

# 超长稳定的混合阳离子钙钛矿 太阳能电池性能优化研究

马婷婷<sup>1,2</sup>, 汪志鹏<sup>1,2</sup>, 张梅<sup>1,2</sup>, 郭敏<sup>1,2</sup>

(北京科技大学 1. 钢铁冶金新技术国家重点实验室; 2. 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 钙钛矿太阳能电池(PSCs)发展迅速, 其能量转换效率(PCE)被一再刷新, 但长期稳定性还有待提高。目前大部分高效率钙钛矿太阳能电池在惰性气体环境中完成制备, 成本高且操作空间有限, 不利于产业化应用。本研究成功在空气中制备了具有超长稳定性的混合阳离子钙钛矿太阳能电池, 系统探究了 A 位阳离子掺杂对钙钛矿微观结构、光电性能以及稳定性的影响。实验结果表明, 掺杂 FA<sup>+</sup>和 Cs<sup>+</sup>可以提高钙钛矿薄膜质量, 优化钙钛矿/SnO<sub>2</sub>的能级排列, 抑制载流子复合, 显著提高器件的光电转换效率、长期以及湿热稳定性。Cs<sub>0.05</sub>MA<sub>0.35</sub>FA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub> 电池的最佳 PCE 为 19.34%, 在(20±5) °C, 相对湿度<5%的黑暗环境中放置 242 d 后, 仍保持初始效率的 85%。MAPbI<sub>3</sub> 电池在同样测试条件下放置 112 d 后, 效率下降为初始值的 30%。掺杂 FA<sup>+</sup>和 Cs<sup>+</sup>也显著提高了电池的抗热和抗湿性。Cs<sub>0.05</sub>MA<sub>0.35</sub>FA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub> 电池分别在(85±5) °C、相对湿度 20%~30%和(20±5) °C、相对湿度 80%~90%的黑暗环境中放置 96 h 后, PCE 分别为初始值的 99%和 84%, 而 MAPbI<sub>3</sub> 在同样条件下的 PCE 仅为初始值的 70%和 56%。本研究为在空气环境制备高效、超长稳定的混合阳离子钙钛矿太阳能电池提供了参考。

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池; 混合阳离子; 长期稳定性; 全空气环境制备

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Performance Optimization of Ultra-long Stable Mixed Cation Perovskite Solar Cells

MA Tingting<sup>1,2</sup>, WANG Zhipeng<sup>1,2</sup>, ZHANG Mei<sup>1,2</sup>, GUO Min<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Perovskite solar cells (PSCs) are developing rapidly and their power conversion efficiency (PCE) has been repeatedly refreshed, but their long-term stability still needs to be improved. At present, most of the preparation of high-efficiency PSCs is completed in the inert gas, with high cost and limited operating space, which is not conducive to its industrial application. Here, perovskite solar cells with mixed cation, displaying ultra-long stability, were successfully prepared in the air. Effects of A-site cation doping on the microstructure, optoelectronic properties and stability of the perovskite were systematically investigated. The experimental results show that FA<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> co-doping improves the quality of perovskite films, modulates the energy level arrangement of perovskite/SnO<sub>2</sub>, suppresses

收稿日期: 2023-02-27; 收到修改稿日期: 2023-06-21; 网络出版日期: 2023-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(52172137, 51772023, 51572020)

National Natural Science Foundation of China (52172137, 51772023, 51572020)

作者简介: 马婷婷(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: matingting202202@163.com

MA Tingting (1997-), female, Master candidate. E-mail: matingting202202@163.com

通信作者: 郭敏, 教授. E-mail: guomin@ustb.edu.cn

GUO Min, professor. E-mail: guomin@ustb.edu.cn

carrier complexation, and significantly improves the PCE, long-term, wet and thermal stability of the cell. The optimal PCE of  $\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.35}\text{FA}_{0.6}\text{PbI}_3$  cells is 19.34%, maintaining 85% of the initial efficiency after reserving for 242 d in dark environment at  $(20\pm 5)^\circ\text{C}$  and  $<5\%$  relative humidity. In contrast, the PCE of the  $\text{MAPbI}_3$  cell decreased to 30% of the initial value after reserving for 112 d under the same test conditions.  $\text{FA}^+$  and  $\text{Cs}^+$  co-doping also significantly improved the thermal and moisture resistance of the cells.  $\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.35}\text{FA}_{0.6}\text{PbI}_3$  PSCs remain 99% and 84% of initial PCE after aging for 96 h at  $(85\pm 5)^\circ\text{C}$  and 20%–30% relative humidity,  $(20\pm 5)^\circ\text{C}$  and 80%–90% relative humidity in the dark, respectively. In contrast, PCEs of  $\text{MAPbI}_3$  PSCs under the same conditions remain only 70% and 56%. This study provides a reference for the preparation of highly efficient and ultra-long stable mixed cation solar cells in the air.

**Key words:** perovskite solar cell; mixed cation; long-term stability; full-air environment preparation

钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)为光伏产业提供了广阔的发展空间和前景<sup>[1]</sup>, 在过去十几年中, 单结 PSCs 的能量转换效率(PCE)已从 2009 年的 3.8%<sup>[2]</sup>迅速提高到 25.7%, 接近单晶硅的最高效率(26.7%)。其优异的性能归因于钙钛矿材料的光吸收能力强<sup>[3]</sup>、缺陷密度低<sup>[4]</sup>、电荷传输特性优良<sup>[5]</sup>和电荷载流子寿命长<sup>[6]</sup>等。然而, 钙钛矿材料的长期稳定性一直是制约钙钛矿太阳能电池发展的瓶颈<sup>[7]</sup>。

为了提高钙钛矿材料的稳定性, 科学家进行了许多探索。其中, 混合阳离子工程<sup>[8-10]</sup>是一种提高效率 and 稳定性的有效方法。典型钙钛矿的化学组成为  $\text{ABX}_3$  型<sup>[11]</sup>, A 阳离子一般为 +1 价的  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$  或  $\text{Cs}^+$ ; B 离子一般为 +2 价金属阳离子, 如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$  等; X 离子一般为 -1 价  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  等卤素离子。在铅基钙钛矿骨架中,  $\text{Pb}^{2+}$  位于  $[\text{BX}_6]^{4-}$  八面体晶格的中心, A 阳离子占据八面体间隙<sup>[12]</sup>, X 离子占据八面体顶角。容差因子

Goldschmidt  $\left(t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}\right)$  可用于预测晶体结构

的稳定性, 其中  $R_A$ 、 $R_B$  和  $R_X$  分别是 A、B 和 X 的离子半径。  $0.8 < t < 1.0$  条件下钙钛矿结构可以维持稳定<sup>[8]</sup>,  $t$  越接近 1.0, 钙钛矿结构越稳定。最经典的  $\text{MAPbI}_3$  (MA: 甲胺)钙钛矿材料具有钙钛矿材料独有的低缺陷密度、长载流子寿命等优点,  $t$  为 0.91<sup>[13]</sup>, 结构较为稳定, 室温下呈四方相。但  $\text{MAPbI}_3$  的带隙为 1.57 eV<sup>[14]</sup>, 主要吸收太阳光中 800 nm 波长以下的可见光部分, 红外和近红外光吸收能力弱, 限制其电流密度。此外, 由于 MA 离子的挥发特性,  $\text{MAPbI}_3$  的热稳定性较差<sup>[15]</sup>。与  $\text{MAPbI}_3$  相比,  $\text{FAPbI}_3$  (FA: 甲脒)具有更合适的带隙(1.48 eV)<sup>[16]</sup>, 其吸光范围更广, 电流密度更大; 半径大的  $\text{FA}^+$  不易挥发, 因此  $\text{FAPbI}_3$  具有优异的热稳定性。然而,  $\text{FAPbI}_3$  的  $t$  为 1.10, 在

室温下相不稳定, 立方相( $\alpha$  相)将逐渐转变为宽带隙的六方相( $\delta$  相)<sup>[17]</sup>, 降低器件效率。相比于  $\text{MA}^+$ ,  $\text{FA}^+$  与空气中的  $\text{H}_2\text{O}$  能形成更强的氢键, 因此 FA 基钙钛矿对湿度更加敏感。纯无机钙钛矿  $\text{CsPbI}_3$  的容差因子约为 0.8, 其室温下为不具备光活性的正交相, 不适合用于光伏器件; 具有光伏效应的黑色立方相  $\text{CsPbI}_3$  带隙较宽(1.73 eV), 限制了其电流密度, 但  $\text{CsPbI}_3$  的热稳定性和抗湿性很高<sup>[18]</sup>。

