

引用格式: HE Kun, ZHAO Xiaoliang, WANG Jun, et al. Progress and Challenges of Efficient and Stable Halide-based Perovskite Solar Cells(Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(11):1116001

何昆,赵小亮,王军,等. 高效稳定卤化物钙钛矿太阳能电池的进展与挑战(特邀)[J]. 光子学报, 2023, 52(11):1116001

高效稳定卤化物钙钛矿太阳能电池的进展与挑战(特邀)

何昆¹,赵小亮¹,王军¹,李必鑫^{2,3},杜斌¹,汪彦龙⁴

(1 西安工程大学 材料工程学院,西安 710048)

(2 湖南第一师范学院 物理与化学学院,长沙 410205)

(3 西北工业大学 柔性电子研究院,西安 710072)

(4 中国科学院大连化学物理研究所 化学激光重点实验室,大连 116023)

摘要:近年来,有机-无机卤化物钙钛矿太阳能电池因其制作工艺简单、成本低、效率高等优点备受关注。问世至今短短十余年间,其光电转化效率已飙升至26%,目前在单异质结光伏电池中排名第三,并且未来仍具有很大的发展潜力。本文依次介绍了杂化钙钛矿材料的结构与性质,以及钙钛矿太阳能电池常见的器件结构演化过程,重点总结了近几年来在利用缺陷钝化策略提高光电转化效率方面取得的最新研究成果,最后阐述了钙钛矿太阳能电池面临的挑战并对其未来商业化前景进行了展望。

关键词:钙钛矿太阳能电池;器件结构;光电转化效率;缺陷钝化;商业化

中图分类号:TM914.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235211.1116001

0 引言

人口增长和工业发展导致全球能源需求快速增长,传统化石燃料资源的日益减少和开采难度的增加可能无法满足未来世界的能源消耗,此外,化石燃料的过度消耗不可避免地产生CO₂、NO_x和SO_x等气体,造成温室效应和空气污染等环境问题。因此,研究人员致力于寻找清洁可再生能源作为传统化石燃料的替代品。太阳能作为地球上最丰富的可再生能源之一,将太阳能(光能)转化为电能的光伏技术由于其清洁性和可行性等优点正受到越来越多的关注^[1-3]。太阳能电池自1954年于美国贝尔实验室诞生以来,历经70年已经发展了三代。基于硅片生产的硅基太阳能电池属于第一代太阳能电池,并且仍以高光电转化效率(Power Conversion Efficiency, PCE)与高稳定性主导全球太阳能电池市场。然而,较高的原材料成本和繁琐的高温处理制造工艺制约了其进一步发展。基于类似非晶硅、铜铟镓硒、碲化镉等无机半导体薄膜的薄膜太阳能电池称为第二代太阳能电池。相较于硅基太阳能电池,薄膜太阳能电池原材料成本降低,但为了获得最佳性能,仍需要高真空薄膜沉积和高温退火,这进一步增加了加工成本,同时原材料有毒不利于大规模量产。因此,尽管第一代光伏电池和第二代光伏电池都可以实现超过20%的PCE^[4-5],然而复杂的加工工艺和高昂的成本限制了其未来的发展,这些问题迫使科学家将目光转向使用低成本技术制造的第三代太阳能电池。

第三代太阳能电池统称为新型太阳能电池,包括染料敏化太阳能电池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSCs)、量子点太阳能电池(Quantum Dot Solar Cells, QDSCs)和钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs),其中PSCs近年来在全球范围内备受关注。自2009年问世至今仅十余年时间,最优PCE从3.8%飙升

基金项目:中国博士后科学基金(No. 2021M690127),湖南省自然科学基金(No. 2021JJ40141),湖南省教育厅科学研究项目(No. 20B121),长沙市杰出创新青年培养计划(No. kq2107023),西安工程大学博士科研启动项目(No. 107020579),国家自然科学基金(No. 62004197),辽宁省应用基础研究计划项目(No. 2023JH2/101600046),中国科学院青年创新促进会基金(No. 2023194)

