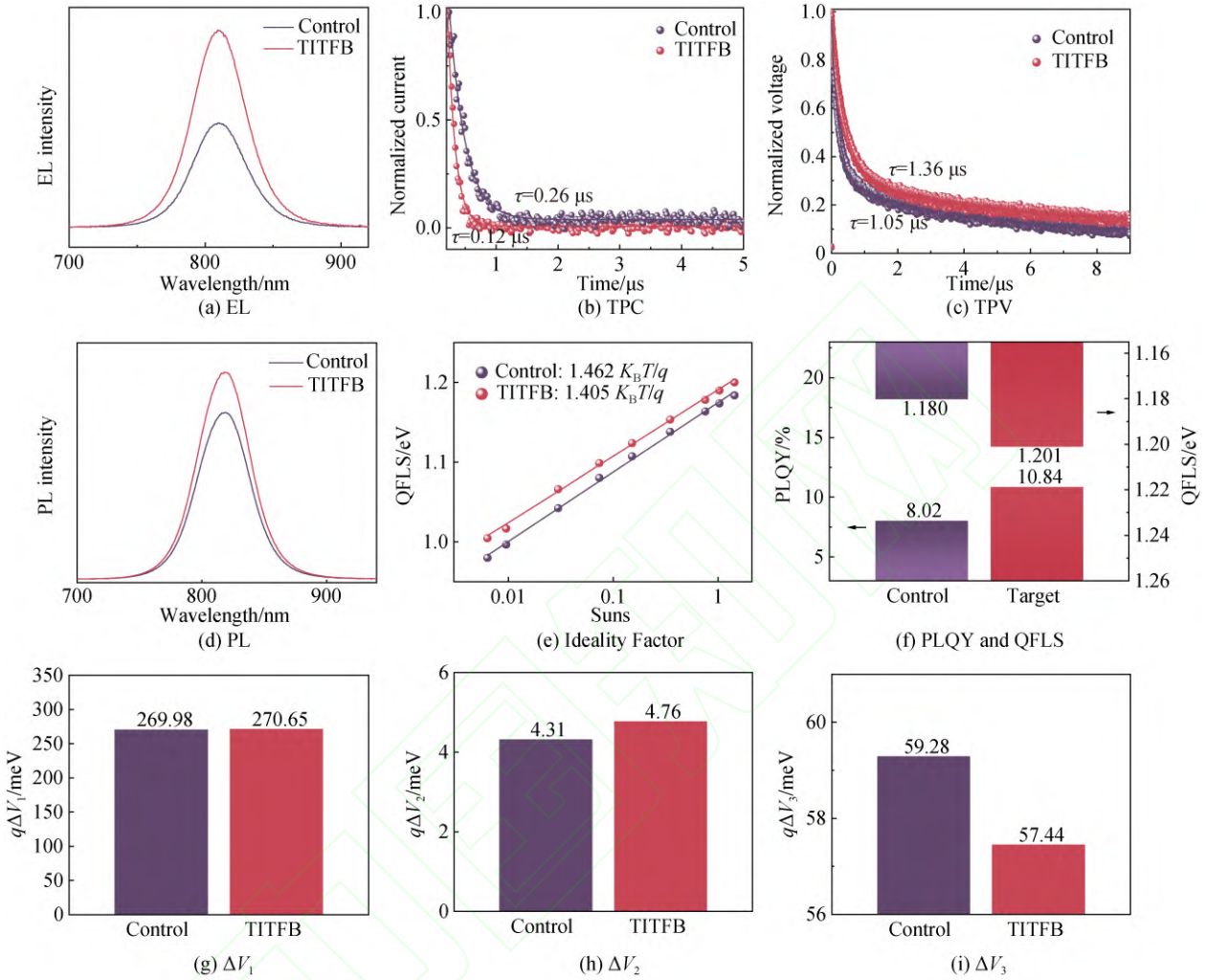


图 3 TITFB 处理前后钙钛矿太阳电池的 EL 光谱、TPC 测试、TPV 测试、PL 光谱、理想因子计算、PLQY 测试、QFLS 测试及开路电压损失分析

Fig. 3 EL spectra, TPC measurements, TPV measurements, PL spectra, ideality factor calculation, PLQY measurements, QFLS measurements and open-circuit voltage loss of perovskite solar cells before and after TITFB treatment