单一阳离子钙钛矿难以同时满足稳定性和高效性的要求, 通过 A 位阳离子掺杂可以解决这个问题。据报道<sup>[19-20]</sup>, 向  $\text{MAPbI}_3$  中引入部分  $\text{FA}^+$  有利于薄膜结晶, 提高器件的效率和稳定性, 在 A 位添加  $\text{Cs}^+$  可以进一步抑制  $\delta$  相的形成<sup>[21-22]</sup>, 优化器件性能, 提高重现性。尽管已经有大量学者研究掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  对钙钛矿的影响, 但对性能改善机制和稳定性的研究还不够系统, 且目前绝大部分高效率的钙钛矿电池都是在手套箱等低湿低氧的惰性气体环境中进行的, 成本高且不利于工业化大规模生产, 空气中制备超长稳定钙钛矿太阳能电池的研究还有待进一步优化。

本研究采用简单温和且成本低廉的两步旋涂法在全空气环境中制备了钙钛矿薄膜并组装成器件。同时系统研究了掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  对  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿吸收层微观形貌、物相组成、PSCs 光伏性能和长期稳定性的影响并进行机理分析。

## 1 实验方法

实验过程均在空气环境(相对湿度 30%~40%)中完成, 实验流程如图 1 所示。

### 1.1 $\text{SnO}_2$ 电子传输层的制备

将 FTO 玻璃依次用洗涤剂、去离子水、乙醇等分别超声清洗 10 min, 随后放入紫外臭氧清洗机处

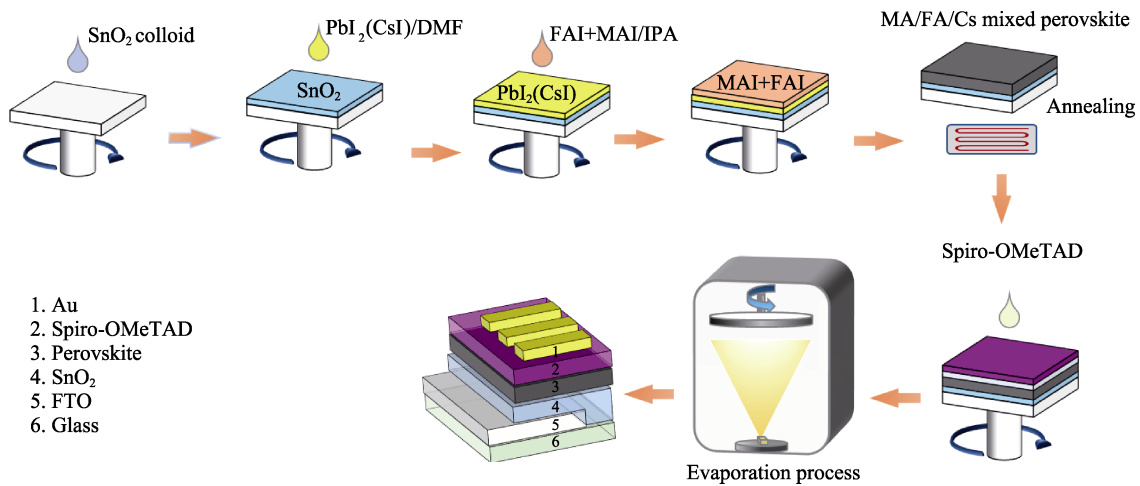


图 1 在空气中两步旋涂法制备钙钛矿薄膜及器件制造流程图

Fig. 1 Flow chart for the preparation of perovskite films and device manufacturing by two-step spin coating in the air

理 40 min。取 60  $\mu\text{L}$   $\text{SnO}_2$ (质量分数 10%)胶体水溶液旋涂(5000 r/min, 30 s)在 FTO 基底上, 150  $^\circ\text{C}$  退火 30 min, 得到致密  $\text{SnO}_2$  电子传输层。

## 1.2 钙钛矿薄膜的制备

**MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜(MP):** 将  $\text{PbI}_2$  溶于 DMF 和 DMSO 的混合溶剂( $V_{\text{DMF}} : V_{\text{DMSO}} = 9 : 1$ )中, 105  $^\circ\text{C}$  下搅拌 1 h, 制成 1.3 mol/L 的  $\text{PbI}_2$  前驱体溶液。称取适量 MAI 和 MACl 药品溶解在异丙醇(IPA)中得到混合(0.4 mol/L MAI, 0.07 mol/L MACl)溶液。取 30  $\mu\text{L}$   $\text{PbI}_2$  溶液旋涂(3000 r/min, 30 s)在涂有致密  $\text{SnO}_2$  电子传输层的基底上, 随后取 110  $\mu\text{L}$  MAI 溶液旋涂 (5000 r/min, 10 s)在  $\text{PbI}_2$  薄膜上, 空气环境中(相对湿度 30%~40%)在 105  $^\circ\text{C}$  退火 10 min, 得到结晶良好的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜, 标记为 MP。

**MA<sub>0.4</sub>FA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜(MFP):** 用适量 FAI 取代 MAI 溶解于异丙醇中, 制备 MAFA 混合有机盐溶液, 与  $\text{PbI}_2$  反应生成 MA<sub>0.4</sub>FA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub>, 最后在 150  $^\circ\text{C}$  退火 30 min, 其它制备条件与 MAPbI<sub>3</sub> 相同, 得到的薄膜标记为 MFP。

**Cs<sub>0.05</sub>MA<sub>0.35</sub>FA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜(CMFP):** 添加适量 1.0 mol/L CsI 溶液(DMSO 为溶剂)到  $\text{PbI}_2$  溶液中, 其他制备条件与 MA<sub>0.4</sub>FA<sub>0.6</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿相同, 得到的薄膜标记为 CMFP。

## 1.3 空穴传输层和背电极的沉积

在钙钛矿薄膜表面旋涂 30  $\mu\text{L}$  的 Spiro-OMeTAD 溶液(4000 r/min, 20 s), 得到空穴传输层, 然后将基片置于干燥器中遮光老化 12 h。再利用热蒸发仪在 Spiro-OMeTAD 层上蒸镀一层 80 nm 厚的金电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 A 位阳离子掺杂对钙钛矿薄膜结构和形貌的影响

钙钛矿光吸收层是电池的核心, 钙钛矿薄膜的质量对于电池的性能至关重要。为表征薄膜质量, 分别对三种薄膜进行 X 射线衍射(XRD)分析和扫描电子显微镜(SEM)表征。如图 2(a)所示, 位于  $2\theta = 14.24^\circ, 28.25^\circ$  的衍射峰归属于 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿晶体结构的(110)和(220)晶面<sup>[23]</sup>; 加入  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  后, 衍射峰逐渐增强。从图 2(b)可以看出,  $\text{FA}^+$  取代  $\text{MA}^+$  后, 位于  $2\theta = 14.24^\circ$  的衍射峰向低角度偏移( $2\theta = 14.02^\circ$ )。根据布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$  (其中  $d$  为晶面间距,  $\theta$  为入射 X 射线与相应晶面的夹角,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $n$  为衍射级数), 加入  $\text{Cs}^+$  基本没有改变衍射峰角度(相比 MFP), 可能是因为  $\text{Cs}^+$  的掺杂量较少。

不同样品的 SEM 照片如图 2(c, e, g)所示, 三种钙钛矿薄膜都均匀且致密, 掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  使薄膜的晶粒尺寸逐步增大。图 2(d, f, h)中, 掺杂  $\text{FA}^+$  薄膜的平均晶粒尺寸从 413 nm 增大到 733 nm, 进一步掺杂  $\text{Cs}^+$ , 薄膜的平均晶粒尺寸增大到 941 nm, 说明加入  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  可以促进钙钛矿薄膜结晶, 增大晶粒, 减少晶界。

