

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

王成麟¹⁾ 张左林¹⁾ 朱云飞¹⁾ 赵雪帆¹⁾ 宋宏伟^{2)†} 陈聪¹⁾²⁾¹⁾ (河北工业大学材料科学与工程学院, 省部共建电工装备可靠性与智能化国家重点实验室, 天津 300130)²⁾ (吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130012)

(2022 年 3 月 1 日收到; 2022 年 4 月 9 日收到修改稿)

钙钛矿太阳能电池因其优异的光电性能成为了目前研究热点, 但是目前广泛采用的钙钛矿多晶离子晶体薄膜多是基于溶液处理工艺制备的, 这不可避免地会在薄膜结晶过程中产生高密度缺陷, 其中包括点缺陷和扩展缺陷, 又可分为浅能级缺陷和深能级缺陷两类. 多种类型的缺陷是导致器件内部发生严重非辐射复合的主要原因, 进而限制太阳能电池器件光伏特性和稳定性的提升. 本文综述了钙钛矿晶体薄膜缺陷钝化策略的最新进展, 具体包括路易斯酸、路易斯碱、阴阳离子和宽带隙表面修饰策略, 并详细阐述了多种策略对钙钛矿表/界面缺陷的调控机理钝化效果. 同时探讨了晶体缺陷与器件稳定性的内在联系, 并对未来研究中缺陷钝化策略的可行性方案进行了展望.

关键词: 缺陷钝化, 钙钛矿太阳能电池, 路易斯酸碱, 非辐射复合**PACS:** 68.35.bg, 68.35.Dv, 68.55.-a, 68.55.A-**DOI:** 10.7498/aps.71.20220359

1 引言

太阳能电池总共经历了三代的发展, 其中以硅基太阳能电池为代表的第一代光伏电池存在发电成本高、能耗高、组件位置固定等缺点; 以铜铟镓硒、碲化镉为代表的第二代薄膜太阳能电池存在毒性高且组分元素储量极少的缺点; 由此孕育而生的第三代新型太阳能电池兼具制备工艺简单、成本低廉、可柔性制备等特点, 其中包括量子点太阳能电池、染料敏化太阳能电池和新型钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 等^[1-5]. 基于 AMX_3 晶体结构的钙钛矿材料拥有许多独特的光电性能, 如低成本、可溶液加工、可调带隙、低激子结合能、高吸光系数以及长载流子扩散长度和寿命等^[6-13]. 得益于上述优秀的光电性能, PSCs 的实验室认证效率已经达到目前的 25.7%^[14]. 但是, 单结 PSCs 目前所达到最高效率值仍远低于理论计算的 Shockley-Queisser

极限效率 30.5%^[15,16], 仍有相当大的提升空间. 与此同时, PSCs 在多种环境条件下服役的稳定性仍达不到商业化使用标准^[17]. PSCs 的光电转换效率和稳定性与器件内部和界面处载流子的非辐射复合 (NRR) 过程息息相关^[15,18], 减少 NRR 损失可有效提升效率和稳定性. 深入研究表明, PSCs 中多种类型的缺陷 (主要包括浅能级缺陷和深能级缺陷) 是导致 NRR 的重要源由^[19]. 当一个缺陷的基态能级与价带或导带迁移边缘的差相当于或低于室温对应的热激发能 k_{BT} 时称其为浅能级缺陷. 深能级缺陷是与价带或导带边缘能级差远大于 k_{BT} 的态, 可以捕获电子或空穴, 降低整体载流子提取/传输效率^[19]. 在半导体材料中, 当电荷载流子浓度较高时, NRR 通常通过深能级陷阱或俄歇复合发生^[4,5]. 当缺陷为深能级缺陷时, 它们只会捕获电子或空穴, 这些电子或空穴在热激活的帮助下无法逃逸, 并将通过 NRR 被带相反电荷的载流子湮灭, 如肖克利-里德-霍尔 (SRH) 理论所述^[20].

† 通信作者. E-mail: songhw@jlu.edu.cn

通过深能级陷阱的 SRH 复合是钙钛矿材料中电荷载流子损失的主要途径^[4,5]. 当缺陷产生浅能级陷阱时, 捕获的电荷可以通过声子吸收重新发射回最低导带或最高价带. 考虑各种缺陷的影响时, 大多数形成能低的点缺陷会导致浅能级陷阱, 因此对 NRR 的贡献可以忽略不计^[21]. 然而, 由于钙钛矿材料的离子性质和高离子迁移速度, 这些带电点缺陷可以在电场下迁移到界面, 并影响 PSCs 的光伏性能^[22]. 因此, 为了获得高效和稳定的 PSCs, 不仅要钝化深能级缺陷, 还要钝化浅能级陷阱来有效抑制离子迁移.

这篇综述详细描述了利用不同方法钝化钙钛矿薄膜缺陷以减少 NRR 和抑制离子迁移的机理. 整理了通过配位键、离子键和宽带隙表面修饰策略来减少深能级陷阱的研究成果, 讨论了缺陷钝化与器件稳定性的关系.

2 钙钛矿太阳能电池

2.1 钙钛矿晶体结构

典型 $AM^{(II)}X_3$ 卤化物钙钛矿的晶体结构如图 1(a) 所示, 其中 A 位为半径较大的一价有机阳

离子, 如 FA^+ , MA^+ 等, 也可以为无机阳离子如 Cs^+ , Rb^+ 等; M 位为二价金属阳离子, 通常为 Pb^{2+} , Sn^{2+} ; X 位为卤素阴离子如 I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- 及它们的组合. 随着研究的开展, M 位二价阳离子可以由一价阳离子和三价阳离子的组合取代形成一种双钙钛矿结构 $A_2M^{(I)}M^{(III)}X_6$. 扩展的三维双钙钛矿结构揭示了大量潜在的新型卤化物钙钛矿 (如 $Cs_2AgBiBr_6$, Cs_2NaBiI_6 , $Cs_2AgInCl_6$), 为开发新一代光伏材料增添了更多的可能性 (图 1(b))^[23]. 钙钛矿晶体结构的稳定性可以通过容忍因子 t 和八面体因子 μ 进行计算:

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

$$\mu = R_M/R_X, \quad (2)$$

其中, R_A , R_M , R_X 分别代表 A , B , X 各自的离子半径. 在常温下晶体结构维持稳定性, 需要 t 值介于 0.9—1^[24]. 目前除了研究最广泛的三维 (3D) 卤化物钙钛矿以外, 另一种常见的钙钛矿结构为二维 (2D) 卤化物钙钛矿结构 (图 1(c)), 它可以理解为沿着结晶平面将 3D 结构切成片状, 添加卤化物离子以满足表面金属配位, 较大的阳离子进入无机层之间形成二维结构^[25].

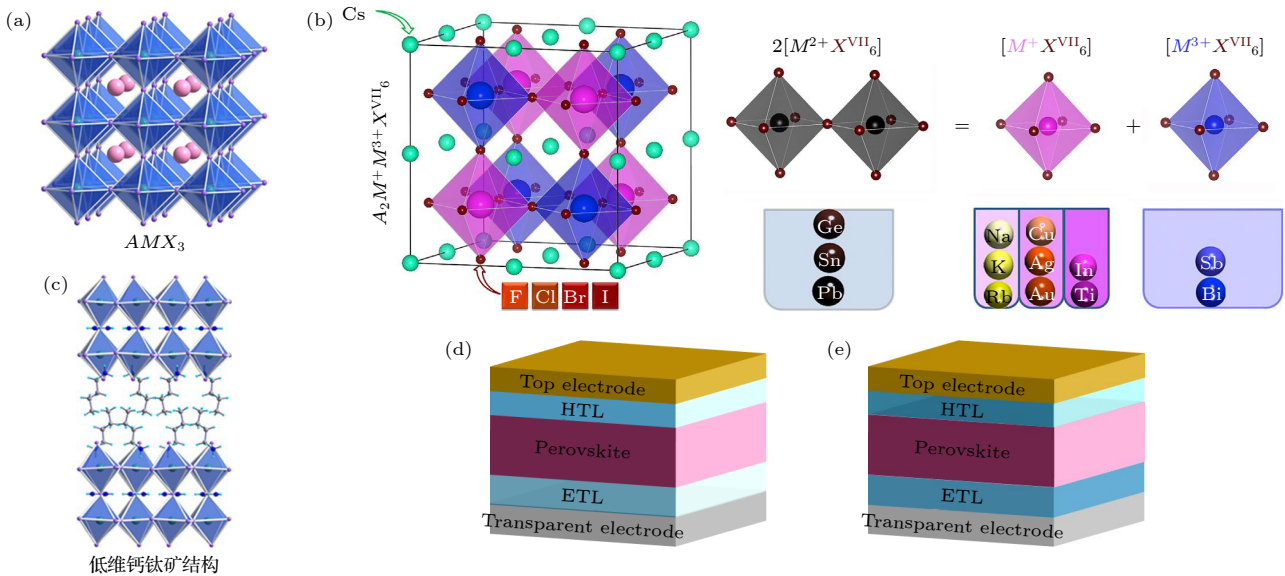


图 1 (a) 三维钙钛矿结构示意图^[25]; (b) 双钙钛矿结构示意图, 其中两种二价金属 M^{2+} (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 等) 被单价 M^+ (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cu^+ , Ag^+ 等) 和三价的金属 M^{3+} (Sb^{3+} , Bi^{3+} 等) 组合取代^[23]; (c) 二维钙钛矿结构示意图^[25]; (d) 正置型 PSCs 结构示意图; (e) 倒置型 PSCs 结构示意图

Fig. 1. (a) Schematic illustration of 3D perovskite structure; (b) schematic showing the perovskite structure with two divalent metals (M^{2+} : Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} etc) replaced by a combination of monovalent (M^+ : Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cu^+ , Ag^+ etc) and trivalent (M^{3+} : Sb^{3+} , Bi^{3+} etc) metals; (c) schematic illustration of 2D perovskite structure; (d) schematic illustration of normal planar; (e) schematic illustration of inverted planar PSCs.

2.2 钙钛矿太阳能电池工作原理

如图 1(d) 所示, PSCs 的器件结构具体包括透明导电氧化物底电极 (如 FTO 和 ITO)、电子传输层 ETL (如 TiO_2 , SnO_2 , ZnO , C_{60} 等)、钙钛矿吸光层 (如 MAPbI_3 , FAPbI_3 , CsPbI_3 等)、空穴传输层 HTL (如 Spiro-MeOTAD, PTAA, P3HT, CuSCN , CuPc 等)、顶电极 (Au, Ag, Cu, 碳材料等) 组成^[26]. 根据载流子传输层的位置分布不同, 又可以将 PSCs 分为正置型和倒置型, 一般将透明导电氧化物底电极/ETL/钙钛矿吸光层/HTL/顶电极的器件结构称之为正置型 (图 1(d)); 将透明导电氧化物底电极/HTL/钙钛矿吸光层/ETL/顶电极的器件结构称之为倒置型 (图 1(e)). 虽然二者的载流子传输方向不同, 但它们的工作原理是一样的. 钙钛矿吸光层受太阳光激发, 吸光层材料吸收光子的能量, 价带的电子跃迁到导带, 同时价带上留下相同数量的空穴, 由于普通钙钛矿吸收材料的介电常数比较大, 激子结合能较低 (如 MAPbI_3 为 (16 ± 2) MeV)^[27], 电子和空穴在内建电场的作用下发生分离, 分别向 ETL/钙钛矿界面和钙钛矿/HTL 界面扩散. 为了收集电子和空穴, 透明导电氧化物电极的功函数应与电子传输层 (空穴传输层) 的最低导带 (最高价带) 更好地匹配. 在实际的 PSCs 的运行工作过程中, 电荷的输运、提取和收集往往要伴随着电荷复合, 这些是与效率、稳定性和迟滞密切相关的.

3 钙钛矿太阳能电池中的缺陷

3.1 缺陷的形成

理想晶体结构中的每个原子都有自己相应的位置, 而实际的晶体结构都会受到晶体生长及其后处理过程的影响而产生缺陷. 钙钛矿薄膜是一种含有众多晶界的复杂多晶材料, 错位的形成主要是由于晶界的存在. 钙钛矿晶体中零维缺陷 (点缺陷) 及其形成机制如图 2 所示, 其中空位缺陷是退火过程中部分元素脱离晶体表面形成的, 间隙缺陷是由于材料中的杂质进入到晶格中形成的, 反位缺陷是由于离子的移动和替换形成的. 溶液法制备的钙钛矿薄膜表面主要就是反位、空位、间隙这三种点缺陷^[28,29]. 这些缺陷可以在禁带中引入过渡能级, 当过渡能级靠近价带或者导带时形成浅能级缺陷, 被浅能级缺陷捕获的载流子很容易脱陷, 因此浅能级缺陷对载流子复合影响较小^[30]. 当过渡能级位于禁带中间 1/3 范围时会形成深能级缺陷, 它们会捕获电子或空穴, 这些电子或空穴在热激活的帮助下无法逃逸, 并会被带相反电荷的载流子通过 NRR 湮灭, 如 SRH 理论所述^[20]. 这样不利于钙钛矿材料中载流子的提取, 并且会严重影响钙钛矿材料的电导率、载流子迁移率和载流子的寿命^[31].

