

## n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

李晓果 张欣 施则骄 张海娟 朱成军 詹义强

### Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

Li Xiao-Guo Zhang Xin Shi Ze-Jiao Zhang Hai-Juan Zhu Cheng-Jun Zhan Yi-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158803 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190468

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 钙钛矿太阳能电池近期进展

Recent research progress in perovskite solar cells

物理学报. 2016, 65(23): 237902 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237902>

#### 钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038802>

#### 新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 033301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.033301>

#### 钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell

物理学报. 2015, 64(3): 038402 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038402>

#### 高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

#### 平面型钙钛矿太阳能电池温度相关的光伏性能时间响应特性

Temperature-dependent time response characteristic of photovoltaic performance in planar heterojunction perovskite solar cell

物理学报. 2016, 65(18): 188801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.188801>

专题：钙钛矿光电器件与物理

# n-i-p 结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展\*

李晓果<sup>1)</sup> 张欣<sup>2)</sup> 施则骄<sup>3)</sup> 张海娟<sup>3)</sup> 朱成军<sup>1)†</sup> 詹义强<sup>2)3)‡</sup>

1) (内蒙古大学物理科学与技术学院, 内蒙古自治区半导体光伏技术重点实验室, 呼和浩特 010021)

2) (复旦大学工程与应用技术研究院, 上海 200433)

3) (复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433)

(2019年4月1日收到; 2019年5月3日收到修改稿)

近年来有机-无机杂化钙钛矿材料因其吸收系数高、成本低廉、制备工艺简单等优点吸引了大批科研人员进行研究, 目前在实验室制备的电池能量转换效率已经超过 23%. 钙钛矿太阳能电池一般采用溶液法逐层制备, 在此过程中由于退火温度、结晶速率等因素的影响, 钙钛矿内部以及界面会产生大量的缺陷, 这些缺陷会增加载流子复合概率, 降低载流子寿命, 严重影响钙钛矿太阳能电池的性能. 因此研究和理解钙钛矿的缺陷对制备高效钙钛矿太阳能电池至关重要. 本文讨论了在正式结构中, 钙钛矿太阳能电池缺陷的产生以及缺陷对钙钛矿太阳能电池的影响, 分析了不同材料钝化电子传输层/钙钛矿层界面以及钙钛矿层/空穴传输层界面缺陷的机理, 对比了不同钝化材料对钙钛矿太阳能电池光伏性能的影响, 总结了界面钝化材料在钙钛矿太阳能电池中的作用. 最后指出了钙钛矿太阳能电池钝化缺陷的研究趋势和发展方向.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 缺陷钝化, 界面修饰**PACS:** 88.40.H-; 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.68.20190468

## 1 引言

随着人类社会的高速发展, 人们对于化石燃料的需求迅速增加, 化石燃料的日渐枯竭以及其在使用中对环境造成的污染等问题, 迫使人类寻找和开发新型能源实现可持续发展. 太阳能作为可持续的清洁能源很好地解决了环境和能源需求之间的矛盾. 光伏发电是利用太阳能的有效手段之一, 由于其成本较低、清洁无污染、安全可靠等优点, 吸引了大批研究者的注意, 具有巨大的发展潜力. 目前市场上的太阳能电池主要以硅基太阳能电池为主, 但其制备原料是高纯硅, 成本高昂, 提纯工艺繁琐,

严重地限制了硅基太阳能电池在商业化应用上的进一步发展.

近年来, 有机-无机金属卤化物钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 因其吸收系数高、带隙可调、成本低廉、制备工艺简单等优点迅速成为了光伏领域的研究热点. 经过近 10 年的快速发展, 实验室电池的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 从 2009 年的 3.8%<sup>[1]</sup> 迅速增加到 2018 年的 23.7%, 已经接近单晶硅太阳能电池的效率<sup>[2]</sup>, 同时限制其产业化发展的稳定性问题也得到了极大的改善<sup>[3-5]</sup>. PSCs 能迅速达到如此高的效率, 得益于简单的器件结构以及钙钛矿材料本身优良的光电性能. PSCs 结构有两种:

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11564027) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [cjzhu@imu.edu.cn](mailto:cjzhu@imu.edu.cn)‡ 通信作者. E-mail: [yqzhan@fudan.edu.cn](mailto:yqzhan@fudan.edu.cn)

正式 (n-i-p) 结构和反式 (p-i-n) 结构, 其中 n-i-p 结构 PSCs 效率更高, 得到了更多的关注. n-i-p 结构 PSCs 包括: 透明导电玻璃/电子传输层 (electron transport layer, ETL)/钙钛矿吸光层 (perovskite light absorbing layer)/空穴传输层 (hole transport layer, HTL)/金属电极, 其中, ETL, HTL 和 Perovskite 一般都通过低温溶液法工艺制备, 由于退火温度、结晶速率等因素的影响, 在钙钛矿中很容易出现各种缺陷. 研究发现缺陷 (特别是 ETL/Perovskite, Perovskite/HTL 界面缺陷) 会增加载流子复合概率, 严重影响 PSCs 的效率<sup>[6,7]</sup>. 要进一步提高 PSCs 的效率, 必须解决缺陷对电池的影响. 目前研究者采用了改善工艺、溶液掺杂、界面修饰等多种方法降低 PSCs 的缺陷态密度, 其中界面修饰是有效降低缺陷的方法, 通过在材料表面引入修饰层钝化缺陷, 提高器件的性能.

本文主要论述在 n-i-p 结构 PSCs 中界面钝化的研究进展, 首先简要介绍钙钛矿材料的晶体结构及光电特性、钙钛矿缺陷的形成以及缺陷对 PSCs 的影响, 重点分析了不同材料钝化 ETL/Perovskite 和 Perovskite/HTL 界面缺陷的机理, 对比了不同钝化材料对 PSCs 光伏性能的影响, 总结了界面钝化材料在 PSCs 中的作用. 最后指出 PSCs 缺陷钝化的研究趋势和发展方向.

## 2 钙钛矿晶体结构以及光电性质

### 2.1 钙钛矿的晶体结构

钙钛矿是指晶体结构与钛酸钙相类似的化合物, 其化学式通常表示为  $ABX_3$ , 晶体结构示意图如图 1 所示, 其中  $A$  为半径较大的有机阳离子, 例如:  $CH_3NH_3^+$  (MA),  $NH_2CHNH_2^+$  (FA) 等有机基团, 也可以是无机阳离子  $Cs^+$  等;  $B$  为金属阳离子, 通常为  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ;  $X$  一般为卤素阴离子  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  以及它们的组合. 钙钛矿晶体结构的稳定性可以通过容忍因子  $t$  进行计算:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (1)$$

其中,  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_X$  分别代表  $A$ ,  $B$ ,  $X$  各自的离子半径. 在常温下,  $t$  值的大小在 0.9—1 内时, 晶体能够维持稳定<sup>[8]</sup>. 如果  $t$  的值比较小, 体系结构的稳定性降低, 会出现一些形变或者扭曲, 从而降低晶体

的对称性.  $t$  值发生较大变化时, 还会使得体系发生一定的相变<sup>[9]</sup>.

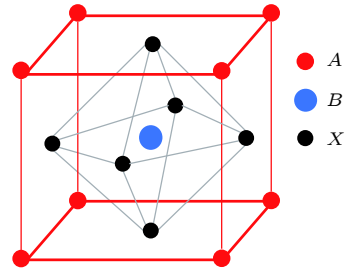


图 1 钙钛矿晶体结构示意图

Fig. 1. Structure diagram of perovskite crystal.