### 2.2 A 位阳离子掺杂对器件 PCE 的影响及机理分析

#### 2.2.1 A 位阳离子掺杂对器件 PCE 的影响

为了研究 A 位阳离子掺杂对器件光电转换效率

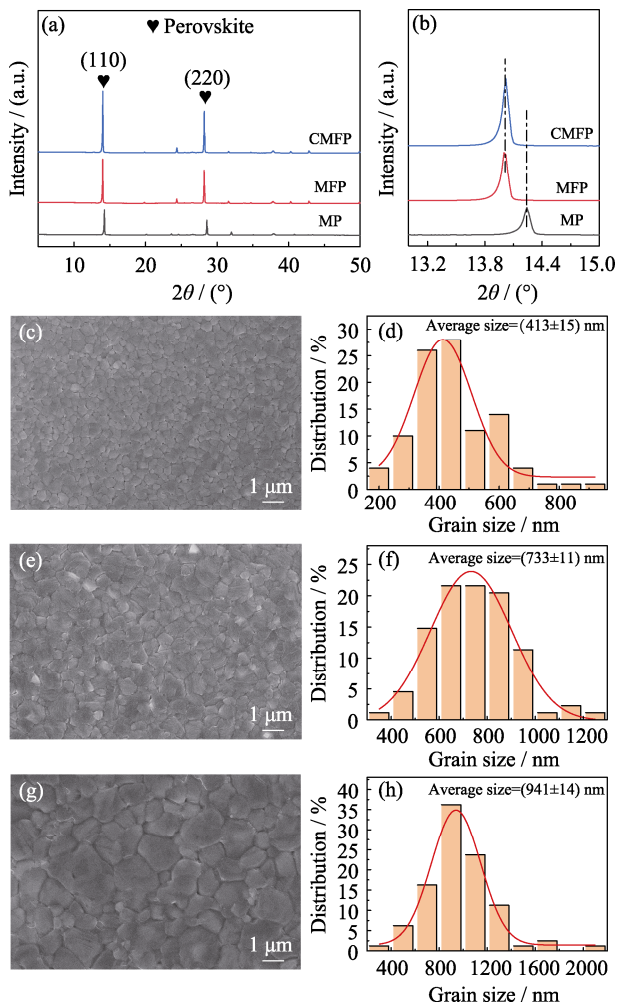


图 2 不同样品的晶体结构和微观形貌

Fig. 2 Crystal structures and morphologies of different samples (a) XRD patterns; (b) Locally magnified XRD patterns in the range of  $2\theta=12.8^{\circ}\text{--}15^{\circ}$ ; (c, e, g) SEM images and (d, f, h) Statistical distributions of grain diameter for (c, d) MP, (e, f) MFP, and (g, h) CMFP

的影响, 测试器件的  $J-V$  参数。图 3(a~d)统计了 50 个 PSCs 的  $J-V$  参数的分布, 图 3(e)是三种 PSCs 中性能最佳的  $J-V$  曲线, 相应的结果总结在表 1 和表 S1 中。

图 3(a~d)和表 1 显示, 掺杂  $\text{FA}^+$ 使 MFP 平均  $J_{\text{sc}}$  由  $21.32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (MP)提高到  $22.94 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而平均  $V_{\text{oc}}$  和 FF 分别从  $0.95 \text{ V}$  和  $0.74$  增大到  $0.99 \text{ V}$  和  $0.76$ , PSCs 的平均 PCE 从  $15.11\%$ 提高到  $17.18\%$ 。掺杂  $\text{Cs}^+$ 使 CMFP 的平均 PCE 进一步提高到  $17.82\%$ , 这主要归因于电池的  $V_{\text{oc}}$  和 FF 得到了提高, CMFP 的最大 PCE 为  $19.34\%$ 。图 3(f)是三种电池的外量子效率(EQE)测试曲线, 可以用于校准短路电流密度。通过 EQE 图谱(图 3(f))得到的 MP、MFP 和 CMFP 电池的积分电流密度分别为  $21.87$ 、 $22.71$  和  $22.37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 与  $J-V$  测试(图 3(e))得到的  $J_{\text{sc}}$ ( $22.87$ 、 $23.48$ 、 $23.30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )相差不大, 说明测试结果较准确。

### 2.2.2 A 位阳离子掺杂提升器件 PCE 的机理

一般来说, PSCs 的 PCE 与  $J_{\text{sc}}$ 、 $V_{\text{oc}}$  和 FF 密切相关。因此, 探索 A 位阳离子掺杂对这三个参数的影响对于揭示器件光电性能的机理至关重要。 $J_{\text{sc}}$  由以下公式<sup>[23]</sup>决定。

$$J_{\text{sc}} \propto \eta_{\text{th}} \times \eta_{\text{inj}} \times \eta_{\text{ec}} \quad (1)$$

其中,  $\eta_{\text{th}}$  为 PSCs 对太阳光的捕获效率, 取决于钙钛矿层的带隙宽度;  $\eta_{\text{inj}}$  为电子的注入效率, 与钙钛矿层的缺陷密度以及电子传输层/钙钛矿层间的能级匹配有关;  $\eta_{\text{ec}}$  为透明电极对电子的收集效率。

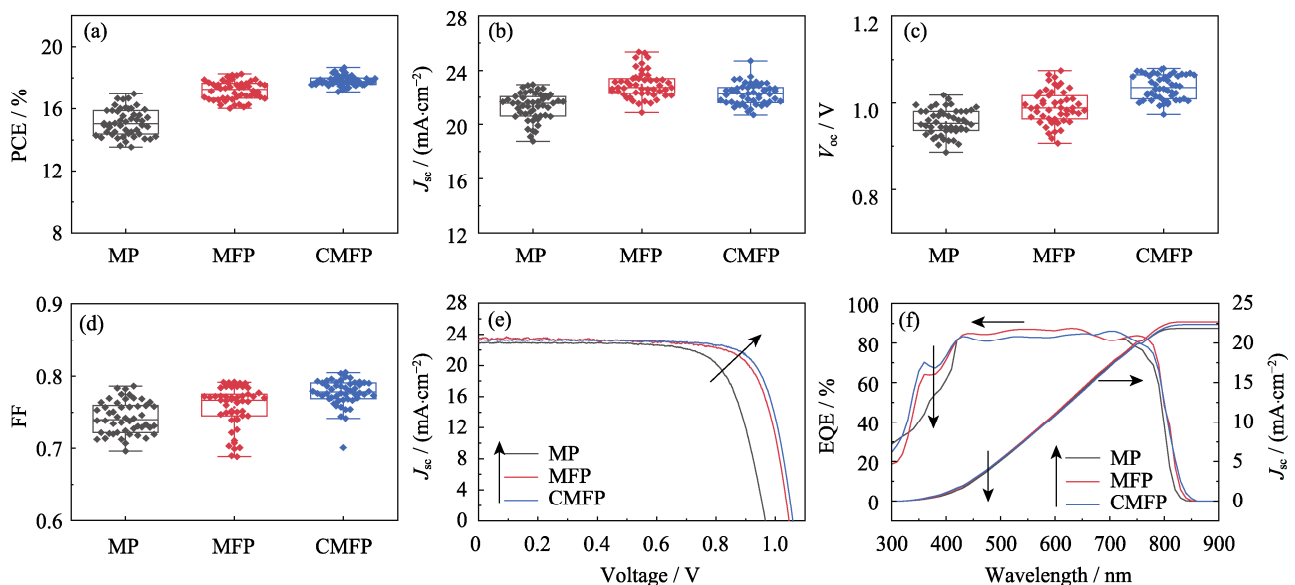


图 3 PSCs 的光电性能

Fig. 3 Photovoltaic performances of PSCs

Statistical diagram of (a) PCE, (b)  $J_{\text{sc}}$ , (c)  $V_{\text{oc}}$ , and (d) FF; (e)  $J-V$  curves; (f) EQE spectra. Colorful figures are available on website

表 1 三种钙钛矿太阳能电池的光电性能参数

Table 1 Photovoltaic parameters of three types of perovskite solar cells

Sample	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	FF	PCE/%	PCE <sub>max</sub> /%
MP	21.32±0.99	0.95±0.03	0.74±0.02	15.11±0.86	16.31
MFP	22.94±0.98	0.99±0.04	0.76±0.03	17.18±0.61	18.87
CMFP	22.24±0.77	1.03±0.03	0.78±0.02	17.83±0.33	19.34

因为三种 PSCs 使用相同的透明电极, 所以  $\eta_{ec}$  保持一致, 本研究主要聚焦于阳离子掺杂对  $\eta_{lh}$  和  $\eta_{inj}$  的影响。