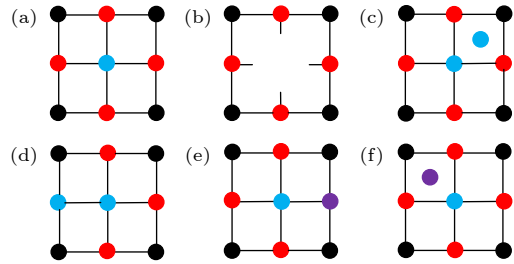


图 2 缺陷类型 (a) 完美晶体结构; (b) 空位缺陷; (c) 间隙缺陷; (d) 反位缺陷; (e) 反位杂质缺陷; (f) 间隙杂质缺陷
Fig. 2. Types of defects: (a) Perfect crystal structure; (b) vacancy defects; (c) interstitial defects; (d) antisite defects; (e) antisite impurity defects; (f) interstitial impurity defects.

3.2 缺陷对钙钛矿太阳能电池的影响

钙钛矿薄膜中的缺陷会捕获自由电荷, 影响了 PSCs 的光伏性能参数, 如开路电压 (V_{OC})、短路电流密度 (J_{SC})、填充因子 (FF) 和光电转换效率. 虽然浅能级捕获的载流子相比导带 (价带) 中的载流子有部分能量损失, 但是由于浅能级缺陷靠近导带或价带, 其捕获的电子可通过光吸收激发到导带中, 所以点缺陷所导致的浅能级缺陷对钙钛矿材料的光伏性能影响较小^[21,32,33]. 然而, 在电场下这种带电的点缺陷迁移可能导致带电离子聚集在界面上, 造成掺杂效应. 这些缺陷的迁移还会导致能带弯曲^[34,35]、电流密度-电压 ($J-V$) 滞后^[22,34]、相分离^[36]、以及钙钛矿或金属电极的劣化^[37]. PSCs 中可移动缺陷的迁移主要通过钙钛矿的晶界^[38], 因此需要钝化扩展缺陷以阻碍它们的迁移路径, 如图 3 所示.

与浅能级缺陷不同的是, 深能级缺陷会捕获电子或空穴, 这些电子或空穴在热激活的帮助下无法逃逸, 将被带相反电荷的载流子通过 NRR 湮灭, 将部分电能以声子的形式释放到相邻的晶格中. NRR 会降低 PSCs 中稳态载流子密度、扩散长度及寿命从而影响性能. 钙钛矿晶界或表面上导致深能级陷阱的主要缺陷有: 低配位 Pb^{2+} 、Pb 团簇、低

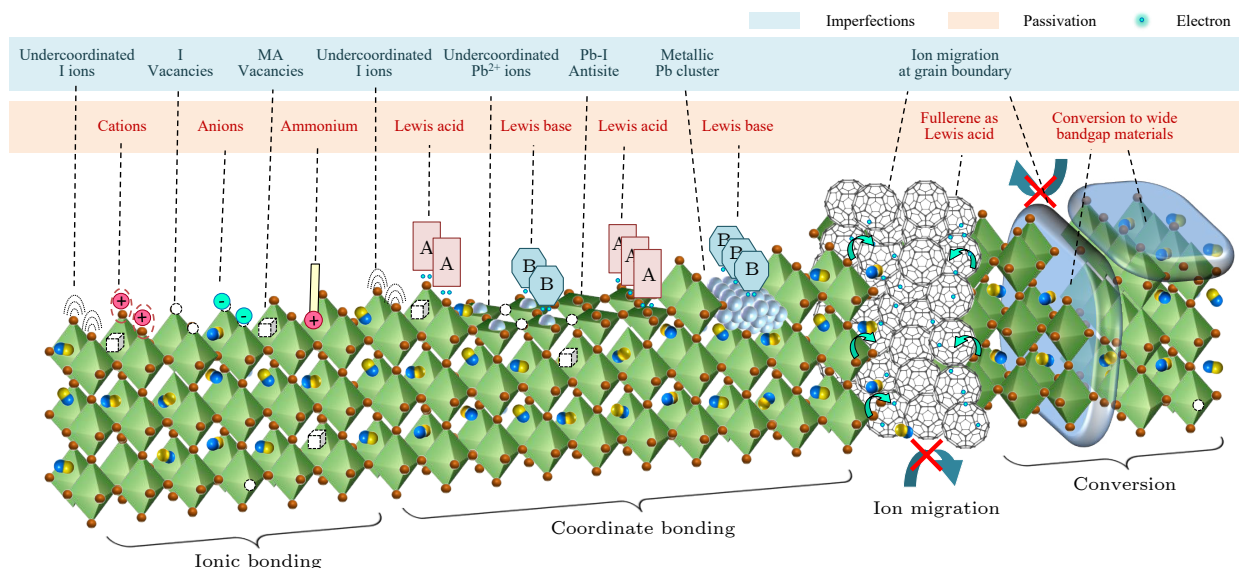


图3 缺陷钝化机理图, 钙钛矿薄膜中的缺陷及其通过离子键、配位键和转换为宽带隙材料的钝化, 可以通过缺陷钝化抑制晶界处的离子迁移^[39]

Fig. 3. Schematic illustration of defect passivation mechanism: Imperfections in perovskite films and their passivation by ionic bonding, coordinate bonding, and conversion to wide bandgap materials. Suppression of ion migration at GBs can be achieved by passivation^[39].

配位卤化物离子, 还会有一些本征点缺陷, 如源于晶体生长过程或由退火过程中离子迁移导致产生的 Pb-I 反位缺陷 (PbI_3^-), 如图3所示. 该图还展示出了其他的本征点缺陷, 这些点缺陷形成浅能级陷阱, 如在大部分材料中的 I 或 MA 空位^[39]. 缺陷的带电特性使得缺陷钝化成为可能, 如通过配位键合或离子键来中和并抑制带电缺陷. 此外, 类似于通过生长二氧化硅、氮化硅或氧化铝钝化硅材料表面的悬空键^[40–42], 用宽带隙材料钝化钙钛矿的表面或晶界也是一种钝化扩展缺陷的方法.

在太阳能电池工作过程中, 入射光激发电子从价带进入导带, 使电子和空穴的准费米能级分裂. 最大的开路电压 (V_{OC}) 就是由费米能级的分裂决定^[43]:

$$V_{\text{OC}, \text{max}} = (1/q)(E_{\text{Fn}} - E_{\text{Fp}}), \quad (3)$$

其中 $E_{\text{Fn}}(E_{\text{Fp}})$ 代表电子 (空穴) 准费米能级. 界面处电荷积累会产生界面静电势, 这有利于费米能级的分裂从而增加 V_{OC} . 当 NRR 过程为过量自由电荷载流子的复合创造条件时, 它会降低稳态电荷密度, 从而降低准费米能级的分裂, 并最终降低太阳能电池的 V_{OC} . V_{OC} 和复合之间的关系可以用外部发光量子效率 (η_{ext}) 来描述^[4,44]:

$$V_{\text{OC}} = V_{\text{OC}, \text{rad}} + \frac{kT}{q} \ln(\eta_{\text{ext}}), \quad (4)$$

其中, V_{OC} 表示完全抑制 NRR 时极限开路电压.

当自由载流子密度较高时, 根据深能级缺陷的捕获效应, NRR 通过 SRH 过程发生. 因此, 钝化缺陷降低深能级缺陷的密度十分重要. 缺陷钝化可能还会改变钙钛矿吸光层/ETL 界面的接触电阻.

钙钛矿薄膜内部、表面及界面处有着大量的缺陷^[45], 这些缺陷会捕获载流子, 在正向偏置工作时被填充, 在界面处形成良好的 p 型接触或 n 型接触. 在短路时, 缺陷会因电荷传输而重新空出, 此时获得的效率会偏低^[46], 这与钙钛矿迟滞现象一致. 因此钝化缺陷可以提高效率并明显降低迟滞.

4 钙钛矿中缺陷的钝化

4.1 路易斯酸碱钝化缺陷

在路易斯酸碱概念中, 碱定义为电子供体, 酸定义为电子受体. 路易斯酸或路易斯碱添加剂的加入可以与缺陷相配位形成路易斯加合物. 这种加合物通过配位键 (配位共价键) 连接, 其中两个共享的成键电子来自同一个原子, 即路易斯碱. 路易斯酸碱钝化缺陷策略已被证明是改善卤化物钙钛矿光电性能和稳定性的有效策略.

4.1.1 通过路易斯酸钝化缺陷

在界面上形成的富电子缺陷 (低配位卤化物和反位 PbI_3^-), 可能会导致在钙钛矿薄膜的表面和晶

界上形成深能级陷阱,在这种情况下可以使用路易斯酸进行钝化. 路易斯酸可以与低配位卤化物及 PbI_3 形成路易斯加合物,从而消除部分缺陷并降低 NRR.

目前人们发现富勒烯 (C_{60}) 及其衍生物 (PCBM, PCBA, ICBA 等) 可作为路易斯酸来有效钝化缺陷 [47,48]. 2014 年, Shao 等 [47] 首先发现 PCBM 对倒置型 PSCs 晶界和钙钛矿/ C_{60} 的界面处的不同缺陷态具有钝化作用,如图 4(a) 所示. PCBM 可以减少表面电荷复合,明显降低缺陷态密度并消除光电流迟滞 (图 4(b)). 引入 PCBM 使器件的光电转换效率从 7.3% 增加到了 14.9%. 界面缺陷钝化可以有效提高 PSCs 的性能. 利用富勒烯及其衍生物对作为电子传输层 (ETL) 的 SnO_2 进行表面钝化可以提高器件的性能. Wang 等 [49] 研究了 C_{60} 及其衍生物对 SnO_2 /钙钛矿的界面修饰工程对器件性能的影响. 由于界面处化学键的形成以及界面处保留了富勒烯分子,从而有效地降低了缺陷密度并提高了电子迁移率. 并且 PCBM 和 PCBA 可以增

加 ETL 的功函数 (图 4(c)), 这是由于形成了表面偶极子, 表面偶极子诱导电场加速 SnO_2 界面处的电荷收集并减少复合损耗. 由 PCBA 单层钝化 SnO_2 的器件表现出显著的性能改善和可重复性, 这项工作强调了合理设计界面分子时, 界面化学反应在制备高效稳定的 PSCs 中会起到关键作用. 尽管富勒烯及其衍生物的缺陷钝化功能已经被广泛证实, 但其钝化机制与化学机理仍不清楚. 富勒烯及其衍生物的钝化功能主要与其球形应变相关, 通过接收一个电子, C_{60} 的杂化被修饰以改变其形状, 并大大降低了分子的本征应变 [50], 从而使其成为良好的路易斯酸. Xu 等 [51] 首次报道了 PCBM 与 PSCs 之间的化学相互作用, 通过吸收光谱可以表明在溶液中 PCBM 和 I 相互作用形成了自由基 (图 4(d)). 密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 固体表面或晶界处的 PCBM 会与富卤化物缺陷相互作用, 同时与表面发生杂化, 钝化缺陷的同时提高光电性能.