根据变光强 QFLS 的理想因子分析，进一步证实了 TITFB 对复合机制的调控作用(图 3e)，参考器件与 TITFB 处理后器件的理想因子分别为 1.462 K_BT/q 和 1.405 K_BT/q，理想因子的降低表明器件中的界面或体相缺陷诱导的 SRH 复合(Shockley-Read-Hall 复合)被有效抑制，说明 TITFB 界面修饰层能够显著降低界面陷阱态密度，减弱缺陷对载流子复合路径的主导作用。结合前述结果可以判断，TITFB 的引入有效提升了辐射复合占比，并减少了非辐射复合损耗。TITFB 处理后薄膜的 PLQY 由 8.02%提升至 10.84%(图 3f)，同时准费米能级劈裂(QFLS)由 1.180 eV 提高至 1.201 eV，PLQY 的提高直接反映出辐射复合比例增加，说明更多光生载流子以光辐射形式复合，而不是通过缺陷态进行非辐射耗散；QFLS 的提高则意味着在光照条件下材料能够维持更大的准费米能级分裂，对应更低的非辐射电压损失和更高的 V_{OC} 潜力。因此，TITFB 的处理有效抑制了与缺陷相关的能量损失，为器件开路电压提升提供了重要基础。

为了进一步明确 TITFB 对 V_{OC} 损失的影响，对器件进行了基于 Shockley-Queisser 极限的电压损失

分析(图 3g~图 3i)具体计算公式为：

$$q\Delta V = q(\Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3) \quad (3)$$

式中：q 为元电荷量，ΔV 为总电压损失，ΔV_1、ΔV_2、ΔV_3 分别由热力学损耗、辐射复合损耗、非辐射复合损耗引起。参考组和 TITFB 实验组的 ΔV_1 变化几乎可以忽略，分别为 269.98 meV 和 270.65 meV，说明 TITFB 并未改变由带隙本征辐射极限决定的基础能量损失。ΔV_2 变化较小，幅度远小于 ΔV_3 的下降(由 59.28 meV 降低至 57.44 meV)，因此 TITFB 带来的 V_{OC} 提升主要归因于非辐射损失 ΔV_3 的减少。这一结论与 EL 增强、PLQY 提高、QFLS 增大以及理想因子降低的结果一致，说明 TITFB 通过抑制陷阱辅助复合来降低了电压损失，而非改变材料本征能带结构。

2.4　TITFB 界面修饰层对器件光电性能的影响

在界面动力学与载流子复合损失均得到优化的基础上，进一步分析 TITFB 界面修饰层对器件电学及光伏性能的影响。TITFB 处理后器件的光致发光衰减时间为 1394 ns，显著高于参考组的 599 ns (图 4a，表 1)，有效延长了光生载流子的寿命，表明 TITFB 能够有效抑制非辐射复合，改善载流子的传输效率与复合行为。

