杂化钙钛矿太阳能电池中缺陷与界面钝化层的研究进展

牛国盛^{1,2}, 庄晶^{1,2}, 栾乙刚^{1,2}, 曹小飞^{1,2}, 王吉政^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100190

* 联系人, E-mail: jizheng@iccas.ac.cn

2020-10-16 收稿, 2020-12-13 修回, 2020-12-17 接受, 2020-12-18 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFA0200104)资助

摘要 近年来, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池因其优异的光电转换效率和低廉的制备成本引起了科研工作者的广泛关注, 但钙钛矿薄膜中出现的大量缺陷严重制约了电池性能与工作稳定性的进一步提升. 本文一方面总结了钙钛矿晶体中各类缺陷的形成过程与物理性质, 并分析了各类缺陷对太阳能电池工作的影响; 另一方面从界面钝化层出发, 综述了以Lewis酸、Lewis碱、有机胺与铵盐、聚合物、金属氧化物、三维钙钛矿、石墨烯和无机盐等材料作为界面钝化层的钝化机制与钝化效果. 通过对现有研究成果的分析, 总结出有效的界面钝化思路与策略, 为钙钛矿太阳能电池界面钝化领域的工作提供一定的参考.

关键词 钙钛矿太阳能电池, 缺陷, 界面钝化, 稳定性, 光电转换效率

杂化钙钛矿材料以其优异的吸光系数、较低的激子结合能、较长的载流子扩散长度等性质成为近几年光伏光电等领域的研究热点. 同时, 杂化钙钛矿材料还具有制备成本低、器件加工过程简便, 以及柔性可控等特点, 在制备大面积器件以及柔性器件等领域具有广泛的应用前景^[1-4]. 自Kojima^[5]首次利用甲胺铅碘(MAPbI₃)钙钛矿材料制备出光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)为3.8%的太阳能电池以来, 新一代有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)在能源领域引起了科研工作者的广泛关注. 短短10年时间, 有关钙钛矿太阳能电池的科研成果突飞猛进, 其效率与稳定性不断提升.

然而, 由于PSCs的制备过程涉及低温溶液工艺以及热退火等操作, 钙钛矿薄膜往往会产生大量的缺陷及界面态. 这些缺陷严重影响PSCs的光电性能和工作稳定性. 尤其是钙钛矿表面的各类缺陷, 大多为深能级

缺陷态^[6-8], 会对器件造成以下多种不利影响: (1) 缺陷态可捕获自由电荷, 使光生载流子发生复合, 造成电池开路电压(V_{OC})与填充因子(fill factor, FF)的损失; (2) 累积在表面处的电荷不仅会造成界面能带的不理想弯曲影响载流子的传输, 还会造成PSCs电流电压迟滞的不利现象; (3) 不规整的薄膜表面形貌会增加器件的漏电流, 并使电池短路电流(J_{SC})下降. 即便是处于本体内部的缺陷, 也会在电场的作用下迁移至钙钛矿的表面, 加剧上述不利现象^[9,10]. 此外, 钙钛矿薄膜表面又与其他功能层(如空穴传输层(hole transport layer, HTL)、电子传输层(electron transport layer, ETL))以及外界环境相接触, 接触界面处易发生化学反应, 加速钙钛矿薄膜的降解, 严重影响PSCs的工作稳定性. 总之, 表面的物理化学性质是影响PSCs工作的决定性因素之一, 因此, 近年来对表面的修饰与钝化成为PSCs的一项重要研究课题. 通过后处理对钙钛矿薄膜表面沉积修饰层以优化

引用格式: 牛国盛, 庄晶, 栾乙刚, 等. 杂化钙钛矿太阳能电池中缺陷与界面钝化层的研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2179-2201

Niu G S, Zhuang J, Luan Y G, et al. Progress on defects and interfacial passivation layers in hybrid perovskite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2179-2201, doi: 10.1360/TB-2020-1338

表面、钝化界面缺陷的方法被普遍认为是一种有效的钝化手段,可以显著提升PSCs光电性能,并增强其工作稳定性^[11].与溶剂工程和钙钛矿组分调控等钝化方式相比,这种沉积钝化层的方法不会改变钙钛矿的组成,大大延缓了钙钛矿薄膜本身光电性能的下降以及多组分带来的相分离等不稳定现象的出现.

本文一方面总结了科研工作者对钙钛矿材料缺陷的模拟计算,并分析表面缺陷的物理性质;另一方面集中分析沉积钝化层的表面钝化策略,综述近期的研究成果,指出有效的钝化方案,为设计和制备更加高效稳定的钙钛矿电池提供思路.

1 钙钛矿晶体结构

“钙钛矿”一词来自CaTiO₃矿物,它具有三维角共享的八面体晶格结构,分子式是ABX₃.科研工作者普遍把所有具有ABX₃共角八面体结构的物质统称为钙钛矿.其中,X位于八面体的6个顶角,B位于八面体的体心,A占据各个立方八面体之间的空腔.根据BX₃八面体倾斜与旋转角度的不同,钙钛矿晶胞可分为立方、四方、正交、三角以及单斜晶系^[12].外部温度压力等变化均可造成其晶系之间发生相变.钙钛矿的框架结构取决于A位阳离子的原子尺寸,若选取的原子与共角八面体所构成的空腔大小相匹配,则可构成三维网状结构;若A位阳离子尺寸太大,将破坏其三维网状结构,形成二维层状或一维结构^[13].B与X元素的性质则决定钙钛矿材料导带与价带的能级位置^[14].具有光电转换性能的钙钛矿结构一般为I-II-VII族杂化钙钛矿,其中,A为半径较大的有机阳离子,一般为甲胺离子(CH₃NH₃⁺, MA⁺),或甲脒离子(NH₂CHNH₂⁺, 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Pb²⁺或Sn²⁺等;X为卤素阴离子Cl⁻、Br⁻、I⁻.相对于II-IV-VI、I-V-VI、III-III-VI型材料,该种I-II-VII族杂化钙钛矿离子间的静电势更低、晶格能更小、离子电离能更低,是导致其本征不稳定性的潜在因素之一^[15].

早期的结构表征表明,MAPbI₃钙钛矿在温度逐渐上升的过程中会出现正交(γ)、四方(β)、立方(α)3种不同的晶系^[16].当温度小于165 K时,MAPbI₃呈正交晶系,不同平面分子反向平行,MA⁺亚晶格完全有序^[15],八面体扭曲形式为a⁺b⁻,该种晶系不具备光伏特性^[17].在温度达到165~327 K时,MAPbI₃转变为最稳定的四方晶系,八面体扭曲形式为a⁰a⁰c⁻.该四方晶系具有优异的光

电活性,是近年来科研工作者的主要研究对象.当温度上升到327 K以上时,MAPbI₃可逆地转变为立方晶系,分子的无序程度也随之增大^[18].钙钛矿晶体的结构稳定性可以通过容忍因子*t*进行计算: $t = (R_A + R_X) / \sqrt{2(R_B + R_X)}$,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*值为0.9~1时,钙钛矿晶体能够保持相对的稳定性^[19],若*t*值较小,则晶体结构稳定性将降低,易引发晶格形变或扭曲,从而破坏晶体结构的对称性.

2 钙钛矿中的缺陷态

理想的晶体结构中,各个原子都有其固定位置,没有缺陷和间隙,但由于晶体的实际生长环境、制备工艺等因素,钙钛矿多晶薄膜有大量的缺陷存在.缺陷的种类主要有如图1所示的3类^[20],第一类缺陷为0维点缺陷,主要包括空位缺陷、间隙插入、反位替换等;第二类缺陷来自薄膜表面晶格周期性间断所产生的大量悬挂键与不规则拼接;第三类是存在于多晶薄膜内部的晶界缺陷.这些缺陷有的属于深能级缺陷,有的属于浅能级缺陷,都会对钙钛矿太阳能电池的光电性能产生不利影响.

在太阳能电池工作过程中,缺陷会捕获一部分自由传输的电荷,破坏钙钛矿的光物理特性,并降低器件性能.相比于导带或价带中的自由电荷,被浅能级缺陷捕获的电荷会损失部分能量,而深能级缺陷捕获的电荷会发生非辐射复合,将能量以声子的形式释放到相邻的晶格中.非辐射复合过程的存在会降低自由载流子的密度、寿命,以及载流子扩散长度,造成载流子迁移速率降低、反向饱和电流增大、串联电阻增加等一系列不利影响^[21,22].此外,由于界面处载流子与电池的V_{OC}直接相关,钙钛矿表面缺陷引起的界面复合可以直接影响电池的V_{OC}^[21].钙钛矿薄膜内部晶界缺陷还可充当离子扩散与迁移的快速通道,加剧载流子在界面的累积,引发电流-电压迟滞现象,并影响器件的工作稳定性^[23].

2.1 点缺陷

钙钛矿薄膜中的点缺陷主要包括:(1)离子电离出晶格后产生的空位缺陷,如MA⁺空位(MA⁺ vacancies, V_{MA})、I⁻空位(I⁻ vacancies, V_I)、Pb²⁺空位(Pb²⁺ vacancies, V_{Pb});(2)MA⁺、I⁻、Pb²⁺离子在晶格间隙的插入(interstitial MA⁺, MA_i; interstitial I₃⁻, I_i; interstitial Pb²⁺,

图 1 (网络版彩色)钙钛矿中典型缺陷的示意图。(a) 理想晶格; (b) Pb^{2+} 空位; (c) I^- 空位; (d) Pb^{2+} 间隙插入; (e) I_3^- 间隙插入; (f) Pb-I 反位替换; (g) 晶界; (h) 表面悬挂键。Reprinted with permission from Ref. [20], Copyright © 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of typical defects in perovskites. (a) Perfect lattice; (b) Pb^{2+} vacancies; (c) I^- vacancies; (d) interstitial Pb^{2+} ; (e) interstitial I_3^- ; (f) Pb-I antisite substitution; (g) grain boundary; (h) dangling bonds on the surface. Reprinted with permission from Ref. [20], Copyright © 2019 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Pb_i); (3) 3种离子间的位置互换(MA_i 、 Pb_i 、 I_{MA} 、 I_{Pb})。根据前文所述, 由于钙钛矿晶体离子间的静电势更低、晶格能更小、离子电离能更低, 因此更容易产生以上的各种缺陷^[15]。Walsh等人^[24]通过计算表明, MAPbI_3 晶体内部具有较低的肖特基缺陷形成能(约为0.14 eV), 在结晶过程中会自发倾向形成高浓度空位晶格(点缺陷)。Yin等人^[25]对点缺陷的能级进行了研究, 并指出原子缺陷能级起源于钙钛矿主体材料的电子结构。如图2(a)所示, MAPbI_3 的导带主要由Pb的空p轨道形成, 由于Pb-p轨道与I-p轨道之间共价反键耦合作用较弱, 因此 MAPbI_3 导带底(conduction band minimum, CBM)仅比Pb-p轨道略高; 而 MAPbI_3 的价带主要由少量Pb-s轨道与I-p轨道形成, 由于Pb-s轨道与I-p轨道强烈的反键耦合作用, 导致 MAPbI_3 价带顶(valence band maximum, VBM)高于I-p原子轨道能级。因此, 如图2(b)所示, 对于I空位, 该缺陷态由围绕I空位的Pb悬挂键形成, 其缺陷态将位于Pb-p轨道能级与 MAPbI_3 的导带之间。由于Pb-p原子轨道能级与 MAPbI_3 导带之间的差异很小, 因此I空位能级接近钙钛矿的导带底部, 是浅能级供体态(Dd)。而对于Pb空位, 该缺陷态由围绕Pb空位的I原子悬挂键形成, 它在钙钛矿价带和I-p原子轨道能级之间。由于Pb-s和I-p强烈的反键耦合作用, 导致其价带顶的能量高于I-p原子轨道能级, 因此, Pb的空位能级低于价带顶, 是浅能级受体态(Da)。由于被浅能级捕获的载

流子容易脱离缺陷回到导带或者价带, 上述浅能级缺陷对器件载流子传输影响较小。而反位替换缺陷态的形成会造成阳离子之间的键合(cation-cation wrong bonds, CWS)和阴离子之间的键合(anion-anion wrong bonds, AWS), 如图2(c)所示, 这种错误的键合可能会产生深能级缺陷态, 如 MAPbI_3 中Pb-p与Pb-p的键合、I-p与I-p的键合可能会产生较深的缺陷能级。被深能级缺陷捕获的电荷必然会发生非辐射复合过程, 不利于钙钛矿光伏器件中载流子的传输与提取。