为了探索阳离子掺杂对薄膜  $\eta_{lh}$  的影响, 本研究测试了紫外-可见光谱图和稳态光致发光(PL)谱图。图 4(a)表明, 掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  增强了薄膜在 550~810 nm 范围内的吸光度且吸收边出现了明显的红移。根据紫外-可见光谱图计算<sup>[24]</sup>得到样品

的 Tauc 图(图 4(b)), 相应的带隙  $E_g$  列于其中。MP 的带隙为 1.61 eV, MFP 和 CMFP 的带隙均为 1.55 eV, 说明  $\text{FA}^+$  掺杂可以降低薄膜的带隙。由于  $\text{Cs}^+$  的掺杂量较少, 因此基本不影响薄膜的  $E_g$ 。薄膜的光致发光(PL)谱图如图 4(c)所示, MP( $\lambda_{max}=774$  nm)的发射峰红移了 27 nm(MFP 和 CMFP 的  $\lambda_{max}=801$  nm), 说明掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  拓宽了薄膜的吸光范围。带隙越小, 其吸光范围越大, 与图 4(a, c)结果一致, 综合得到三种薄膜的  $\eta_{lh}$  大小顺序为  $\text{MP}<\text{MFP}<\text{CMFP}$ 。

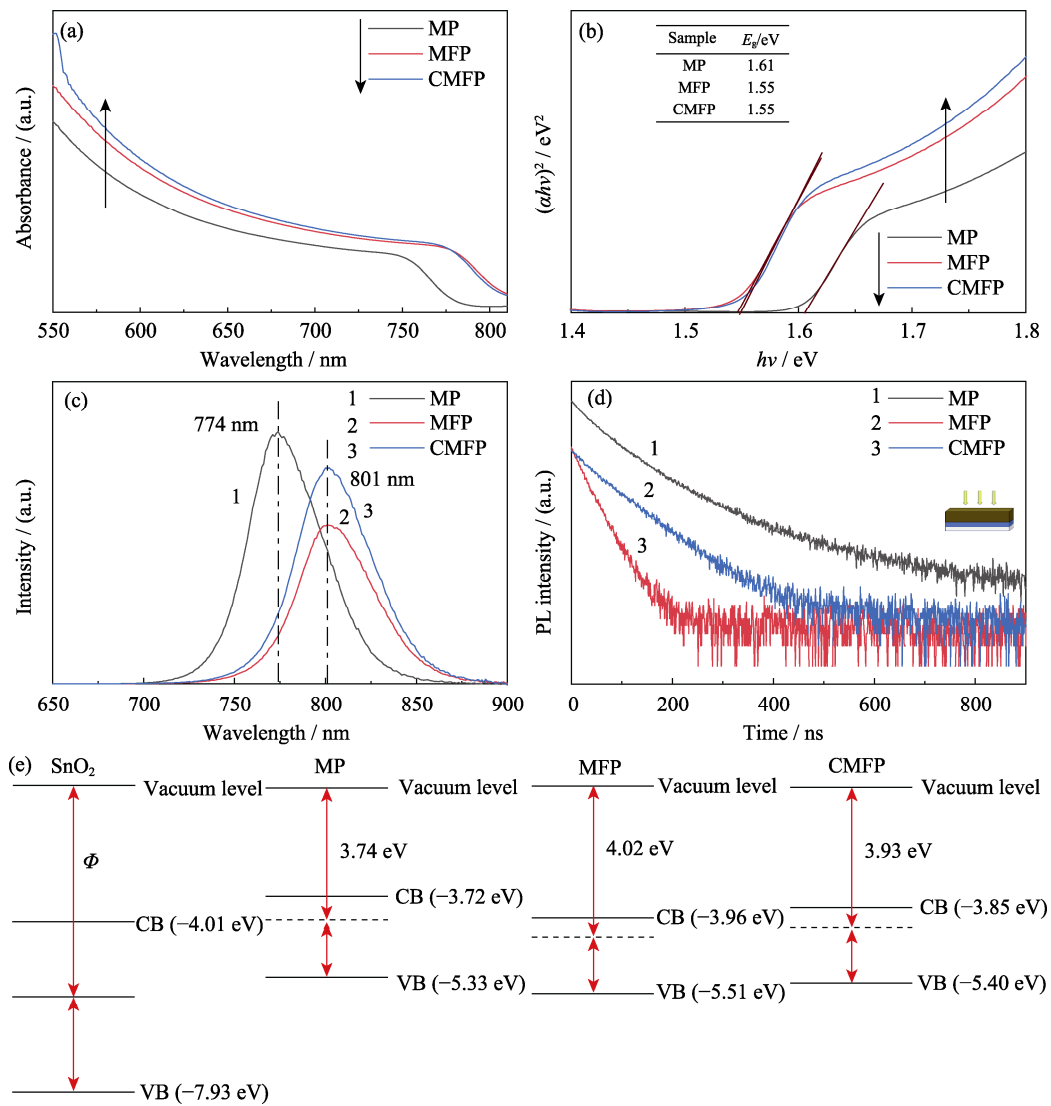


图 4 三种钙钛矿薄膜的光电特性和能级结构

Fig. 4 Photoelectric properties and energy levels of three perovskite films

(a) UV-Vis absorption spectra; (b) Tauc plots; (c) PL and (d) TRPL spectra excited from the perovskite layer; (e) Energy level schematics of three samples



薄膜的  $\eta_{inj}$  是影响  $J_{sc}$  的另一重要因素, 首先从钙钛矿一侧激发薄膜, 测试 PL 和时间分辨光致发光(TRPL)图谱, 定性表征其薄膜内部缺陷诱导的非辐射性复合。如图 4(c)所示, 三种薄膜的 PL 强度大小顺序为 MFP<CMFP<MP, 表明掺杂  $FA^+$  增强了薄膜非辐射复合, 而  $Cs^+$  在一定程度上可以抑制这种非辐射复合。为了更直观地反映钙钛矿薄膜中缺陷密度和载流子复合行为, 使用双指数函数(式(2))<sup>[25]</sup> 拟合 TRPL 谱(图 4(d)), 结果列于表 S2:

$$y = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right) \quad (2)$$

式中,  $\tau_1$  表示钙钛矿表面和界面处的光生载流子寿命(快过程), ns;  $\tau_2$  表示钙钛矿晶粒内部的光生载流子寿命(慢过程), ns;  $A_1$  和  $A_2$  分别表示这两个过程的相对振幅,  $y_0$  表示常数。

平均载流子寿命  $\tau_{mean}$  可以用来衡量薄膜整体的缺陷密度,  $\tau_{mean} = B_1\tau_1 + B_2\tau_2$ 。其中,  $B_i = \frac{A_i\tau_i}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}$  ( $i=1,2$ ),  $B_1$  和  $B_2$  分别表示对应过程的相对贡献值。如图 4(d)所示, 三种 PSCs 的缺陷密度大小顺序为 MP<CMFP<MFP, 说明掺杂  $Cs^+$  在一定程度上抑制了薄膜缺陷, 与 PL 测试结果(图 4(c))一致。此外,  $\eta_{inj}$  还与电子传输层/钙钛矿层间的能级匹配有关, 因此对薄膜进行紫外光电子能谱(UPS)测试(图 S1)。由图 S1(a~d)计算得到各薄膜的功函数( $\Phi$ ), 由图 S1(e, f)计算得到薄膜相对于真空的价带位置( $E_{VB}^F$ ), 结果列于表 S3。

如图 4(e)所示, MFP 具有最高的功函数( $\Phi=4.02$  eV)以及最低的  $E_{CB}$ (-3.96 eV), 因此 MFP 钙钛矿与  $SnO_2$  之间的能级势垒( $\Delta E$ )最小, 表明引入  $FA^+$  可以改善电荷收集, 增大  $\eta_{inj}$ , 而掺杂  $Cs^+$  略微增大了能级势垒  $\Delta E$ , 因此三种电池的电子传输层与光吸收层间的能级势垒  $\Delta E$  大小顺序为 MFP<CMFP<

MP。一般能级势垒越小, 器件电流密度越大, 因此三种钙钛矿太阳能电池的  $J_{sc}$  大小顺序为 MP<CMFP<MFP, 这可能是因为电子传输层/钙钛矿层间的能级匹配在电流密度的影响因素中占据重要地位。以上结果表明, 掺杂  $FA^+$  有利于提高 PSCs 的  $J_{sc}$ ,  $Cs^+$  掺杂会略微降低电池的  $J_{sc}$ 。