除了富勒烯及其衍生物, Abate 等 [52] 证明碘五氟苯通过卤化物键合钝化低配位卤素离子可用

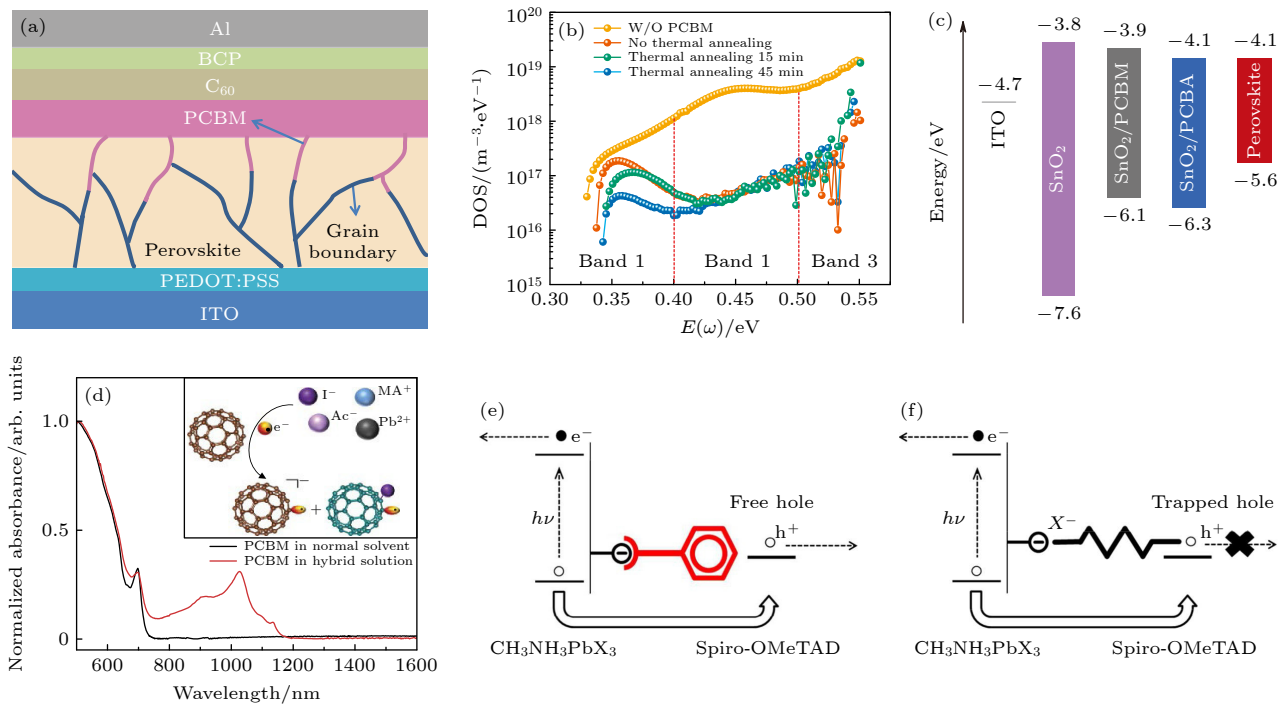


图 4 (a) 具有 PCBM 层的器件结构 [47]; (b) 通过热导纳光谱获得的陷阱态密度 (tDOS) [47]; (c) 钙钛矿薄膜和不同 ETL 衬底的能带示意图 [49]; (d) 混合溶液的紫外 (UV)-可见光吸收光谱图显示 PCBM 和钙钛矿离子之间的相互作用 [51]; (e) 卤化物 (X^-) 通过碘五氟苯在过氧化物表面的卤素键络合而产生的静电屏蔽示意图 [52]; (f) 通过低配位卤化物和空穴之间的静电相互作用捕获电荷 [52]

Fig. 4. (a) Device structure with PCBM layer; (b) trap density of states (tDOS) obtained by thermal conductivity spectroscopy; (c) schematic diagram of the energy bands of perovskite films and different ETL substrates; (d) the ultraviolet (UV)-visible absorption spectra of the mixed solutions show the interaction between PCBM and perovskite ions; (e) illustration of the electrostatic screening of the halide (X^-) via halogen bond complexation of Iodopentafluorobenzene on the perovskite surface; (f) charge trapping by electrostatic interactions between the undercoordinated halide and the hole.

于钙钛矿/Spiro-MeOTAD 界面改性, 电负性较弱的 I 在碘五氟苯的苯环上的电子密度明显降低, 这是因为五个高电负性的氟原子可以把电子从芳香环上带走, 这最终导致碘五氟苯与低配位卤化物或 Pb-X 反位缺陷之间形成超分子卤素键络合, 如图 4(e) 和图 4(f) 所示, 这种键的产生增强了钙钛矿/HTL 界面处的电荷转移, 并通过降低富电子表面缺陷处电荷捕获的可能性来增加载流子寿命 [52]. Yang 等 [53] 主要研究了三(五氟苯基)膦对钙钛矿薄膜的钝化效果, 三(五氟苯基)膦不仅可以钝化卤化物缺陷还可以抑制相偏析, 经其处理后的 PSCs 可达到 22.02% 的效率. 在 75% 和 85% 的相对湿度下老化 14 天后, 未封装和封装的器件分别能够维持其初始效率的 63% 和 80%. 该研究证明了高效钝化剂对于制备高效与高稳定的 PSCs 至关重要.

4.1.2 通过路易斯碱钝化缺陷

有机阳离子 (如 FA^+ , MA^+) 和碘化物在退火

时快速结晶过程中的不稳定性会导致在多晶体钙钛矿薄膜晶界和表面上产生低配位 Pb^{2+} . NRR 与低配位 Pb^{2+} 密不可分, 所以需要钝化低配位 Pb^{2+} 来提高器件性能. 根据路易斯酸碱化学, 低配位 Pb^{2+} 可以定义为路易斯酸, 路易斯碱能够提供一对非成键电子, 以便与低配位的 Pb^{2+} 配位, 形成路易斯加合物. 图 5(a) 中描述了一些路易斯碱的例子, 其中二甲基亚砜 (DMSO) 和 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 是 O-供体碱基, 硫脲和硫代乙酰胺为 S-供体碱基, 吡啶和苯胺是 N-供体碱基. Lee 等 [54] 在将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 溶解在 DMF 后, 加入了等摩尔的 DMSO, 形成了一种 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ 的加合物, 最终制备出均匀的 MAPbI_3 光吸收层 (图 5(b)). 与之形成对比, 没有 DMSO 的前驱体溶液会形成棒状的 MAPbI_3 晶体. 这表明中间加合物有助于钙钛矿的结晶, 在控制晶体状形态起着十分重要的作用, 也可以减少部分缺陷并提升 PSCs 的光电性能. 至今为止, 包含 N, O 及含孤对电子的 S 的路

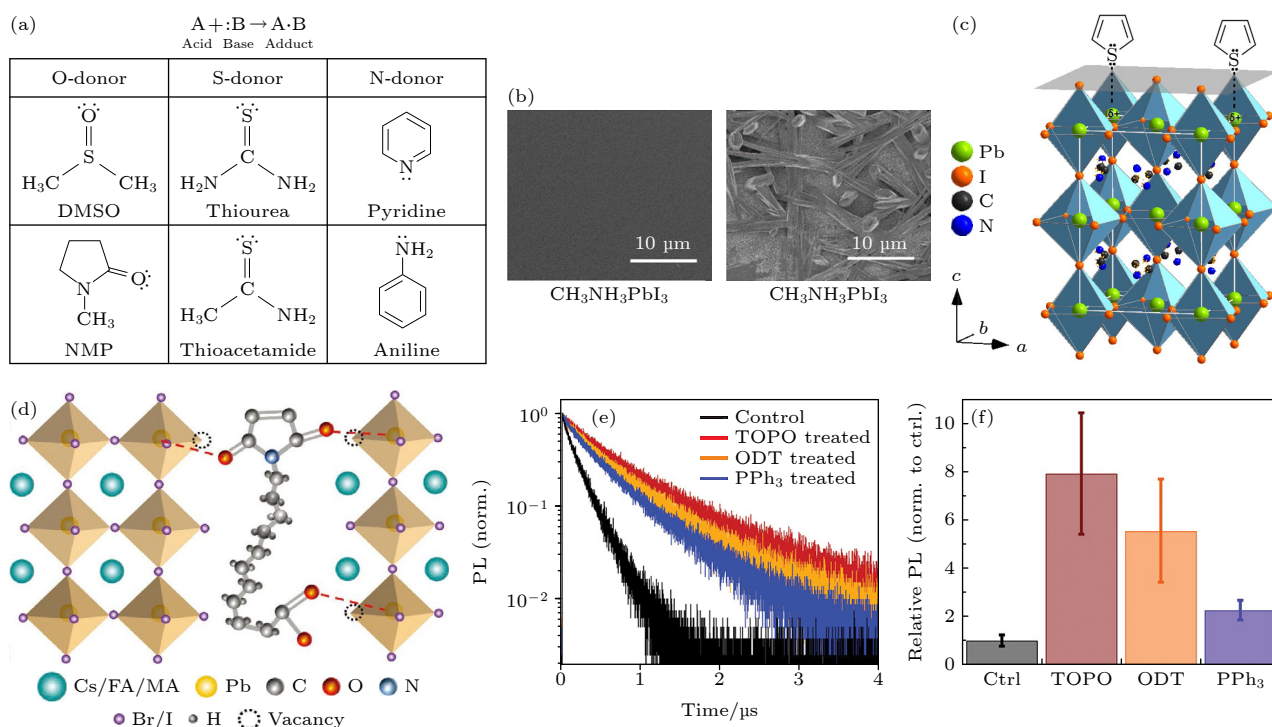


图 5 (a) 路易斯酸 (A)-碱 (B) 反应形成具有配位键的加合物 (A-B). 路易斯碱具有氧供体 (O-donor)、硫供体 (S-donor)、氮供体 (N-donor) [54]. (b) 有/无 DMSO 辅助结晶的钙钛矿薄膜 SEM 图 [54]. (c) 噻吩 (或吡啶) 分子通过提供电子与 Pb^{2+} 作用, 中和多余的正电荷 [55]. (d) 11 MA 钝化机理图 [61]. (e) 经三辛基氧膦 (TOPO, 红色)、1-十八烷基硫醇 (ODT, 橙色) 和三苯基膦 (PPh_3 , 蓝色) 处理的薄膜的时间分辨光致发光衰减线 [62]. (f) 标样和经 TOPO, ODT, PPh_3 处理薄膜的综合发光强度统计 [62]

Fig. 5. (a) Lewis acid (A)-base (B) reaction to form an adduct (A-B) with a dative bond. Lewis bases with oxygen donor (O-donor), sulfur donor (S-donor), and nitrogen donor (N-donor). (b) SEM image of perovskite films with/without DMSO-assisted crystallization. (c) The thiophene (or pyridine) molecule neutralizes the excess positive charge by providing electrons to coordinate with Pb^{2+} . (d) Schematic illustration of 11 MA passivation mechanism. (e) Time-resolved photoluminescence decay lines of films treated with trioctylphosphine oxide (TOPO, red), 1-octadecylthiol (ODT, orange), and triphenylphosphine (PPh_3 , blue). (f) The integrated luminescence intensity statistics of the control samples and the films treated with TOPO, ODT and PPh_3 .

易斯碱分子用来钝化低配位 Pb^{2+} 缺陷. Noel 等^[55] 首先提出将路易斯碱分子作为 N 或 S 供体来钝化低配位 Pb^{2+} 缺陷 (图 5(c)), 显著地提升了光伏参数. 其他含孤对电子的官能团如 O 或 P 也具有路易斯碱特性. DFT 计算和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 表明, 这些路易斯碱官能团与低配位 Pb^{2+} 有很强的配位作用, 生成路易斯加合物^[56,57]. 这种加合物的形成可以减少非辐射电荷复合并提高载流子寿命, 从而提高钙钛矿器件的性能和稳定性. 后来发现最初提出的吡啶和噻吩路易斯碱的衍生物对钙钛矿具有进一步改善的钝化效果^[58,59].

含有 O 供体的路易斯碱分子与含 N 供体的路易斯碱分子相似, 对低配位 Pb^{2+} 也会提供很好的钝化作用. 有机小分子由于其结构多样被广泛应用于钝化界面路易斯酸缺陷. 通过在 $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ 界面加入肝素钠 (HS) 的生物高聚物可以使 PSCs 效率从 17.2% 增加到 20.1%, 抑制迟滞效应并提升器件稳定性. 通过 HS 内的 $-\text{COO}^-$ 和/或 $-\text{SO}_3^-$ 与低配位 Pb^{2+} 之间的相互作用实现缺陷的有效钝化, 降低界面 NRR 可以提高效率和稳定性以及抑制迟滞^[60]. Zhu 等^[61] 在钙钛矿前驱体溶液中加入带有羧基 (羧基和酰胺) 和长疏水烷基链的 11-马来酰亚胺十一酸 (11 MA), 研究发现 11 MA 的引入能够改善钙钛矿结晶、降低缺陷态密度、延长载流子的寿命, 从而使得器件效率达到了 23.34%, 几乎没有迟滞效应并且提高了稳定性. 器件性能的提升可归功于 11 MA 分子中羧基和马来酰亚胺与 Pb^{2+} 通过强配位作用来调节晶体生长和钝化缺陷 (图 5(d)). 其次, 疏水长链烷基链可以改善钙钛矿薄膜的水分稳定性^[61]. 相同原理, deQuilletes 等^[62] 将 3 种路易斯碱 (三辛基氧磷 (TOPO)、1-十八碳硫醇 (ODT) 和三苯基磷 (PPh_3)) 通过沉积后处理的方法覆盖在 MAPbI_3 薄膜上. 他们发现经路易斯碱优化处理后, 减少了缺陷及 NRR 并且能够增强 PL (图 5(e) 和图 5(f)), 能将 PL 寿命提高近一个数量级, 达到 $(8.82 \pm 0.03) \mu\text{s}$, 并且通过 TOPO 处理后, 钙钛矿薄膜的 PLQY 能够从 3% 提高到 $(35 \pm 1)\%$ ^[62]. Wang 等^[63] 使用硫脲 (一种典型的路易斯碱) 调节钙钛矿多晶薄膜的缺陷分布. 通过硫脲处理, 结晶活化能大大降低导致多晶晶粒尺寸明显提升, 并且缩短了结晶的时间; 结合表面缺陷钝化效应, 硫脲虽然减少了深能级缺陷, 但由于短时间内形成大尺寸晶粒的钙钛矿导致浅能级缺陷增

多. 这项工作深入了解了路易斯碱在设计钙钛矿多晶的陷阱态分布以及调整薄膜的光物理方面的作用, 这对于制备高效光电器件来说是不可缺少的.