Yin等人^[26]通过计算模拟给出各类点缺陷在 MAPbI_3 能带结构中所占据的相应缺陷能级(图2(d))。其中大部分缺陷类型属于浅能级缺陷, 还有一部分缺陷能级不在钙钛矿带隙范围内, 只有铅、碘反位互换缺陷(Pb_i 、 I_{Pb})、铅间隙插入缺陷(Pb_i)以及碘占据MA位缺陷(I_{MA})这4种深能级缺陷。该工作也通过计算证明, 这些深能级缺陷的形成能很高, 故在晶体中的含量较少。因此, 虽然钙钛矿材料的总体点缺陷浓度很高, 但由于绝大部分点缺陷的缺陷态处于浅能级, 使得钙钛矿材料拥有很高的缺陷容忍度。

2.2 界面缺陷

由于表面上晶格连续性的中断, 钙钛矿薄膜表面会存在大量化学活性强的悬挂键, 由此产生的缺陷能够在界面引起费米能级钉扎效应, 降低器件内建电场

图2 (网络版彩色)MAPbI₃能级结构示意图。(a) VBM与CBM的形成;(b) 给体型和受体型空位缺陷能级;(c) 阳离子间和阴离子间错误键合形成的缺陷能级。Reprinted with permission from Ref. [25], Copyright © 2015, American Chemical Society. (d) MAPbI₃中各种点缺陷的能级。Reprinted with permission from Ref. [26], Copyright 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Figure 2 (Color online) Schematic of energy level arrangement in MAPbI₃. (a) The formation of VBM and CBM; (b) donor-like and acceptor-like defects from vacancies; (c) defects from cation-cation and anion-anion wrong bonds. Reprinted with permission from Ref. [25], Copyright © 2015, American Chemical Society. (d) Energy levels of point defects in MAPbI₃. Reprinted with permission from Ref. [26], Copyright 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

和开路电压。常见的MAPbI₃(100)晶面有两种不同的界面类型,一种是以PbI₂为终端的界面,另一种是以MAI为终端的界面。Yan等人^[27]对其表面态密度进行了计算,结果表明,PbI₂型界面的总体态密度(total density of states, TDOS)几乎没有带隙,而包含MAI型界面的表面TDOS与钙钛矿体内相比,带隙大大减小。这一结果表明,这两种表面可能会引入深能级缺陷态。

为进一步研究,Yan等人^[27]同样对从体内到表层的各个PbI₂层与MAI层的部分态密度(partial density of states, PDOS)进行了计算,二者从上表面到下面各层的PDOS都很相似(包括带隙),唯一可观察到的差异是上表面下层的PDOS不断向能量较低的方向移动。因此,表面上的深能级缺陷态以及变窄的带隙实际上由不同层PDOS的移动而产生。并且,PDOS的能量转移可能是由表面偶极子所引起,由于MAI表面MA分子引入的偶

极子比Pb-I键诱导偶极弱得多,故推断该偶极子主要由表面上Pb-I键产生。由此我们推测,对表面缺陷的钝化应主要围绕PbI₂进行,降低其化学活性。

2.3 晶界

在传统无机太阳能电池的活性材料(GaAs、CIGS、CdTe等)中,其内部晶界会在带隙内产生深能级缺陷态。而Yin等人^[26]通过原子分辨透射电子显微镜研究了MAPbI₃薄膜的晶界情况,实验发现,MAPbI₃晶界处存在悬挂键和I、Pb原子的错误键合,但由于MAPbI₃的晶格常数较大,这些错误键合产生的作用力较弱,因此包含Pb和I的悬挂键、Pb-I-Pb键和Pb₂团簇的晶界所产生的缺陷能级是相对较浅的。此外,Yin等人^[26]通过比较MAPbI₃本体与包含晶界区域的状态密度,发现二者在带隙区域基本相同,表明MAPbI₃的晶界具有良好

的电导性. 虽然晶界不诱导深能级缺陷态, 但该缺陷状态接近钙钛矿价带顶部, 因此降低了空穴的迁移速率与提取效率. 此外, 尽管钙钛矿中理想的晶界具有良好的导电性, 但实际钙钛矿薄膜的晶界中可能包含其他类型的点缺陷(如I和Pb间隙或空位缺陷), 其中I原子可借助钙钛矿薄膜中的晶界发生迁移, 而I原子的迁移是造成太阳能电池电流-电压测量中迟滞现象的原因之一. 因此, 对晶界的钝化也是提升电池光电性能与稳定性的重要手段.

3 界面钝化层

由于表面性质对器件性能有着重要影响, 表面修饰与钝化逐渐成为PSCs的研究热点课题之一. 其中, 通过后处理工艺对钙钛矿薄膜上下表面沉积修饰层的策略被普遍认为是一种有效的钝化方法, 可以显著提升PSCs光电性能, 并增强其工作稳定性^[11]. 与溶剂工程、钙钛矿组分调控等钝化策略相比, 这种沉积钝化层的方法不会改变钙钛矿的组成, 避免了钙钛矿薄膜本身光电性能的下降以及多组分带来的相分离等不稳定现象的出现. 据2.1节所分析, 由于钙钛矿中的点缺陷大多属于浅缺陷能级, 因此钙钛矿太阳能电池对这类缺陷有很好的容忍度, 但是引入HTL与ETL后, 与钙钛矿薄膜形成不理想界面则会导致其光电参数的明显下滑(尤其是 V_{OC} 与FF). 因此, 解决界面问题是提升PSCs光电性能与稳定性的重要手段之一.

3.1 Lewis碱

针对表面的各类未配位缺陷, 最直接的钝化方式是通过含有多余电子对或空轨道的功能基团与其共价结合, 以消除其俘获载流子的能力. Lewis碱是一类含有孤电子对的材料, 可与钙钛矿表面的正电缺陷有效配位键合, 这类钝化剂一般含N、O、S、P等带孤对电子的原子或基团. 除钝化表面缺陷外, 钝化分子本身的偶极性质也可改变界面能级排布, 因此, 可人为设计有利于界面载流子传输与提取的界面类型.

3.1.1 含N、S的Lewis碱

氨基、吡啶、巯基、噻吩等是常见的含孤对电子的基团, 常用于修饰钙钛矿表面, 钝化 Pb^{2+} 等正电缺陷. Noel等人^[28]首次将噻吩与吡啶引入钙钛矿层表面, 与 Pb^{2+} 形成共价酸碱配合物以钝化该缺陷(图3(a)). 修饰后器件的PCE提升了3%, FF与 J_{SC} 也均有相应的提升. 芳香胺类化合物含有给电子氨基, 并且具有共轭结构

可传递电荷, 可与表面 Pb^{2+} 共价结合达到钝化缺陷的效果. Wang等人^[34]将苯胺(aniline, A)、苯甲胺(benzylamine, BA)和苯乙胺(phenethylamine, PA)3种分子旋涂在钙钛矿薄膜表面, 以比较它们的钝化效果, 结果表明, BA分子形成的钝化层具有更加优异的钝化效果, 可显著延长载流子的平均寿命. 此外, 苯基具有疏水保护作用, 可使钙钛矿层的稳定性得到增强. 脂肪胺与芳香胺除了具有氨基的钝化作用外, 还可与表面钙钛矿分子发生阳离子交换作用, 形成二维覆盖层以保护钙钛矿, 这类钝化方式将在3.3.1节介绍. ZnO作为一种优良的电子传输材料在PSCs中得到广泛的应用, 然而, ZnO会与杂化钙钛矿中的有机胺发生反应, 加速钙钛矿的降解, 这使得以ZnO为ETL的PSCs发展受到限制. Azmi等人^[35]用乙二硫醇溶液处理ZnO/钙钛矿界面, 结果表明, 含S钝化层的引入有效地减少了ZnO层的氧空位缺陷和表面含氧基团, 从而有效抑制了钙钛矿活性层的分解. 此外, 乙二硫醇处理后, 可优化钙钛矿前驱体的结晶过程, 使钙钛矿薄膜结晶度更高、晶粒尺寸更大, 有助于提升器件的光电性能. Wen等人^[29]引入3-己基噻吩(3-hexylthiophene, HTP)作为多功能界面层, 以钝化钙钛矿/Spiro-OMeTAD界面. 其作用机制如图3(b)所示: HTP中含有的离域共轭 π 体系(噻吩环), 一方面可以调整表面能级排布, 增强钙钛矿/HTL界面的电荷转移与收集, 另一方面能够形成S-Pb配位键以钝化未配位 Pb^{2+} , 减少表面载流子的复合损失, 提高电池PCE. 此外, HTP的疏水烷基链可有效保护活性层, 提高器件的稳定性. Lu等人^[36]利用对位取代的苯硫酚修饰钙钛矿/Spiro-OMeTAD界面, 当采用不同的对位取代基时, 可以调控苯硫酚的偶极矩方向, 并同时改变界面的偶极方向. 研究发现, 当对位取代基为强吸电子基团时(如氰基), 界面偶极指向HTL方向, 有利于界面空穴的提取, 减少界面电荷积累与复合, 提高太阳能电池的效率.

3.1.2 含O的Lewis碱

含O原子的Lewis碱也可以用来钝化PSCs界面缺陷. Yang等人^[30]针对 TiO_2 层中的 Ti^{4+} 缺陷进行了钝化设计, 他们在 TiO_2 和钙钛矿层之间引入两性偶极分子——三甲胺氧化物(trimethylamine oxide, TMAO)作为界面钝化层, 获得了21.77%的电池效率, 并且几乎消除了PSCs迟滞现象. TMAO功能层具有多方面的优化作用: 首先, 带负电荷的O原子与 Ti^{4+} 结合, 降低了 TiO_2 表面的氧空位缺陷, 显著抑制了电荷在界面处的积累, 消除了PSCs迟滞行为; 其次, 如图3(c)所示, TMAO偶极分

图3 (网络版彩色)各种Lewis碱的钝化示意图。(a)噻吩或吡啶分子可以给Pb提供电子,并形成共价键。Reprinted with permission from Ref. [28], Copyright © 2014 American Chemical Society。(b)HTP在钙钛矿/Spiro-OMeTAD界面的钝化机制图。Reprinted with permission from Ref. [29], Copyright © 2018 John Wiley and Sons。(c)加入TMAO偶极分子后的界面能级排布。Reprinted with permission from Ref. [30], Copyright © 2019 American Chemical Society。(d)BP双层钝化后的界面能级图。Reprinted with permission from Ref. [31], Copyright © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim。(e)基于MFIL的倒平面异质结PSCs原理图。Reprinted with permission from Ref. [32], Copyright © 2020 Elsevier Inc。(f)用ZnO-MgO-EA⁺修饰的平面PSCs器件的作用示意图。Reprinted with permission from Ref. [33], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 3 (Color online) Schematic illustration of the passivation of Lewis bases. (a) Thiophene or pyridine molecules can donate electron density to the Pb and form a coordinate or dative covalent bond. Reprinted with permission from Ref. [28], Copyright © 2014 American Chemical Society. (b) Passivation mechanism of HTP at perovskite/Spiro-OMeTAD interface. Reprinted with permission from Ref. [29], Copyright © 2018 John Wiley and Sons. (c) Energy diagram of each layer in PSCs with TMAO dipolar layer. Reprinted with permission from Ref. [30], Copyright © 2019 American Chemical Society. (d) Energy level diagram of each constituent in PSCs with dual-positioning of BP at both interfaces. Reprinted with permission from Ref. [31], Copyright © 2020 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (e) Schematic diagram of an inverted planar heterojunction PSC based on the MFIL. Reprinted with permission from Ref. [32], Copyright © 2020 Elsevier Inc. (f) Schematic illustration of a planar PSC device modified with ZnO-MgO-EA⁺. Reprinted with permission from Ref. [33], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

子的修饰使TiO₂的功函数更加接近钙钛矿导带底,从而降低电子传输势垒,提高电荷提取效率;最后,两性离子TMAO与钙钛矿相材料相互作用,使晶体在介孔中生长,降低了钙钛矿与ETL界面的缺陷态密度。n型有机半导体材料茈二酰亚胺(perylenediimide, PDI2)分子含有羰基O原子与共轭π体系,可以同时钝化正电缺陷、增加界面电子传递效率。Yang等人^[37]在PSCs中引入PDI2界面层,显著提高了器件效率,抑制了电池迟滞行为,并改善了光照下多晶钙钛矿的不稳定性。在含有O原子的钝化剂中,聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)是研究最广泛,也是钝化效果最优异的材料之一。由于无法精确控制钙钛矿的自发结

晶过程,形成的钙钛矿多晶薄膜中会存在大量的针孔或晶界等缺陷,Bi等人^[38]研究证明,PMMA的覆盖可实现钙钛矿前驱体的快速异质成核,并且PMMA通过与PbI₂形成中间体加合物以减缓钙钛矿晶体的生长。通过对晶体成核与生长两个过程的控制,该实验制备了更为平整的钙钛矿薄膜,增加了载流子寿命,并获得了21.02%的认证效率。Wang等人^[39]和Yang等人^[40]的工作同样证明了PMMA对钙钛矿结晶成膜的重要作用,PMMA前驱体溶液能够填充钙钛矿的晶界和细小的针孔,使钙钛矿层表面变得更加平整,可降低钙钛矿表面的缺陷态,减少载流子的复合损失。此外,PMMA还能够保护底部钙钛矿层,防止其受水分和氧气侵蚀,提高