开路电压  $V_{oc}$  可以被定义为<sup>[26]</sup>:

$$V_{oc} = (E_{Fermi} - E_N) / q \quad (3)$$

其中,  $E_{Fermi}$  表示电子传输材料的准费米能级,  $E_N$  为空穴传输层的能斯特电势。电子传输层中收集的电子越多,  $E_{Fermi}$  越高, 则  $V_{oc}$  越大。因此  $V_{oc}$  的大小与界面间的能级匹配、电子的界面传输性质以及器件的复合阻抗( $R_{rec}$ )密切相关。而填充因子 FF 本质上代表了抽取光伏器件中光生载流子的难易程度, 串联电阻( $R_s$ )减小和并联电阻( $R_{rec}$ )增大都有利于提高器件的填充因子。

图 4(e)是三种钙钛矿薄膜能带排列情况, CMFP 的  $E_{CB}$  和  $\Phi$  相比 MFP 均向上移动, 这种能带结构有利于减少电荷复合, 因此  $Cs^+$  掺杂可以增大电池的开路电压  $V_{oc}$ 。

透过 FTO 激发进行 PL 和 TRPL 测试(图 5(a, b)), 拟合结果(表 S4)能够反映电子从钙钛矿层传输到  $SnO_2$  的速率, 即电子的抽取速率。CMFP、MFP 和 MP 的  $\tau_1$  分别为 8.21、35.40 和 75.22 ns, 一般  $\tau_1$  越小表明电子从钙钛矿传输到  $SnO_2$  的速率越快, 因此电子抽取速率的大小顺序为 MP<MFP<CMFP。根据公式(3),  $SnO_2$  导带中收集的电子越多,  $E_{Fermi}$  越高, 因此掺杂  $FA^+$  和  $Cs^+$  均有利于提高电池的  $V_{oc}$ 。

为了探究整个 PSCs 中的载流子复合行为, 测试了三种电池的暗态电化学阻抗谱(EIS), 结果如图 5(c)所示。MP、MFP 和 CMFP 的  $R_{rec}$  分别为 4932、7261 和 10890  $\Omega \cdot cm^2$ , 表明引入  $FA^+$  和  $Cs^+$  有利于抑制 PSCs 的载流子复合行为, 降低电压损耗<sup>[27]</sup>, 从而提高电池的  $V_{oc}$ , 由于 CMFP 电池的  $R_s$  最小、 $R_{rec}$

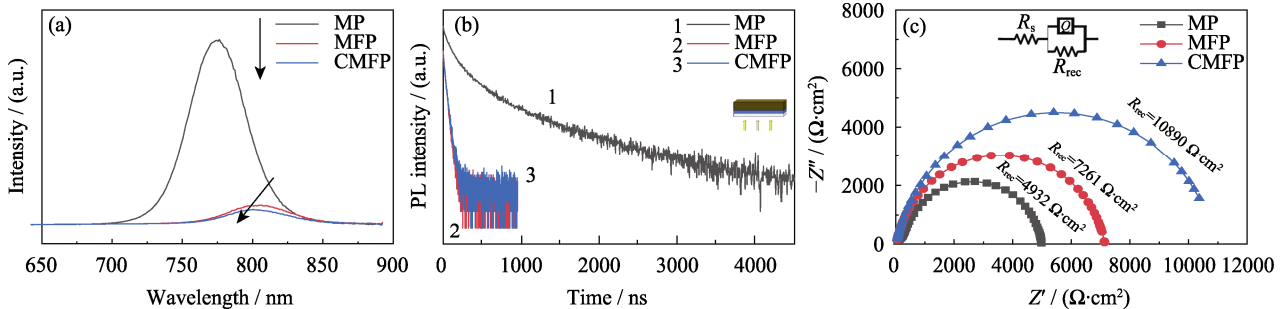


图 5 PSCs 的界面传输和载流子复合特性

Fig. 5 Interface transmission and carrier recombination characteristics of PSCs  
(a) PL and (b) TRPL spectra excited from FTO layer; (c) Dark-state EIS profiles of the device at 0.8 V bias with inset showing an equivalent circuit diagram

最大, 因此 CMFP 电池的  $V_{oc}$  和 FF 最大。

综上所述, 掺杂  $FA^+$  可以全面提高器件的  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$  和 FF, 从而将电池的平均 PCE 从 15.11% 提高到 17.18%; 掺杂  $Cs^+$  有利于进一步优化器件的  $V_{oc}$  和 FF, 最终将电池的平均 PCE 提高到 17.83%。

### 2.3 A 位阳离子掺杂对器件稳定性的影响

长期稳定性测试结果如图 6 所示。为了直观观测电池性能, 用相对数值表征各参数的变化, 即后续测试结果与器件最初相应参数的比值。例如, 将测试过程中得到的  $V_{oc}$  与该器件的初始  $V_{oc}$  的比值, 记为  $V_{noc}$ 。

表 S6 给出了长期稳定性测试结束后各 PSCs 的  $J-V$  相对参数值, MP PSCs 放置 112 d 后  $PCE_n$  为 0.30, MP PSCs 的 FF 和  $J_{sc}$  显著下降, 尤其是  $FF_n$  为 0.54。MFP PSCs 放置 242 d (5808 h) 后,  $PCE_n$  为 0.81, 表明掺入  $FA^+$  后器件的稳定性可以得到显著改善。CMFP PSCs 在测试结束时,  $PCE_n$  最高, 为 0.85, 主要原因是加入  $Cs^+$  明显延缓了  $V_{oc}$ 、FF 和  $J_{sc}$  衰减。

图 7 给出了各 PSCs 在  $(20 \pm 5)^\circ C$ , 相对湿度  $< 5\%$  条件下老化前后的暗态 EIS 图谱, 利用图 5(c) 中的等效电路对其进行拟合, 结果列于表 S5。  $R_{rec}$  减小主要与钙钛矿层以及各界面间缺陷增加有关<sup>[28]</sup>, 在稳定性测试结束后, MP 器件的阻抗降低幅度最大, 意味着电池的缺陷产生速率最快, PCE 下降最严重。  $R_{rec}$  衰减速率的大小顺序为  $CMFP < MFP < MP$ , 这也与电池效率降低速率的大小顺序(图 6)相一致, 说明掺杂  $FA^+$  和  $Cs^+$  有利于抑制载流子复合, 提高电池的长期稳定性。

热稳定性测试结果如图 8 所示, 相对数值列于表 S7。由图 8 可以看出, 各电池的  $J-V$  参数均明显下降, 但下降的幅度有所不同。三种电池性能衰减速率的大小顺序为  $CMFP < MFP < MP$ 。表 S7 显示, 放置 96 h 后, MP、MFP 和 CMFP 的  $PCE_n$  为 0.70、0.93 和 0.99, MP 的性能下降最快, 器件的  $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF 同时下降, 尤其是  $FF_n$  降到 0.81。

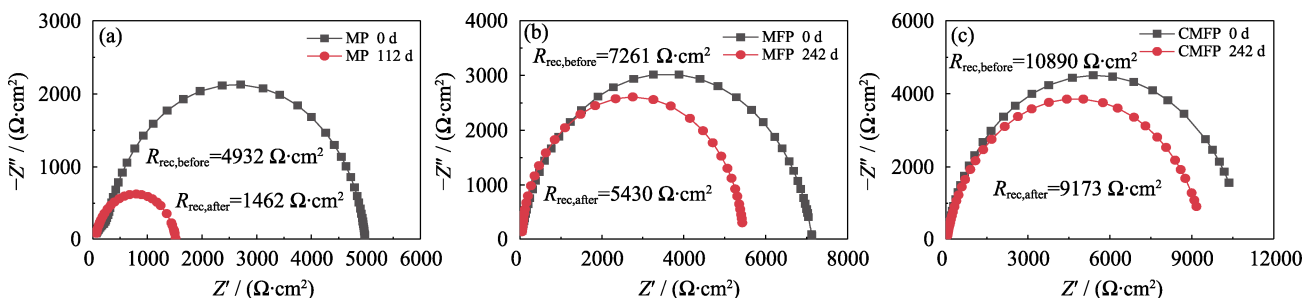


图 7 (a) MP、(b) MFP、(c) CMFP 钙钛矿太阳能电池在  $(20 \pm 5)^\circ C$ , 相对湿度  $< 5\%$  条件下老化前后的暗态 EIS 图谱  
Fig. 7 Dark state EIS profiles of (a) MP, (b) MFP, (c) CMFP PSCs before and after aging at  $(20 \pm 5)^\circ C$  and relative humidity  $< 5\%$