第一作者:何昆,hekunxpu@163.com

通讯作者:李必鑫,jkylbxin@hnfnu.edu.cn;杜斌,dubin@xpu.edu.cn;汪彦龙,wangyanlong@dicp.ac.cn

收稿日期:2023-05-12;**录用日期:**2023-06-28

<http://www.photon.ac.cn>

至26%,已经接近硅基太阳能电池的效率记录^[6]。PSCs的主要优点是能够通过低温溶液加工形成高质量的晶体结构,同时具有加工成本低、制备工艺简单和钙钛矿材料的高通用性等特点。尽管具有这些优点,PSCs还存在一些亟待解决的问题,包括环境稳定性差、铅毒性泄漏和大面积组件效率低等。本文主要综述了近年来钙钛矿基太阳能电池的研究进展。首先简要概述了组成PSCs的钙钛矿材料结构与性质,然后介绍了PSCs自问世以来器件结构的演变过程,同时重点总结了近几年来不同课题组在缺陷钝化方面取得的最新研究成果。最后阐述了PSCs面临的挑战并对未来前景进行了展望,希望为PSCs的进一步发展提供一些启发。

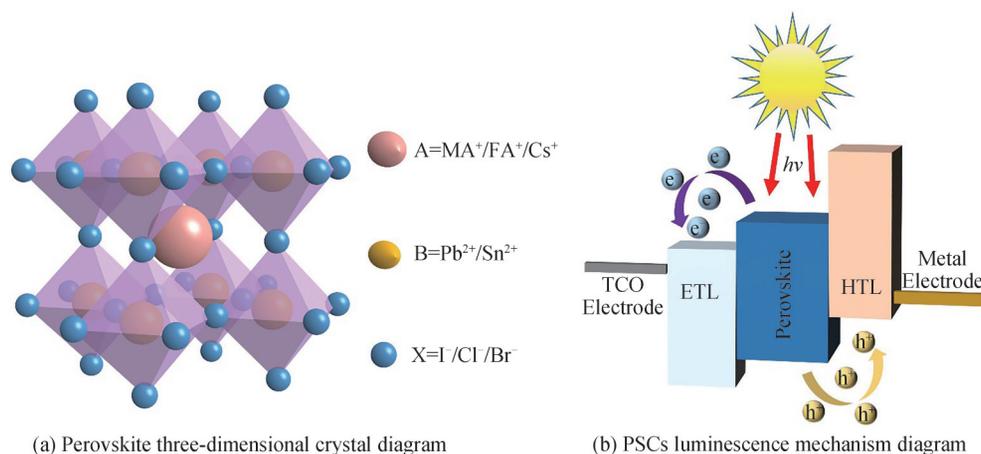
1 钙钛矿的基本结构与性质

与CaTiO₃具有相同晶体结构的ABX₃型材料都叫做钙钛矿,其中A位为体积较大的一价阳离子,B位为体积较小的二价阳离子,X位为阴离子。通过考虑式(1)中的戈德施密特容差因子 t 和八面体因子 μ 可以推断出钙钛矿晶体的稳定性与可能结构^[7]。

$$\begin{cases} r = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \\ \mu = \frac{R_B}{R_X} \end{cases} \quad (1)$$

式中, R_A, R_B, R_X 为钙钛矿中对应离子的离子半径。 t 表示A位阳离子在BX₃中的填充情况, μ 表示B位阳离子在X₆八面体中的填充情况。当满足 $0.81 < t < 1.11, 0.44 < \mu < 0.90$ 时可以形成稳定的钙钛矿晶格结构;当 $0.89 < t < 1.0$ 时钙钛矿晶型为理想的四方或正交结构^[8]。近年来备受关注的当属有机-无机卤化物钙钛矿,这种钙钛矿具有较大的晶粒尺寸和可忽略不计的滞后,使得制备出的钙钛矿单晶或多晶器件具有更高的PCE与更好的稳定性。在钙钛矿的杂化结构中,A位通常被一价有机/无机复合阳离子取代,通常为Rb⁺、Cs⁺、CH₃NH₃⁺ (MA⁺)、HC(NH₂)₂⁺ (FA⁺)或它们的混合物,B位为Pb²⁺或Sn²⁺,X位通常为卤化物阴离子(Cl⁻、Br⁻、I⁻或它们的混合物)。