PSCs的稳定性^[39]。除了n-i-p常规结构的器件外,在倒置PSCs中也可用PMMA对钙钛矿界面进行修饰。Zhang等人^[41]研究证明,在倒置PSCs器件中沉积PMMA钝化层能有效钝化表面缺陷状态,沉积PMMA后界面能级的排布有利于空穴的提取,有效提升了器件 V_{OC} 并抑制了钙钛矿/HTL界面的漏电流。Peng等人^[53]利用PMMA对钙钛矿上下表面同时修饰,该工作在钙钛矿/HTL界面引入超薄PMMA层,在ETL/钙钛矿界面引入PMMA与[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM)的混合物。经光致发光(photoluminescence, PL)光谱测试证实,加入双层钝化层后载流子非辐射复合显著减少。通过钙钛矿与PMMA分子间相互作用的分析,该工作也证实了PMMA中的含O羰基可充当Lewis碱,与钙钛矿表面Pb²⁺缺陷配位,以减少表面缺陷态。

3.1.3 含P的Lewis碱

含P的Lewis碱也被认为是一种有效的钙钛矿表面钝化剂。deQuilettes等人^[42]研究了三辛基氧化膦(tri-*n*-octylphosphine oxide, TOPO)、正十八硫醇(1-octadecanethiol, ODT)和三苯基膦(triphenylphosphine, PPh₃)3种Lewis碱对MAPbI₃钙钛矿薄膜PL光谱的影响。实验证明,在MAPbI₃上沉积含P的Lewis碱后均可增强钙钛矿薄膜的PL发光强度,其中TOPO的钝化性能最佳,能将载流子寿命提高近1个数量级,达到(8.82±0.03) μs。黑磷(black phosphorene, BP)是一种具有极高电子和空穴迁移率(μ_e 、 μ_h)的双极性半导体,且其带隙可调,因此比常规的TiO₂和Spiro-OMeTAD更有利于电子和空穴的分离与传输。最近, Zhang等人^[31]利用BP修饰钙钛矿的上下表面,同时增强HTL/钙钛矿和钙钛矿/HTL界面上的载流子提取,制备出高效稳定的PSCs。通过对界面相互作用的进一步研究,该工作指出, BP层的沉积能够增强钙钛矿层的光吸收并降低表面缺陷密度;此外,基于BP的可调带隙,可人为调控界面的能级排布,优化载流子的提取与传输(图3(d)),最终修饰后的电池效率从16.95%提高到19.83%。He等人^[43]利用卤化膦盐(triphenyl(9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)-phosphonium bromide, TCPBr)和triphenyl(9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)-phosphonium iodide, TCPI)浸没钙钛矿薄膜,形成疏水的膦卤化物钝化层,抑制了非辐射复合并增强了界面空穴提取,显著抑制了水分子渗透和离子迁移,大幅提高了器件的光电性能及稳定性,使器件的PCE超过20.1%;未封装的器件在空气环境条件下储存超过1000 h后,依然

保留了90%以上的初始PCE值。

3.1.4 多基团协同钝化

同一个钝化分子中含有多个钝化官能团,往往会产生协同钝化的效果^[44]。噻吩聚合物p型半导体供体(poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophene-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b'dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione))], PbDB-T)可溶于氯苯中修饰钙钛矿薄膜表面,促进钙钛矿异相成核并减缓晶体生长,获得平整均匀的钙钛矿薄膜^[45]。PbDB-T中的S、O电子给体可通过与Pb²⁺键合形成Lewis酸碱配合物,钝化钙钛矿薄膜的表面缺陷态。此外, PbDB-T的最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级为5.3 eV,与钙钛矿的价带顶接近,有利于空穴收集;而其最低未占轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级为2.9 eV,远高于钙钛矿价带顶,可有效阻隔电子。这种界面能级的排布有利于减少载流子复合损失,有效提升电池PCE。除了提升电池光电性能外,疏水的PbDB-T聚合物可填充钙钛矿晶界,改善电荷传输,提高电导率,防止水分子侵入钙钛矿活性层,增强器件的稳定性。Yang等人^[46]系统研究了给电子基团与烷基取代基对钝化效果的影响。他们首先利用苯丙酸(phenylpropionic acid, PA)、苯乙胺(phenethylamine, PEA)、苯丙氨酸(phenylalanine, PAA)3种含不同给电子基团的Lewis碱对倒置PSCs进行后处理,结果显示,同时含有N(氨基)、O(羧基)的PAA分子修饰后的器件具有最优异的性能,表明氨基、羧基两种基团对Pb²⁺的钝化有协同作用。之后,他们又选取不同的侧链烷基取代PAA(如缬氨酸(valine, VA))进行横向对比,研究发现,含芳香结构的侧链可与I₂络合,从而减少中性I₂缺陷,增加电池的 V_{OC} 。根据以上研究结果,该课题组设计了一种新的钝化分子D-4-叔丁基苯丙氨酸(D-4-*tert*-butylphenylalanine, D4TBP),并将其沉积在钙钛矿与HTL(C₆₀/BCP)之间,制备出了高性能的PSCs,其 V_{OC} 损耗仅为0.34 V^[46]。Hu等人^[32]在倒置PSCs中引入有机多功能界面层(multi-functional interface layer, MFIL),该钝化层结合了优化电子传输、钝化离子缺陷、抑制离子迁移以及疏水等功能(图3(e)),优化后的倒置器件实现了21%的效率以及长达1700 h的稳定工作时间。在聚三苯基胺(poly(triaryl amine), PTAA)基倒置PSCs中, Lin等人^[47]将n型共轭体系Lewis碱indacenodithiophene end-capped 1,1-dicyanomethylene-3-indanone(IDIC)(含有N、O、S三种

给电子基团)沉积在钙钛矿与电荷传输层 C_{60} 之间,使器件的PCE提升了45%。研究指出,该Lewis碱一方面能有效钝化 $MAPbI_3$ 表面和晶界上未配位的 Pb^{2+} 和 Pb 团簇,减少界面缺陷态;另一方面,这种n型共轭材料具有促进电子提取和传输的能力,可改善PSCs界面电荷传输过程。Wu等人^[48]引入了带有多个O、S配体的有机分子(multiple ligands, ML),不仅可以钝化 Pb^{2+} 缺陷,还能够抑制 Pb 团簇缺陷的形成。同时,该钝化层改善了钙钛矿层价带与Spiro-OMeTAD HOMO能级之间的排布,有利于电荷的传输,优化后的器件效率从19.0%提高到21.4%。Cao等人^[33]利用MgO和质子化的乙醇胺(ethanolamine, EA)对ZnO进行表面钝化(图3(f)),制备出高效、稳定且无迟滞的PSCs。ZnO表面的MgO可防止ZnO与钙钛矿直接接触,避免了ZnO与钙钛矿的界面反应,抑制了界面上的电子复合,提高了器件的性能;而引入质子化的EA后,降低了ZnO与钙钛矿的接触势垒,改善了电子的注入和提取,抑制了电流电压迟滞的现象。利用MgO与EA的修饰,制备了效率可达21.1%、无迟滞的PSCs,并且当用石墨烯进一步封装电池后,PSCs能在空气环境中稳定工作300 h以上。Chen等人^[49]将5-戊氨酸(5-ammoniumvaleric acid, 5-AVA)沉积在钙钛矿表面,利用其与 PbI_2 之间原位反应生成的(5-AVAI) $_2PbI_4$ -2D钙钛矿层钝化界面。修饰后钙钛矿与CuSCN(HTL)的能级能够更好地过渡,促进了空穴的提取,减少了表面载流子的累积与复合,并抑制了电池迟滞行为。此外,由于2D钙钛矿的疏水性,该界面钝化层的修饰提高了器件的湿稳定性和光稳定性。其余2D材料对界面的影响也受到广泛关注,将于3.3.1节详细介绍。

3.2 Lewis酸

以上研究工作表明,具有给电子基团的Lewis碱可以有效钝化界面的 Pb^{2+} 等正电荷缺陷,通过合理设计钝化分子,也可以达到优化界面能级排布、提供疏水保护层的目的,有利于PSCs光电性能和稳定性的提升。相反,对于表面未配位的卤素原子或 $Pb-I$ 反位缺陷等带有多余电子的负电荷缺陷,可以利用Lewis酸充当电子受体以钝化负电缺陷。

F原子是一类电负性极强的取代基,与它相连的基团,其电子云密度会大大降低,导致该基团具有一定的接受电子的能力。Abate等人^[50]研究发现,杂化钙钛矿表面未配位的卤素负离子可在钙钛矿/HTL异质结界面捕获正电荷,造成电荷累积并发生载流子复合,导致器

件性能衰退。为此,他们利用碘五氟苯(iodopenta-fluorobenzene, IPFB)作为钝化层沉积在钙钛矿/HTL界面,降低缺陷密度,提高载流子寿命。如图4(a)所示,高电负性的F原子能够吸引芳香环上大部分电子,使得芳香环上的I原子电子云密度降低,此时,缺电子的I便能够与钙钛矿表面的I $^-$ 或 PbX_3^- 反位缺陷形成较强的卤素键,以钝化钙钛矿表面带负电的缺陷。Qian等人^[54]报道了一种多氟硼化物——五氟苯基硼(tris(pentafluorophenyl)boron, TFPb)钝化钙钛矿表面的新思路。加入TFPb钝化层后,钙钛矿薄膜能结晶成较大晶粒,并且具有较低的缺陷密度,明显提高了钙钛矿活性层薄膜的质量,改善了钙钛矿薄膜的电荷传输和提取。在器件稳定性方面,TFPb也具有突出的贡献:一方面,分子疏水的特性可以提升钙钛矿的耐湿性;另一方面,F $^-$ 可以通过氢键与 FA^+ 相互作用以稳定钙钛矿相^[55]。Yang等人^[51]利用一种特殊的离子液体(ionic-liquid, IL)——1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体对 TiO_2 电子传输层进行表面改性。该IL具有较高的光学透明性和电子迁移率,可显著提高电池的效率。IL的阴离子基团与 TiO_2 发生的键合不仅提高了ETL的电子迁移率,而且降低了 $m-TiO_2$ 的表面功函(图4(b)),有利于界面电子的提取,有效缓解了电荷在界面处的累积,抑制了器件的迟滞行为。

富勒烯及其衍生物是一类常用的功能材料,其特有的形变能力使其具有接受电子的能力^[56],因此可作为Lewis酸钝化剂以优化PSCs的性能。Shao等人^[57]首次利用PCBM修饰 $MAPbI_3$ /ETL(C_{60})界面以钝化 $MAPbI_3$ 表面缺陷。PCBM钝化层的引入使 $MAPbI_3$ 表面缺陷态减少了两个数量级,抑制了载流子在表面的非辐射复合,并缓解了电池迟滞现象,提高了电池的PCE。Liang等人^[52]通过对比 C_{60} 、PCBM、Indene- C_{60} bis-adduct ($IC_{60}BA$)三种富勒烯材料的钝化效果,得出器件的PCE随着富勒烯层电子迁移率的增加而增加的结论。如图4(c)所示,钙钛矿和富勒烯之间存在有效的界面相互作用,能够钝化界面缺陷态,降低界面势垒,促进钙钛矿薄膜中光生载流子的分离与传输。其中,基于 C_{60} 修饰的器件由于其高电子迁移率可以有效地弥补钙钛矿/ C_{60} 界面上能级失配的问题,使得该器件获得较高的PCE值。Jiang等人^[58]则在 TiO_2 表面沉积PCBM钝化层以优化界面接触,抑制载流子复合并促进载流子的提取。同时,该工作也将PCBM掺杂在钙钛矿活性层中,计算表明, $MAPbI_3$ 表面 $Pb-I$ 反位缺陷引起的深能级缺陷可通

图 4 (网络版彩色)各种 Lewis 酸的钝化示意图。(a) IPFB 和卤素阴离子之间形成卤素键相互作用示意图。Reprinted with permission from Ref. [50], Copyright © 2014 American Chemical Society. (b) IL 修饰的 PSCs 能级图。Reprinted with permission from Ref. [51], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2016. (c) 不同富勒烯衍生物修饰后的器件构型与能级排布, 以及 n 型富勒烯衍生物 IC₆₀BA、PC₆₁BM、C₆₀ 的化学结构。Reprinted with permission from Ref. [52], Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d) 具有 PMMA 和 PMMA/PCBM 钝化层的器件结构示意图。Reprinted with permission from Ref. [53], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the passivation of Lewis acids. (a) Schematic view of the halogen bond interaction between the IPFB and a generic halogen anion. Reprinted with permission from Ref. [50], Copyright © 2014 American Chemical Society. (b) Illustration of energy level diagram of the PSC with IL. Reprinted with permission from Ref. [51], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2016. (c) Device configuration and energy diagram of each layer for the PSCs with different fullerene derivatives, and the chemical structures of these n-type fullerene derivatives, IC₆₀BA, PC₆₁BM, and C₆₀. Reprinted with permission from Ref. [52], Copyright © 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d) Schematic of the device structure with PMMA and PMMA/PCBM passivation layer. Reprinted with permission from Ref. [53], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