从薄膜的热稳定性测试的归一化 XRD 变化图谱(图 S2(a))中可以看到从 24 h 开始, MP 薄膜开始出现  $PbI_2$  特征峰( $2\theta = 12.7^\circ$ ), 而且该特征峰的相对强度随加热时间延长而迅速增大, 表明 MP 膜的受热分解速率较快。然而图 S2(b, c)显示, 从加热开始至结束, MFP 和 CMFP 均未在  $2\theta = 12.7^\circ$  处出现明显的特征峰, 表明 MFP 和 CMFP 薄膜在整个加热过程中并未发生分解, 这是由于掺杂  $FA^+$  和  $Cs^+$  可以显著提高钙钛矿器件的抗热稳定性。

湿度稳定性测试结果如图 9 所示, 相对数值列于表 S8。图 9 显示, 与热稳定性测试结果相似, 所有 PSCs 性能均有不同程度的下降。表 S8 显示, CMFP 电池的湿稳定性最佳, 放置 96 h 后其 PCE 较原器件仅下降了 16%; 而 MP 和 MFP 电池的 PCE 则分别下降了 44% 和 22%。从图 S3(a)中可以看出, 放置 12 h 以后, MP 在  $2\theta = 12.7^\circ$  处开始出现  $PbI_2$  特征衍射峰, 随着在高湿度环境中放置时间延长, 该特征峰的相对强度逐渐增大。到测试结束时其  $PbI_2$  衍射峰已经非常明显, 薄膜分解现象严重, 表面发黄。图 S3(b, c)显示 MFP 在老化实验 60 h 时出现了  $PbI_2$  特征峰, 而从高湿度老化实验开始到结束, CMFP 在  $2\theta = 12.7^\circ$  处均未产生  $PbI_2$  的特征衍射峰。

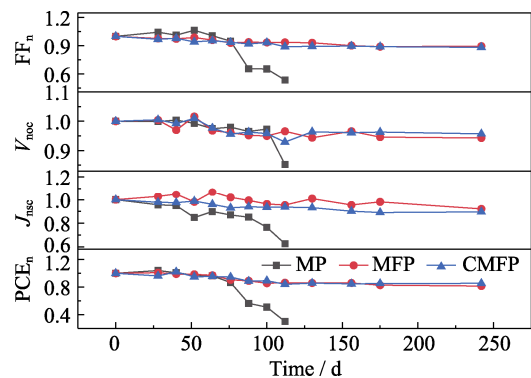


图 6 三种钙钛矿太阳能电池在  $(20 \pm 5)^\circ C$ , 相对湿度  $< 5\%$ , 黑暗条件下的长期稳定性  
Fig. 6 Long-term stabilities of three perovskite solar cells at  $(20 \pm 5)^\circ C$ , relative humidity  $< 5\%$  in the dark

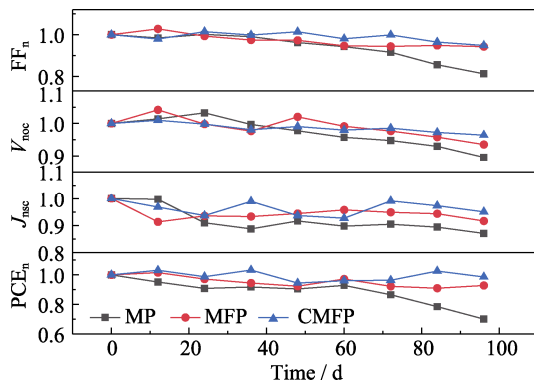


图 8 三种 PSCs 在 $(85\pm 5)$  °C, 相对湿度 20%~30%, 黑暗条件下的热稳定性

Fig. 8 Thermal stability of three PSCs at  $(85\pm 5)$  °C and relative humidity 20%~30% in the dark

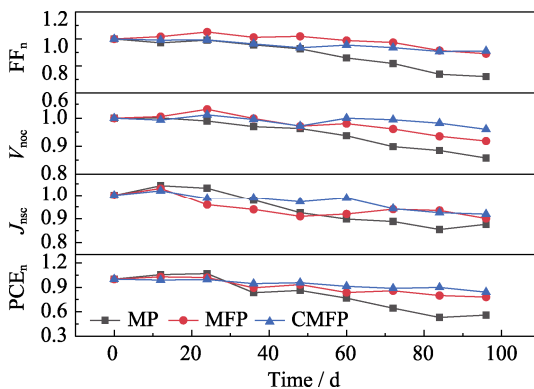


图 9 三种 PSCs 在 $(20\pm 5)$  °C, 相对湿度 80%~90%, 黑暗条件下的湿稳定性

Fig. 9 Wet stability of three PSCs at  $(20\pm 5)$  °C and relative humidity 80%~90% in the dark

这意味着 CMFP 薄膜在整个老化过程中均未发生分解, 说明掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  也可以显著提高钙钛矿器件的抗湿稳定性。

综上所述, 掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  可以全面提高钙钛矿太阳能电池的抗热、抗湿和长期稳定性。

### 3 结论

本研究采用两步旋涂法在空气环境中制备了混合阳离子钙钛矿薄膜并组装成电池, 系统研究了 A 位阳离子掺杂对薄膜微观结构及电池性能的影响。掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  可以增大薄膜晶粒尺寸, 减少晶界, 有利于提高器件的 PCE。这是因为掺杂  $\text{FA}^+$  有利于增大薄膜吸光能力, 降低钙钛矿/ $\text{SnO}_2$  的能级势垒, 抑制载流子复合, 从而全面提高电池的  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  和 FF。而掺杂  $\text{Cs}^+$  有利于降低薄膜的缺陷密度, 提高电子的抽取速率, 抑制非辐射复合, 提高  $V_{oc}$  和 FF, 使 CMFP 的最佳 PCE 为 19.34%。此外, 掺杂  $\text{FA}^+$

和  $\text{Cs}^+$  可以增强钙钛矿晶体结构的稳定性, 改善界面接触, 显著提高电池的长期稳定性, CMFP 在  $(20\pm 5)$  °C, 相对湿度 <5% 的黑暗环境中放置超过 5808 h (242 d), 效率仍保持初始值的 85%。掺杂  $\text{FA}^+$  和  $\text{Cs}^+$  使器件的抗湿和抗热稳定性也得到了全面提高。

#### 补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230098> 查看。

#### 参考文献:

- [1] HUSSAIN A, ARIF S M, ASLAM M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: state of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **71**: 12.
- [2] AKIHIRO K, KENJIRO T, YASUO S, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050.
- [3] MEI A, LI X, LIU L, *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, **345**(6194): 295.
- [4] LEIJTENS T, BUSH K A, PRASANNA R, *et al.* Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors. *Nature Energy*, 2018, **3**(10): 828.
- [5] JIN Y K, LEE J W, JUNG H S, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(15): 7867.
- [6] VALADI K, GHARIBI S, TAHERI-LEDARI R, *et al.* Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, **19**(3): 2185.
- [7] AVA T T, MAMUN A A, MARSILLAC S, *et al.* A review: thermal stability of methylammonium lead halide based perovskite solar cells. *Applied Sciences*, 2019, **9**(1): 188.
- [8] ZHANG C, WANG Y, LIN X, *et al.* Effects of A site doping on the crystallization of perovskite films. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(3): 1372.
- [9] GONG J, GUO P, BENJAMIN S E, *et al.* Cation engineering on lead iodide perovskites for stable and high-performance photovoltaic applications. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, **27**(4): 1017.
- [10] KNIGHT A J, BORCHERT J, OLIVER R D J, *et al.* Halide segregation in mixed-halide perovskites: influence of A-site cations. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**(2): 799.
- [11] YANG Y, GAO J, CUI J R, *et al.* Research progress of perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(11): 1131.
- [12] CHU Z Y, LI G L, JIANG Z H, *et al.* Recent progress in high-quality perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(10): 1035.
- [13] WELLER M T, WEBER O J, CHARLES B. Phase behaviour and composition in the formamidinium-methylammonium hybrid lead iodide perovskite solid solution. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(40): 15375.
- [14] YIN W J, YANG J H, KANG J, *et al.* Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(17): 8926.
- [15] CONINGS B, DRIJKONINGEN J, GAUQUELIN N, *et al.* Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(15): 1500477.
- [16] LU H, LIU Y, AHLAWAT P, *et al.* Vapor-assisted deposition of