4.1.3 通过路易斯酸碱协同钝化缺陷

目前, 大多数的钝化分子只能钝化一种类型的缺陷. 保持电荷中性是钝化钙钛矿薄膜中带电缺陷的重要原则^[64]. 使用具有路易斯碱和路易斯酸双重功能的钝化分子或多种添加剂是钝化策略的趋势. 基于这种想法, Zhang 等^[65] 将 N-(4 溴苯基) 硫脲 (BrPh-ThR) 引入钙钛矿前驱体溶液中, 在反溶剂中加入 Bis-PCBM 混合异构体, 其中 BrPh-ThR 作为路易斯碱, Bis-PCBM 作为路易斯酸, 同时钝化低配位 Pb^{2+} 和 PbX_3^- 反位缺陷, 提高了 V_{OC} 和 FF, 使得器件效率从 19.3% 提高到 21.7%. Zheng 等^[66] 介绍了一种磺酸两性离子 3-(癸基二甲基氨基)-丙烷磺酸盐内盐 (DPSI), 它含有带正电荷的季铵基团和带负电荷的磺酸基团. 在傅里叶变换红外光谱的基础上, 他们发现 DPSI 磺酸基团 ($\text{S}=\text{O}$) 通过向 Pb^{2+} 的空轨道提供未成对电子而与 MAPbI_3 配位. 不仅仅是使用富勒烯及其衍生物来钝化缺陷, 还需要做更多工作开发含多个电子供体的路易斯碱和新型路易斯酸钝化分子来最大限度利用路易斯酸和路易斯碱钝化剂的协同钝化.

4.2 阴阳离子钝化缺陷

离子键作为另一种独特的钝化技术, 选择性引入电荷与给定缺陷互补的离子可以与缺陷结合, 并有效地消除相应的陷阱态. 由于金属卤化物钙钛矿的离子性质, 可以通过静电相互作用修复钙钛矿薄膜体内和表面的缺陷/陷阱态.

4.2.1 阳离子钝化

有机分子和金属阳离子已经证明能够有效钝化阴离子缺陷 (卤化物钙钛矿中的低配位 I^- , 反位 PbI_3^- , 以及阳离子 MA^+ 空位.), 阳离子通过离子键与钙钛矿薄膜晶界和表面处的负电荷缺陷发生静电相互作用. Bi 等^[67] 实验发现 Na^+ 能够随时间扩散到晶界并首次报道了金属离子具有钝化作用. 晶界处 Na^+ 的集聚导致了缺陷密度降低及 PL 寿命增长, 说明了 Na^+ 有效钝化了带负电缺陷. 这可能是因为 Na^+ 吸附在晶界 MA^+ 空位上, 也可能通过形成离子键与低配位的卤化物相互作用^[67]. Abdi-

Jalebi 等^[68]发现如果在 $\text{Cs}_{0.06}\text{Fa}_{0.79}\text{MA}_{0.15}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 钙钛矿前驱体中引入 KI, K^+ 可以积聚在表面和晶界处从而钝化扩展缺陷, 获得了具有 PLQY > 95% 的钙钛矿薄膜 (图 6(a))^[68]. PLQY 的改善归因于 K^+ 通过离子相互作用钝化了表面和晶界的低配位的 Br 和 I (图 6(b)), 通过与卤化物键合, K^+ 也能有效抑制离子迁移. Zhang 等^[69] 将草酸锌作为添加剂, 制备了基于 $\text{CsPb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{IBr}_2$ 的高效稳定全无机 PSCs. Zn^{2+} 可以钝化部分 Pb 空位和 Sn 空位, 草酸盐基团中的羧基还可以与表面的金属离子配位 (图 6(c)), 减缓钙钛矿结晶速度, 从而调节薄膜的结晶质量, 获得了具有低缺陷密度、高结晶度和优异电子性能的钙钛矿薄膜. 更重要的是草酸基团可以有效抑制 Sn^{2+} 的氧化, 从而提高空气稳定性. 由此制备的器件效率达到了 14.1%. Cs^+ 不仅可以作为 A 位阳离子, 还可以作为钝化剂掺入, Ling 等^[70]

就使用了多种铯盐 (乙酸铯、碘化铯、碳酸铯和硝酸铯) 对 CsPbI_3 钙钛矿量子点薄膜进行表面钝化, 发现铯盐可以填充 CsPbI_3 钙钛矿量子点表面空位, 还可以改善 CsPbI_3 量子点之间的电子耦合. 乙酸铯处理后的薄膜有着更高的载流子迁移率和更低的缺陷态密度, 这主要是由于表面钝化以及增强的电子耦合. 此外, 经铯盐后处理能够通过填充空位改善钙钛矿量子点表面的防潮性, 因此经过铯盐处理的器件有着明显提高的稳定性.

除了金属阳离子可以钝化带负电的缺陷之外, 有机阳离子同样也可以起到钝化作用. Zhang 等^[71] 提出了使用多巴胺修饰 TiO_2 /钙钛矿界面, 从而解决作为 ETL 的 TiO_2 紫外光催化和内部氧空位问题使效率从 18.15% 提升到 20.93%, 并提高了光稳定性. 这是因为多巴胺中的 -OH 降低了 TiO_2 中的氧空位和深能级缺陷, 多巴胺中的 $-\text{NH}_3^+$ 可以钝化

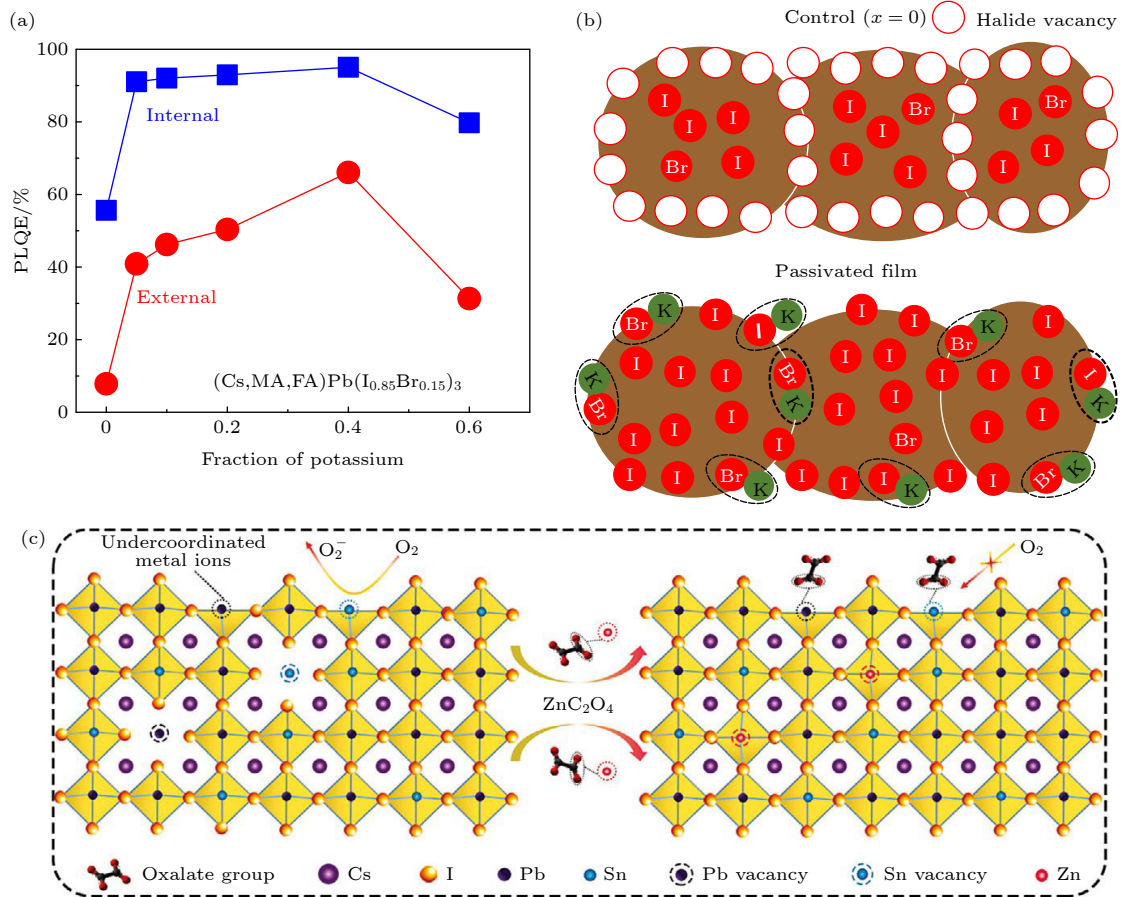


图 6 (a) 钾离子含量增加的 KI 钝化钙钛矿薄膜的 PLQE 图^[68]; (b) 薄膜横截面示意图, 显示在过量卤化物的情况下卤化物空位调控, 其中多余的卤化物通过与钾络合在晶界和表面形成良性化合物而被固定^[68]; (c) 草酸锌钝化机理图^[69]

Fig. 6. (a) PLQE of KI passivated perovskite film with increased potassium ion content; (b) schematic cross-section of the film showing halide vacancy modulation in the presence of excess halide, where the excess halide is immobilized by complexation with potassium to form benign compounds at grain boundaries and surfaces; (c) schematic illustration of the passivation mechanism of zinc oxalate.

低配位 I⁻, Pb-I/Br 反位缺陷和/或阳离子空位. 与胺不同, 像-NH₂, 具有能够通过配位键与带正电荷的路易斯酸缺陷配位的孤对电子, 而-NH₃⁺通过静电相互作用 (包括离子键和氢键) 钝化带负电荷的缺陷. 许多具有铵官能团的有机小分子因其增强器件性能和稳定性的能力而被探索, 如丁基铵、辛基铵、苯基乙基铵和二铵衍生物 [72–78]. 据报道, 丁基铵、苯基乙基铵和其他烷基铵分子能够诱导钙钛矿从三维相转化为层状相 [75–77], 尽管转化产生了低维层状界面, 但是由于两相的晶格匹配, 可以钝化存在于表面和晶界的本征缺陷 [76]. 由此产生的 3D/分层界面的能带排列已被证明对器件性能的提升是有促进意义的.

4.2.2 阴离子钝化

阴离子钝化剂可以有效钝化带正电的阳离子缺陷 (如低配位 Pb²⁺和卤化物空位). 其中卤化物阴离子可作为有效钝化阳离子缺陷的钝化剂. 前驱体溶液中引入 Cl⁻ 不仅改善结晶和形貌并且能改善光电性能 (载流子寿命及扩展长度等) [79]. Cl⁻ 的加入可以通过掺杂钙钛矿或钝化界面和/或晶界处的

缺陷诱导陷阱来改变薄膜的电子性质; 此外, Cl⁻ 通过改善结晶过程而对形态产生影响, 从而提供大晶粒和平滑的结构 [79]. 虽然在热退火过程中 Cl⁻ 很容易离开钙钛矿薄膜, 但在 MAPbI₃ [79,80] 的薄膜中仍有部分 Cl⁻ 残留. Nan 等 [81] 模拟表明, 通过引入微量的 Cl⁻ 可以修复由 Pb 和 I 空位所产生的深陷阱态. Luo 等 [80] 和 Chen 等 [82] 研究发现加入 Cl⁻ 的器件的电荷寿命是标准器件的两倍. 通过电容-电压测量确定的陷阱的缺陷活化能在引入 Cl⁻ 后从 74.4 meV 降低至 21.6 meV [82], 这表明陷阱状态移动到更浅的水平. 因此, Cl⁻ 的掺入可以通过改善电子特性从而改善太阳能电池的光伏性能. 其他卤化物阴离子同样可以钝化缺陷, 如引入过量的 I⁻, 可以填补晶界处的卤化物空位, 从而钝化缺陷并减少 NRR [68,83]. Yi 等 [84] 通过气淬沉积的方法, 在低温处理的 SnO₂ 上形成了一种由硫氰酸盐辅助形核的 MA_{0.6}FA_{0.4}PbI_xBr_{1-x} 混合阳离子 PSCs. 添加了硫氰酸盐的钙钛矿晶粒尺寸明显增大至 1 μm (图 7(b) 和图 7(c)), 效率提高至 19.64%, 填充因子达到了 75% 以上. 这是因为 Pb(SCN)₂ 可以减缓钙钛矿形核, 并且形核的吉布斯自由能显著增加.