过吸附掺杂的PCBM分子而变浅。Okada等人^[59]发现, 聚乙烯吡唑(poly(vinylcarbazole), PVCz)聚合物半导体可作为PCBM的支架对TiO₂进行改性和钝化, PVCz支架可在TiO₂表面均匀地固定PCBM, 并防止其在钙钛矿层形成过程中被洗脱。除了TiO₂外, 富勒烯衍生物对基于SnO₂电子传输层的PSCs也具有优异的钝化效果。Cao等人^[60]合成了富勒烯吡咯烷酮取代的苯酚(pyrrolidinofullerene C₆₀-substituted phenol, NPC₆₀-OH), 并作为钝化层将其沉积在SnO₂表面。引入此修饰层后, 钙钛矿薄膜晶粒尺寸增大, 薄膜的缺陷态显著降低, 使得电子传输能力增强, 电荷复合速度降低。另外, 由于NPC₆₀-OH的修饰, SnO₂与钙钛矿薄膜之间的能带间隙减小, 从而获得了较高的V_{oc}。最近, Wang等人^[61]合成了新型氯化富勒吡咯烷二聚体(1,5-bis(2,5-bis(4-chlorophenyl) fulleropyrrolidin-1-yl)pentan-3-one, NMBF-Cl dimer), 并作为钝化层沉积在ETL与钙钛矿活性层之间。分子动力学模拟和X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spec-

troscopy, XPS)表征证实, NMBF-Cl二聚体可通过末端Cl原子与金属氧化物和钙钛矿产生稳定的配位结构, 起到钝化作用, 为PSCs提供优越的稳定性和显著的效率提升。此外, 二聚体在钙钛矿前驱体溶液中的溶解度较单体有明显的下降, 避免了传统富勒烯材料作为钝化层在旋涂钙钛矿前驱体溶液过程中造成材料损失的问题。最终制备的ITO/SnO₂/NMBF-Cl dimer/(FAPbI₃)_x(MAPbI₃)_{1-x}/Spiro-OMeTAD/Ag平面异质结PSCs获得了22.3%的PCE, 并且显著抑制了电池的迟滞行为, 在空气环境条件下存放1000 h后依然保持98%以上的初始PCE值。

将Lewis酸与Lewis碱结合, 共同钝化不同类型的缺陷也可达到优异的钝化效果。Zhang等人^[62]用双取代的bis-PCBM作为Lewis酸, 钝化卤素诱导的负电深能级缺陷(如Pb-I反位缺陷或未配位的卤素离子), 而利用Lewis碱N-(4-溴苯基)硫脲(N-(4-bromophenyl)thiourea, BrPh-ThR)作为电子供体, 掺杂到钙钛矿中, 与正电缺

陷 Pb^{2+} 离子结合. 经协同钝化后的钙钛矿薄膜晶粒尺寸显著增大, 改善了电荷的分离和传输过程. 相比于未钝化(PCE=19.3%)、仅掺杂BrPh-ThR(PCE=20.4%)、仅有bis-PCBM钝化层(PCE=20.5%)的器件, 酸碱协同钝化的方式可使器件PCE达到21.7%. Peng等人^[53]的工作证明了PMMA和PCBM的混合物能有效钝化钙钛矿/ TiO_2 界面处的缺陷, 显著抑制界面复合(图4(d)). 其中Lewis碱PMMA具有优异的钝化性能, 但会降低界面电导率从而降低FF. 而在薄膜中添加导电性良好的PCBM(Lewis酸), 能够调控钝化效果与界面电导率的平衡, 最大限度地提升器件效率.

3.3 有机胺与铵盐

脂肪族或芳香族胺及铵盐也是一种广泛使用的表面钝化剂. Zhao等人^[63]研究表明, 烷基链对钝化分子形态有重要影响, 进而影响该类分子对钙钛矿表面的钝化机制. 他们利用 $\text{NH}_3\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{I}(\text{C4})$ 、 $\text{NH}_3\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{I}(\text{EDBE})$ 、 $\text{NH}_3\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3\text{I}(\text{C8})$ 的两侧碘化铵端同时钝化钙钛矿层, 3种分子的端基I原子均可掺杂到PCBM电子传输层中, 阻止 MAPbI_3 中的碘迁移至PCBM中, 形成新的碘空位缺陷. 结果表明, 当用C4和EDBE处理表面后, 均可诱导钙钛矿表面相从三维转变到二维; 相反, 由于C8具有独特的抗异构化作用, 提高了3D-2D相变的活化能, C8的钝化作用是靠自身静电作用与化学键合钝化钙钛矿表面卤素空位. 因此, 用有机胺或铵盐作为钝化剂时, 有些可在钙钛矿表面原位生长出一层宽带隙的钙钛矿钝化层, 有些则没有发生相的转变, 依靠有机物自身的化学与物理特性钝化钙钛矿表面缺陷. 以下将对这两种钝化机制分别予以介绍.

3.3.1 2D钝化层

在3D钙钛矿表面覆盖一层宽带隙的2D钙钛矿层, 可以消除表面的深能级缺陷态, 有效抑制非辐射复合^[7]. Alharbi等人^[64]对比了多种含N有机盐(包括乙胺盐(ethylammonium iodide, EAI)、咪唑盐(imidazolium iodide, IAI)与胍盐(guanidinium iodide, Gual)), 它们均可在钙钛矿表面形成一层紧密附着的二维钝化层, 降低钙钛矿膜与HTL界面存在的电子缺陷密度. 相比之下, 当用EAI处理钙钛矿表面后, 其表面完全转换为EA/FA混合相, 形成完整的2D钙钛矿钝化层. 测试证明, 经EAI处理后的PSCs器件具有最优异的光电性能, 其 V_{OC} 提高了30 mV, PCE达到22%, FF达到81%, 且抑

制了器件迟滞行为. Cho等人^[65]使用碘化异丁基胺(*i*-butylammonium iodide, *i*-BAI)和FAI的混合物修饰钙钛矿/HTL界面, 在3D钙钛矿表面生长出一层2D薄层, 通过调控二者的比例, 得到了最优化的器件PCE和稳定性. 钝化层的引入, 除了可以减少表面缺陷外, 还可以形成界面能垒以阻碍离子迁移. 据实验分析, 其中的有机铵盐*i*-BAI一方面可与表面残留的 PbI_2 反应, 协助钙钛矿表面2D钝化层的形成; 另一方面可以控制钝化膜的形貌, 在最佳*i*-BAI用量下, 表面钝化层更加致密, 晶粒尺寸分布更加均匀. 之后, Lin等人^[66]在钙钛矿表面引入正丁胺(*n*-butylamine, *n*-BA), 并与3D钙钛矿表面反应形成2D- $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ /3D- MAPbI_3 异质结结构. 与BAI铵盐的钝化相比, 利用BA分子可在3D钙钛矿表面引入更加平滑完整的2D钙钛矿层, 提高了光伏器件的热稳定性. 此外, 2D薄层能够降低缺陷密度, 延长载流子寿命, 使PCE提高到19.56%. 近来, Mahmud等人^[67]用*i*-BAI与*n*-BA的混合物(dual-isomer alkylammonium cations, DIAC)对PSCs活性层进行双面钝化(图5(a)), 实验表明, 相比于使用单种阳离子的2D钝化层, 双阳离子双侧协同钝化的效果更加显著. Jung等人^[72]通过在3D钙钛矿表面旋涂正己基三甲基溴铵(*n*-hexyl trimethyl ammonium bromide, HTAB), 使其与钙钛矿表面反应, 生长出一层薄的宽禁带卤化物钙钛矿(wide-bandgap-halide, WBH), 以钝化界面缺陷并优化界面能级排布, 显著减少载流子的界面复合. HTAB中的 $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$ 与HTL聚3-己基噻吩(poly(3-hexylthiophene), P3HT)存在分子间的范德华力, 当P3HT沉积在宽带隙钙钛矿表面时, 其烷基链与HTAB的烷基链($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$)相交错, 促进P3HT自组装成膜, 显著改善了P3HT薄膜形态与空穴迁移率; 而HTAB中的 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3^-$ 部分具有疏水性, 可提高钙钛矿在潮湿环境下的稳定性. Cho等人^[73]在 $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ 表面旋涂FABr溶液, 使其与钙钛矿表面过量的 PbI_2 发生原位反应, 以构建 $\text{FAPbBr}_{(3-x)}\text{I}_x$ 宽带隙钝化层作为钙钛矿和HTL之间的电子阻挡层. 该钝化层极高的导带能级可以防止电子从钙钛矿导带回流到HTL, 减少了载流子复合, 显著提高了电池 V_{OC} . Zhou等人^[74]对宽禁带 $\text{FA}_{0.15}\text{Cs}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.73}\text{Br}_{0.27})_3$ 钙钛矿的光热稳定性进行了探索, 在热和光的协同作用下, 该钙钛矿的相分离和降解现象明显, 但通过苯胺分子进行修饰后, 顶部钙钛矿晶格的A位点发生部分质子转移, 导致2D- BA_2PbI_4 在表面形成. 该2D钝化层可以有效降低钙钛矿表面的缺陷密度, 阻断离子迁移路径, 以消除可能引发

图 5 (网络版彩色)有机胺的钝化示意图。(a)引入 n -BAI, i -BAI, 或 DIAC 修饰层后 PSCs 的结构图。Reprinted with permission from Ref. [67], Copyright © 2020 Wiley-VCH GmbH。(b) $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4(\text{Pb}_3\text{I}_{16})$ 修饰后 MAPbI_3 薄膜表面重组示意图。Reprinted with permission from Ref. [68], Copyright © 2016 American Chemical Society。(c) 2D 钙钛矿和 PCBM(ETL) 界面的能级排列示意图。Reprinted with permission from Ref. [69], Copyright © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim。(d) 用 PEA 与不同取代的 PEA 衍生物处理后的器件 $J-V$ 曲线。Reprinted with permission from Ref. [70], Copyright © 2019 American Chemical Society。(e) MACl 处理前后钙钛矿层的形貌图。Reprinted with permission from Ref. [71], Copyright © 2018 American Chemical Society

Figure 5 (Color online) Schematic illustration of the passivation of alkylammonium. (a) Schematic depicting the thin-film layers of n -BAI, i -BAI or DIAC PSCs. Reprinted with permission from Ref. [67], Copyright © 2020 Wiley-VCH GmbH. (b) Schematic interpretation of the surface reorganization of MAPbI_3 films upon $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4(\text{Pb}_3\text{I}_{16})$ formation. Reprinted with permission from Ref. [68], Copyright © 2016 American Chemical Society. (c) Schematic of energy level alignment at the 2D-perovskite and PCBM(ETL) interface. Reprinted with permission from Ref. [69], Copyright © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (d) $J-V$ curves of the devices with and without different PEA derivatives post-treatments. Reprinted with permission from Ref. [70], Copyright © 2019 American Chemical Society. (e) Topography images of perovskite layers without and with MACl treatment. Reprinted with permission from Ref. [71], Copyright © 2018 American Chemical Society

分解和相分离缺陷位点, 进而提高钙钛矿层的稳定性。

除上述脂肪族胺和铵盐外, 芳香胺和铵盐也被证明能够在钙钛矿表面形成 2D 钝化层。Hu 等人^[68]首次将碘化苯乙胺(phenylethylammonium iodide, PEA)溶于异丙醇中并旋涂在 MAI 表面, 形成了有序的 $(\text{PEA})_2(\text{MA})_4(\text{Pb}_3\text{I}_{16})$ 2D 钙钛矿表面相(图 5(b))。由于 2D 钝化层可以阻碍电子传输, 抑制界面复合并促进空穴提取, 使得修饰后器件的 V_{OC} 显著提升。Chen 等人^[75]则发现, 通过在 3D 钙钛矿表面上原位生长 2D- PEA_2PbI_4 覆盖层, 可获得 2D/3D 钙钛矿异质结, 该异质结在光照下会产生更大的费米能级分裂, 从而提高器件的 V_{OC} 。此外, 2D 钙钛矿的修饰优化了钙钛矿与 HTL 之间的能级排布, 促进了空穴的提取, 并减少了非辐射复合。Bai 等人^[69]在 NiO 为 ETL 的器件中利用 PEA 处理钙钛矿表面, 在 3D