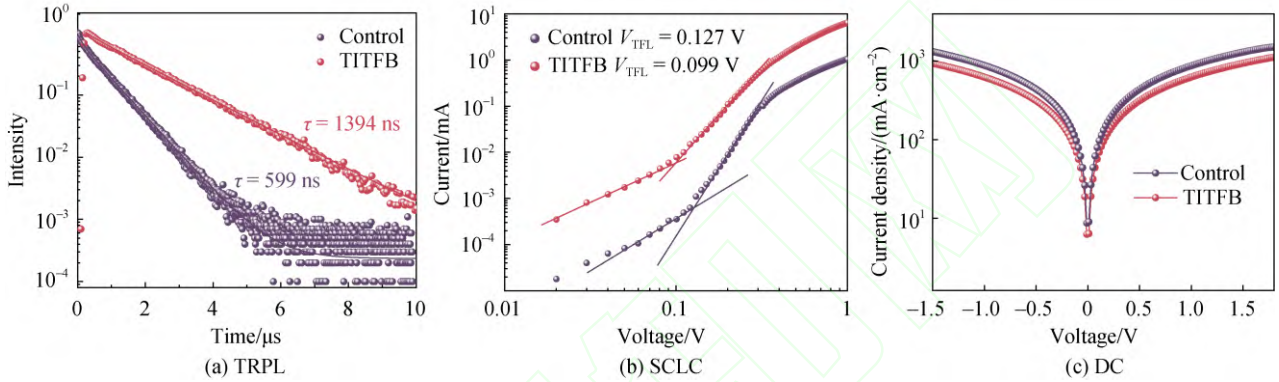


图 4　TITFB 处理前后的 TRPL 光谱、SCLC 测试及 DC 测试

Fig. 4　TRPL spectra, SCLC measurements and DC measurements before and after TITFB treatment

表 1　TITFB 处理前后的 TRPL 拟合参数

Table 1　Fitting parameters of TRPL before and after TITFB treatment

	A_1/%	τ_1/ns	A_2/%	τ_2/ns	τ_{ave}/ns
TITFB	15.8	299.01	84.2	1541.06	1394
Control	16.9	160.12	83.1	723.59	599

通过 SCLC 测试对器件的陷阱态密度进行定量分析(图 4b)，TITFB 处理后器件的缺陷密度由 1.1×10^{15} cm^{-3} 降低至 8.5×10^{14} cm^{-3}，陷阱填充限制电压明显降低，说明其有效抑制了界面或近界面陷阱态密度，提升了器件的电学参数。TITFB 修饰器件在整个电压范围内表现出较低的电流密度，尤其是在负电压区域。与对照组相比，暗电流测试中 TITFB 处理后显著减少了漏电流(图 4c)，表明 TITFB 在降低器件暗态电流和提升界面稳定性方面发挥了重要作用。

为了更细致地表征 TITFB 对钙钛矿太阳电池的优化效果，我们统计了参考器件以及不同浓度 TITFB 处理后的器件性能数据。其中，1 mg/mL 的 TITFB 处理后的器件表现出更优的综合性能和均一性(图 5a)。值得注意的是，TITFB 对于 FF 的提升效果较显著，这得益于其对界面的良好修饰作用(图 5b~图 5c)。离子迁移通常会加剧钙钛矿太阳电池的正反扫迟滞，而 TITFB 对离子迁移的抑制也有助于缓解器件迟滞。结合 J–V 曲线及器件参数统计结果，TITFB 实验组表现出更高的 V_{OC} 和 FF，说明其对复合损失抑制以及电荷抽取效率具有综合改善作用。其中 EQE 曲线的积分电流密度与结果 J–V 测试中相一致(图 5d)。此外，测试稳态最大功率点输出及长期工作稳定性(图 5e)也进一步说明了 TITFB 对器件动态输出行为的改善作用，其中 TITFB 处理后的器件在空气环境老化 2500 h 后仍保持初始效率的 92.06%，而未处理的器件在空气环境老化 2000 h 后就降为初始效率的 81.78%(图 5f)。在 25 ℃和 85 ℃循环 100 次后 TITFB 处理后器件仍有初始效率的 92%(图 5g)。综合来看，TITFB 界面修饰层通过卤键作用抑制界面碘相关离子迁移，稳定界面局域电势分布，降低缺陷非辐射复合，并进一步提升器件的电学质量、输出性能和长期运行稳定性。最终，冠军器件获得了 26.59%的光电转换效率，表明该界面卤键策略在高效稳定反式钙钛矿太阳电池中具有良好的应用潜力。