- highly efficient, stable black-phase FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Science*, 2020, **370(6512)**: 74.
- [17] EPERON G E, STRANKS S D, MENELAOU C, *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7(3)**: 982.
- [18] YU B, SHI J, TAN S, *et al.* Efficient (>20%) and stable all-inorganic cesium lead triiodide solar cell enabled by thiocyanate molten salts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(24)**: 13436.
- [19] PELLET N, GAO P, GREGORI G, *et al.* Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53(12)**: 3151.
- [20] JASON J, GABKYUNG, CHUA R M, *et al.* Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature*, 2021, **590(7847)**: 587.
- [21] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9(6)**: 1989.
- [22] SUSANA R, FRANCISCO I J, DIEGO B, *et al.* Insight into the role of guanidinium and cesium in triple cation lead halide perovskites. *Solar RRL*, 2021, **5(12)**: 2100586.
- [23] WANG Z, LI R, HUO X. Efficient and stable TiO<sub>2</sub> nanorod array structured perovskite solar cells in air: co-passivation and synergistic mechanism. *Ceramics International*, 2022, **48(12)**: 17950.
- [24] LEE J W, SEOL D J, CHO A N, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>. *Advanced Materials*, 2014, **26(29)**: 4991.
- [25] KOH T M, FU K, FANG Y, *et al.* Formamidinium-containing metal-halide: an alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(30)**: 16458.
- [26] GUO M, ZHANG M, LI R, *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating on the performance of flexible dye sensitized solar cell based on TiO<sub>2</sub> nanoarrays/upconversion luminescence composite structure. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(6)**: 590.
- [27] HAGFELDT A, GRAETZEL M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chemical Reviews*, 1995, **95(1)**: 49.
- [28] BI D, YI C, LUO J, *et al.* Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature Energy*, 2016, **1(10)**: 16142.

补充材料:

# 超长稳定的混合阳离子钙钛矿 太阳能电池性能优化研究

马婷婷<sup>1,2</sup>, 汪志鹏<sup>1,2</sup>, 张梅<sup>1,2</sup>, 郭敏<sup>1,2</sup>

(北京科技大学 1. 钢铁冶金新技术国家重点实验室; 2. 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

## S1 实验方法

### S1.1 实验试剂

碘化铅(PbI<sub>2</sub>, 99.99%)、碘化甲铵(MAI, 99.90%)、碘化甲脒(FAI, 99.90%)、碘化铯(CsI, 99.90%)、氯化甲铵(MACl, 99.90%)和 Spiro-OMeTAD(99.50%), 均购自西安宝莱特光电科技有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.90%)、二甲基亚砜(DMSO, 99.80%)和异丙醇(IPA, 99.80%)购自阿拉丁试剂有限公司; SnO<sub>2</sub> 胶体溶液(质量分数 15%)购自阿法埃莎(中国)化工有限公司。FTO 导电玻璃(14 Ω·cm<sup>-2</sup>)购自武汉晶格太阳能科技有限公司; 金颗粒(99.999%)购自中诺新材(北京)科技有限公司。

### S1.2 实验表征及测试

在 AM 1.5G 模拟太阳光的照射下, 采用电化学工作站(CHI660C, CH Instruments, Inc., 美国)测量 PSCs 的 *J-V* 曲线。使用标准硅电池校准光强为 100 mW·cm<sup>-2</sup>, 以短弧氙灯(CHF-XM-500W, 中国)为光源, 在 0~1.2 V 范围内, 以 100 mV·s<sup>-1</sup> 的扫速线性扫描得到测试结果。电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试在黑暗中(频率范围: 0.1 Hz~0.1 MHz, 0.8 V)进行。采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD, Rigaku Dmax2500, 日本)表征样品的物相结构, 使用 Cu Kα1(1.5056 Å)

和 40 kV 高压稳定电源, 扫速为 10 (°)/min。使用 Supra-55(德国)高分辨率扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)研究样品的微观形态, 工作电压为 10 kV。外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)测试采用 QER-3011 (Enlitech)测试系统测试电池的单色光光电转换效率, 测试波长范围 300~900 nm, 步长 10 nm。使用紫外-可见分光光度计(TU-1901, Beijing Persee)获得紫外-可见吸收光谱, 扫描范围 300~850 nm。采用紫外光电子能谱仪(Thermo Scientific NEXSA)表征样品的电子结构(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS), 气压为 5×10<sup>-9</sup> mbar。使用稳态瞬态荧光光谱仪(FLS980, 爱丁堡)获得稳态光致发光(Photoluminescence, PL)和时间分辨光致发光(Time Resolved Photoluminescence, TRPL)光谱, 激发波长和发射波长分别为 470 和 770 nm(810 nm)。