钙钛矿 MAPbI_3 表面生长出 2D- $\text{PEA}_2\text{Pb}_2\text{I}_4$ 覆盖层, 形成由 3D 钙钛矿过渡到 2D 钙钛矿的梯度界面。如图 5(c) 所示, 界面处导带能级连续上升, 改善了电荷提取过程, 并有效阻止了电子从 PCBM 流回钙钛矿, 降低了电荷的复合。该 2D 钝化层的引入使 PSCs 拥有高达 1.17 V 的 V_{OC} , 成为当时基于 NiO/ MAPbI_3 结构 p-i-n 光伏器件的最高纪录。在以上对 PEA 界面钝化的研究基础上, Zhuang 等人^[70]对 PEA 的钝化机制做了系统的研究, 他们用不同电子性质的取代基(CH_3 -、 CH_3O -、 NO_2 -)对 PEA 进行取代, 结果表明, 当连有给电子基团 CH_3O - 时, 钝化层的钝化效果更加突出, 修饰后的 PSCs 具有高达 22.9% 的转换功率(图 5(d))。对于其钝化机制, 他们给出了如下结论: (1) CH_3O -PEA 对钙钛矿的亲合力更强; (2) CH_3O -PEA 钝化后, 可更大程度地减少表面缺

陷态,并消除零价Pb团簇;(3)给电子基团的取代可增加PEAI苯环上的电子云密度,以使其更好地与 Pb^{2+} 缺陷发生静电相互作用。Yoo等人^[76]指出,针对钝化层的制备,常规沉积方法使用的质子极性溶剂异丙醇会在一定程度溶解钙钛矿材料,造成器件性能的衰退。因此,他们报道了一种选择性前驱体溶解的方法,利用氯苯溶剂对钙钛矿本体材料FAI与钝化层正己基溴化铵的显著差异,在有效合成2D钝化层的同时,最大限度地减少溶剂对本体钙钛矿材料的溶解与破坏。Liu等人^[77]用碘化五氟苯乙胺(pentafluoro-phenylethylammonium iodide, FEAI)对钙钛矿薄膜进行后处理,通过铵盐与 PbI_4 的氢键作用,使钙钛矿层与HTL之间形成2D- $[(\text{FEA})_2\text{PbI}_4]$ 覆盖层。由于F原子可与水分子形成氢键,全氟苯基赋予该钝化层优异的疏水特性,从而保护钙钛矿材料不受环境水分影响,增强了器件长时间的工作稳定性。此外,苯环连有强吸电子性质的F原子,可促进空穴提取,同时抑制层间离子迁移,使器件的PCE达到22%。

3.3.2 非2D钝化层

除了形成2D宽带隙钝化层外,通过改变操作工艺与有机物分子形态,脂肪胺(或铵盐)与芳香胺(或铵盐)在钙钛矿表面沉积后,也可通过自身的静电作用或化学键合来钝化钙钛矿表面缺陷,隔绝水分以维持器件稳定性。在3.1节中我们也曾指出,含N有机胺类物质是一类典型的Lewis碱,可以钝化钙钛矿表面 Pb^{2+} 等带正电的缺陷^[34]。Tavakoli等人^[78]利用金刚烷胺(1-adamantylamine, ADA)中的胺基与表面 Pb^{2+} 配位钝化,减少钙钛矿表面缺陷态,修饰后钙钛矿层的自由载流子寿命显著提升。此外,ADA钝化层的疏水性可抑制水分子对钙钛矿薄膜的侵蚀,提升器件的稳定性。Jiang等人^[11]在利用PEAI钝化界面时发现,在PEAI旋涂之后若不进行退火操作则无2D- PEA_2PbI_4 形成,而PEAI本身的界面钝化作用比形成2D薄层更加优异。PEAI分子通过苯环、胺基与碘离子的协同作用共同优化界面:苯环的共轭 π 体系促进电荷传输并钝化与中性卤素原子有关的缺陷;胺基可与表面 Pb^{2+} 缺陷配位;碘离子可填充钙钛矿中的I空位缺陷。通过PEAI的自身钝化作用,PSCs器件获得了23.32%的效率纪录。Wang等人^[79]采用十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)沉积在 MAPbI_3 表面,利用其带正电的 $-\text{NH}_3^+$ 与 Pb^{2+} 之间的氢键作用,可钝化界面与晶界缺陷,抑制载流子复合损失。而且,该分子中长链疏水烷

基能够避免钙钛矿被水分侵蚀,增加了器件的湿稳性。此外,CTAB分子中Br可渗透掺杂到 MAPbI_3 活性层中,调控界面能级排布和晶粒的生长。为得到均匀、平整的 MAPbI_3 薄膜,Urbe等人^[71]利用MACl的乙腈溶液处理钙钛矿表面,获得了几乎无针孔的钙钛矿薄膜(图5(e)),该薄膜表现出更高的PL发射强度。这种制备工艺不需要对溶剂进行高温退火,极大地简化了操作条件与生产成本。

3.4 聚合物

高分子聚合物由于含有较长烷基链,具有优异的疏水性质,作为钝化层可避免钙钛矿被水分侵蚀,从而维持PSCs工作稳定性。聚苯乙烯(polystyrene, PS)是一种常见的疏水聚合物。Li等人^[80]发现,在钙钛矿和Spiro-OMeTAD界面之间引入PS层,可以有效地提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能。引入的聚苯乙烯层可以减少载流子的非辐射复合,提高PL强度和载流子寿命,并且不影响载流子的提取和转移。此外,PS在减少缺陷态的同时,可使界面电容降低,内置电位增强,改善界面电荷分离,减少载流子在界面的积累,有利于抑制PSCs迟滞行为。在倒置PSCs器件中,由富勒烯衍生物作为ETL可快速提取电子,但也会引发界面的非辐射复合导致 V_{OC} 发生损失。在钙钛矿/ C_{60} 界面层引入绝缘PS可有效缓解这一现象,并且疏水PS覆盖层可使钙钛矿薄膜避免受水分的侵蚀^[81,82]。Wang等人^[82]指出,PS作为绝缘隧穿层,仅允许电子从钙钛矿到阴极的传输,而阻挡空穴进入钙钛矿层,可有效抑制电荷的界面复合(图6(a))。Kim等人^[83]研究表明,将聚环氧乙烷(poly(ethylene oxide), PEO)层引入 $\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}$ 界面可起到钝化表面缺陷的效果,其作用机制推断为PEO中的O原子与钙钛矿表面的 Pb^{2+} 键合,降低了薄膜中缺陷态的密度,延长了载流子寿命,提高了平面结构钙钛矿器件的 V_{OC} ,从而提高了PCE。另外,如图6(b)所示,PEO具有吸湿性,可吸附水分,防止水进入钙钛矿薄膜,提高了钙钛矿薄膜的环境稳定性;而疏水PS的修饰对器件稳定性的维持不如PEO明显,说明钝化层与钙钛矿的界面作用比材料本身的疏水性更为重要。Huang等人^[87]将乙烯-醋酸乙烯共聚物(poly(ethylene-co-vinyl acetate), EVA)引入PSCs中,制备了具有优异疏水性和柔性的高效、稳定的PSCs。这一策略可以有效地钝化钙钛矿表面,降低缺陷密度,平衡电荷转移。除此以外,在钙钛矿表面形成一层紧密附着的EVA薄层

图 6 (网络版彩色)聚合物与金属氧化物的钝化示意图。(a) PS钝化层抑制表面电荷复合的原理。Reprinted with permission from Ref. [82], Copyright © 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) PEO与PS修饰前后MAPbI₃薄膜在相对湿度为88%的环境中暴露15 d的照片。Reprinted with permission from Ref. [83], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2018. (c) ALD Al₂O₃界面层(10次循环)修饰前后PSCs的正反扫描 $J-V$ 曲线。Reprinted with permission from Ref. [84], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2017. (d) 惰性Al₂O₃界面层双重阻挡效应的能级图。Reprinted with permission from Ref. [85], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2015. (e) Al₂O₃/NiO混合钝化层修饰后的器件结构以及载流子传输路径示意图。Reprinted with permission from Ref. [86], Copyright © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved

Figure 6 (Color online) Schematic illustration of the passivation of polymer and metal oxide. (a) The energy diagram that illustrates the principle of suppressing surface charge recombination by the PS layer. Reprinted with permission from Ref. [82], Copyright © 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) Photographs of the MAPbI₃ films with and without PEO and PS passivation layers during exposure to relative humidity of 88% over 15 days. Reprinted with permission from Ref. [83], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2018. (c) Forward and reverse scanned $J-V$ curves of the champion perovskite devices with and without the ALD Al₂O₃ (10 cycles) interfacial layer. Reprinted with permission from Ref. [84], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2017. (d) Schematic of device structure and carriers transport path modified by hybrid NiO/Al₂O₃ dual blocking interfacial layer. Reprinted with permission from Ref. [85], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2015. (e) Schematic of device configuration with Al₂O₃/NiO interlayer, and carriers working paths. Reprinted with permission from Ref. [86], Copyright © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved

可以抑制离子向Ag电极的迁移,在钙钛矿/PCBM界面形成良好的界面接触和黏着相互作用,以维持机械弯曲度,为柔性器件的制备提供了基础。

3.5 金属氧化物

金属氧化物也可以作为钝化层改性钙钛矿界面,以促进电荷传输、减少电荷复合、优化界面能级排布以及维持PSCs工作稳定性。这些材料绝大多数可以作为独立的电荷传输层材料,因此拥有出色的载流子传输能力。Marin-Beloqui等人^[88]利用纳米Al₂O₃绝缘层对MAPbI₃/TiO₂界面进行改性,Al₂O₃绝缘层阻碍了电子的回流,降低了电荷复合,提高了PSCs的效率。Koushik等人^[84]则利用原子层沉积(atomic layer deposition,

ALD)技术,在钙钛矿的上表面沉积一层超薄的Al₂O₃宽带隙钝化层(厚度可以通过改变ALD循环的次数实现精确控制)。超薄的ALD-Al₂O₃膜不仅有效地保护了钙钛矿层,减缓了其降解,而且其厚度足够为界面提供隧穿接触,可保证载流子的顺利提取。加入钝化层后,器件的迟滞现象显著降低(图6(c)),保证了器件工作的稳定性。针对倒置PSCs器件,Chen等人^[85]在NiO致密层和钙钛矿之间引入惰性介孔Al₂O₃,利用其较高的光学透明性和电子阻滞效应,加强了空穴的提取过程,保证在光吸收损失最小化的同时降低界面复合损失(图6(d)),使PSCs的 V_{oc} 、 J_{sc} 和FF同步改善。Wang等人^[86]也对Al₂O₃与NiO的混合钝化效果进行了充分的研究。如图6(e)所示,在TiO₂/钙钛矿界面沉积Al₂O₃/NiO混合钝

化层,不仅提高了钙钛矿薄膜的晶体质量,增强了电荷传输能力,而且有效抑制了载流子复合。

近年来, SnO_2 被证明是一种优秀的ETL材料,可以显著降低电池的迟滞行为并提升电池的光电性能。Ding等人^[89]通过化学浴法,将 SnO_2 纳米颗粒沉积在 TiO_2 电子传输层表面进行修饰。实验表明,经 SnO_2 修饰后,钙钛矿/ETL界面的电子提取过程显著增强,有效地抑制了电荷复合,并降低了平面PSCs的迟滞现象。Tavakoli等人^[90]用溶液法在 TiO_2 致密层表面制备了一层非晶 SnO_2 (a- SnO_2)钝化层,与参比器件相比, a- SnO_2 的修饰可以显著提高PSCs的载流子迁移率并优化界面能带排布。该工作中,以带隙为1.61 eV的三阳离子钙钛矿为吸光层, a- SnO_2 /c- TiO_2 为ETL器件的 V_{OC} 高达1.223 V;此外, a- SnO_2 修饰层还可显著抑制 TiO_2 的紫外降解现象,增加器件的光照稳定性^[91]。

NiO 作为常用的P型半导体材料具有较高的空穴迁移率,在PSCs中可作为HTL材料。Zhang等人^[92]引入P型 NiO 纳米晶修饰钙钛矿/Spiro-OMeTAD界面,结果表明,器件的光伏性能对 NiO 薄膜的厚度不敏感,因此比用传统的绝缘材料制作隧穿层更容易实现界面钝化。由于 NiO 薄膜具有极高的导带能级以及和钙钛矿相近的价带能级, NiO 薄膜修饰后可以抑制电子从钙钛矿转移到HTL层,减少载流子复合,并且可以促进空穴的提取,减少电荷在界面的累积,有效提高PSCs的光伏性能。此外, NiO 薄膜也可以作为钙钛矿的保护层,防止水分子的入侵,提升器件的工作稳定性。