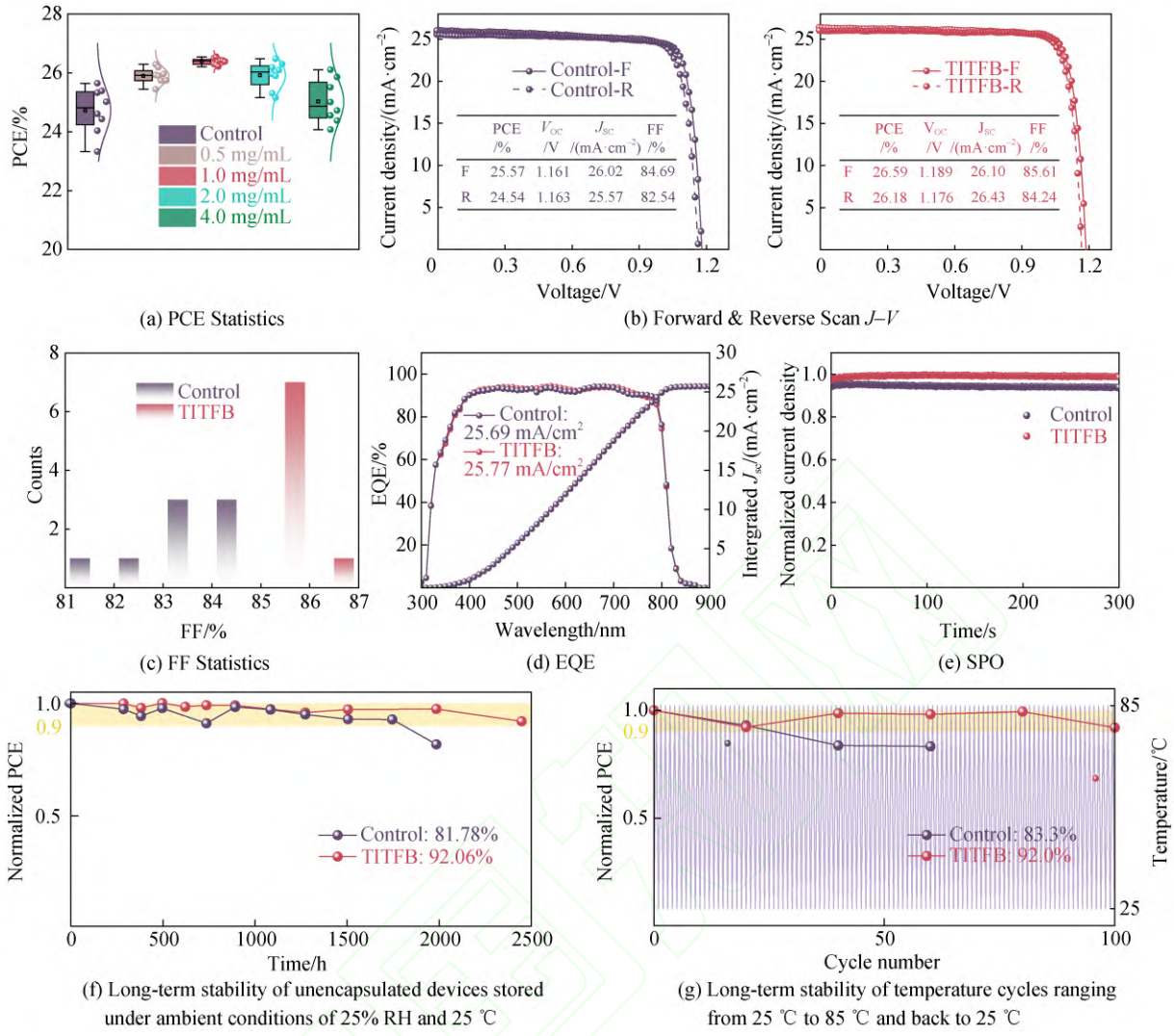


图 5　TITFB 处理前后钙钛矿太阳电池性能分析、EQE 光谱、SPO 测试、空气环境老化测试及热循环老化测试

Fig. 5　Performance analysis, EQE spectra, SPO measurements, ambient-air aging test and thermal-cycling aging test of perovskite solar cells before and after TITFB treatment