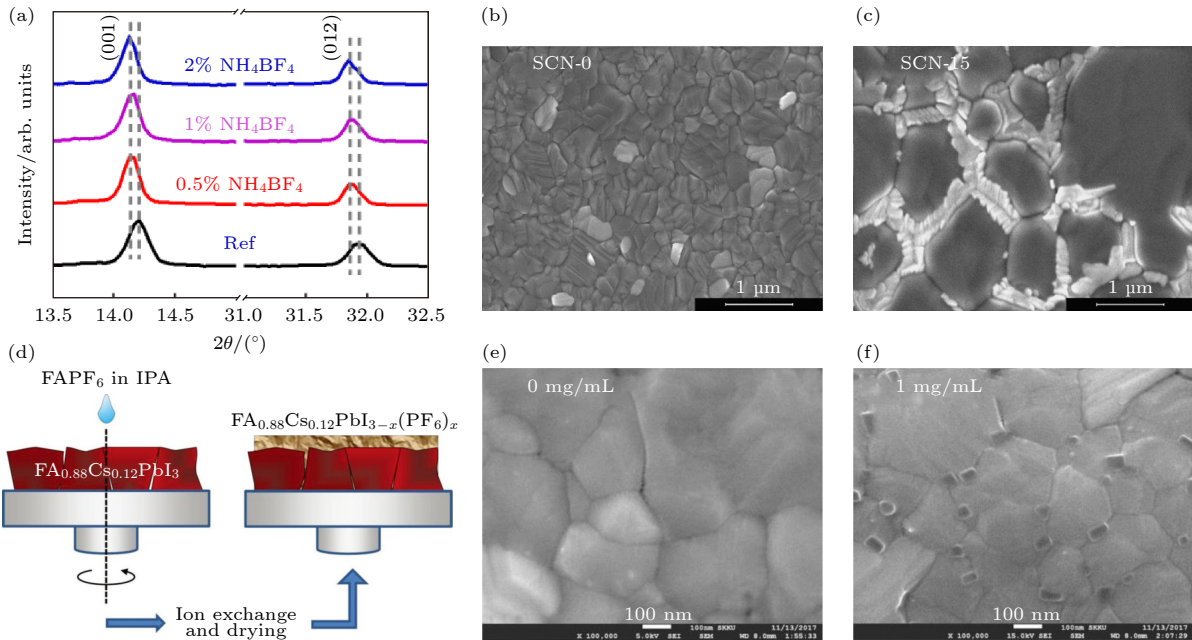


图 7 (a) 掺入不同浓度的 NH₄BF₄ (001) 和 (012) 晶面的放大 XRD 图谱 [85]; (b) 原始钙钛矿薄膜 SEM 图像 [84]; (c) 掺入 SCN⁻ 离子后钙钛矿薄膜的 SEM 图像 [84]; (d) I⁻ 和 PF₆⁻ 之间的离子交换反应形成的上层 FA_{0.88}Cs_{0.12}PbI_{3-x}(PF₆)_x 钙钛矿薄膜的制备过程示意图 [86]; (e) 原始钙钛矿薄膜 SEM 图像 [86]; (f) 用 1 mg/ml 的 FAPF₆ 后处理的钙钛矿 SEM 图像 [86]

Fig. 7. (a) XRD patterns of (FAPbI₃)_{0.83}(MAPbBr₃)_{0.17} with different molar ratio of NH₄BF₄; (b) SEM image of control perovskite films; (c) SEM images of the perovskite films after doping with SCN⁻ ions; (d) schematic illustration of preparation process of upper layer perovskite film FA_{0.88}Cs_{0.12}PbI_{3-x}(PF₆)_x formed via ion exchange reaction between I⁻ and PF₆⁻; (e) SEM image of the control perovskite film; (f) SEM image of perovskite post-treated with 1 mg/ml of FAPF₆.

又因为晶粒尺寸增加导致晶界减少使得载流子传输散射较弱, 所以较大的钙钛矿晶粒可促进电荷传输, SCN⁻还可以钝化阳离子缺陷及晶界, 有助于抑制陷阱辅助界面复合. SCN⁻与 Pb²⁺形成了一种比卤化物基团更加稳定牢固的晶体结构, 它可以增强耐水性、光吸收和减少漏电流的产生^[84]. Zhang 等^[85]在 (FAPbI₃)_{0.83}(MAPbBr₃)_{0.17} 钙钛矿前驱体溶液中引入极少量的 BF₄⁻ (摩尔比在 0.5%—2% 之间), BF₄⁻ 可以结合到钙钛矿晶体框架中, 根据图 7(a) 所示的 (001) 和 (012) 晶面的放大峰, NH₄BF₄ 添加剂导致 XRD 峰蓝移: (001) 峰从 14.20° 移动到 14.14°, 表明晶格的扩展, 说明掺入少量的 BF₄⁻ 导致轻微的晶格膨胀并且提高了 PL 强度和载流子寿命, 使得 V_{OC} 和 FF 同时增加, 效率从 17.55% 提高到了 20.16%, 表明钙钛矿层中 NRR 受到抑制, 也进一步为提升钙钛矿光电子器件的性能开辟了新的方向. 表 1 总结了用含有 SCN⁻ 添加剂钝化之前 (控制器件) 和之后 (目标器件) 的 PSCs 的光伏参数. Chen 等^[86]在 FA_{0.88}Cs_{0.12}PbI₃ 钙钛矿薄膜上旋涂不同浓度的 FAPF₆, 使得 PF₆⁻ 取代 I (表 2). 与标准器件不同 (图 7(e)), 在钙钛矿薄膜上原位形成了一种新型界面材料 FA_{0.88}Cs_{0.12}PbI_{3-x}(PF₆)_x, 在晶界处生长成岛状形态 (图 7(d) 和图 7(f)), 这可以钝化晶界处的缺陷并保护钙钛矿薄膜免受水分影响, 从而提高水分稳定性. 使用 FAPF₆ 进行后处理后, 缺陷密度明显降低并延长了载流子寿命, 使得 V_{OC} 及 FF 明显提高, 效率从 17.8% 提高到 19.3%. 经后处理的 PSCs 器件稳定性明显提高, 在黑暗中约 50%—70% 的相对湿度下暴露 528~h 后仍保留

超过 80% 的效率.

4.2.3 阴阳离子的协同钝化

通常钙钛矿薄膜中同时存在阴离子缺陷和阳离子缺陷, 所以可以考虑采用两性离子同时钝化这两种缺陷. Son 等^[83]提出通过在钙钛矿前驱体溶液中引入过量的 MAI 来进行阴阳离子协同钝化, MAI 中的 MA⁺和 I⁻可以同时钝化阴离子和阳离子缺陷, 提升了器件的 V_{OC} 和 FF. Steirer 等^[33]首次报道了胆碱两性离子, 如 L-α-磷脂酰胆碱、氯化胆碱、碘化胆碱, 可以钝化钙钛矿中两种类型的带电缺陷. L-α-磷脂酰胆碱具有带正电荷的季铵基团 (-N(CH₃)₃⁺) 和带负电荷的磷酸盐 (-PO₄⁻); 氯化胆碱和碘化胆碱含有带正电荷的季铵和带负电荷的卤化物. 钝化是通过在钙钛矿薄膜上旋涂一薄层胆碱两性离子来实现的. 与 PCBM 钝化的对比样品相比, L-α-磷脂酰胆碱作为钝化剂能够使得 PSCs 的 V_{OC} 从 1.04 V 增加到 1.08 V, 效率由 17.1% 增加到 19.6%. 进一步通过理论分析表明, 该类两性离子可以同时钝化 Pb-I 反位缺陷和 Pb 团簇. 针对 Pb-I 反位缺陷, L-α-磷脂酰胆碱可以将约 0.8 个电子转移到钙钛矿表面, 从而有效地降低由于缺陷引起的电子陷阱态. 与此同时, 通过胆碱盐引入的过量卤离子也可以通过形成新的杂化态来抑制电荷复合^[33]. 在以上研究的基础上, Zheng 等^[66]又开发了一种含有季铵基团阳离子和磺酸基团阴离子的 3-(癸基二甲基氨基)-丙烷磺酸盐内 (DPSI) 盐, 该添加剂能够实现对缺陷的有效钝化, 使得 PSCs 器件的效率从 19.1% 提高到 21.1%. Zhang 等^[101]将 K₂SO₄ 引入到 SnO₂/钙钛矿界面处, 发现 K₂SO₄

表 1 基于 SCN⁻ 钝化的钙钛矿薄膜的 PSCs 的光伏参数
Table 1. Photovoltaic parameters of PSCs with SCN⁻ passivated of perovskite films.

Device	$J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²) (C/T)	V _{OC} /V (C/T)	FF(C/T)	效率(C/T)	Ref.
ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.8} GA _{0.2} SnI ₃ /PHSCN/C ₆₀ /BCP/Ag	21.1/21.9	0.645/0.81	76.3/76	10.6/13.5	[87]
ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.55} MA _{0.45} Sn _{0.55} Pb _{0.45} I ₃ (SnF ₂ and Pb(SCN) ₂)/C ₆₀ /BCP/Ag	11.4/28.9	0.54/0.76	38.6/82.3	2.4/18.1	[88]
ITO/PEDOT:PSS/FA _{0.7} MA _{0.2} Cs _{0.1} Pb(I _{5/6} Br _{1/6}) ₃ (Pb(SCN) ₂)/PCBM/Bphen/Al	6.98/18.21	1.10/1.06	71.87/72.97	5.52/14.09	[89]
FTO/TiO ₂ /FAPbI ₃ (NH ₄ SCN)/Spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	17.52/17.88	0.74/0.93	46.83/68.75	5.94/11.44	[90]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ (Pb(SCN) ₂)/PCBM/Ca/Al	9.49/15.41	0.83/0.81	72.93/79.69	6.08/9.91	[91]
FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ (MASCN)/Spiro-OMeTAD/Au	8.78/22.29	0.638/1.064	36.48/76.83	2.04/18.22	[92]
ITO/SnO ₂ /MA _{0.6} FA _{0.4} PbI _x Br _{1-x} (Pb(SCN) ₂)/Spiro-OMeTAD/Ag	21.86/23.16	1.03/1.12	75.76/75.26	17.13/19.64	[84]
ITO/PEDOT:PSS/(PEA) ₂ (MA) ₄ Pb ₆ I ₁₆ (NH ₄ SCN)/PC ₆₁ BM/BCP/Ag	0.93/15.01	1.02/1.11	59/63	0.56/11.01	[93]
ITO/PEDOT:PSS/(BA) ₂ (MA) ₂ Pb ₃ I ₁₀ (NH ₄ SCN)/PC ₆₁ BM/BCP/Ag	3.16/12.79	0.93/0.97	43/55	1.31/6.89	[94]

表 2 基于 BF_4^- 或 PF_6^- 钝化的钙钛矿薄膜的钙钛矿太阳能电池的光伏参数
Table 2. Photovoltaic parameters of PSCs with BF_4^- or PF_6^- passivated of perovskite films.

Device	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ (C/T)	V_{oc}/V (C/T)	FF(C/T)	效率(C/T)	Ref.
FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ (MABF₄)/ZrO ₄ /Carbon	16.92/18.15	0.914/0.957	0.68/0.76	10.54/13.24	[95]
ITO/SnO ₂ /(FAPbI ₃) _{0.83} (MAPbBr) _{0.17} (NH₄BF₄)/Spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	23.39/23.38	1.12/1.15	0.67/0.75	17.55/20.16	[85]
ITO/SnO ₂ /(FAPbI ₃) _{1-x} (MAPbBr ₃) _x (4FBBF₄)/Spiro-OMeTAD/Ag	24.00/24.85	1.130/1.162	0.76/0.78	20.69/22.52	[96]
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /FA _{0.88} Cs _{0.12} PbI ₃ (FAPF₆)/Spiro-OMeTAD/Au	23.00/23.11	1.020/1.045	0.76/0.80	17.79/19.25	[86]
ITO/SnO ₂ / KPF₆ /FA _{0.88} Cs _{0.12} PbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	22.38/22/83	1.100/1.145	0.80/0.82	19.66/21.39	[97]
FTO/SnO ₂ QD/ KPF₆ /(CsI) _{0.04} (FAI) _{0.82} (PbI ₂) _{0.86} (MAPbBr ₃) _{0.14} /Spiro-OMeTAD/Au	21.60/23.15	1.072/1.12	0.74/0.81	17.04/21.05	[98]
FTO/TiO ₂ / [EMIM]PF₆-IL /CH ₃ NH ₃ I/Spiro-OMeTAD/Au	19.30/23.52	1.07/1.09	0.66/0.71	14.20/18.42	[99]
ITO/SnO ₂ /Cs _{0.05} (MA _{0.17} FA _{0.83}) _{0.95} Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃ /Spiro-OMeTAD(LiPF₆)/Au	22.59/23.78	1.06/1.10	0.78/0.79	19.04/20.78	[100]

中的 K^+ 离子能够扩散到钙钛矿层中, 抑制了钙钛矿薄膜中体缺陷的形成, 而 SO_4^{2-} 离子通过与 SnO_2 层和钙钛矿层的强相互作用保持在界面上. 通过这种协同修饰策略, 同时实现缺陷钝化和能级匹配的优化. 由于 K_2SO_4 改性后器件的 V_{OC} 提高, 效率从 19.45% 提高到 21.18%, 电压损耗降低到 0.53 V. Yang 等 [96] 引入了一种以 4-氟苯基铵 (4FB^+) 为阳离子, 四氟硼酸盐 (BF_4^-) 为阴离子的两性离子液体 (图 8(a)). 通过两步顺序旋涂工艺制备由两性离子液体改性的 $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$ 钙钛矿薄膜的过程如图 8(b) 所示. 通过 X 射线光电子能谱证实, 4FB^+ 和 BF_4^- 能有效地填充由有机 A 位阳离子和卤素阴离子迁移引起的空位缺陷 (图 8(c)). 具有 π 键共轭苯环的 4FB^+ 可以为载流子萃取提供电子, 而其对苯基铵的氟化可以通过 C—F 键的分子堆积增强防潮性. 通过电学特性测试证明了两性离子液体可以促进载流子提取和增强光伏性能. 其次具有高离子电导率的伪卤素阴离子 BF_4^- 可以显著提高载流子寿命, 降低 V_{OC} 损失并提高效率. Wang 等 [102] 将胍阳离子 (GA^+) 引入至 CsPbTh_3 框架中, 从而扩大了容忍因子以提高黑相稳定性; 随后在 GA^+ 掺杂的 CsPbTh_3 前驱体溶液中引入乙酸根 (Ac^-) 阴离子作为形核剂, 使 PbI_2 八面体产生轻微变形并抑制了离子迁移来进一步提高热力学稳定性; 最后, 引入糖氰胺 (GCA) 用作修饰晶界并钝化界面中的未配位 Pb^{2+} 和 Cs^+ 空位, 如图 8(d) 所示. 通过将 GA^+ , Ac^- 和 GCA 添加剂结合到 CsPbTh_3 中, 对照薄膜表现出了更高的相稳定性以及更低的陷阱辅助复合, 钙钛矿层与电荷传输层之间的能级匹配更好, 基于这种组合钝化策略将有助于提高效率

率, 并表现出出色的黑相稳定性和载流子动力学.