### 2.2 钙钛矿的光电性质

以  $MAPbI_3$  为例, 作为直接带隙材料, 即电子在跃迁时不需要声子的辅助, 有利于光吸收, 其禁带宽度约为 1.5 eV, 能够吸收整个可见光范围内的太阳光<sup>[10]</sup>. 同时, 钙钛矿材料具有较高的光吸收系数, 600 nm 处的光吸收系数达到  $5.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, 有利于充分利用太阳光.  $MAPbI_3$  另一个优点是载流子扩散距离可以达数百纳米,  $Cl$  掺杂的  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  载流子扩散长度可以超过  $1 \mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>, 这意味着光照条件下产生的光生载流子可以有效地扩散到 PSCs 的电荷传输层上, 从而获得较高的 PCE. 钙钛矿材料中采用  $Br$  取代部分  $I$  可以有效地调节材料的带隙, 可控的带隙也为开发高性能叠层电池提供了依据<sup>[13-15]</sup>.

## 3 钙钛矿的缺陷

### 3.1 缺陷的形成

在理想半导体晶体结构中每个原子都有相应的固定位置, 没有缺陷和间隙. 而实际情况下, 由于晶体生长以及后处理过程影响, 晶体结构中会出现大量缺陷. 钙钛矿薄膜是一种多晶材料, 拥有丰富的晶界, 晶界的存在会导致错位的形成, 图 2 所示为钙钛矿晶体中的点缺陷种类以及形成的机制<sup>[16]</sup>. 材料中的杂质会进入到晶格中, 从而引入间隙缺陷; 退火过程中部分元素脱离晶体表面, 形成空位缺陷; 同时, 离子的移动和替换会形成反位缺陷. 研究者通过理论计算得出溶液法制备的钙钛矿薄膜的表面缺陷主要是空位、间隙和反位三种点缺陷<sup>[17,18]</sup>. 这些缺陷可以在禁带中引入过渡能级, 当过渡能级

靠近导带或者价带时形成浅能级缺陷. 被浅能级捕获的载流子很大可能脱离陷阱回到导带或者价带, 因此浅能级缺陷对载流子复合率影响较小<sup>[19]</sup>. 当过渡能级位于禁带中间三分之一范围内时会形成深能级缺陷, 被深能级缺陷捕获的电荷必然会发生非辐射复合过程, 不利于 PSCs 中载流子的萃取<sup>[20]</sup>. 在 PSCs 中深能级缺陷主要位于晶界以及界面, 导致陷阱辅助复合的发生<sup>[21]</sup>, 会严重影响钙钛矿材料的电导率、自由电荷迁移率和电荷寿命<sup>[22]</sup>.

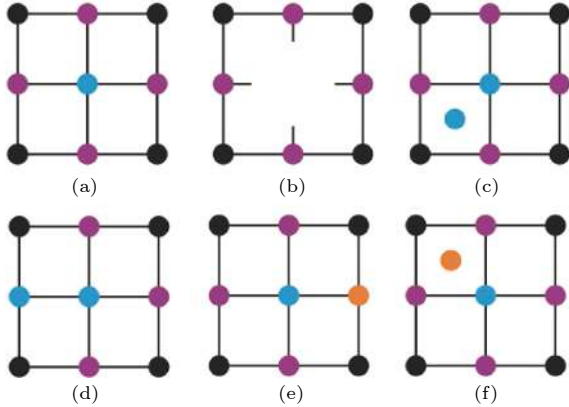


图 2 晶体缺陷类型<sup>[16]</sup> (a) 完美晶体结构; (b) 空位缺陷; (c) 间隙缺陷; (d) 反位替代缺陷; (e) 替位杂质缺陷; (f) 间隙杂质缺陷

Fig. 2. Types of crystal defects<sup>[16]</sup>: (a) perfect lattice; (b) vacancy defects; (c) interstitial defects; (d) antisite substitution defects; (e) substitutional impurity; (f) interstitial impurity.

### 3.2 缺陷对钙钛矿太阳能电池的影响

理想情况下钙钛矿材料价带中的基态电子在光照下被激发到导带中形成自由电荷, 并在钙钛矿材料中传输、通过界面转移或者直接发生“带-带”辐射复合. 而在自由电荷的运输过程中缺陷会捕获一部分自由电荷, 破坏了钙钛矿的理想光物理特性, 使得 PSCs 的光电性能降低. 被浅能级缺陷捕获的电荷相比导带或价带中的电荷有部分能量损失, 因此浅能级缺陷辅助复合会使材料发光峰的峰位红移<sup>[23]</sup>. 此外, 由于浅能级缺陷接近导带或者价带, 其捕获的电子通过光吸收可以重新激发到导带中<sup>[19]</sup>, 所以浅能级缺陷并不会对 PSCs 产生严重的影响. 深能级缺陷捕获的电荷会与反电荷发生湮灭 (即非辐射复合过程), 将部分或全部电能以声子的形式释放到相邻的晶格中. 非辐射复合过程会降低 PSCs 中稳态电子/空穴密度、电荷寿命和电荷扩散长度, 从而导致 PSCs 性能的严重下降<sup>[24]</sup>.

电荷传输是指半导体中的自由电荷在电场作用下快速地通过晶体晶格的过程, 在此过程中一部分自由电荷与散射体 (声子、杂质和缺陷) 相互作用或被空位俘获<sup>[25]</sup>, 从而影响电荷的传输过程. 在 PSCs 中为了获得较高 PCE, 自由电荷必须在被缺陷俘获或散射之前传输足够远的距离, 以便被电极收集. 但是钙钛矿中缺陷的存在会增加电荷被捕获的概率并导致电荷散射<sup>[26]</sup>, 从而影响电荷的传输.

钙钛矿层中费米能级的分裂决定了最大的开路电压 (open current voltage,  $V_{oc}$ )<sup>[25]</sup>:

$$V_{oc,max} = \left(\frac{1}{q}\right) (E_{Fn} - E_{Fp}) \quad (2)$$

其中  $E_{Fn}$  和  $E_{Fp}$  分别代表钙钛矿中电子和空穴准费米能级. 为了进一步提高光电压, 界面效应至关重要, 界面处载流子的积累会产生界面静电势, 有利于费米能级的分裂从而增加  $V_{oc}$ . 钙钛矿表面缺陷引起的界面复合可以直接影响  $V_{oc}$ . 考虑非辐射损失  $V_{oc}$  可通过下式计算<sup>[27]</sup>:

$$V_{oc} \approx V_{oc,max} - \frac{K_B T}{e} \ln EQE_{EL}^{-1} = V_{oc,max} - \Delta V_{oc,non-rad}, \quad (3)$$

从 (3) 式可以看出, 非辐射损失越大,  $V_{oc}$  降低得越多. 而 Hou 等<sup>[28]</sup> 和 Tress 等<sup>[29]</sup> 认为非辐射损失主要来源于电荷传输层, 因此钝化这些缺陷导致的非辐射复合中心有利于提高 PSCs 的  $V_{oc}$ .

PSCs 的迟滞是指在 PSCs 性能测试过程中电流-电压 ( $I-V$ ) 曲线会随测试时电压扫描方向的不同而明显不同. 钙钛矿吸收层内部、接近表面的区域和界面处拥有大量的缺陷<sup>[30]</sup>, 这些缺陷可以充当电子和空穴的陷阱, 并在正向偏置工作条件下被填充, 在界面形成良好的 p 型或 n 型接触. 在短路情况下, 由于电荷的传输, 缺陷重新空出, 此时获得的 PCE 会偏低<sup>[31]</sup>, 这与 PSCs 的滞回现象一致. 因此钝化界面缺陷可以明显降低迟滞现象<sup>[32,33]</sup>.