3　结论

本工作通过在钙钛矿/电子传输层界面引入 TITFB 修饰层，构建了基于卤键相互作用的界面调控策略。TITFB 中的碘原子作为卤键供体，可与界面碘相关位点及卤素相关缺陷发生相互作用，从而抑制卤素离子迁移并减缓界面离子积累。优化后的器件获得了 26.59%的光电转换效率，并在空气环境老化 2500 h 后仍保持初始效率的 92%。上述结果表明，卤键相互作用可有效调控钙钛矿中的离子迁移及其诱发的非辐射复合，为高效稳定钙钛矿太阳电池的界面设计提供了可行途径。

参考文献:

[1] Su G F, Yang Z Z, Chen J, et al. Pyromellitic diimide-mediated bulk passivation for efficient perovskite solar cells with low energy loss[J]. Sci China Mater, 2026, 69(1): 423–430.

[2] Xue J, Wang Z Y, Comstock A, et al. Chemical control of magnetic ordering in hybrid Fe: Cl layered double perovskites[J]. Chem Mater, 2022, 34: 2813–2823.

[3] Park N G. Research direction toward scalable, stable, and high efficiency perovskite solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(13): 1903106.

[4] Liu S W, Miao T Y, Zhang Y L, et al. Progress in high-efficiency inverted perovskite solar cells: Charge transport, interface engineering, and stability[J]. ACS Energy Lett, 2026, 11(4): 3121–3147.

[5] Cui P, Qu S J, Zhang Q, et al. Homojunction perovskite solar cells: Opportunities and challenges[J]. Energy Mater, 2022, 1(2): 100014.

[6] Cui P, Wei D, Ji J, et al. Planar p–n homojunction perovskite solar cells with efficiency exceeding 21.3%[J]. Nat Energy, 2019, 4(2): 150–159.

[7] NREL/NLR. Best research-cell efficiency chart[EB/OL]. [2026–04–04]. https://www.nlr.gov/pv/cell-efficiency.

[8] Huang Z J, Bai Y, Huang X D, et al. Anion–π interactions suppress phase impurities in FAPbI3 solar cells[J]. Nature, 2023, 623(7987):

531–537.

[9] Bryant D, Aristidou N, Pont S, et al. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(5): 1655–1660.

[10] Liu S W, Miao T Y, Wang J N, et al. Solvated-intermediate-driven surface transformation of lead halide perovskites[J]. Nat Energy, 2026, 11(1): 109–120.

[11] 王爱丽, 汪舒蓉, 林红, 等. 钙钛矿太阳电池的研究进展与关键挑战[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1306–1322.
Wang Aili, Wang Shurong, Lin Hong, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1306–1322.

[12] Wei J, Wang X, Sun X Y, et al. Polymer assisted deposition of high-quality $CsPbI_2Br$ film with enhanced film thickness and stability[J]. Nano Res, 2020, 13(3): 684–690.

[13] Yan L Y, Huang H, Cui P, et al. Fabrication of perovskite solar cells in ambient air by blocking perovskite hydration with guanabenz acetate salt[J]. Nat Energy, 2023, 8(10): 1158–1167.

[14] Guo F W, Sun X Y, Liu B, et al. Enhanced lifetime and photostability with low-temperature mesoporous $ZnTiO_3$/compact SnO_2 electrodes in perovskite solar cells[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(51): 18460–18465.