3.6 三维钙钛矿

除了利用二维钙钛矿材料提高活性层的稳定性外,近年来有大量工作在钙钛矿活性层表面设计一层组成不同、带隙不同的另一种钙钛矿薄层来充当钝化层。这种结构的优势在于,可通过调节钙钛矿钝化层的组成成分来调控带隙,以在界面形成有利于相应载流子提取且能有效阻碍载流子复合的界面能级排布。Akin等人^[93]在基于三阳离子钙钛矿体系($\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$)的PSCs中引入富集Br元素的无机 $\text{CsPbBr}_{1.85}\text{I}_{1.15}$ 钙钛矿量子点(perovskite quantum-dots, PQDs)界面层,可有效钝化钙钛矿/HTL界面处的缺陷,显著抑制界面复合,获得了无迟滞的效率超过21%的器件。基于这种结构的器件还具有抗湿、抗光的能力,采用该PQDs的设备在环境条件下(R.H.=40%)具有极佳的耐湿性能,30 d后的效率依然保持在初始

值的91%,而相同条件下,对照组的效率从初始值迅速下降到45%。Ruan等人^[94]以 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 钙钛矿材料作为电子阻断层对PSCs界面进行钝化,他们通过调节卤素原子的配比以调控钙钛矿的能带,实现逐渐增大的能带排布(图7(a)),改善载流子的传输与提取,使电子寿命提高了10倍。Cha等人^[95]在 MAPbI_3 钙钛矿膜与HTL之间加入 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 量子点(quantum-dots, QDs)钝化层,同样通过调整Br与I的比值来控制QDs钝化层的带隙,从而优化钙钛矿与HTL的能级排布。如图7(b)所示,当控制 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 的价带顶位于 MAPbI_3 钙钛矿膜的价带顶和HTL的HOMO轨道之间时, MAPbI_3 钙钛矿膜到HTL的空穴提取效率得到改善。Chen等人^[99]受 BF_4^- 钝化效果^[51]的启发,利用 PF_6^- 与 BF_4^- 具有相似的电子排布^[100]的特点,设计了利用 PF_6^- 进行界面钝化的策略,即在FACs PbI_3 钙钛矿层上,将FAPF₆溶液自旋涂覆在钙钛矿膜上,使 PF_6^- 离子与钙钛矿顶部部分碘化物发生离子交换,形成 $\text{FA}_{0.88}\text{Cs}_{0.12}\text{PbI}_{3-x}(\text{PF}_6)_x$ 钝化层。通过优化FAPF₆溶液的浓度,获得了较低缺陷密度的钙钛矿薄膜,提高了载流子寿命,并抑制了迟滞现象。Zhang等人^[101]采用 CsPbBr_3 钙钛矿纳米线对钙钛矿薄膜的表面电子态进行改性,在钙钛矿/HTL界面上形成了梯度异质结。结果表明,纳米线的形貌是实现钙钛矿薄膜表面异质结横向均匀性的关键因素,良好的形貌有利于形成一个理想的梯度异质结,从而显著提高器件PCE和稳定性。Zheng等人^[96]将含有油酸(oleic acid, OA)配体的 CsPbBrCl_2 QDs分散在抗溶剂中,并将其引入 $\text{MAPbI}_3/\text{C}_{60}$ 界面,结果表明,该钝化分子可均匀分布在 MAPbI_3 薄膜上,并使OA附着在薄膜表面(图7(c))。其中均匀掺杂的量子点可填充到钙钛矿表面的空位缺陷,而有机配体OA具有自组装性质,通过羧基与 MAPbI_3 表面的相互作用完整覆盖了钙钛矿活性层的表面,抑制了水分的渗入,使 MAPbI_3 表面的疏水性得到提高。修饰后的 MAPbI_3 薄膜拥有较少的缺陷态密度,抑制了载流子复合,并提高了载流子寿命,使器件的PCE提高到21.5%。Ansari等人^[102]采用二次钙钛矿生长(secondary perovskite growth, SPG)技术,在钙钛矿层上旋涂碘化丁二烯氮杂环(azetidinium iodide, AzI)溶液,通过与钙钛矿表面的 PbI_2 反应,在HTL/钙钛矿界面生成一层准3D-Az PbI_3 钙钛矿钝化层。Az PbI_3 修饰后钙钛矿薄膜功函数升高,这一结果表明,钙钛矿表面在偶极子存在下形成了电场,在该偶极子诱导的电场作用下,电子会被推离界面,从而减少非辐射复合。通过这种钝化方式,

图 7 (网络版彩色) 钙钛矿与石墨烯的钝化示意图. (a) MAPbI₃/MAPbI_{3-x}Br_x (0 < x < 1) 界面的能级排布. Reprinted with permission from Ref. [94], Copyright © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved. (b) MAPbBr_{3-x}I_y QD 修饰后的 PSCs 能级排布. Reprinted with permission from Ref. [95], Copyright © 2016 American Chemical Society. (c) MAPbI₃ 表面均匀分布的 QDs 和 OA 分子的自组装示意图. Reprinted with permission from Ref. [96], Copyright © 2019 Elsevier Inc. (d) GO 修饰前后 HTL 前驱体溶液在钙钛矿薄膜上的接触角. Reprinted with permission from Ref. [97], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2014. (e) 钙钛矿薄膜在 ZnO ETL 和 MLG/ZnO ETL 上退火后的形貌示意图. Reprinted with permission from Ref. [98], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2019

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of the passivation of perovskite and graphene. (a) Energy band alignment at the interface for the MAPbI₃/MAPbI_{3-x}Br_x (0 < x < 1) device. Reprinted with permission from Ref. [94], Copyright © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved. (b) Energy diagram of each material in the PSCs with MAPbBr_{3-x}I_y QD. Reprinted with permission from Ref. [95], Copyright © 2016 American Chemical Society. (c) Schematic illustration of the uniform QDs distribution across the MAPbI₃ film and self-assembly of the OA molecules on the surface of the MAPbI₃ film. Reprinted with permission from Ref. [96], Copyright © 2019 Elsevier Inc. (d) HTL solution contact angles of perovskite films with and without GO modification on a FTO substrate. Reprinted with permission from Ref. [97], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2014. (e) Schematics of perovskite films annealed on top of the ZnO ETL and MLG/ZnO ETL. Reprinted with permission from Ref. [98], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2019

他们获得了PCE为22.4%、 V_{OC} 高达1.18 V的PSCs器件.

3.7 石墨烯

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)在二维片状C-C结构的石墨烯基础上,其薄片边缘附近连接了各种含氧官能团,主要包括羧基、羰基、苯酚、内酯、醌等基团^[103,104]. GO以其特殊的层状共轭结构以及可调控的含氧基团而拥有优异的化学、光学、电学等性质,在能源与光电等多个领域有着广泛的应用. Li等人^[97]指出,GO中的含氧基团除了能与钙钛矿表面Pb²⁺缺陷键合外,还能造成分子结构的不对称性,降低电子迁移率,这使得GO可成为一种延缓PSCs中载流子复合的有效材料.基于GO的这些特性,他们引入两性性GO层修饰钙钛矿表面.结果表明,GO层在钝化Pb²⁺之余,还改

善了钙钛矿与HTL的接触(图7(d)),两者之间的 π - π 键可有效传输空穴,提高器件 J_{SC} .而GO作为绝缘缓冲层可阻隔电子以抑制电荷复合,使器件 V_{OC} 和FF显著增加.还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)由于其光学透明度高、导热性好、电导率高等优点,在存储器、晶体管和二次能电池等领域得到了广泛的应用.已有研究表明,rGO作为电子阻断材料可以极大地改善PSCs器件的性能^[105].为了更好地对钙钛矿表面Pb²⁺与Pb团簇缺陷进行钝化,Li等人^[106]用4-氟苯基(4-fluorophenyl, 4FPH)对rGO分子进行化学修饰后,采用电喷涂技术将4FPH-rGO沉积到MAPbI_{3-x}Cl₃薄膜表面作为界面钝化层.该界面钝化层可结合小分子4FPH的钝化作用和rGO中 π - π 共轭结构的空穴提取能力,有效减少界面复合并提高空穴的提取速率. Tavakoli等人^[98]

通过在ZnO-ETL与钙钛矿界面引入单层石墨烯(mono-layer graphene, MLG)修饰层,制备了稳定、高效的ZnO基PSCs.如图7(e)所示,在退火过程中,钙钛矿薄膜在直接接触ZnO的情况下会发生分解,出现 PbI_2 组分;加入MLG界面钝化层后,该降解反应被显著抑制.这一现象表明,在ETL/钙钛矿界面上,MLG的存在不仅加强了载流子的提取过程,而且保证了钙钛矿膜在高温下不被分解、不与ZnO发生化学反应,有利于器件的稳定性.除了对ETL进行MGL修饰外,该研究工作还在MLG修饰的基础上,利用五氟苯基丙酰胺(3-(pentafluorophenyl)-propionamide, PFPA)对钙钛矿/HTL表面进行缺陷钝化.结果表明,基于MLG和PFPA修饰的PSCs拥有高达21%的效率,且在连续光照300 h后,依然保持了93%的初始PCE值. Wang等人^[107]在钙钛矿/HTL界面处制备了由富Pb钙钛矿表面与氯化氧化石墨烯(Cl-GO)层构成的异质结结构.该工作使用 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 溶液作为铅源,自旋涂覆在钙钛矿膜表面,通过热处理形成表面富含Pb的 $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_{1-x}\text{Pb}_{1+y}\text{I}_3$ 钙钛矿膜,之后在表面沉积Cl-GO钝化层,使Cl-GO钝化层与富Pb表面形成较强的Pb-Cl和Pb-O键以稳定钙钛矿活性层.构建的异质结构不仅可以选择性地提取光生载流子,还能阻止钙钛矿组分的分解,从而减少对有机HTL的损害.修饰后的PSCs可获得21%的PCE值,并且在空气环境下工作1000 h后,依然保持了90%的初始效率.在倒置PSCs器件中, Benetti等人^[108]利用碳量子点(Cdots)修饰后的GO层作为器件的HTL.因Cdots的价带顶处于 MAPbI_3 与GO之间,因此在其修饰下,界面的能级排布得到优化,有利于空穴快速提取并转移到衬底电极上,从而抑制了电荷复合,显著提升了PSCs的效率.

3.8 无机盐

含Li、K、Cs、Ru等碱金属元素的无机盐常用作掺杂剂混合在钙钛矿前驱体溶液中,以钝化薄膜缺陷、提升光学活性以及增强钙钛矿薄膜稳定性^[109].近年来,科研工作者也深入探索了这些无机盐作为界面钝化层的修饰效果. Yuan等人^[110]在 SnO_2 /钙钛矿之间引入LiF钝化薄层,如图8(a)所示,表面F能够调节界面化学相互作用,通过抑制表面缺陷态,有效减少界面间的电荷复合.通过LiF的钝化, PSCs的 V_{OC} 从1.06 V提高到1.16 V, PCE也提高了22%. 无机盐KX微溶于氯苯,满足作为钝化层材料的前提条件, Liu等人^[111]充分利用 K^+ 正离子和 Cl^- 负离子的钝化作用,引入KCl修饰层钝

化钙钛矿表面带电缺陷.结果表明, KCl钝化层能有效减少缺陷态密度,显著抑制载流子在 SnO_2 /钙钛矿界面处的复合,延长载流子寿命,有助于提高PSCs的 V_{OC} 并抑制迟滞行为(图8(b)),提高器件稳定性.此外, Li等人^[114]用CsBr作为ETL与 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 活性层之间的界面改性材料,由于CsBr的修饰可降低 TiO_2 的光催化能力,该钝化层的引入有效提高了PSCs在紫外光照射下的稳定性. Wu等人^[112]利用CdI对钙钛矿表面进行修饰,通过表面I的填充与Cd-I键的形成(图8(c)),有效抑制了由热退火工艺导致的钙钛矿表面I空位的形成.自Chen等人^[115]证明了 PbI_2 对钙钛矿薄膜的自钝化作用以来,大量工作研究了 PbI_2 的钝化机制,并探索了 PbI_2 厚度^[116]、浓度^[117]以及后处理方式^[113]等因素对钝化效果的影响.最近, Zhao等人^[113]通过设计不同的 PbI_2 厚度、退火时间和后处理方式,实现了在钙钛矿薄膜顶部、底部以及晶界的一系列钝化(图8(d)).相比于无钝化以及单面钝化的器件,双面钝化器件最大的优势是得到了1.15 V的 V_{OC} ,与理论值相比仅有0.33 V的电压损失,并且其PCE也达到了22.3%.以上研究成果有力证明了关于界面钝化材料的研究不仅仅局限于复杂昂贵的有机材料,利用简单廉价的无机材料修饰依然可以有效提高PSCs的效率和稳定性.