外部环境 (例如, 水分、氧气和光照) 和内部固有因素 (例如, 离子迁移、电子迁移以及界面反应) 都会造成钙钛矿降解. 从本质上讲, 所有这些因素都与钙钛矿中存在的缺陷有关<sup>[34]</sup>. 在 PSCs 中带电的缺陷可能吸附空气中的水使缺陷达到电平衡, 这会导致氧化物或者氢氧化物的形成, 引起有机基团脱附使钙钛矿转变为碘化铅, 逐渐引起钙钛矿发生不可逆的分解反应<sup>[35]</sup>. MAPbI<sub>3</sub> 薄膜在光照下暴露于氧气中会导致超氧化物 ( $O_2^-$ ) 的形成.

O<sup>2-</sup> 能使 MA<sup>+</sup> 去质子化引起 MAPbI<sub>3</sub> 的分解<sup>[36]</sup>. 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算表明, 晶体结构中的 I 空位缺陷作为反应介质对促进超氧化物的形成起着关键作用<sup>[37]</sup>. TiO<sub>2</sub> 的光催化作用在界面处产生的缺陷也是造成钙钛矿降解的主要原因之一<sup>[38]</sup>.

## 4 钙钛矿太阳能电池界面缺陷钝化

### 4.1 电子传输层与钙钛矿层界面缺陷钝化

钙钛矿中的缺陷会影响 PSCs 载流子复合、电荷传输、V<sub>oc</sub>、迟滞以及稳定性, 因此大量的研究工作通过不同的方法引入中间层来钝化界面处的缺陷. 在 n-i-p 结构中, 电子传输层氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 和氧化锡 (SnO<sub>2</sub>) 表面的 O 缺陷以及在 MAPbI<sub>3</sub> 中碘空位和碘反位缺陷会引起深的电子空穴陷阱能级, 形成非辐射复合中心<sup>[39]</sup>, 严重影响 PSCs 的性能<sup>[40,41]</sup>. 很多文献都报道了通过引入卤素原子钝化碘缺陷. Yuan 等<sup>[27]</sup> 采用真空蒸镀的方法在 SnO<sub>2</sub> 表面引入适当厚度的氟化锂 (LiF) 钝化 SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> 界面缺陷, 钝化后器件的 V<sub>oc</sub> 从 1.06 V 增加到了 1.16 V. 从等式 (3) 可以看出, V<sub>oc</sub> 的大小与载流子的非辐射复合紧密相关, V<sub>oc</sub> 的提高从侧面反映了表面深能级缺陷态的减少. 同时, 接触

电容也可以反映缺陷态密度<sup>[27]</sup>, 电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 结果显示 LiF 修饰过的器件接触电容更低, 进一步证明了 LiF 的钝化作用. 通过对比 LiF 和 PbF<sub>2</sub> 的钝化效果, 表明 F<sup>-</sup> 可能填补了钙钛矿中的卤素原子缺失导致的空位缺陷. Wang 等<sup>[42]</sup> 通过在 SnO<sub>2</sub> 上旋涂一定量的氯化钾 (KCl) 的水溶液钝化 SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> 界面和体内的缺陷, Yin 等<sup>[18]</sup> 的研究表明钙钛矿中的 I<sup>-</sup> 和 MA<sup>+</sup> 迁移会造成空位缺陷, 而 K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的离子半径较小, 具有较强的移动性. 如图 3(a) 所示, 界面处的 K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 离子在退火过程中可以由界面扩散到薄膜内部晶界处, K<sup>+</sup> 离子移动到空隙位置, Cl<sup>-</sup> 会占据卤素原子的空位, 形成界面体内双钝化, 实现了 19.44% 的最高效率<sup>[42]</sup>. Son 等<sup>[43]</sup> 认为 K<sup>+</sup> 不仅能抑制 I<sup>-</sup> 的迁移, 还能降低电池的迟滞现象. Li 等<sup>[44]</sup> 通过旋涂法将 CsBr 引入到 TiO<sub>2</sub> 表面钝化 TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> 界面缺陷, 发现 CsBr 不仅可以降低 TiO<sub>2</sub> 的功函数, 使其导带向真空能级移动 0.2 eV, 有利于载流子的传输, 还可以增加钙钛矿的结晶度, 得到大晶粒致密的钙钛矿薄膜. 通过热导纳谱 (thermal admittance spectroscopy, TAS) 计算发现 CsBr 修饰后界面处的陷阱态密度由 5 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 降低到了 2 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, 证明 CsBr 可以抑制 TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>

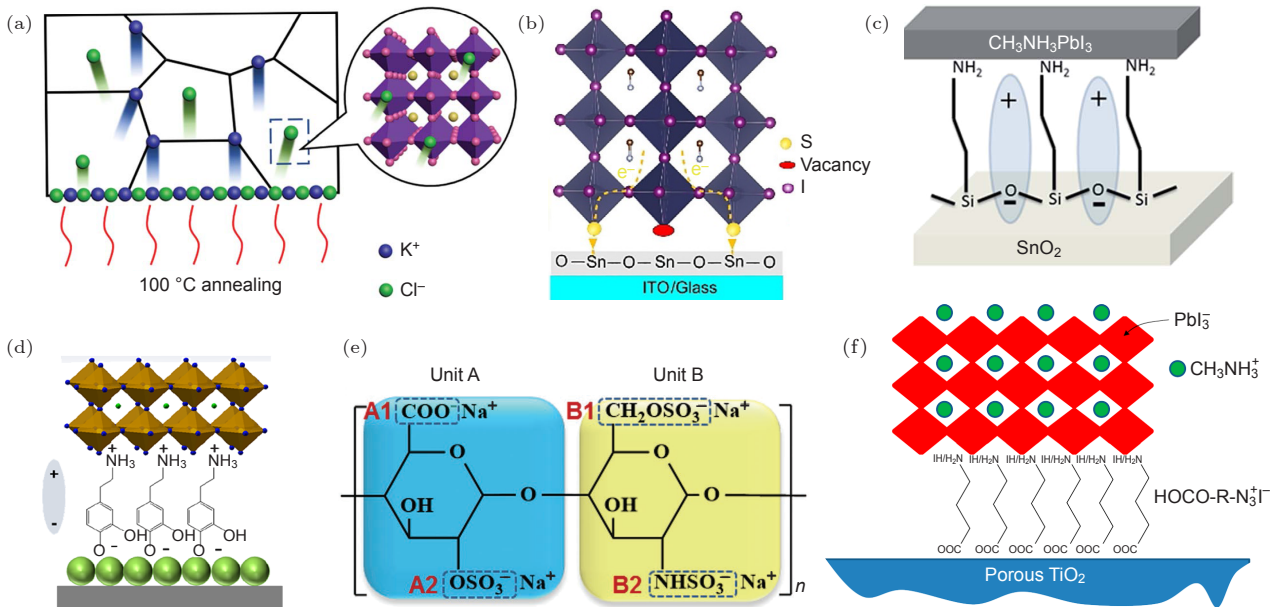


图 3 (a) KCl 钝化缺陷原理图<sup>[42]</sup>; (b) 硫酸钾钝化缺陷示意图<sup>[45]</sup>; (c) APTES 钝化缺陷原理图<sup>[46]</sup>; (d) DA 钝化缺陷原理图<sup>[48]</sup>; (e) HS 的结构式<sup>[49]</sup>; (f) HOCO-R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 在界面处的结构<sup>[50]</sup>

Fig. 3. (a) Schematic diagram of KCl passivation defects<sup>[42]</sup>; (b) schematic diagram of potassium xanthate passivation defects<sup>[45]</sup>; (c) schematic diagram of APTES passivation PSCs interface defects<sup>[46]</sup>; (d) schematic diagram of DA passivation PSCs interface defects<sup>[48]</sup>; (e) diagram structure of HS<sup>[49]</sup>; (f) structure of HOCO-R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> at interface<sup>[50]</sup>.

界面缺陷的产生,器件的平均效率由 11.5% 增加到了 15.3%. 除此之外, CsBr 的存在可以降低 TiO<sub>2</sub> 的光活性, 减缓紫外光对钙钛矿薄膜造成的分解, 提高器件的稳定性.