[15] Meng H G, Mao K T, Cai F C, et al. Inhibition of halide oxidation and deprotonation of organic cations with dimethylammonium formate for air-processed p–i–n perovskite solar cells[J]. Nat Energy, 2024, 9(5): 536–547.

[16] Ji J, Liu X, Jiang H R, et al. Two-stage ultraviolet degradation of perovskite solar cells induced by the oxygen vacancy-Ti^{4+} states[J]. iScience, 2020, 23(4): 101013.

[17] Ren H, Yu S D, Chao L F, et al. Efficient and stable Ruddlesden–Popper perovskite solar cell with tailored interlayer molecular interaction[J]. Nat Photonics, 2020, 14(3): 154–163.

[18] Chen P, Wang Z L, Wang S C, et al. Luminescent europium-doped titania for efficiency and UV-stability enhancement of planar perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2020, 69: 104392.

[19] Boldyreva A G, Zhidkov I S, Tsarev S, et al. Unraveling the impact of hole transport materials on photostability of perovskite films and p–i–n solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(16)19161-19173

[20] Wu H L, Xu C Z, Zhang Z H, et al. Omnibearing interpretation of external ions passivated ion migration in mixed halide perovskites[J]. Nano Lett, 2022, 22(4)1467-1474

[21] Zhou W K, Gu J, Yang Z Q, et al. Basis and effects of ion migration on photovoltaic performance of perovskite solar cells[J]. J Phys D: Appl Phys, 2021, 54(6): 063001.

[22] Tan Y L, Wan L, Zhao Y, et al. Design and synthesis of carbazole-cyclopentathiophene alternating copolymers for inhibiting phase separation of $Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_3$[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(48): 2206030.

[23] Zheng X, Yang S M, Zhu J W, et al. Suppressing phase segregation and nonradiative losses by a multifunctional cross-linker for high-performance all-perovskite tandem solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2025, 18(6): 2995–3004.

[24] Zai H C, Yang P F, Su J, et al. Wafer-scale monolayer MoS_2 film integration for stable, efficient perovskite solar cells[J]. Science, 2025, 387(6730): 186–192.

[25] Zhu H W, Teale S, Lintangpradipto M N, et al. Long-term operating stability in perovskite photovoltaics[J]. Nat Rev Mater, 2023, 8(9): 569–586.

[26] Thiesbrummel J, Milić J V, Deibel C, et al. Ion migration in perovskite solar cells[J]. Nat Rev Chem, 2026, 10(3): 179–195.

[27] Gao J, Wu J H, Wei D, et al. Pseudo-arch bridge-inspired stress modulation at buried interface for stable high-efficiency perovskite solar cells[J]. Adv Mater, 2026, 38(4): e13975.

[28] Zhang J K, Yan W J, Li Z P, et al. *In situ* dynamic regulation of strain at the buried interface of stable perovskite solar cells[J]. Nat Photonics, 2026, 20(1): 119–127.

[29] Peng W B, Zhang Y, Zhou X Y, et al. A versatile energy-level-tunable hole-transport layer for multi-composition inverted perovskite solar cells[J]. Energy Environ Sci, 2025, 18(2): 874–883.

[30] He X F, Wu J, Wang P X, et al. Suppressing interfacial deprotonation and ion migration *via* a proton-ion capture strategy for stable and efficient perovskite solar cells[J]. Adv Funct Mater, 2026, 36(14): e18036.

[31] Pei F T, Lin S P, Zhang Z Y, et al. Inhibiting defect passivation failure in perovskite for perovskite/Cu(In, Ga)Se_2 monolithic tandem solar cells with certified efficiency 27.35%[J]. Nat Energy, 2025, 10(7): 824–835.

[32] Bai Ai, Yao Fang, Wang Rui, et al. Ion migration suppression mechanism *via* 4-sulfobenzoic acid monopotassium salt for 22.7% stable perovskite solar cells[J]. Sci China Mater, 2022, 65(12): 3368–3381.