4.3 宽带隙表面修饰

除了使用路易斯酸碱和离子键钝化缺陷以外, 也可以将扩展缺陷转化为宽带隙材料, 这不仅可以消除表面和晶界处的深能级缺陷, 还可以形成 I 型异质结, 进一步阻碍 NRR [75,76,103]. 对于 I 型能带排列, 宽带隙半导体的导带最小值位于钙钛矿的导带最小值之上, 其价带最大值低于钙钛矿的价带最大值. 这种 I 型能带排列产生了电子势垒, 阻碍了钙钛矿晶粒之间以及钙钛矿和电荷传输层之间的电荷转移. 因此, 当电荷到达宽带隙包裹层时, 它们将被反射回体内, 而不是在晶界或界面处被捕获和复合. 虽然这种转换可以有效地抑制扩展缺陷处的陷阱诱导复合, 但是控制钙钛矿/载流子传输层界面处的宽带隙材料的厚度也是至关重要的.

通过宽带隙铅盐进行表界面修饰是提高器件性能的有效手段, Chen 等 [103] 报道了 PSCs 中第一个 I 型排列的原型. 他们通过控制 MAPbI_3 薄膜的退火时间以调节在晶界和钙钛矿/载流子传输层界面包裹钙钛矿的 PbI_2 量. PbI_2 是由于 MAPbI_3 分解过程中 MAI 的释放而形成的. 在 150 °C 退火 60 min 被证明为改善器件光伏性能提供了最佳的 PbI_2 层. 得到的 PbI_2 包裹层带隙比 MAPbI_3 的 1.5 eV 带隙大 0.8 eV, 导致形成 I 型排列异质结, 以抑制表面和晶界的陷阱诱导复合 (图 9(a)—图 9(c)). 但是需要注意的是在 150 °C 下退火时间太长会引入过量的 PbO , 并使钙钛矿膜退化, 对器件性能有害. 此外, 将富含缺陷的晶界转化为层状钙钛矿

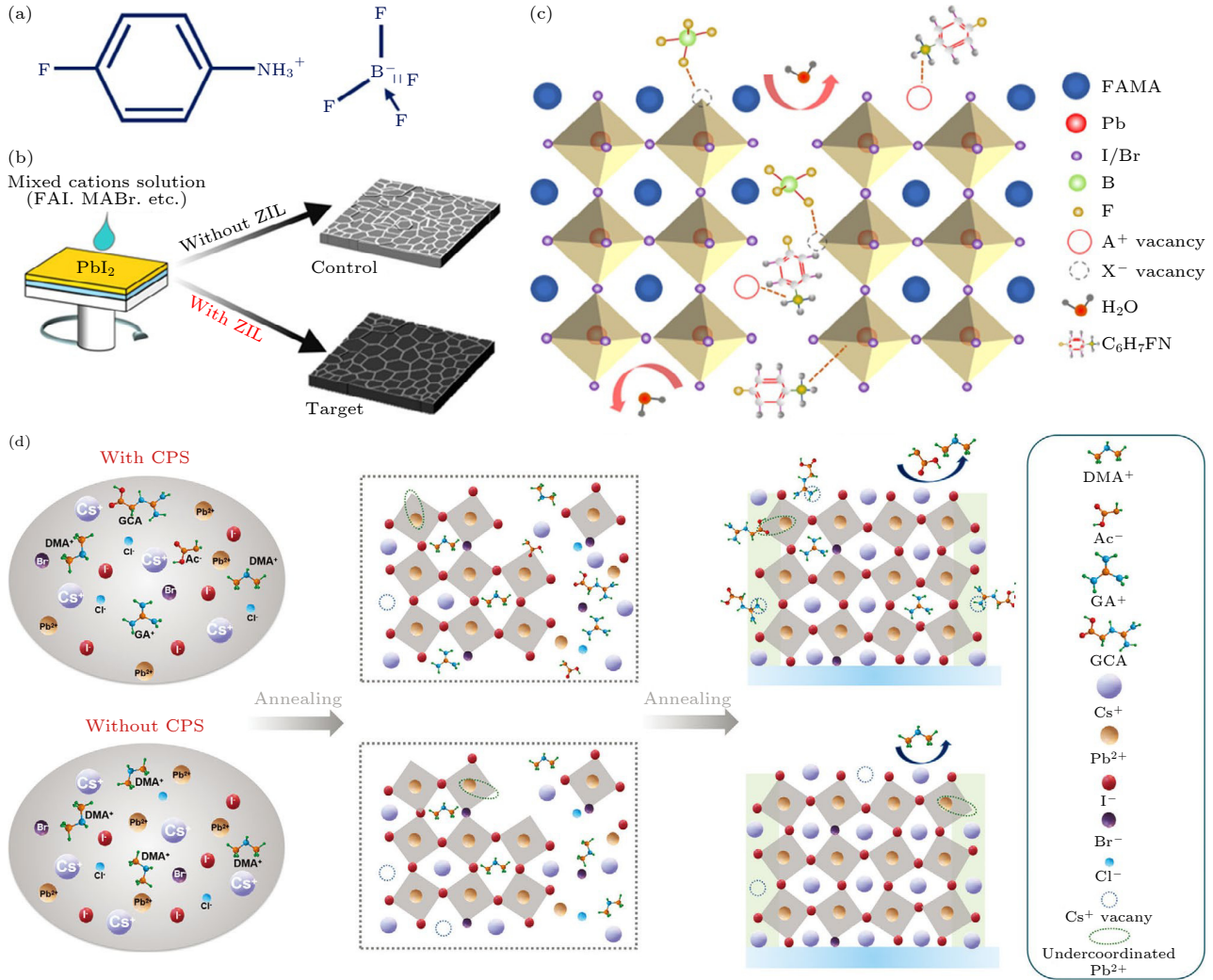


图 8 (a) 两性离子液体功能添加剂材料的化学结构^[96]; (b) 两步法制备多晶体钙钛矿薄膜的工艺^[96]; (c) 两性离子液体功能添加剂材料改善太阳能电池性能和稳定性的机理图^[96]; (d) 有无组合钝化策略晶体生长示意图^[102]

Fig. 8. (a) Chemical structure of ZIL; (b) two-step process for the preparation of polycrystalline perovskite films; (c) mechanistic diagram of ZIL for improving the performance and stability of solar cells; (d) schematic diagram of crystal growth with and without combined passivation strategy.

也可能改善这些缺陷, 从而显著降低缺陷密度. 有学者通过加入不同的大尺寸有机阳离子正丁基铵 (BA^+)^[76,104,105]、苯乙基铵 (PEA^+)^[77,105] 等来探究具有 I 型能带排列的层状/3D 异质结构. Wang 等^[76] 率先将 3D 钙钛矿的晶界转化为层状钙钛矿进行缺陷钝化, 他们将 BA^+ 混入 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 钙钛矿前驱体中^[76], 观察到层状钙钛矿片晶直立在高度取向的 3D 钙钛矿晶粒之间 (图 9(d)). 这些层状/三维钙钛矿薄膜的 PL 寿命显著增加, 表明层状相的形成可以显著降低晶界处的 NRR. Jiang 等^[8] 通过使用苯乙基碘化铵 (PEAI) 有机盐对钙钛矿薄膜进行后处理而不进行热退火, 获得了 23.32% 的效率. 然而没有热退火就不会生成二维 PEA_2PbI_4 ,

这可能归因于二维 PEA_2PbI_4 的形成能势垒高. 而高温退火则通过热能克服了激活能势垒, 从而形成了二维钙钛矿. 因此, PEA 比退火时形成的二维 PEA_2PbI_4 具有更好的钝化功能. 除了对钙钛矿前驱体进行改性以获得用于钝化的层状钙钛矿之外, Lin 等^[104] 发现在三维钙钛矿膜上旋涂碘化正丁基铵和正丁胺溶液可以产生层状/3D 堆叠结构, 其中层状钙钛矿仍然包裹钙钛矿晶界和表面. 由于层状钙钛矿的导电性差, 调节层状相的厚度以允许在钙钛矿/载流子传输层界面处的隧穿从而确保良好的电荷提取是重要的. 然而当层状结构的比例过高时, 由于反应时间长或铵阳离子浓度高, 使得层状/三维异质结构对器件性能具有负面影响.

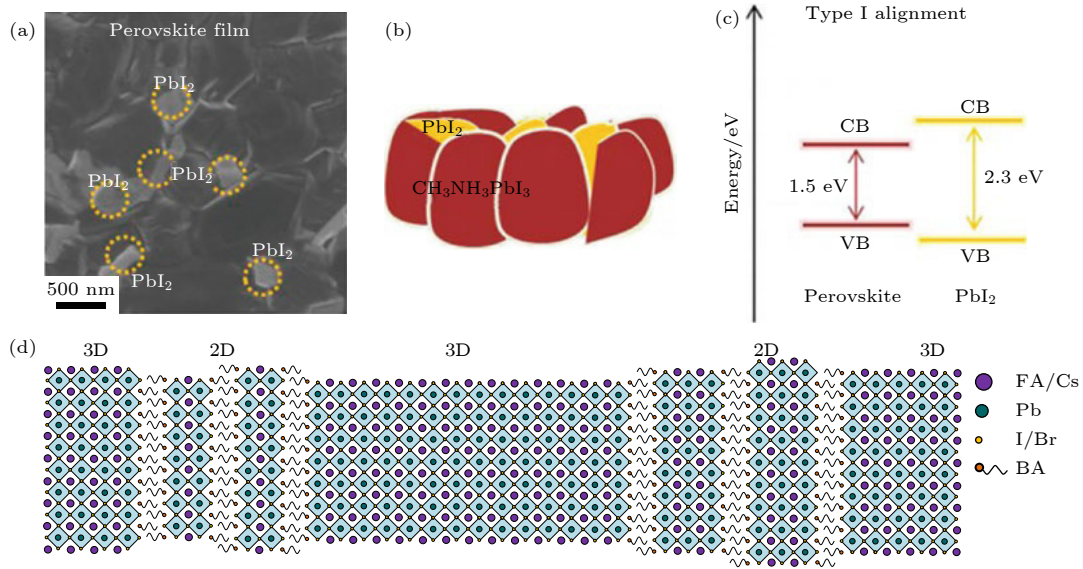


图 9 通过 I 型对齐减少载流子复合. (a)–(c) PbI_2 钝化: (a) SEM 示意图^[103]; (b) 结构示意图^[103]; (c) MAPbI_3 薄膜的能带排列, PbI_2 包裹钙钛矿颗粒^[103]. (d) 分层/3D 钙钛矿异质结构示意图^[76]

Fig. 9. Reduction of carrier recombination by type-I alignment. (a)–(c) PbI_2 passivation: (a) SEM, (b) schematic illustration, and (c) band alignment of MAPbI_3 film with PbI_2 wrapping the perovskite grain. (d) Schematic illustration of the layered/3D perovskite heterostructure.