Wang 等<sup>[45]</sup>通过低温条件下在 SnO<sub>2</sub> 表面沉积磺酸钾的方法, 引入 S 元素来钝化 SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 界面处缺陷. 通过 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究发现在 SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub>/S 衬底上旋涂 PbI<sub>2</sub> 后, SnO<sub>2</sub>/S/PbI<sub>2</sub> 中 Pb 的 4f 轨道结合能发生了改变, 如图 3(b) 所示, 界面处的 S 原子和钙钛矿界面处未完全配位的 Pb 发生配位反应. 为了验证缺陷的钝化作用, 进行了稳态荧光光谱 (steady-state photoluminescence, PL) 测试, 结果发现硫化后钙钛矿的 PL 出现很强的猝灭, 同时 PL 峰位发生了蓝移, 表明界面缺陷被钝化<sup>[23]</sup>. 基于硫化的 SnO<sub>2</sub> 得到的器件效率从 16.5% 增加到了 18.4%, 同时迟滞现象得到抑制, 证明了 S 可以有效地钝化缺陷, 加速界面载流子传输<sup>[45]</sup>.

Yang 等<sup>[46]</sup>采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷自组装单层 (APTES SAM) 修饰 SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 界面. APTES SAM 主要有 2 个作用: 与 SnO<sub>2</sub> 发生化学反应同时改变 Perovskite 的形貌; 如图 3(c) 所示, 其末端官能团在 SnO<sub>2</sub> 表面形成偶极子, 能降低 SnO<sub>2</sub> 的功函数并扩大 SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 异质结的内建电势促进光生载流子的分离, 加速电荷的萃取. 稳态 PL 结果显示 PL 峰位从 776 nm 蓝移到 768 nm, 说明缺陷态减少, 这可能是由于 APTES SAM 末端官能团可以通过氢键相互作用 (N—H...I) 钝化钙钛矿表面的缺陷的结果<sup>[47]</sup>. 除此之外, APTES SAM 还可以阻止电子回流, 有效降低界面复合, 使最优电池的效率超过 18%. 如图 3(d) 所示, Huo 等<sup>[48]</sup>采用多巴胺自组装单分子层 (DA SAM) 修饰 SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 界面, 提高了钙钛矿太阳能电池的效率. 将 SnO<sub>2</sub> 衬底浸入 3-羟基酪胺盐酸盐溶液中诱导产生 DA SAM, 修饰后电池的 PCE 从 14.05% 增加到了 16.87%<sup>[48]</sup>.

You 等<sup>[49]</sup>采用生物分子肝素钠 (HS) 修饰 MAPbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 界面, 降低了缺陷态浓度, 提高了器件的稳定性. HS 的结构如图 3(e) 所示, DFT 计算表明 TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 界面钝化是由于 HS 中的官能团—COO<sup>-</sup>, —SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Na<sup>+</sup> 与 MAPbI<sub>3</sub> 中未配位的 Pb<sup>2+</sup>, I 以及 TiO<sub>2</sub> 中的 Ti<sup>4+</sup> 相互反应导致的. 钝化

后器件效率从 17.2% 增加到 20.1%. 由于 HS 中的—COO<sup>-</sup> 可以与 TiO<sub>2</sub> 反应降低 TiO<sub>2</sub> 的疏水性, 提高钙钛矿的结晶度, 所以可得到均匀致密的钙钛矿薄膜. 由于晶粒变大, 晶界减少, 所以晶界缺陷明显降低. 除此之外, HS 还可以降低器件的迟滞现象, 增加 MAPbI<sub>3</sub> 的环境稳定性, 空气中储存 70 d 后器件的效率仍能保持 85% 的原始效率.

拥有 [HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I 结构的氨基酸衍生物也可以用作界面修饰层钝化 TiO<sub>2</sub>/Perovskite 界面, 能够有效降低 TiO<sub>2</sub> 表面的缺陷密度, 抑制界面复合率<sup>[50]</sup>. Ogomi 等<sup>[50]</sup>研究了三种不同长度烷基的氨基酸: 丙氨酸 (AlaH<sup>+</sup>I<sup>-</sup>)、β-甘氨酸 (GlyH<sup>+</sup>I<sup>-</sup>) 和 γ-氨基酸 (GABAH<sup>+</sup>I<sup>-</sup>) 对缺陷的影响, 界面结构如图 3(f) 所示, 将 TiO<sub>2</sub> 衬底浸入 [HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I 的乙醇溶液中, 由于 HOOC—与 TiO<sub>2</sub> 发生化学反应, 所以可以在 TiO<sub>2</sub> 上得到单层 [HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I. 随着—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—长度的增加, 器件的性能得到提升, 瞬态吸收谱研究证明了 [HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I 可以降低 TiO<sub>2</sub> 中的电子与 Perovskite 中的空穴在 TiO<sub>2</sub>/Perovskite 界面的复合率. 原始 TiO<sub>2</sub> 中浅能级缺陷密度约为 10<sup>16</sup>—10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>, 经过 [HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I 钝化后, 缺陷态密度降低到了 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>, 表明 [HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I 对 TiO<sub>2</sub> 表面缺陷有明显的钝化作用. 除此之外, 由于—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>I 与 PbI<sub>2</sub> 发生配位反应, 可以促进 PbI<sub>2</sub> 结晶, 有利于钙钛矿晶粒的生长, 基于修饰后的器件效率达到了 12%. Shih 等<sup>[51]</sup>认为氨基酸侧链中—CH<sub>3</sub> 可以遏制氨基之间氢键的相互作用, 提高钙钛矿薄膜的结晶度, 从而使器件性能得到提高. Shih 等采用 L-丙氨酸 (L-alanine, LA) 修饰 TiO<sub>2</sub>/Perovskite 界面, 使 PCE 从 10.76% 增加到了 14.22%<sup>[51]</sup>.

Sidhik 等<sup>[41]</sup>研究了石墨烯纳米片 (GnPs) 在 TiO<sub>2</sub> 基 MAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿太阳能电池中的应用, 通过在 TiO<sub>2</sub> 与钙钛矿层之间引入 GnPs 来修饰界面, 发现 GnPs 可以有效地钝化 TiO<sub>2</sub> 表面的氧缺陷. 除了钝化缺陷外, GnPs 还可以轻微改变 TiO<sub>2</sub> 附近的化学环境, 从而影响 TiO<sub>2</sub> 的能带结构, 提高载流子的传输特性, 得到的最高效率为 19.23%, 相比未修饰的 TiO<sub>2</sub> 器件效率提高了 27%, 而且迟滞现象明显减小, 稳定性也得到提高. Chen 课题组<sup>[52]</sup>采用 Li 掺杂分散分布的多孔 TiO<sub>2</sub> 的方法钝

化 TiO<sub>2</sub>/Perovskite 界面缺陷, 得到了高效稳定的钙钛矿太阳能电池. 首先合成了介孔分层 TiO<sub>2</sub> 纳米结构, 这种结构的 TiO<sub>2</sub> 具有更加优异的性能<sup>[53]</sup>. 通过研究 Li-TiO<sub>2</sub> 的 XPS 发现, Li<sup>+</sup>的存在可以将 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti<sup>4+</sup>还原为 Ti<sup>3+</sup>, 从而钝化 TiO<sub>2</sub> 晶格中由于 O 空位导致的电子缺陷和陷阱态. 由于缺陷态的减少, 提高了 TiO<sub>2</sub> 的电荷传输能力, 使短路电流密度 (short-circuit current density,  $J_{sc}$ ) 从 22.46 mA/cm<sup>2</sup> 增加到了 23.91 mA/cm<sup>2</sup>, 同时, 填充因子 (fill factor, FF) 从 68.93% 提高到了 74.11%, 开路电压  $V_{oc}$  从 1.01 V 增加到了 1.03 V, 电池的迟滞现象也有明显地降低. 其中 FF 和  $V_{oc}$  的提高是由于 Li<sup>+</sup>降低了载流子的复合概率, 提高了载流子的传输和收集, 最终采用 Li-TiO<sub>2</sub> 纳米结构的器件效率从 15.64% 提高到了 18.25%.