4 总结

PSCs是一类具有广泛应用前景的新能源器件,但钙钛矿薄膜存在的缺陷和离子迁移导致器件性能衰退并造成严重的不稳定性,制约了其进一步商业化发展.大量工作模拟计算了钙钛矿中的缺陷能级与物理性质,并指出点缺陷一般为浅能级缺陷,对器件性能影响较小,而处于界面的反位缺陷、错误键合以及表面态是引发PSCs性能衰减及稳定性下降的主要诱发因素.因此,科研工作者针对不同的缺陷类型设计了不同的界面钝化策略,以制备更加稳定高效的PSCs.本综述以钝化材料为依据,总结了目前常见的几种功能性钝化材料,如Lewis酸、Lewis碱、有机胺与铵盐、三维钙钛矿、金属氧化物、聚合物、无机盐、石墨烯等.这些材料在优化界面的过程中存在着以下几种共同的作用机制: (1) 功能基团与钙钛矿及电荷传输层材料表面的缺陷发生相互作用,减少表面缺陷态密度或使缺陷能级变浅; (2) 后处理材料与钙钛矿表面发生原位反应,形成界面钝化层; (3) 利用界面钝化分子自身带隙特点,调节PSCs界面能级排布,促进载流子的传输与提

图 8 (网络版彩色)各种无机盐的钝化示意图。(a) LiF 钝化层修饰后的 PSCs 结构与能级排布。Reprinted with permission from Ref. [110], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2018. (b) KCl 或 KI 修饰后的 PSCs $J-V$ 特性。Reprinted with permission from Ref. [111], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) CdI_2 在钙钛矿薄膜表面钝化机制示意图。Reprinted with permission from Ref. [112], Copyright © 2020 American Chemical Society. (d) PbI_2 在钙钛矿膜中的分布示意图。Reprinted with permission from Ref. [113], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 8 (Color online) Schematic illustration of various inorganic salts. (a) Structure and energy level of the PSCs with LiF passivation layer. Reprinted with permission from Ref. [110], Copyright © The Royal Society of Chemistry 2018. (b) $J-V$ characteristics of PSCs with KCl or KI passivation layer. Reprinted with permission from Ref. [111], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Schematic illustration of a perovskite film with CdI_2 surface treatment. Reprinted with permission from Ref. [112], Copyright © 2020 American Chemical Society. (d) Schematic of PbI_2 distribution in perovskite film. Reprinted with permission from Ref. [113], Copyright © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

取; (4) 形成保护层, 提升钙钛矿活性层的稳定性; (5) 通过界面相互作用控制钙钛矿薄膜结晶过程、调节表面润湿度, 以获得质量更高的薄膜。目前可用于 PSCs 界面钝化的材料种类繁多, 钝化机制也复杂多样, 本文通过对大量钝化工作的总结, 提出 3 个日后可能推动 PSCs 效率与稳定性进一步发展的钝化思路: (1) 引入多官能团的钝化分子或合理混合不同类型的钝化剂, 以达到同

时钝化多种类型缺陷、优化钙钛矿结晶的目的; (2) 通过功能小分子聚合的方法, 结合小分子的缺陷钝化作用与高分子的疏水保护作用; (3) 相比于合成复杂、成本高昂的有机分子, 寻找低成本的无机功能材料进行界面钝化更有可能推进钙钛矿器件的商业化发展。希望本综述能够为钙钛矿太阳能电池界面钝化领域的研究提供参考, 为制备更加高效的 PSCs 器件提供思路。

参考文献

- 1 Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, 342: 341–344
- 2 Xiao Z, Dong Q, Bi C, et al. Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement. *Adv Mater*, 2014, 26: 6503–6509

- 3 Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, et al. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 982–988
- 4 Shibuta Y, Sakane S, Miyoshi E, et al. Heterogeneity in homogeneous nucleation from billion-atom molecular dynamics simulation of solidification of pure metal. *Nat Commun*, 2017, 8: 10–38
- 5 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 6 Ono L K, Liu S F, Qi Y. Reducing detrimental defects for high-performance metal halide perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6676–6698
- 7 Chen B, Rudd P N, Yang S, et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3842–3867
- 8 Ran C, Xu J, Gao W, et al. Defects in metal triiodide perovskite materials towards high-performance solar cells: Origin, impact, characterization, and engineering. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 4581–4610
- 9 Meggiolaro D, Mosconi E, De Angelis F. Modeling the interaction of molecular iodine with MAPbI₃: A probe of lead-halide perovskites defect chemistry. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 447–451
- 10 Wang H, Guerrero A, Bou A, et al. Kinetic and material properties of interfaces governing slow response and long timescale phenomena in perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 2054–2079
- 11 Jiang Q, Zhao Y, Zhang X, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nat Photonics*, 2019, 13: 460–466
- 12 Glazer A M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallogr Sect B*, 1972, 28: 3384–3392
- 13 Mitzi D B. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites. *J Chem Soc-Dalton Trans*, 2001, 1: 1–12, doi: 10.1039/b007070j
- 14 Walsh A. Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic-inorganic halide perovskites. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5755–5760
- 15 Frost J M, Butler K T, Walsh A. Molecular ferroelectric contributions to anomalous hysteresis in hybrid perovskite solar cells. *APL Mater*, 2014, 2: 081506
- 16 Onoda-Yamamuro N, Yamamuro O, Matsuo T, et al. *p-T* phase relations of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) crystals. *J Phys Chem Solids*, 1992, 53: 277–281
- 17 Jacobsson T J, Tress W, Correa-Baena J P, et al. Room temperature as a goldilocks environment for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: The importance of temperature on device performance. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 11382–11393
- 18 Weller M T, Weber O J, Henry P F, et al. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K. *Chem Commun*, 2015, 51: 4180–4183
- 19 Kieslich G, Sun S, Cheetham A K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: New tricks for an old dog. *Chem Sci*, 2014, 5: 4712–4715
- 20 Gao F, Zhao Y, Zhang X, et al. Recent progresses on defect passivation toward efficient perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1902650
- 21 Heo S, Seo G, Lee Y, et al. Deep level trapped defect analysis in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells by deep level transient spectroscopy. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1128–1133
- 22 Collins J. Non-radiative processes in crystals and in nanocrystals. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2016, 5: R3170–R3184
- 23 Shao Y, Fang Y, Li T, et al. Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1752–1759
- 24 Walsh A, Scanlon D O, Chen S, et al. Self-regulation mechanism for charged point defects in hybrid halide perovskites. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1791–1794
- 25 Yin W J, Shi T, Yan Y. Superior photovoltaic properties of lead halide perovskites: Insights from first-principles theory. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5253–5264
- 26 Yin W J, Shi T, Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Adv Mater*, 2014, 26: 4653–4658
- 27 Yan Y, Yin W J, Shi T, et al. Defect physics of CH₃NH₃PbX₃ (X=I, Br, Cl) perovskites. In: Park N G, Grätzel M, Miyasaka T, eds. *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures*. Cham: Springer International Publishing, 2016. 79–105
- 28 Noel N K, Abate A, Stranks S D, et al. Enhanced photoluminescence and solar cell performance via Lewis base passivation of organic-inorganic lead halide perovskites. *ACS Nano*, 2014, 8: 9815–9821
- 29 Wen T Y, Yang S, Liu P F, et al. Surface electronic modification of perovskite thin film with water-resistant electron delocalized molecules for stable and efficient photovoltaics. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703143
- 30 Yang Y, Liu C, Ding Y, et al. Eliminating charge accumulation via interfacial dipole for efficient and stable perovskite solar cells. *ACS Appl*

- [Mater Interfaces](#), 2019, 11: 34964–34972
- 31 Zhang M, Ye M, Wang W, et al. Synergistic cascade carrier extraction via dual interfacial positioning of ambipolar black phosphorene for high-efficiency perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000999
 - 32 Hu Q, Chen W, Yang W, et al. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells enabled by a near-infrared-absorbing moisture barrier. *Joule*, 2020, 4: 1575–1593
 - 33 Cao J, Wu B, Chen R, et al. Efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells with ZnO as electron-transport layer: Effect of surface passivation. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705596
 - 34 Wang F, Geng W, Zhou Y, et al. Phenylalkylamine passivation of organolead halide perovskites enabling high-efficiency and air-stable photovoltaic cells. *Adv Mater*, 2016, 28: 9986–9992
 - 35 Azmi R, Lee C L, Jung I H, et al. Simultaneous improvement in efficiency and stability of low-temperature-processed perovskite solar cells by interfacial control. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702934
 - 36 Lu J, Lin X, Jiao X, et al. Interfacial benzenethiol modification facilitates charge transfer and improves stability of cm-sized metal halide perovskite solar cells with up to 20% efficiency. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1880–1889
 - 37 Yang L, Wu M, Cai F, et al. Restrained light-soaking and reduced hysteresis in perovskite solar cells employing a helical perylene diimide interfacial layer. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 10379–10387
 - 38 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%. *Nat Energy*, 2016, 1: 16142
 - 39 Wang F, Shimazaki A, Yang F, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells by interfacial engineering using solution-processed polymer layer. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 1562–1568
 - 40 Yang F, Lim H E, Wang F, et al. Roles of polymer layer in enhanced photovoltaic performance of perovskite solar cells via interface engineering. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5: 1701256
 - 41 Zhang F, Song J, Hu R, et al. Interfacial passivation of the p-doped hole-transporting layer using general insulating polymers for high-performance inverted perovskite solar cells. *Small*, 2018, 14: 1704007
 - 42 deQuilettes D W, Koch S, Burke S, et al. Photoluminescence lifetimes exceeding 8 μ s and quantum yields exceeding 30% in hybrid perovskite thin films by ligand passivation. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 438–444
 - 43 He Q, Worku M, Xu L, et al. Surface passivation of perovskite thin films by phosphonium halides for efficient and stable solar cells. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 2039–2046
 - 44 Lee C, Kim S K, Chang H, et al. $K_2Ti_6O_{13}$ Nanoparticle-loaded porous rGO crumples for supercapacitors. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12: 10
 - 45 Qin P L, Yang G, Ren Z, et al. Stable and efficient organo-metal halide hybrid perovskite solar cells via π -conjugated lewis base polymer induced trap passivation and charge extraction. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706126
 - 46 Yang S, Dai J, Yu Z, et al. Tailoring passivation molecular structures for extremely small open-circuit voltage loss in perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5781–5787
 - 47 Lin Y, Shen L, Dai J, et al. π -conjugated lewis base: Efficient trap-passivation and charge-extraction for hybrid perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604545
 - 48 Wu Z, Jiang M, Liu Z, et al. Highly efficient perovskite solar cells enabled by multiple ligand passivation. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903696
 - 49 Chen J, Seo J Y, Park N G. Simultaneous improvement of photovoltaic performance and stability by *in situ* formation of 2D perovskite at $(FAPbI_3)_{0.88}(CsPbBr_3)_{0.12}/CuSCN$ interface. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702714
 - 50 Abate A, Saliba M, Hollman D J, et al. Supramolecular halogen bond passivation of organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 3247–3254
 - 51 Yang D, Zhou X, Yang R, et al. Surface optimization to eliminate hysteresis for record efficiency planar perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3071–3078
 - 52 Liang P W, Chueh C C, Williams S T, et al. Roles of fullerene-based interlayers in enhancing the performance of organometal perovskite thin-film solar cells. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1402321
 - 53 Peng J, Khan J I, Liu W, et al. A universal double-side passivation for high open-circuit voltage in perovskite solar cells: Role of carbonyl groups in poly(methyl methacrylate). *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801208
 - 54 Qian F, Yuan S, Cai Y, et al. Novel surface passivation for stable $FA_{0.85}MA_{0.15}PbI_3$ perovskite solar cells with 21.6% efficiency. *Sol RRL*, 2019, 3: 1900072
 - 55 Yuan S, Qian F, Yang S, et al. NbF_5 : A novel α -phase stabilizer for FA-based perovskite solar cells with high efficiency. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807850
 - 56 Haddon R C. The fullerenes: Powerful carbon-based electron acceptors. *Philos Trans R Soc Lond Ser Phys Eng Sci*, 1993, 343: 53–62
 - 57 Shao Y, Xiao Z, Bi C, et al. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in $CH_3NH_3PbI_3$ planar heterojunction solar