[33] Gao Y P, Liu H, Song Z L, et al. Spontaneous 2D perovskite formation at the buried interface of perovskite solar cells enhances crystallization uniformity and defect passivation[J]. Nat Photonics, 2026, 20(2): 178–185.

[34] 罗龙, 李尚志, 史莹莹, 等. 三维/二维多维度钙钛矿材料及光伏器件性能研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2254–2270.
Luo Long, Li Shangzhi, Shi Yingying, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2254–2270.

[35] Wang S S, Tian W Z, Cheng Z D, et al. Fluorinated isopropanol for improved defect passivation and reproducibility in perovskite solar cells[J]. Nat Energy, 2025, 10(9): 1074–1083.

[36] Wang X L, Jiao Z Y, Fang H H, et al. Specific influences of trap states with distinct spatial and energetic distributions on ion migration dynamics in metal halide perovskites[J]. Nano Lett, 2024, 24(51): 16443–16449.

[37] Ball M L, Milić J V, Loo Y L. The emerging role of halogen bonding in hybrid perovskite photovoltaics[J]. Chem Mater, 2022, 34(6)2495-2502

[38] Ren X X, Wang J F, Lin Y, et al. Mobile iodides capture for highly photolysis- and reverse-bias-stable perovskite solar cells[J]. Nat Mater, 2024, 23(6): 810–817.

[39] Fu X L, He T W, Zhang S F, et al. Halogen-halogen bonds enable improved long-term operational stability of mixed-halide perovskite photovoltaics[J]. Chem, 2021, 7(11): 3131–3143.

[40] Diethelm M, Lukas T, Smith J, et al. Probing ionic conductivity and electric field screening in perovskite solar cells: A novel exploration through ion drift currents[J]. Energy Environ Sci, 2025, 18(3): 1385–1397.

作者贡献声明：

杨　富：提出研究方向、设计论文框架、撰写论文、绘制图表、实验测试、参与数据分析

张官正：绘制图表、参与数据分析与论文撰写、实验测试

索　艺：绘制图表、参与数据分析与论文撰写、实验测试

吴　涯：绘制图表、参与数据分析与论文撰写、实验测试

赵宗曦：实验测试、参与数据分析

邵天翼：实验测试、参与数据分析
闫路遥：实验测试、参与数据分析
黄 浩：实验测试、参与数据分析
崔 鹏：提出研究方向、设计论文框架、撰写论文、完善论文框架、修订论文、实验测试、参与数据分析
李美成：提出研究方向、完善论文框架，修订论文

Interfacial Halogen-Bond Suppression of Ion Migration in Perovskite Solar Cells

YANG Fu, ZHANG Guanzheng, SUO Yi, WU Ya, ZHAO Zongxi, SHAO Tianyi, YAN Luyao, HUANG Hao, CUI Peng, LI Meicheng
(State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Extended Abstract

Introduction Perovskite solar cells (PSCs) have attracted extensive attention because of their tunable bandgaps, high absorption coefficients, and excellent charge transport properties. Their power conversion efficiency (PCE) has risen rapidly to over 27%, highlighting their strong potential for next-generation photovoltaics. However, insufficient operational stability remains a major barrier to practical applications. Among the various degradation factors, ion migration is one of the most critical intrinsic causes of performance loss, as it induces defect accumulation, local electric field distortion, interfacial instability, and nonradiative recombination.

Halogen bonding has recently emerged as an effective strategy for stabilizing halide-associated defects without altering the bulk crystal structure of perovskites. In this work, 1,3,5-trifluoro-2,4,6-triiodobenzene (TITFB) was introduced at the perovskite/electron transport layer interface to construct a halogen-bond-mediated interfacial modification layer. Through directional interactions with iodine-related interfacial sites, TITFB effectively suppressed ion migration, stabilized the interfacial electronic environment, and improved both device efficiency and stability.