综上所述, 不同材料钝化缺陷的原理不同, 卤化物通常钝化钙钛矿中的卤素原子空位缺陷. 而含有不同官能团的分子根据官能团的不同, 钝化的缺陷也不尽相同, 例如, -COOH 可以通过化学键钝

化 TiO<sub>2</sub> 表面 O 空位缺陷, -NH<sub>2</sub> 则可以通过氢键钝化钙钛矿表面缺陷, S 原子可以和未完全配位的 Pb 形成化学键, 从而钝化缺陷. 缺陷的减少可以降低载流子复合概率, 促进电荷的传输与萃取, 从而提高 PSCs 的性能. 从表 1 数据可以看出, 随着缺陷态密度的降低, 器件的  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  和 FF 都有不同程度上的提高. 总的来讲界面修饰材料钝化 ETL/Perovskite 界面有以下 5 个作用: 1) 钝化界面缺陷, 降低载流子的复合概率, 减少非辐射复合损失, 提高 PSCs 的  $V_{oc}$ ; 2) 修饰界面, 增加表面的浸润性, 提高钙钛矿薄膜的结晶度, 减少晶界; 3) 改变能级, 促进载流子的转移, 减少电荷积累; 4) 提高稳定性; 5) 减小迟滞. 通过对比钝化效果以及对 PSCs 的影响可以发现, 具有 -COOH 和 -NH<sub>2</sub> 官能团的分子对器件性能提升更加全面, 不仅可以钝化 ETL/perovskite 界面的缺陷, 还可以和 TiO<sub>2</sub> 反应, 促进界面载流子的传输, 增加 Perovskite 的结晶度. 因此具有这种官能团的有机分子是更加优秀的界面钝化材料.

表 1 钝化和不钝化 ETL/Perovskite 界面钙钛矿太阳能电池的性能  
Table 1. Performance of perovskite solar cells with and without passivation on ETL/Perovskite interface.

Interface to be modified	Modifier		$V_{oc}/V$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	PCE/%	文献
SnO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub>	LiF	W	1.15	21.62	0.73	18.33	[27]
		W/O	1.08	20.40	0.71	15.60	
SnO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub>	KCl	W	1.12	21.82	0.79	19.44	[42]
		W/O	1.08	21.59	0.76	18.12	
TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub>	CsBr	W	1.06	20.70	0.75	16.30	[44]
		W/O	0.99	18.70	0.69	13.10	
SnO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	Xanthate	W	1.06	22.61	0.70	18.41	[45]
		W/O	1.03	21.74	0.73	16.56	
SnO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	APTES SAM	W	1.06	20.84	0.66	14.69	[46]
		W/O	1.16	21.23	0.69	17.03	
SnO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	DA SAM	W	1.05	21.80	0.73	16.87	[48]
		W/O	1.04	19.96	0.67	14.05	
TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	Li-TiO <sub>2</sub>	W	1.03	23.91	0.74	18.25	[52]
		W/O	1.01	22.46	0.69	15.64	
TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	HS	W	1.11	23.34	0.77	20.10	[49]
		W/O	1.09	21.29	0.74	17.20	
TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	GABAH <sup>+</sup> I <sup>-</sup>	W	1.00	19.20	0.62	12.00	[50]
		W/O	—	—	—	8.00	
TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	LA	W	0.99	22.40	0.64	14.22	[51]
		W/O	0.95	17.08	0.66	10.76	
TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub>	GnPs	W	1.00	23.67	0.69	15.14	[41]
		W/O	0.97	22.33	0.80	19.23	

## 4.2 钙钛矿层与空穴传输层界面缺陷钝化

在钙钛矿太阳能电池制备过程中, 退火过程容易使钙钛矿表面的 I 和 MA 脱离晶体, 导致在晶体表面或晶界处出现未完全配位的 Pb 原子, 形成电子陷阱态<sup>[18]</sup>. 路易斯酸和路易斯碱作为电子受体和电子给体, 通常被用来钝化钙钛矿中未配位的 Pb 和 I 导致的带电缺陷.

Noel 等<sup>[54]</sup>在旋涂 HTL 之前用路易斯碱噻吩和吡啶处理钙钛矿薄膜表面, 发现路易斯碱处理可以降低非辐射复合损失. 如图 4(a) 所示, 在钙钛矿表面, 由于退火等原因导致 I 空位缺陷, 未完全配位的 Pb 原子出现净正电荷, 钙钛矿材料中的光生电子被正电荷捕获, 如图 4(b) 所示, 噻吩和吡啶可以给未完全配位的 Pb 贡献电子形成配位键或者配位共价键, 从而钝化带电的 Pb 缺陷. 相比标准器件 13.1% 的效率, 经过噻吩修饰的器件效率为 15.3%, 吡啶修饰的器件效率为 16.5%. 为了降低后处理钙钛矿表面时溶剂对钙钛矿薄膜的影响, Jain 等<sup>[55]</sup>采用吡啶蒸汽 (V-pyridine) 钝化 MAPbI<sub>3</sub> 表面缺陷, 效率由 9.5% 提高到了 18.5%.

Abate 等<sup>[47]</sup>利用碘五氟苯 (IPFB) 处理钙钛矿表面钝化 MAPbI<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> 与 2,2,7,7-四 [N,N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9-螺二芴 (Spiro-OMeTAD) 界面的缺陷态, 将退完火的钙钛矿薄膜浸入 IPFB 溶液中几分钟后再用氮气流吹干, 得到 IPFB 修饰的 MAPbX<sub>3</sub>. IPFB 是一种路易斯酸, 它会和卤素离子 (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) 形成超分子配合物, 如图 4(c) 所示. IPFB 可以有效地钝化钙钛矿表面未配位的卤素离子, 这些未配位的卤素离子可能作为空穴陷阱引起界面处电荷积累, 导致非辐射复合, 严重影响 PSCs 的性能.

Song 等<sup>[56]</sup>将 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰醌-二甲烷 (F4TCNQ) 作为中间层修饰 MAPbI<sub>3</sub>/HTL 界面, F4TCNQ 共有两个作用: 表面钝化和界面掺杂. 通过旋涂 F4TCNQ 的氯苯溶液在界面处引入 F4TCNQ, 修饰后器件效率由 15.3% 增加到 18.1%. PL 研究结果显示修饰后缺陷辅助复合发光峰消失, 证明缺陷态减少. 与此同时, F4TCNQ 可以作为电子受体与钙钛矿层在界面形成偶极子, 诱导钙钛矿形成 p 型掺杂, 而界面掺杂会形成能量势垒, 极大地降低相邻材料的界面复合. 基于 F4TCNQ 钝化的钙钛矿太阳能电池获得

了 18.1% 的效率, 并且在未封装时器件的空气稳定性也得到了提升.