- cells. *Nat Commun*, 2014, 5: 5784
- 58 Jiang H, Jiang G, Xing W, et al. High current density and low hysteresis effect of planar perovskite solar cells via PCBM-doping and interfacial improvement. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 29954–29964
 - 59 Okada W, Suga T, Oyaizu K, et al. Perovskite/TiO₂ interface passivation using poly(vinylcarbazole) and fullerene for the photovoltaic conversion efficiency of 21%. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 2848–2853
 - 60 Cao T, Chen K, Chen Q, et al. Fullerene derivative-modified SnO₂ electron transport layer for highly efficient perovskite solar cells with efficiency over 21%. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 33825–33834
 - 61 Wang H, Li F, Wang P, et al. Chlorinated fullerene dimers for interfacial engineering toward stable planar perovskite solar cells with 22.3% efficiency. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2000615
 - 62 Zhang F, Bi D, Pellet N, et al. Suppressing defects through the synergistic effect of a lewis base and a lewis acid for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 3480–3490
 - 63 Zhao T, Chueh C C, Chen Q, et al. Defect passivation of organic–inorganic hybrid perovskites by diammonium iodide toward high-performance photovoltaic devices. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 757–763
 - 64 Alharbi E A, Alyamani A Y, Kubicki D J, et al. Atomic-level passivation mechanism of ammonium salts enabling highly efficient perovskite solar cells. *Nat Commun*, 2019, 10: 10–38
 - 65 Cho Y, Soufiani A M, Yun J S, et al. Mixed 3D-2D passivation treatment for mixed-cation lead mixed-halide perovskite solar cells for higher efficiency and better stability. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703392
 - 66 Lin Y, Bai Y, Fang Y, et al. Enhanced thermal stability in perovskite solar cells by assembling 2D/3D stacking structures. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 654–658
 - 67 Mahmud M A, Duong T, Yin Y, et al. *In situ* formation of mixed-dimensional surface passivation layers in perovskite solar cells with dual-isomer alkylammonium cations. *Small*, 2020, 16: 2005022
 - 68 Hu Y, Schlipf J, Wussler M, et al. Hybrid perovskite/perovskite heterojunction solar cells. *ACS Nano*, 2016, 10: 5999–6007
 - 69 Bai Y, Xiao S, Hu C, et al. Dimensional engineering of a graded 3D–2D halide perovskite interface enables ultrahigh V_{OC} enhanced stability in the p-i-n photovoltaics. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701038
 - 70 Zhuang J, Mao P, Luan Y, et al. Interfacial passivation for perovskite solar cells: The effects of the functional group in phenethylammonium iodide. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2913–2921
 - 71 Uribe J I, Ciro J, Montoya J F, et al. Enhancement of morphological and optoelectronic properties of perovskite films by CH₃NH₃Cl treatment for efficient solar minimodules. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 1047–1052
 - 72 Jung E H, Jeon N J, Park E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*, 2019, 567: 511–515
 - 73 Cho K T, Paek S, Grancini G, et al. Highly efficient perovskite solar cells with a compositionally engineered perovskite/hole transporting material interface. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 621–627
 - 74 Zhou Y, Wang F, Cao Y, et al. Benzylamine-treated wide-bandgap perovskite with high thermal-photostability and photovoltaic performance. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1701048
 - 75 Chen P, Bai Y, Wang S, et al. *In situ* growth of 2D perovskite capping layer for stable and efficient perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706923
 - 76 Yoo J J, Wieghold S, Sponseller M C, et al. An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 2192–2199
 - 77 Liu Y, Akin S, Pan L, et al. Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%. *Sci Adv*, 2019, 5: eaaw2543
 - 78 Tavakoli M M, Bi D, Pan L, et al. Adamantanes enhance the photovoltaic performance and operational stability of perovskite solar cells by effective mitigation of interfacial defect states. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800275
 - 79 Wang S, Zhu Y, Wang C, et al. Interface modification by a multifunctional ammonium salt for high performance and stable planar perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 11867–11876
 - 80 Li M, Yan X, Kang Z, et al. Hydrophobic polystyrene passivation layer for simultaneously improved efficiency and stability in perovskite solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 18787–18795
 - 81 Wolff C M, Zu F, Paulke A, et al. Reduced interface-mediated recombination for high open-circuit voltages in CH₃NH₃PbI₃ solar cells. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700159
 - 82 Wang Q, Dong Q, Li T, et al. Thin insulating tunneling contacts for efficient and water-resistant perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2016, 28: 6734–6739
 - 83 Kim M, Motti S G, Sorrentino R, et al. Enhanced solar cell stability by hygroscopic polymer passivation of metal halide perovskite thin film. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2609–2619

- 84 Koushik D, Verhees W J H, Kuang Y, et al. High-efficiency humidity-stable planar perovskite solar cells based on atomic layer architecture. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 91–100
- 85 Chen W, Wu Y, Liu J, et al. Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 629–640
- 86 Wang Y, Mahmoudi T, Rho W Y, et al. Ambient-air-solution-processed efficient and highly stable perovskite solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ -NiO composite with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ interfacial engineering. *Nano Energy*, 2017, 40: 408–417
- 87 Huang Z, Hu X, Liu C, et al. Water-resistant and flexible perovskite solar cells via a glued interfacial layer. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1902629
- 88 Marin-Beloqui J M, Lanzetta L, Palomares E. Decreasing charge losses in perovskite solar cells through mp-TiO₂/MAPI interface engineering. *Chem Mater*, 2016, 28: 207–213
- 89 Ding B, Huang S Y, Chu Q Q, et al. Low-temperature SnO₂-modified TiO₂ yields record efficiency for normal planar perovskite solar modules. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 10233–10242
- 90 Tavakoli M M, Yadav P, Tavakoli R, et al. Surface engineering of TiO₂ ETL for highly efficient and hysteresis-less planar perovskite solar cell (21.4%) with enhanced open-circuit voltage and stability. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800794
- 91 Tavakoli M M, Giordano F, Zakeeruddin S M, et al. Mesoscopic oxide double layer as electron specific contact for highly Efficient and UV stable perovskite photovoltaics. *Nano Lett*, 2018, 18: 2428–2434
- 92 Zhang W, Zhang X, Wu T, et al. Interface engineering with NiO nanocrystals for highly efficient and stable planar perovskite solar cells. *Electrochim Acta*, 2019, 293: 211–219
- 93 Akin S, Altintas Y, Mutlugun E, et al. Cesium lead based inorganic perovskite quantum-dots as interfacial layer for highly stable perovskite solar cells with exceeding 21% efficiency. *Nano Energy*, 2019, 60: 557–566
- 94 Ruan W, Zhang Z, Hu Y, et al. Self-passivated perovskite solar cells with wider bandgap perovskites as electron blocking layer. *Appl Surf Sci*, 2019, 465: 420–426
- 95 Cha M, Da P, Wang J, et al. Enhancing perovskite solar cell performance by interface engineering using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{0.9}\text{I}_{2.1}$ quantum dots. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8581–8587
- 96 Zheng X, Troughton J, Gasparini N, et al. Quantum dots supply bulk- and surface-passivation agents for efficient and stable perovskite solar cells. *Joule*, 2019, 3: 1963–1976
- 97 Li W, Dong H, Guo X, et al. Graphene oxide as dual functional interface modifier for improving wettability and retarding recombination in hybrid perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20105–20111
- 98 Tavakoli M M, Tavakoli R, Yadav P, et al. A graphene/ZnO electron transfer layer together with perovskite passivation enables highly efficient and stable perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 679–686
- 99 Chen J, Kim S G, Park N G. $\text{FA}_{0.88}\text{Cs}_{0.12}\text{PbI}_{3-x}(\text{PF}_6)_x$ interlayer formed by ion exchange reaction between perovskite and hole transporting layer for improving photovoltaic performance and stability. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801948
- 100 Krossing I, Raabe I. Noncoordinating anions—Fact or fiction? A survey of likely candidates. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2066–2090
- 101 Zhang Y, Yang H, Chen M, et al. Fusing nanowires into thin films: Fabrication of graded-heterojunction perovskite solar cells with enhanced performance. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900243
- 102 Ansari F, Shirzadi E, Salavati-Niasari M, et al. Passivation mechanism exploiting surface dipoles affords high-performance perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 11428–11433
- 103 Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 104 Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 327–331
- 105 Yeo J S, Kang R, Lee S, et al. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells with reduced graphene oxide nanosheets as electrode interlayer. *Nano Energy*, 2015, 12: 96–104
- 106 Li H, Tao L, Huang F, et al. Enhancing efficiency of perovskite solar cells via surface passivation with graphene oxide interlayer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 38967–38976
- 107 Wang Y, Wu T, Barbaud J, et al. Stabilizing heterostructures of soft perovskite semiconductors. *Science*, 2019, 365: 687–691
- 108 Benetti D, Jokar E, Yu C H, et al. Hole-extraction and photostability enhancement in highly efficient inverted perovskite solar cells through carbon dot-based hybrid material. *Nano Energy*, 2019, 62: 781–790
- 109 Chen J, Park N G. Materials and methods for interface engineering toward stable and efficient perovskite solar cells. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 2742–2786
- 110 Yuan S, Wang J, Yang K, et al. High efficiency $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cell via interfacial passivation. *Nanoscale*, 2018, 10: 18909–18914
- 111 Liu X, Zhang Y, Shi L, et al. Exploring inorganic binary alkaline halide to passivate defects in low-temperature-processed planar-structure hybrid perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800138

- 112 Wu W Q, Rudd P N, Ni Z, et al. Reducing surface halide deficiency for efficient and stable iodide-based perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3989–3996
- 113 Zhao Y, Li Q, Zhou W, et al. Double-side-passivated perovskite solar cells with ultra-low potential loss. *Sol RRL*, 2019, 3: 1800296
- 114 Li W, Zhang W, Van Reenen S, et al. Enhanced UV-light stability of planar heterojunction perovskite solar cells with caesium bromide interface modification. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 490–498
- 115 Chen Q, Zhou H, Song T B, et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 4158–4163
- 116 Shih M C, Li S S, Hsieh C H, et al. Spatially resolved imaging on photocarrier generations and band alignments at perovskite/PbI₂ heterointerfaces of perovskite solar cells by light-modulated scanning tunneling microscopy. *Nano Lett*, 2017, 17: 1154–1160
- 117 Jiang Q, Chu Z, Wang P, et al. Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21%. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703852

Summary for “杂化钙钛矿太阳能电池中缺陷与界面钝化层的研究进展”

Progress on defects and interfacial passivation layers in hybrid perovskite solar cells

Guosheng Niu^{1,2}, Jing Zhuang^{1,2}, Yigang Luan^{1,2}, Xiaofei Cao^{1,2} & Jizheng Wang^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: jizheng@iccas.ac.cn

Perovskite, as a class of semiconductor materials with unique optoelectronic properties, such as low exciton binding energy, long carrier diffusion length and tunable bandgap, is widely studied in many research fields. Particularly, organic–inorganic hybrid perovskite solar cells (PSCs) have attracted wide attention due to their low cost and high power conversion efficiencies. Currently, inherent defects in perovskites are restricting their further development. As is known to all, both deep level defects and shallow level defects play key roles in the dynamic process of carriers and the stability of perovskites. Recombination loss, unfavorable band bending, unwanted surface reaction and ionic migration caused by these defects, can lead to serious damages to the device lifetime and performance. In this review article, the formation processes and physical properties of the defects, including point defects, surface defects and defects around perovskite grain boundaries, as well as their effects on the PSC performances, are carefully summarized and analyzed. According to the previous studies, conduction band and valence band of perovskites and defect energy states in perovskites are all related to the anti-bonding coupling of Pb-s and I-p atom orbitals. Certain anti-site and interstitial defects caused by the wrong ionic bonds as well as the surface states can create deep level defects. Moreover, shallow level defects produced by the point defects and grain boundaries will aggravate the unfavorable ion migration and surface reaction, which will dramatically deteriorate the device lifetime and performance of the PSCs. Therefore, defect passivation is a crucial and powerful route to optimizing the power conversion efficiency and long-term stability of the PSCs. Moreover, recent advances in interfacial layer used for the defect passivation, categorized as Lewis acid, Lewis base, alkylammonium, polymer, metal oxide, 3D perovskite, graphene and inorganic salt, are described in detail. We comprehensively present the passivation mechanisms and significant effects of these materials in this paper. Note that the main passivation mechanisms of these materials have been summarized as following: (1) Reducing the density of surface defects via the interaction between functional groups of the passivation molecules and the defects; (2) forming passivation layer on the surface through *in situ* reaction between the passivation molecules and the perovskite during post-treatment; (3) optimizing the energy level arrangement of the PSCs by molecular dipole to promote the transport and extraction of photo carriers; (4) adding an insulating layer between the active layer and the charge transport layer to improve the stability of the perovskite and the PSCs; (5) controlling the crystallization and wettability of the perovskite film and each function layer through surface interaction to obtain flat and high-quality films. Lastly, some potential design strategies of passivation materials are proposed, such as intentionally integrating multifunction groups, polymerization of small organic molecules and exploring novel inorganic materials. The theoretical understanding of the defects properties and the mechanisms for defect passivation summarized by this review should be very helpful in further developing the PSCs.

perovskite solar cells, defect, passivation, stability, power conversion efficiency

doi: [10.1360/TB-2020-1338](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1338)