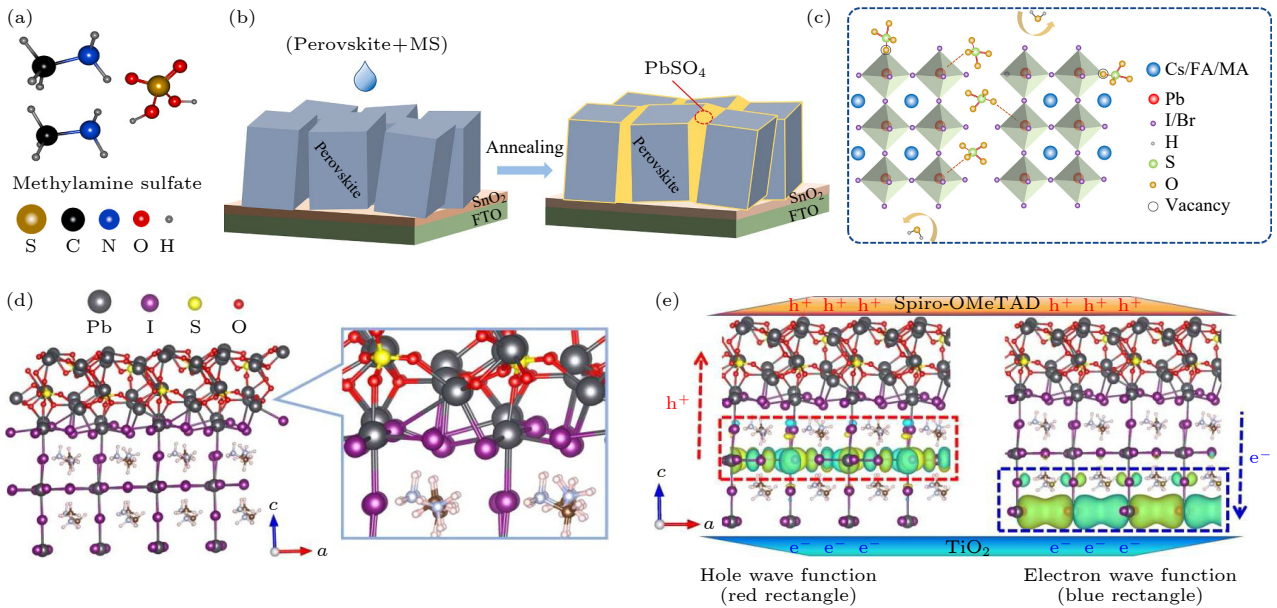


图 10 (a) 硫酸甲胺的分子结构图^[106]; (b) 引入硫酸甲胺调节钙钛矿吸光层的湿度稳定性^[106]; (c) MS 钝化机理图^[106]; (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbSO}_4(\text{PbO})_4$ 界面间键合作用^[107]; (e) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbSO}_4(\text{PbO})_4$ 薄膜中的空穴和电子波函数分布^[107]

Fig. 10. (a) Molecular structure of methylamine sulfate; (b) modulation of the humidity stability of the perovskite absorbing layer by methylamine sulfate; (c) mechanism diagram of methylamine sulfate passivation; (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbSO}_4(\text{PbO})_4$ interfacial bonding interaction; (e) the hole and electron wave function distributions in the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbSO}_4(\text{PbO})_4$ film.

除此之外, 原位制备 PbSO_4 等宽带隙材料对界面缺陷的调控以及提升器件性能具有积极的促进作用, Ma 等^[106] 在钙钛矿前驱体中加入硫酸甲胺 (图 10(a)), 通过硫酸甲胺和 PbI_2 之间的反应, 在钙钛矿薄膜的晶界处原位形成超薄的 PbSO_4 修

饰层 (图 10(b)). 在钙钛矿薄膜的晶界处原位形成宽禁带疏水性 PbSO_4 修饰层. 如图 10(c) 所示, 所形成的 PbSO_4 改性层有望钝化钙钛矿薄膜的晶界和表面的低配位 Pb^{2+} , 同时抑制环境中水和氧气对钙钛矿薄膜的侵蚀. 其次, 由于 SO_4^{2-} 和 Pb^{2+} 之

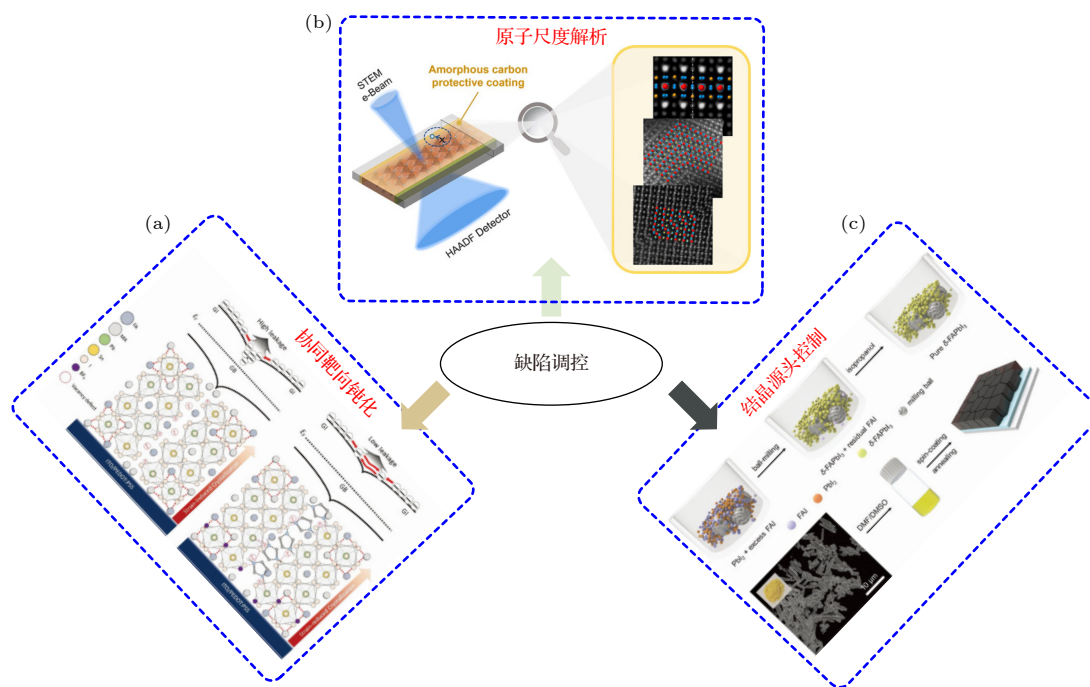


图 11 未来调控 PSCs 中晶体缺陷的可行性策略 (a) 多功能协同钝化策略机理图^[108]; (b) 使用 STEM-HAADF 表征金属卤化物钙钛矿的精细原子结构^[109]; (c) 对钙钛矿粉末进行预处理后再溶解制备出低缺陷密度钙钛矿薄膜^[110]

Fig. 11. Potential optimization strategies of PSCs: (a) Schematic diagram of the multifunctional synergistic passivation strategy; (b) characterization of the fine atomic structure of metal halide perovskite by using STEM-HAADF; (c) pre-treatment of perovskite powder followed by dissolution to prepare low defect density perovskite film.

间强烈的化学相互作用,可以改善钙钛矿薄膜的结晶特性,从而提高效率和稳定性. Chen 等^[107]将油胺包裹的 $\text{PbSO}_4(\text{PbO})_4$ 量子点作为一种钝化材料,将其引入到 Spiro-OMeTAD 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 之间,通过第一性原理计算证明了其钝化机理, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbSO}_4(\text{PbO})_4$ 之间形成了 $\text{Pb}-\text{O}$ 键,钝化了表面未配位 Pb^{2+} ;油胺中的 H 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的 I 之间形成氢键,这样可以钝化其中的 I 缺陷,如图 10(d) 和图 10(e) 所示. 于此同时,他们还发现 $\text{PbSO}_4(\text{PbO})_4$ 量子点还具有阻氧隔湿的效果,可提高器件的环境稳定性. 未来研究中,研究者可以尝试探索和开发具有隧穿效应的高效的、超薄的宽带隙钝化层来提升钙钛矿太阳能电池以及多种光电器件的效率. 最为典型的就是近年来火热的 TOPCON 结构太阳能电池,其基本原理是在 N 型硅电池背面制备一层超薄的宽带隙氧化硅,然后再沉积一层掺杂硅薄层,二者共同形成了钝化接触结构,有效降低表面复合和金属接触复合. 在未来高性能钙钛矿太阳能电池的研究中,基于电子束蒸发、原子层沉积、In-situ 原位结晶技术的宽带隙钝化策略是降低表界面缺陷、提升器件稳定性、

实现器件内封装的可行性方案.

5 总结和展望

现阶段, PSCs 的稳定性远远满足不了商业使用标准,这与器件结构内部的多种类型缺陷息息相关. 为提高器件效率和稳定性并减少迟滞现象,需要有效降低 NRR 并开展全方位的缺陷钝化策略研究. 本文对目前主要的钝化策略进行了总结,主要是路易斯酸、路易斯碱和阴阳离子对表面和晶界处进行钝化,或将扩展位错转化为宽带隙材料进行钝化. 为了提高钝化效果,采用多个电子供体的组合可以最大限度地发挥路易斯酸碱的钝化能力. 为了最大限度地发挥路易斯酸钝化剂的能力,克服富勒烯及其衍生物的高成本,开发更有效、低廉的路易斯酸钝化剂具有重要意义. 除有机路易斯酸,研究者还应该开发更稳定的无机路易斯酸来钝化带负电荷的缺陷,以同时实现高效率 and 长时稳定性. 探索开发新型膦卤素阴离子是未来钝化阳离子缺陷(如低配位 Pb^{2+} 和卤化物空位)的重要手段.

虽然目前钝化工作已日益成熟,但对钝化机理的理解还略显不足,并且对缺陷的类型、浓度以及

所产生的陷阱深度不能精确指出. 这可能是由于部分钝化剂含有多功能性质以及有限的实验技术. 未来研究者可从以下几方面着手来调控器件内部的缺陷和器件性能: 1) 协同靶向钝化策略^[108], 开发更多的高效钝化剂并组合互补的多功能添加剂从而产生一种协同钝化作用, 如可以将具有缺陷钝化功能的小分子以及具有疏水保护作用的高分子聚合一起, 得到多功能分子来修饰钙钛矿薄膜 (图 11(a)); 2) 原子尺度解析策略^[109], 精确表征和定位缺陷类型是缺陷调控的关键, 如利用高分辨球差校正透射电镜、原位 XRD 等仪器对钙钛矿薄膜进行原位表征, 从原子尺度分辨缺陷的类型、种类等, 从更深层次角度理解钝化机制 (图 11(b)); 3) 结晶源头控制策略^[110], 通过优化晶体制备工艺和组分构成从源头抑制钙钛矿薄膜结晶过程中缺陷产生的缺陷形成, 如采用单晶材料或多晶钙钛矿粉末预合成策略并进行二次溶解的前驱体加工工艺对制备高度结晶的钙钛矿薄膜具有促进意义 (图 11(c)). 以上三方面缺陷表征、调控和钝化策略对提高 PSCs 的效率和稳定性十分重要.

参考文献

- [1] Grätzel M 2003 *J. Photochem. Photobiol. C* **4** 145
- [2] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324
- [3] Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nat. Mater.* **4** 864
- [4] Pazos-Outon L M, Xiao T P, Yablonovitch E 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 1703
- [5] Stranks S D 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1515
- [6] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [7] Jeon N J, Na H, Jung E H, Yang T Y, Lee Y G, Kim G, Shin H W, Seok S I, Lee J, Seo J 2018 *Nature Energy* **3** 682
- [8] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X, Yang X, Chen Y, Chu Z, Ye Q, Li X, Yin Z, You J 2019 *Nat. Photonics* **13** 460
- [9] Jung E H, Jeon N J, Park E Y, Moon C S, Shin T J, Yang T Y, Noh J H, Seo J 2019 *Nature* **567** 511
- [10] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Graetzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [11] Kim M, Kim G H, Lee T K, Choi I W, Choi H W, Jo Y, Yoon Y J, Kim J W, Lee J, Huh D, Lee H, Kwak S K, Kim J Y, Kim D S 2019 *Joule* **3** 2179
- [12] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [13] 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
- [14] National Renewable Energy Laboratory, Best research cell efficiencies, www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (2022)
- [15] Chen J, Park N G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1803019
- [16] Sarritzu V, Sestu N, Marongiu D, Chang X, Masi S, Rizzo A, Colella S, Quochi F, Saba M, Mura A, Bongiovanni G 2017 *Sci. Rep.* **7** 44629
- [17] Holzhey P, Saliba M 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 21794
- [18] Han T H, Tan S, Xue J L, Meng L, Lee J W, Yang Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1803515
- [19] Ono L K, Liu S, Qi Y 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 6676
- [20] Shockley W, Read W T 1952 *Phys. Rev.* **87** 835
- [21] Agiorgousis M L, Sun Y Y, Zeng H, Zhang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14570
- [22] Tress W, Marinova N, Inganas O, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Graetzel M 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1400812
- [23] Abate A 2017 *Joule* **1** 659
- [24] Kieslich G, Sun S, Cheetham A 2014 *Chem. Sci.* **5** 4712
- [25] Li X, Hoffman J M, Kanatzidis M G 2021 *Chem. Rev.* **121** 2230
- [26] Rajagopal A, Yao K, Jen A K Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800455
- [27] Miyata A, Mitoglu A, Plochocka P, Portugall O, Wang J T W, Stranks S D, Snaith H J, Nicholas R J 2015 *Nat. Phys.* **11** 582
- [28] Liu N, Yam C 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6800
- [29] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [30] Li W, Liu J, Bai F Q, Zhang H X, Prezhd O V 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1270
- [31] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, Domanski K, Correa-Baena J P, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Gratzel M 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1989
- [32] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Applied Physics Letters* **104** 063903
- [33] Steirer K X, Schulz P, Teeter G, Stevanovic V, Yang M, Zhu K, Berry J J 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 360
- [34] Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, De Angelis F 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2118
- [35] Yuan Y, Li T, Wang Q, Xing J, Gruverman A, Huang J 2017 *Sci. Adv.* **3** e1602164
- [36] Hoke E T, Slotcavage D J, Dohner E R, Bowring A R, Karunadasa H I, McGehee M D 2015 *Chem. Sci.* **6** 613
- [37] Carrillo J, Guerrero A, Rahimnejad S, Almora O, Zarazua I, Mas-Marza E, Bisquert J, Garcia-Belmonte G 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502246
- [38] Shao Y, Fang Y, Li T, Wang Q, Dong Q, Deng Y, Yuan Y, Wei H, Wang M, Gruverman A 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 1752
- [39] Chen B, Rudd P N, Yang S, Yuan Y, Huang J 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 3842
- [40] Aberle A G 2001 *Solar Energy Mater.* **65** 239
- [41] Hoex B, Schmidt J, Pohl P, Van de Sanden M, Kessels W 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 044903
- [42] Aberle A G 2000 *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **8** 473
- [43] Ran C, Xu J, Gao W, Huang C, Dou S 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 4581
- [44] Ross R T J T J o C P 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 4590
- [45] 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** 1
- [46] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [47] Shao Y, Xiao Z, Bi C, Yuan Y, Huang J 2014 *Nat. Commun.* **5** 1
- [48] Lin Y, Chen B, Zhao F, Zheng X, Deng Y, Shao Y, Fang Y,