**长期稳定性测试:** 将三种未封装的电池置于干燥器中((20±5) °C, 相对湿度<5%), 避光保存, 每隔 12 d 测试电池的 *J-V* 性能。

**热稳定测试性:** 将三种未封装的电池置于 85 °C 加热板上加热 12 h(空气中), 然后在室温下放置 1 h 冷却, 为一次循环, 测试电池的 *J-V* 曲线。

**湿稳定性测试:** 将三种未封装的电池放在密封容器((20±5) °C, 80%~90% RH)内, 并置于避光处。每隔 12 h, 测试电池的 *J-V* 性能。

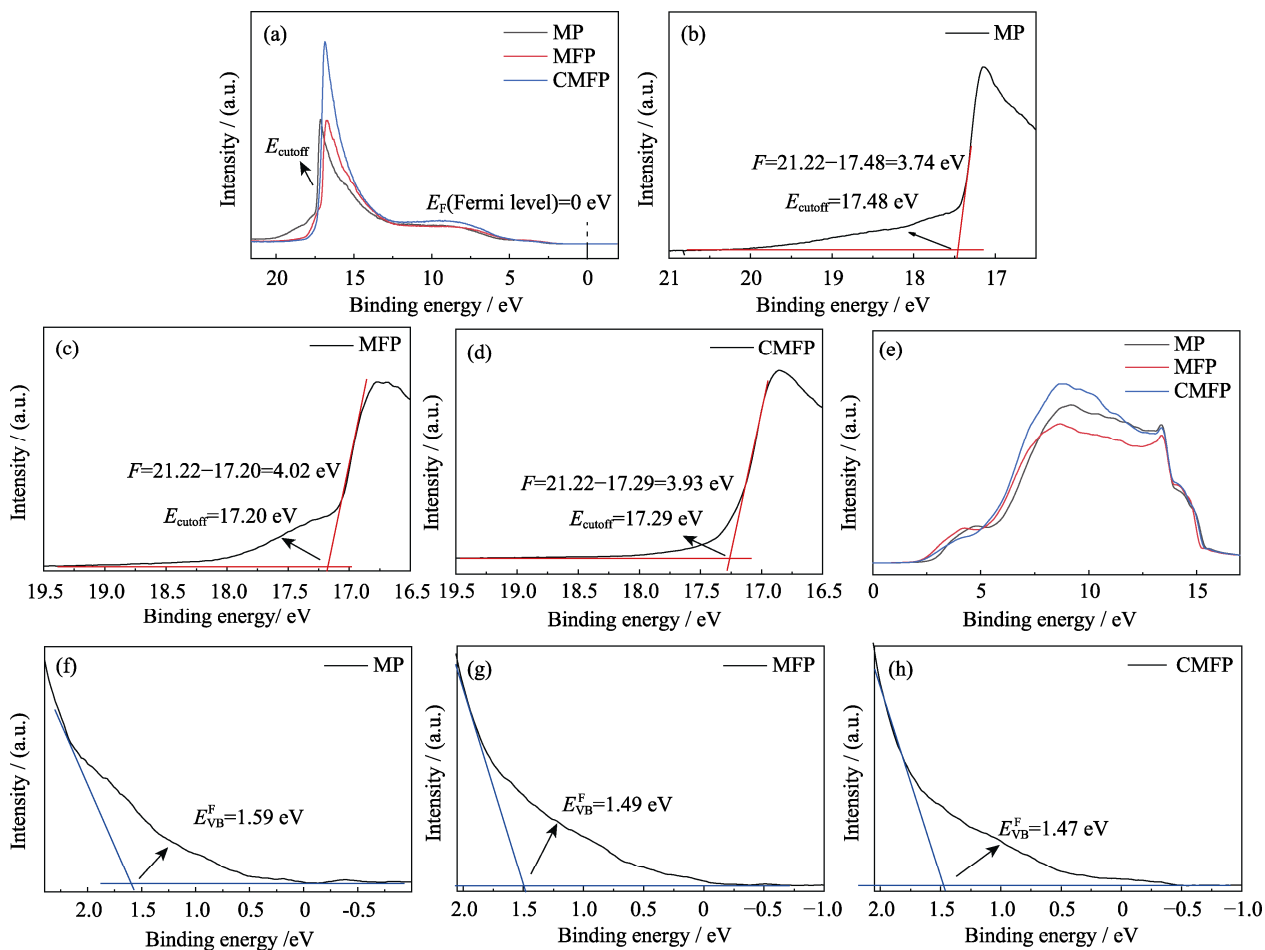


图 S1 三种钙钛矿薄膜的 UPS 图谱

Fig. S1 UPS profiles of three perovskite films

(a) UPS full spectra; UPS spectra corresponding to the secondary electron cutoff region for (b) MP, (c) MFP, (d) CMFP; (e) UPS valence band spectra; UPS spectra of the valence band top region with respect to the Fermi level for (f) MP, (g) MFP, (h) CMFP

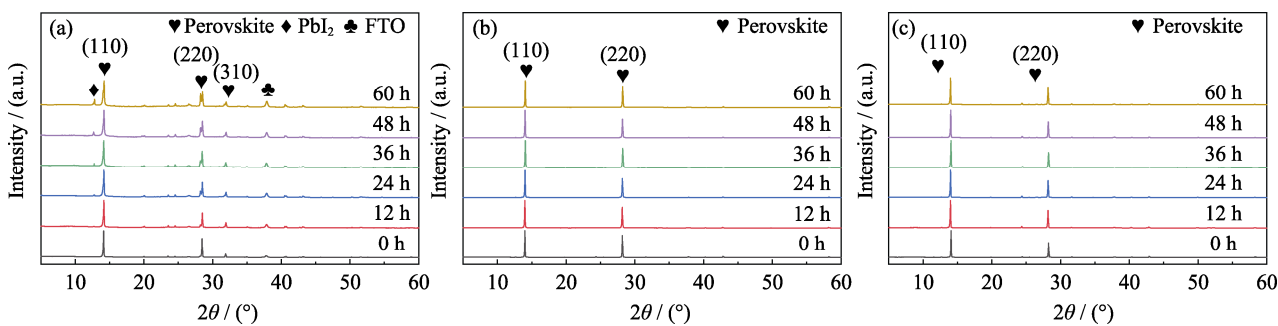


图 S2 在 85 °C, 相对湿度 20%~30%条件下, 三种钙钛矿薄膜随时间变化的 XRD 图谱

Fig. S2 XRD patterns of three perovskite thin films over time at 85 °C, 20%~30% RH

(a) MP; (b) MFP; (c) CMFP

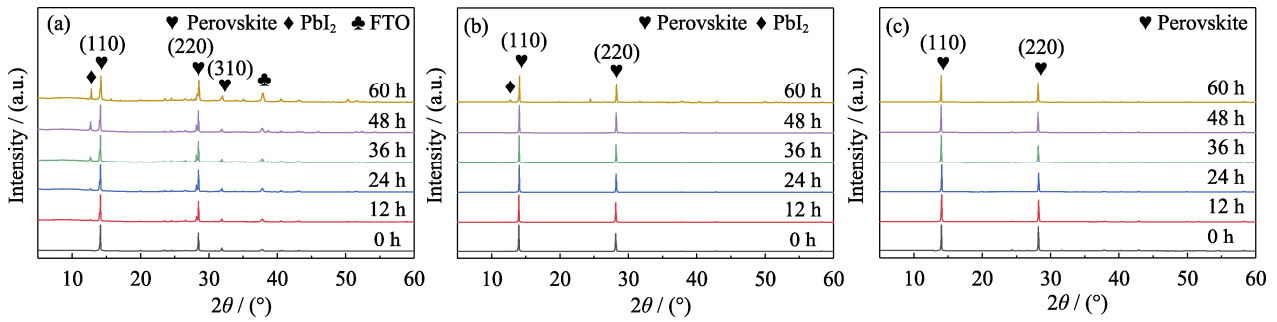


图 S3 在(20±5) °C, 相对湿度 80%~90%条件下三种钙钛矿薄膜随时间变化的 XRD 图谱

Fig. S3 XRD patterns of three perovskite thin films over time at (20±5) °C, 80%–90% RH

(a) MP; (b) MFP; (c) CMFP

表 S1 三种性能最佳的 PSCs 的性能参数(图 3(e)和图 S1)

Table S1 Performance parameters of three best performing PSCs (Fig. 3 (e) and Fig. S1)

Sample	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	FF	$\text{PCE}_{\text{max}}/\%$	Integrated current density/ $(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
MP	22.87	0.97	0.74	16.34	21.87
MFP	23.48	1.05	0.76	18.66	22.71
CMFP	23.30	1.06	0.78	19.34	22.37

表 S2 从钙钛矿一侧激发瞬态光谱(图 4(d))的拟合结果

Table S2 Fitting results of transient spectra (Fig. 4(d)) excited from the perovskite side

Sample	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$B_1$	$B_2$	$\tau_{\text{mean}}/\text{ns}$
MP	33.64	96.21	0.45	0.55	68.05
MFP	31.70	81.41	0.68	0.32	47.61
CMFP	26.51	77.12	0.22	0.78	65.99

表 S3 由 UPS 图谱(图 S1)计算得到的三种钙钛矿薄膜的  $E_{\text{VB}}$  和  $E_{\text{CB}}$ Table S3  $E_{\text{VB}}$  and  $E_{\text{CB}}$  of three perovskite films calculated from UPS profiles (Fig. S1)

Sample	$\Phi/\text{eV}$	$E_{\text{VB}}^{\text{F}}/\text{eV}$	$E_{\text{VB}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}/\text{eV}$	$E_{\text{CB}}/\text{eV}$
MP	3.74	1.59	-5.33	1.61	-3.72
MFP	4.02	1.49	-5.51	1.55	-3.96
CMFP	3.93	1.47	-5.40	1.55	-3.85

表 S4 从 FTO 一侧激发瞬态光谱(图 5(b))的拟合结果

Table S4 Fitting results of transient spectra (Fig. 5(b)) excited from the FTO side

Sample	$\tau_1'/\text{ns}$	$\tau_2'/\text{ns}$	$B_1'$	$B_2'$
MP	75.22	422.18	0.47	0.53
MFP	35.4	21.42	0.38	0.62
CMFP	8.21	34.52	0.76	0.24

表 S5 EIS(图 7)数据的拟合结果

Table S5 Fitting results of EIS (Fig. 7) data

Long-term stability		$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{\text{rec}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{\text{nrec}}$
Before testing	MP	32.40	4932	—
	MFP	27.18	7261	—
	CMFP	21.84	10890	—
After testing	MP	47.99	1462	0.30
	MFP	39.88	5430	0.75
	CMFP	34.16	9173	0.84



表 S6 三种 PSCs 经长期稳定性测试后的  $J-V$  相对参数值  
**Table S6 Relative  $J-V$  values of three PSCs after long-term stability testing**

Sample	$FF_n$	$V_{noc}$	$J_{nsc}$	$PCE_n$
MP	0.54	0.85	0.63	0.30
MFP	0.90	0.94	0.92	0.81
CMFP	0.88	0.96	0.90	0.85

表 S7 三种 PSCs 经热稳定性测试后的  $J-V$  相对数值  
**Table S7 Relative  $J-V$  values of three PSCs after thermal stability testing**

Sample	$FF_n$	$V_{noc}$	$J_{nsc}$	$PCE_n$
MP	0.81	0.89	0.87	0.70
MFP	0.94	0.94	0.92	0.93
CMFP	0.95	0.96	0.95	0.99

表 S8 三种 PSCs 经湿稳定性测试后的  $J-V$  相对数值  
**Table S8 Relative  $J-V$  values of three PSCs after wet stability testing**

Sample	$FF_n$	$V_{noc}$	$J_{nsc}$	$PCE_n$
MP	0.72	0.86	0.88	0.56
MFP	0.89	0.92	0.90	0.78
CMFP	0.91	0.96	0.92	0.84