氧化石墨烯 (GO) 由于稳定性好、制备成本低、可大规模制备以及溶液中分散性好等优点<sup>[57,58]</sup>, 吸引了大批研究者的关注. Li 等<sup>[59]</sup>将 GO 作为界面修饰层加入到了钙钛矿与空穴传输层界面, 修饰后器件最优效率达到了 15.1%. XPS 结果表明 GO 与钙钛矿层发生相互反应形成了 Pb—O 键. 用高分辨率 XPS 测试 Pb 的 4f 轨道, 发现不稳定的 Pb 原子 (未完全配位的 Pb) 的特征峰明显降低, 即修饰后的钙钛矿薄膜中未配位的 Pb 缺陷减

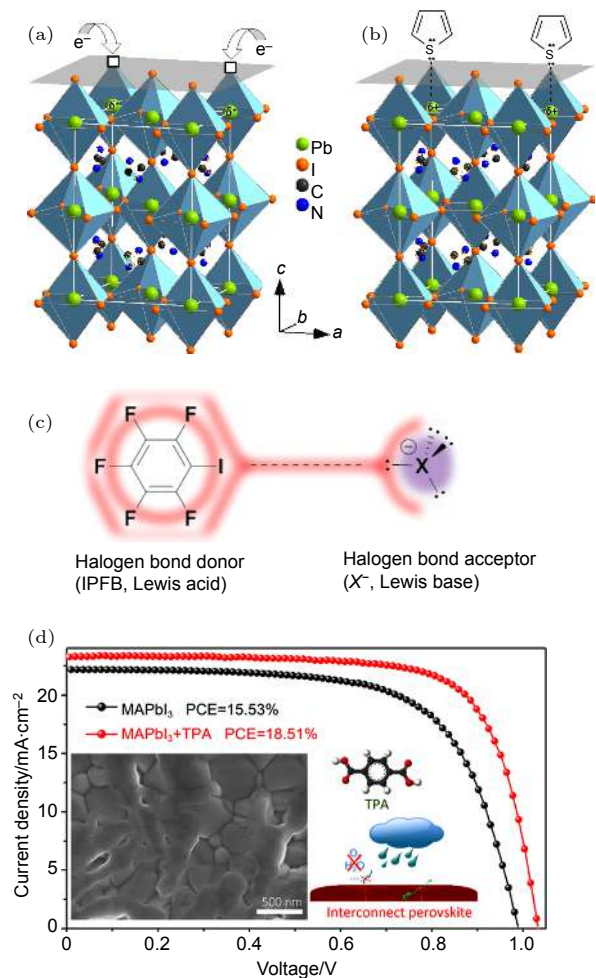


图 4 (a) 钙钛矿表面电子陷阱的产生<sup>[54]</sup>; (b) 吡啶缺陷钝化原理图<sup>[54]</sup>; (c) 碘五氟苯与卤素阴离子之间卤素键作用的示意图<sup>[47]</sup>; (d) TPA 掺杂钙钛矿器件的  $I-V$  曲线, 插图为 TPA 钝化原理图以及钙钛矿薄膜的 SEM 图<sup>[66]</sup>

Fig. 4. (a) Formation of perovskite surface traps<sup>[54]</sup>; (b) schematic diagram of pyridine passivation defects<sup>[54]</sup>; (c) schematic of the halogen bond interaction between the IPFB and halogen anion<sup>[47]</sup>; (d)  $I-V$  curves of TAP-doped perovskite devices, illustrated diagrams is TAP passivation schematic and SEM of perovskite films<sup>[66]</sup>.

少. 此外, 在反式结构中 GO 也被用作修饰层钝化空穴传输层界面缺陷<sup>[60]</sup>.

除了路易斯酸和路易斯碱能钝化钙钛矿表面缺陷之外, 碳链较长的有机胺盐作为前驱体材料制备的二维 (2D) 层状结构钙钛矿材料具有许多独特的性质. 首先, 借助长碳链有机物的疏水特性, 2D 钙钛矿表现出优越的湿度稳定性. 同时, 基于多量子阱结构的 2D 钙钛矿有着独特的激子特性, 其存在的“边缘态”可以提供将激子解离成更长寿命的自由载流子的直接途径<sup>[61]</sup>. 另外, 通过调整有机胺盐烷基链的长度, 可以改变 2D 钙钛矿本身的结构特性和光电性能<sup>[62]</sup>. 在利用 2D 钙钛矿材料对 3D 钙钛矿进行表面修饰时, 通常是在 3D 钙钛矿薄膜上直接旋涂有机胺盐的异丙醇 (IPA) 溶液, 通过改变其浓度来调整厚度. 采用 2D 钙钛矿对 3D 钙钛矿进行表面修饰, 具有以下几点优势<sup>[63,64]</sup>: 1) 提高器件的湿度稳定性; 2) 通过优化能级结构的匹配度, 促进载流子从钙钛矿材料中向传输层材料的传输, 减少反向电子转移和漏电流损失; 3) 降低缺陷态密度, 抑制钙钛矿的离子迁移, 有助于降低光电流滞后现象. Li 等<sup>[65]</sup>通过在 3D MAPbI<sub>3</sub> 薄膜上旋涂一层 2D (ZnPc)<sub>0.5</sub>MA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> (ZnPc) 形成 3D/2D 结构钝化表面缺陷, 提高了器件的性能. 研究发现, 退火时钙钛矿晶体中的 MA<sup>+</sup>可以从 [PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体框架中离开钙钛矿晶格, 导致钙

钛矿发生不可逆的分解; 而疏水性的 ZnPc 可以有效地约束 [PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体框架, 阻止 MA<sup>+</sup>离开, 从而提高钙钛矿的水、热稳定性. 在温度 85 °C、湿度 45% 的环境下放置 250 h, 器件效率只下降了不到 10%. 由于缺陷减少, 器件的滞回也被有效抑制. Hou 等<sup>[66]</sup>在钙钛矿前驱体溶液中加入一定量的对苯二酸 (TPA), 促进了钙钛矿晶粒的横向生长. 如图 4(d) 所示, 钙钛矿晶粒上出现了不规则的片状钙钛矿覆盖在暴露的钙钛矿晶粒上, 使相邻的晶粒部分地结合在一起, 形成晶粒相互连接的钙钛矿薄膜, 同时降低了晶界处的缺陷. 除此之外, TPA 中的羟基与钙钛矿中的 I 之间具有较强的氢键相互作用, 可以抑制 I 的迁移, 提高钙钛矿的稳定性.

在 n-i-p 结构中, 钝化 Perovskite/HTL 界面时已经得到了完全结晶的钙钛矿薄膜, 所以在钝化此界面时需要考虑所用溶剂对钙钛矿薄膜的影响, 必须选择不会对钙钛矿薄膜产生破坏的非极性溶剂. 不同性质的材料会通过形成不同的化学键来钝化界面处的缺陷, 例如氢键、共价键等. 路易斯酸作为电子受体可以通过形成卤素键钝化多余的卤素阴离子; 路易斯碱作为电子给体可以和未完全配位的 Pb 形成配位键钝化 Pb 引起的正电荷缺陷, 一些氧化物也可以通过 Pb—O 键钝化未完全配位的 Pb 缺陷; 2D 结构的钙钛矿由于其独特的结构可以增加钙钛矿晶格的稳定性, 抑制缺陷的形成.

表 2 钝化和不钝化 Perovskite/HTL 钙钛矿太阳能电池的性能

Table 2. Performance of perovskite solar cells with and without passivation on Perovskite/HTL interface.