- Bai Y, Wang C, Huang J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700607
- [49] Wang J, Datta K, Weijtens C H L, Wienk M M, Janssen R A J 2019 *Adv. Func. Mater.* **29** 1905883
- [50] Haddon R C 1993 *Science* **261** 1545
- [51] Xu J, Buin A, Ip A H, Li W, Voznyy O, Comin R, Yuan M, Jeon S, Ning Z, McDowell J J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7081
- [52] 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
- [53] Yang Z, Dou J, Kou S, Dang J, Ji Y, Yang G, Wu W Q, Kuang D B, Wang M 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910710
- [54] Lee J W, Kim H S, Park N G 2016 *Acc Chem. Res.* **49** 311
- [55] Noel N K, Abate A, Stranks S D, Parrott E S, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 9815
- [56] Zuo L J, Guo H X, deQuilettes D W, Jariwala S, De Marco N, Dong S Q, DeBlock R, Ginger D S, Dunn B, Wang M K, Yang Y 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700106
- [57] Liu L, Fang W H, Long R, Prezhd O V 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 1164
- [58] Hou Y, Zhou Z R, Wen T Y, Qiao H W, Lin Z Q, Ge B, Yang H G 2019 *Nanoscale Horiz.* **4** 208
- [59] Zeng Q, Zhang X, Feng X, Lu S, Chen Z, Yong X, Redfern S A, Wei H, Wang H, Shen H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705393
- [60] 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
- [61] Zhu L, Zhang X, Li M, Shang X, Lei K, Zhang B, Chen C, Zheng S, Song H, Chen J 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2100529
- [62] deQuilettes D W, Koch S, Burke S, Paranj R K, Shropshire A J, Ziffer M E, Ginger D S 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 438
- [63] Wang X, Sun Y, Wang Y, Ai X C, Zhang J P 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 1571
- [64] Zheng X, Chen B, Dai J, Fang Y, Bai Y, Lin Y, Wei H, Zeng X C, Huang J 2017 *Nature Energy* **2** 1
- [65] Zhang F, Bi D, Pellet N, Xiao C, Li Z, Berry J J, Zakeeruddin S M, Zhu K, Gratzel M 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 3480
- [66] Zheng X, Deng Y, Chen B, Wei H, Xiao X, Fang Y, Lin Y, Yu Z, Liu Y, Wang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803428
- [67] Bi C, Zheng X, Chen B, Wei H, Huang J 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1400
- [68] Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Cacovich S, Stavrakas C, Philippe B, Richter J M, Alsari M, Booker E P, Hutter E M, Pearson A J, Lilliu S, Savenije T J, Rensmo H, Divitini G, Ducati C, Friend R H, Stranks S D 2018 *Nature* **555** 497
- [69] Zhang W, Liu H, Qi X, Yu Y, Zhou Y, Xia Y, Cui J, Shi Y, Chen R, Wang H L 2022 *Adv. Sci.* e2106054
- [70] Ling X, Zhou S, Yuan J, Shi J, Qian Y, Larson B W, Zhao Q, Qin C, Li F, Shi G, Stewart C, Hu J, Zhang X, Luther J M, Duhm S, Ma W 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900721
- [71] Zhang Y, Liu X, Li P, Duan Y, Hu X, Li F, Song Y 2019 *Nano Energy* **56** 733
- [72] Jung M, Shin T J, Seo J, Kim G, Seok S I 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 2188
- [73] Zhao T, Chueh C C, Chen Q, Rajagopal A, Jen A K Y J A E L 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 757
- [74] Jokar E, Chien C H, Fathi A, Rameez M, Chang Y H, Diao E W G 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 2353
- [75] Lin Y, Bai Y, Fang Y J, Wang Q, Deng Y H, Huang J S 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1571
- [76] Wang Z, Lin Q, Chmiel F P, Sakai N, Herz L M, Snaith H J 2017 *Nature Energy* **2** 17135
- [77] Lee D, Yun J S, Kim J, Soufiani A M, Chen S, Cho Y, Deng X F, Seidel J, Lim S, Huang S J, Ho-Baillie A W Y 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 647
- [78] Grancini G, Roldán-Carmona C, Zimmermann I, Mosconi E, Lee X, Martineau D, Nabey S, Oswald F, De Angelis F, Graetzel M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1
- [79] Pool V L, Gold-Parker A, McGehee M D, Toney M F 2015 *Chem. Mater.* **27** 7240
- [80] Luo Y, Gamliel S, Nijem S, Aharon S, Holt M, Stripe B, Rose V, Bertoni M I, Etgar L, Fenning D P 2016 *Chem. Mater.* **28** 6536
- [81] Nan G J, Zhang X, Abdi-Jalebi M, Andaji-Garmaroudi Z, Stranks S D, Lu G, Beljonne D 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702754
- [82] Chen Q, Zhou H, Fang Y, Stieg A Z, Song T B, Wang H H, Xu X, Liu Y, Lu S, You J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7269
- [83] Son D Y, Lee J W, Choi Y J, Jang I H, Lee S, Yoo P J, Shin H, Ahn N, Choi M, Kim D 2016 *Nature Energy* **1** 1
- [84] Yi H, Duan L, Haque F, Bing J, Zheng J, Yang Y, Mo A C H, Zhang Y, Xu C, Conibeer G, Uddin A 2020 *J. Power Sources* **466** 228320
- [85] Zhang J, Wu S, Liu T, Zhu Z, Jen A K Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808833
- [86] Chen J, Kim S G, Park N G 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801948
- [87] Jokar E, Chuang H S, Kuan C H, Wu H P, Hou C H, Shyue J J, Wei-Guang Diao E 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 10106
- [88] Yang Y M, Chen X, Liu S, Zhu H, Wang W, Kuang C, Liu X 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 12560
- [89] Sun Y, Peng J, Chen Y, Yao Y, Liang Z 2017 *Sci. Rep.* **7** 46193
- [90] Yang S, Liu W, Zuo L, Zhang X, Ye T, Chen J, Li C Z, Wu G, Chen H 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 9430
- [91] Kim M K, Jeon T, Park H I, Lee J M, Nam S A, Kim S O 2016 *CrystEngComm* **18** 6090
- [92] Han Q, Bai Y, Liu J, Du K-z, Li T, Ji D, Zhou Y, Cao C, Shin D, Ding J, Franklin A D, Glass J T, Hu J, Therien M J, Liu J, Mitzi D B 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 2365
- [93] Zhang X, Wu G, Fu W, Qin M, Yang W, Yan J, Zhang Z, Lu X, Chen H 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702498
- [94] Zhang X, Wu G, Yang S, Fu W, Zhang Z, Chen C, Liu W, Yan J, Yang W, Chen H 2017 *Small* **13** 1700611
- [95] Chen J, Rong Y, Mei A, Xiong Y, Liu T, Sheng Y, Jiang P, Hong L, Guan Y, Zhu X, Hou X, Duan M, Zhao J, Li X, Han H 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502009
- [96] Yang L, Ma X, Shang X, Gao D, Wang C, Li M, Chen C, Zhang B, Xu S, Zheng S, Song H 2021 *Solar RRL* **5** 2100352
- [97] Bi H, Liu B, He D, Bai L, Wang W, Zang Z, Chen J 2021 *Chem. Eng. J.* **418**
- [98] Zhang X, Wu T, Xiao L, Qin P, Yu X, Ma L, Xiong L, Li H, Chen X, Wang Z, Wu T, Xiao M L, Qin P, Yu D X, Ma D L, Xiong D L, Li D H, Chen X 2021 *J. Power Sources* **488** 229451
- [99] Wu Q, Zhou W, Liu Q, Zhou P, Chen T, Lu Y, Qiao Q, Yang S 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 34464
- [100] Goh S, Jang G, Ma S, Park J, Ban H, Lee C U, Lee J, Moon J 2021 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** 16730
- [101] Zhang C, Wang H, Li H, Zhuang Q, Gong C, Hu X, Cai W, Zhao S, Chen J, Zang Z 2021 *J. Energy Chem.* **63** 452
- [102] Wang K, Ma S, Xue X, Li T, Sha S, Ren X, Zhang J, Lu H, Ma J, Guo S, Liu Y, Feng J, Najjar A, Liu S F 2022 *Adv. Sci.* e2105103
- [103] Chen Q, Zhou H, Song T B, Luo S, Hong Z, Duan H S, Dou L, Liu Y, Yang Y 2014 *Nano Lett.* **14** 4158

- [104] Lin Y, Bai Y, Fang Y J, Chen Z L, Yang S, Zheng X P, Tang S, Liu Y, Zhao J J, Huang J S 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 654
- [105] Hu Y, Schlipf J, Wussler M, Petrus M L, Jaegermann W, Bein T, Müller-Buschbaum P, Docampo P 2016 *ACS Nano* **10** 5999
- [106] Ma X, Yang L, Shang X, Li M, Gao D, Wu C, Zheng S, Zhang B, Chen J, Chen C, Song H 2021 *Chem. Eng. J.* **426** 130685
- [107] Chen C, Li F, Zhu L, Shen Z, Weng Y, Lou Q, Tan F, Yue G, Huang Q, Wang M 2020 *Nano Energy* **68** 104313
- [108] Kim H, Lee J W, Han G R, Kim S K, Oh J H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2008801
- [109] Cai S, Dai J, Shao Z, Rothmann M U, Jia Y, Gao C, Hao M, Pang S, Wang P, Lau S P, Zhu K, Berry J J, Herz L M, Zeng X C, Zhou Y 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 1910
- [110] Zhang Y, Wang Y, Yang X, Zhao L, Su R, Wu J, Luo D, Li S, Chen P, Yu M, Gong Q, Zhu R 2022 *Adv. Mater.* **34** 2107420

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

Wang Cheng-Lin¹⁾ Zhang Zuo-Lin¹⁾ Zhu Yun-Fei¹⁾ Zhao Xue-Fan¹⁾
Song Hong-Wei^{2)†} Chen Cong¹⁾²⁾

1) (State Key Laboratory of Reliability and Intelligence of Electrical Equipment, School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

2) (State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 1 March 2022; revised manuscript received 9 April 2022)

Abstract

Research on perovskite solar cells is prevalent because of their excellent photovoltaic performance. Most of the perovskite films are prepared by polycrystalline perovskite films and low-temperature solution method, thus inevitably creating a high density of defects, including point defects and extended defects. These defects can also be divided into two types: shallow-level defects and deep-level defects. The multiple types of defects are the main cause of nonradiative recombination, which will limit the enhancement of photovoltaic properties and stability of solar cell devices. In this paper, we review the latest advances in defect passivation and describe in detail the mechanisms of different methods to passivate defects at the surface and interface of perovskite films to reduce nonradiative recombination. We also summarize the research results about the defect passivation to reduce the deep energy level traps by Lewis acid and base, anion and cation, and the results about the conversion of defects into wide band gap materials as well. The effects of various strategies to modulate the mechanism of passivation of perovskite surface/interface defects are also elaborated. In addition, we discuss the intrinsic link between crystal defects and device stability, and provide an outlook on the feasibility of defect passivation strategies in future research.

Keywords: defect passivation, perovskite solar cells, Lewis acid and base, nonradiative recombination

PACS: 68.35.bg, 68.35.Dv, 68.55.-a, 68.55.A-

DOI: 10.7498/aps.71.20220359

† Corresponding author. E-mail: songhw@jlu.edu.cn

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

王成麟 张左林 朱云飞 赵雪帆 宋宏伟 陈聪

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

Wang Cheng-Lin Zhang Zuo-Lin Zhu Yun-Fei Zhao Xue-Fan Song Hong-Wei Chen Cong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 166801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220359

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

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

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

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

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>