Methods The devices were fabricated with an inverted p-i-n architecture on FTO substrates. NiO_x and Me-4PACz were used as hole-selective contacts, and $FA_{0.9}MA_{0.05}Cs_{0.05}PbI_3$ was employed as the perovskite absorber. After the perovskite and PDADI layers were deposited, TITFB was spin-coated onto the perovskite surface to form the interfacial modification layer, followed by thermal evaporation of C_{60}, BCP, and Ag.

The films and devices were characterized by SEM, XRD, XPS, AFM, and KPFM. Carrier dynamics and recombination behavior were investigated by PL, TRPL, EL, TPC, TPV, OCVD, and PLQY measurements. Ion migration and defect density were evaluated using transient ion migration current and space-charge-limited current measurements, respectively. Photovoltaic performance was assessed using *J*–*V* and EQE measurements under AM 1.5G illumination.

Results and discussion TITFB acted as an effective halogen-bond donor because of the positive electrostatic potential around its terminal iodine atoms. After it was introduced at the perovskite/electron transport layer interface, TITFB interacted with iodine-related interfacial sites and mobile halide-associated defects, thereby restricting ion redistribution under an electric field. Bias-dependent electroluminescence and transient ion migration current measurements both confirmed that TITFB effectively suppressed interfacial ion migration. The concentration of mobile ions was reduced by 73.5% after TITFB treatment. In addition, XPS, Raman, and FTIR results confirmed the strong interfacial interaction between TITFB and the perovskite surface, indicating reconstruction of the local chemical environment and enhanced interfacial stability.

The TITFB layer did not significantly alter the bulk crystal phase or the overall film morphology, as confirmed by XRD and SEM. However, AFM and KPFM measurements revealed a smoother film surface and a more uniform surface potential distribution after TITFB treatment, suggesting that the modification mainly optimized the interfacial microenvironment rather than the bulk perovskite framework. Such interfacial homogenization was beneficial for charge extraction and for suppressing local charge and ion accumulation.

This interfacial regulation led to improved carrier transport and reduced nonradiative recombination. TITFB-treated devices showed enhanced EL and PL intensities, a shorter TPC lifetime, and a longer TPV lifetime, indicating faster charge extraction and lower recombination losses. The ideality factor decreased from 1.462 K_BT/q to 1.405 K_BT/q, while the PLQY increased from 8.02% to 10.84%. Meanwhile, the quasi-fermi level splitting increased from 1.180 eV to 1.201 eV, confirming reduced defect-assisted energy loss and improved voltage output. Voltage-loss analysis further showed that the improvement in V_{OC} mainly arose from the suppression of nonradiative recombination rather than any change in the intrinsic band structure.

As a result, the overall device performance was significantly enhanced. The carrier lifetime increased from 599 ns to 1394 ns, and the trap density decreased from 1.1×10^{15} cm^{-3} to 8.5×10^{14} cm^{-3}. Dark current measurements also showed reduced leakage current, indicating improved junction quality. The optimized device achieved a champion PCE of 26.59%, compared with 25.57% for the control device. More importantly, the TITFB-modified devices retained 92.06% of their initial efficiency after 2500 h of ambient aging and over 92% after 100 thermal cycles between 25 ℃ and 85 ℃, demonstrating markedly improved long-term stability.

Conclusions　A halogen-bond-mediated interfacial strategy was developed by introducing TITFB at the perovskite/electron transport layer interface. Through interactions with iodine-related interfacial sites and mobile defects, TITFB effectively suppressed ion migration and interfacial ion accumulation, stabilized the local electronic environment, and reduced nonradiative recombination. As a result, the optimized device achieved a PCE of 26.59% and retained 92.06% of its initial efficiency after 2500 h of ambient aging. This work demonstrates that halogen bonding is an effective approach for improving both the efficiency and stability of perovskite solar cells.

Keywords　perovskite; solar cells; ion migration; stability