Interface to be modified	Modifier		$V_{oc}/V$	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	FF	PCE/%	文献
MAPbI <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub> /Spiro-OMeTAD	IPFB	W	1.06	23.38	0.67	15.70	[47]
		W/O	1.02	23.80	0.57	13.00	
MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD	GO	W	1.03	20.00	0.72	14.50	[59]
		W/O	0.93	18.50	0.64	10.00	
MAPbI <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub> /Spiro-OMeTAD	Thiophene	W	0.95	20.70	0.68	13.10	[54]
		W/O	1.02	21.30	0.68	15.30	
MAPbI <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub> /Spiro-OMeTAD	Pyridine	W	0.95	20.70	0.68	13.10	[54]
		W/O	1.05	24.10	0.72	16.50	
MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD	V-pyridine	W	1.15	22.00	0.73	9.50	[55]
		W/O	0.80	19.20	0.63	18.50	
MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD	F4TCNQ	W	1.04	19.40	0.70	15.30	[56]
		W/O	1.06	20.30	0.75	18.10	
MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD	ZnPc	W	1.09	23.23	0.77	19.56	[65]
		W/O	1.08	22.93	0.76	18.83	
MAPbI <sub>3</sub> /Spiro-OMeTAD	TAP	W	1.05	23.49	0.75	18.51	[66]
		W/O	0.99	22.09	0.71	15.53	

通过分析界面钝化层对 PSCs 性能的影响可以将钝化作用分为以下五种: 1) 钝化界面缺陷, 降低缺陷态密度, 减少载流子复合; 2) 改善界面接触, 促进载流子传输; 3) 引起界面极化, 产生内建电场促进光生载流子的分离; 4) 提高 PSCs 的稳定性, 疏水材料可以阻挡水汽扩散对钙钛矿造成的破坏; 5) 降低器件的迟滞现象. 通过对比表 2 中不同材料的钝化效果可以发现, 吡啶蒸汽钝化钙钛矿表面效果比溶液法更加明显, 因此蒸汽法处理钙钛矿表面是一种更合适的钝化方法.

图 5 总结了本文中钝化方法以及钝化机理, 首先, 对于卤素原子缺失导致的空位缺陷, 可以采用卤化物来填补缺失的卤素原子, 本文中主要介绍了 LiF, KCl, CsBr 等卤化物的钝化原理; 对于 A 位的阳离子空位缺陷, 研究发现碱金属  $K^+$  离子可以钝化此类缺陷; 对于含有  $-NH_2$  官能团的钝化材料主要是通过  $NH_2 \cdots I$  氢键的相互作用抑制 I 空位缺陷的形成; 除了这些钙钛矿的缺陷外,  $-COOH$  可以与  $TiO_2$  相互作用从而钝化  $TiO_2$  表面的 O 空位缺陷, 进一步研究发现  $Li^+$  可以将  $Ti^{4+}$  还原为  $Ti^{3+}$ , 降低 O 空位形成的电子陷阱; 对与钙钛矿中的带电缺陷, 可以通过利用路易斯酸和路易斯碱的电子给体和电子受体的性质进行钝化; GO 则可以通过  $Pb-O$  键钝化未完全配位的 Pb, 钝化带正电的 Pb 缺陷; 2D 结构的钙钛矿由于出色的稳定性以及优异的光电性质被用于钝化

3D 钙钛矿表面的缺陷, 研究发现, 2D 钙钛矿可以固定 3D 钙钛矿中离子, 抑制空位缺陷的形成, 同时提高器件的稳定性.

## 5 总结与展望

钙钛矿太阳能电池作为新型太阳能电池, 经过近几年的发展, 在材料以及器件方面都取得了重大的突破, 认证的最高效率已经达到 23.7%. 目前, 大量的研究工作致力于研究钙钛矿太阳能电池界面的性质, 寻找新的钝化材料. 本文介绍了缺陷的形成以及对电池性能的影响, 缺陷的存在会影响太阳能电池的载流子复合、电荷传输、 $V_{oc}$ 、稳定性以及迟滞. 通过界面钝化可以不同程度上增加  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  以及 FF, 从而导致 PCE 的提高. 这些界面钝化材料除了降低缺陷态密度外, 还可改善界面接触和能级排列, 提高稳定性, 降低迟滞现象.

钙钛矿电池的实验研究已取得了很大的进展, 但如何将其大规模、商业化发展才是人类需要解决的最终问题. 为此, 设计合成更加高效且经济的钝化材料是提高钙钛矿太阳能电池走向商业化的关键. 以下三方面将是未来研究者关注的重点: 1) 研究开发具有更低缺陷、更加稳定的电荷传输层, 减少界面缺陷; 2) 设计合成成本低、适应大规模制备工艺的多功能钝化材料, 减少缺陷的同时提高电池的稳定性; 3) 优化钙钛矿太阳能电池制备工艺, 抑制钙钛矿缺陷的形成.

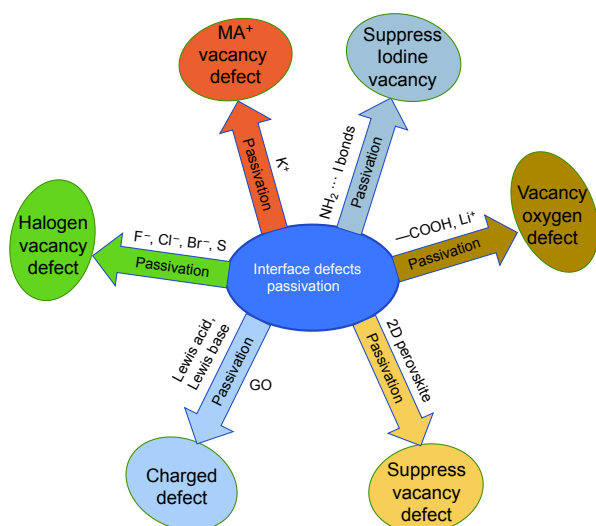


图 5 所有钝化方法以及钝化的机理的总结

Fig. 5. Summary of all passivation methods and passivation mechanism.

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] NREL <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf> [2019-03-31]
- [3] Christians J A, Schulz P, Tinkham J S, Schloemer T H, Harvey S P, Tremolet de Villers B J, Sellinger A, Berry J J, Luther J M 2018 *Nat. Energy* **3** 68
- [4] Wu Y, Xie F, Chen H, Yang X, Su H, Cai M, Zhou Z, Noda T, Han L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701073
- [5] Lin Y, Bai Y, Fang Y, Chen Z, Yang S, Zheng X, Tang S, Liu Y, Zhao J, Huang J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 654
- [6] Ball J M, Petrozza A 2016 *Nat. Energy* **1** 16149
- [7] Meggiolaro D, Mosconi E, De Angelis F 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2794
- [8] Kieslich G, Sun S, Cheetham A K 2014 *Chem. Sci.* **5** 4712
- [9] Travis W, Glover E N K, Bronstein H, Scanlon D O, Palgrave R G 2016 *Chem. Sci.* **7** 4548
- [10] Cai B, Xing Y, Yang Z, Zhang W H, Qiu J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1480

- [11] Xing G, Mathews N, Lim S S, Yantara N, Liu X, Sabba D, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2014 *Nat. Mater.* **13** 476
- [12] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [13] Chen B, Bai Y, Yu Z, Li T, Zheng X, Dong Q, Shen L, Boccard M, Gruverman A, Holman Z, Huang J 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1601128
- [14] Sahli F, Werner J, Kamino B A, et al. 2018 *Nat. Mater.* **17** 820
- [15] Bush K A, Palmstrom A F, Yu Z J, et al. 2017 *Nat. Energy* **2** 17009
- [16] Li B, Ferguson V, Silva S R P, Zhang W 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800326
- [17] Liu N, Yam C 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6800
- [18] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [19] Li W, Liu J, Bai F Q, Zhang H X, Prezhdo O V 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1270
- [20] Xiao Z, Yuan Y, Wang Q, Shao Y, Bai Y, Deng Y, Dong Q, Hu M, Bi C, Huang J 2016 *Materials Science and Engineering R* **101** 1
- [21] Sherkar T S, Momblona C, Gil-Escrig L, Ávila J, Sessolo M, Bolink H J, Koster L J A 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1214
- [22] Queisser H J, Haller E E 1998 *Science* **281** 945
- [23] Shao Y, Xiao Z, Bi C, Yuan Y, Huang J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5784
- [24] Collins J 2015 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5** R3170
- [25] Ran C, Xu J, Gao W, Huang C, Dou S 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 4581
- [26] Conwell E, Weisskopf V F 1950 *Phys. Rev.* **77** 388
- [27] Yuan S, Wang J, Yang K, Wang P, Zhang X, Zhan Y, Zheng L 2018 *Nanoscale* **10** 18909
- [28] Hou Y, Chen W, Baran D, Stubhan T, Luechinger N A, Hartmeier B, Richter M, Min J, Chen S, Quiroz C O, Li N, Zhang H, Heumueller T, Matt G J, Osvet A, Forberich K, Zhang Z G, Li Y, Winter B, Schweizer P, Spiecker E, Brabec C J 2016 *Adv. Mater.* **28** 5112
- [29] Tress W, Marinova N, Inganäs O, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Graetzel M 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1400812
- [30] Kim H S, Mora-Sero I, Gonzalez-Pedro V, Fabregat-Santiago F, Juarez-Perez E J, Park N G, Bisquert J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2242
- [31] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [32] Yoon H, Kang S M, Lee J K, Choi M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2262
- [33] Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, Nguyen W H, Bowering A R, Heumüller T, Christoforo M G, McGehee M D 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3690
- [34] Ahn N, Kwak K, Jang M S, Yoon H, Lee B Y, Lee J K, Pikhitsa P V, Byun J, Choi M 2016 *Nat. Commun.* **7** 13422
- [35] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K, Habisreutinger S N, Petrozza A, Snaith H J 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500963
- [36] Aristidou N, Eames C, Sanchez-Molina I, Bu X, Kosco J, Islam M S, Haque S A 2017 *Nat. Commun.* **8** 15218
- [37] Aristidou N, Sanchez-Molina I, Chotchuangchutchaval T, Brown M, Martinez L, Rath T, Haque S A 2015 *Angew. Chem. Int. Edit.* **54** 8208
- [38] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- [39] Du M H 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1461
- [40] Jiang H, Jiang G, Xing W, Xiong W, Zhang X, Wang B, Zhang H, Zheng Y 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29954
- [41] Sidhik S, Panikar S S, Pérez C R, Luke T L, Carriles R, Carrera S C, de la Rosa E 2018 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6** 15391
- [42] Wang P, Wang J, Zhang X, Wang H, Cui X, Yuan S, Lu H, Tu L, Zhan Y, Zheng L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 15853
- [43] Son D Y, Kim S G, Seo J Y, Lee S H, Shin H, Lee D, Park N G 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 1358
- [44] Li W, Zhang W, Van Reenen S, Sutton R J, Fan J, Haghighirad A A, Johnston M B, Wang L, Snaith H J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 490
- [45] Wang Z, Kamarudin M A, Huey N C, Yang F, Pandey M, Kapil G, Ma T, Hayase S 2018 *ChemSusChem* **11** 3941
- [46] Yang G, Wang C, Lei H, Zheng X, Qin P, Xiong L, Zhao X, Yan Y, Fang G 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 1658
- [47] Abate A, Saliba M, Hollman D J, Stranks S D, Wojciechowski K, Avolio R, Grancini G, Petrozza A, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 3247
- [48] Hou M, Zhang H, Wang Z, Xia Y, Chen Y, Huang W 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 30607
- [49] You S, Wang H, Bi S, Zhou J, Qin L, Qiu X, Zhao Z, Xu Y, Zhang Y, Shi X, Zhou H, Tang Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706924
- [50] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T, Hayase S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16651
- [51] Shih Y C, Lan Y B, Li C S, Hsieh H C, Wang L, Wu C I, Lin K F 2017 *Small* **13** 1604305
- [52] Hou X, Zhou J, Huang S, Ou-Yang W, Pan L, Chen X 2017 *Chem. Eng. J* **330** 947
- [53] Hou X, Pan L, Huang S, Wei O Y, Chen X 2017 *Electrochimica Acta* **236** 351
- [54] Noel N K, Abate A, Stranks S D, Parrott E S, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 9815
- [55] Jain S M, Qiu Z, Häggman L, Mirmohades M, Johansson M B, Edvinsson T, Boschloo G 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3770
- [56] Song D, Wei D, Cui P, Li M, Duan Z, Wang T, Ji J, Li Y, Mbengue J M, Li Y, He Y, Trevor M, Park N-G 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 6091
- [57] Hayashi H, Lightcap I V, Tsujimoto M, Takano M, Umeyama T, Kamat P V, Imahori H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 7684
- [58] Gomez De Arco L, Zhang Y, Schlenker C W, Ryu K, Thompson M E, Zhou C 2010 *ACS Nano* **4** 2865
- [59] Li W, Dong H, Guo X, Li N, Li J, Niu G, Wang L 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 20105
- [60] Luo H, Lin X, Hou X, Pan L, Huang S, Chen X 2017 *Nanomicro Lett.* **9** 39
- [61] Yang Z, Dou J, Wang M 2018 *Solar RRL* **2** 1800177
- [62] Tsai H, Nie W, Blancon J C, et al. 2016 *Nature* **536** 312
- [63] Yao K, Wang X, Xu Y X, Li F 2015 *Nano Energy* **18** 165
- [64] Lin Y, Bai Y, Fang Y, Wang Q, Deng Y, Huang J 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1571
- [65] Li C, Lv X, Cao J, Tang Y 2019 *Chin. J. Chem.* **37** 30
- [66] Hou X, Huang S, Ou-Yang W, Pan L, Sun Z, Chen X 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 35200

## SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

Research progress of interface passivation of  
n-i-p perovskite solar cells<sup>\*</sup>Li Xiao-Guo<sup>1)</sup> Zhang Xin<sup>2)</sup> Shi Ze-Jiao<sup>3)</sup> Zhang Hai-Juan<sup>3)</sup>  
Zhu Cheng-Jun<sup>1)†</sup> Zhan Yi-Qiang<sup>2)3)‡</sup>

1) (*Key Laboratory of Semiconductor Photovoltaic Technology of Inner Mongolia Autonomous Region,  
School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China*)

2) (*Academy for Engineering and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

3) (*School of Information Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

( Received 1 April 2019; revised manuscript received 3 May 2019 )

## Abstract

In recent years, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have aroused the interest of a large number of researchers due to the advantages of large optical absorption coefficient, tunable bandgap and easy fabrication. Recently, the power conversion efficiency of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells has been enhanced to more than 23% in laboratory. In solution processed perovskite solar cells, perovskite and charge transport layer are stacked together, due to the different crystallization rates leading to lattice mismatch near the surface region of perovskite film, resulting in a lot of interface defects, especially at the interface between perovskite and charge transport layer. What is more, the photo-induced free carriers must transfer across the interfaces to be collected. But the defects near the interface can trap photogeneration electrons, thus reducing the carrier lifetime and causing the charges to be recombined, which greatly influence the performance and stability of perovskite solar cells. Therefore, reducing and passivating these defects is critical for obtaining the high performance perovskite solar cells. Now, there have been made tremendous efforts devoting to advancing passivation techniques, such as doping and surface modification, for high efficiency perovskite solar cell with improved stability and reduced hysteresis. These approaches also contribute to improving the energy band alignment between carrier transport layers and perovskite absorber improving device performance, or resistance moisture to enhance device stability. In this review we mainly introduce the formation and the effect of defects on perovskite solar cells, analyze the mechanism for passivating the interfacial defects between charge transport layer and perovskite photo absorption layer for different materials, compare the effects of different passivation materials on the photovoltaic performance of perovskite solar cells, and summarize the role of these materials in passivating the defects. Finally we discuss the research trend and development direction of passivation defects in perovskite solar cells.

**Keywords:** perovskite solar cell, passivation defects, interface modification

**PACS:** 88.40.H–, 73.50.Pz

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190468

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11564027).

† Corresponding author. E-mail: [cjzhu@imu.edu.cn](mailto:cjzhu@imu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yqzhan@fudan.edu.cn](mailto:yqzhan@fudan.edu.cn)