有机-无机卤化物钙钛矿的基本结构排列如图1(a),在理想的钙钛矿结构中,A位阳离子会被具有12倍配位对称性的BX₆八面体包围,这种独特的结构使钙钛矿具有许多优异的光电性质。以甲基胺碘化铅(Methylammonium Lead Iodide, MAPbI₃)为例,其吸光系数高达 $4.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,吸收范围约在800 nm,高于一般有机半导体材料,在整个可见光区的吸收都很好^[8-10]。激子结合能只有30 meV,而一般有机半导体材料的激子结合能均高于250 meV^[11-13],这表明钙钛矿材料受光激发后产生的激子更易解离成自由的电子和空穴^[14]。此外,钙钛矿材料既能传导电子也能传导空穴,还有更高的双极性载流子迁移率和更长的载流子寿命,载流子扩散长度可达175 μm 以上,远高于在有机半导体材料中的扩散长度($\sim 10 \text{ nm}$)^[15-17]。与此同时,钙钛矿材料还能通过调整ABX₃中A位和X位离子种类拥有连续的激子带隙^[18],这些优点都使得有机-无机卤化物钙钛矿在光电器件中非常受欢迎^[19-21]。



(a) Perovskite three-dimensional crystal diagram

(b) PSCs luminescence mechanism diagram

图1 PSCs吸光层材料以及发电机理

Fig. 1 PSCs light-absorbing layer materials and power generation mechanism

2 钙钛矿太阳能电池

2.1 工作机理

PSCs利用半导体的光生伏特效发电,当N型和P型半导体接触时,由于载流子本身浓度差异发生扩散,接触界面产生内建电场,同时载流子在电场的作用下发生飘移,扩散和飘移达到动态平衡,这个区域叫做PN结。具体工作原理是在太阳光的照射下,具有高吸光系数的钙钛矿吸光层会大量吸收能量大于等于禁带宽度的光子,使原本束缚在原子核周围的电子从价带顶被激发跃迁到导带底。与此同时,为保持电中性额外产生了一个带正电荷的空穴,这对被库仑力束缚的电子-空穴对即为激子。由于钙钛矿的激子结合能较低,在内建电场的作用下会迅速解离成自由的电子和空穴,其中自由电子通过电子传输层(Electron Transport Layer, ETL)向阴极传输,最后被透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)电极收集;自由空穴则通过空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)向阳极传输,随后被金属电极收集。在外接电路与两端电极连接后,器件会形成一个电流的回路,由此实现光电转化^[22],如图1(b)。在器件工作的过程中,除了载流子的传输外,还存在与之竞争关系的复合。现阶段主要存在三种复合过程:辐射复合、缺陷态辅助复合和俄歇复合。其中载流子的非辐射复合(缺陷态辅助复合和俄歇复合)会显著降低器件的光生载流子浓度,进而减少PSCs中准费米能级劈裂的能级差,进一步造成较大的电压损失,这是影响载流子传输效率以及器件性能的主要因素。目前,通过优化器件结构和钝化缺陷是有效抑制载流子非辐射复合和提高器件效率的研究重点。

2.2 器件结构演变过程

PSCs的器件性能与器件的结构有关。为了获得最佳效率,PSCs的器件结构历经三个阶段,分别是问世初期的基于液态电解液的敏化太阳能电池、由DSSCs演化而来的介孔结构PSCs和结构更简单的平面异质结PSCs。

2.2.1 液态电解液钙钛矿敏化太阳能电池

早期的PSCs由透明导电电极、纳米多孔TiO₂、钙钛矿敏化剂、电解质和金属电极组成,通过含有卤化锂和不同卤素的电解液形成空穴传输介质与敏化剂形成正接触进而实现光伏效率^[23]。2009年,KOJIMA A等^[24]首次使用MAPbI₃钙钛矿材料作为敏化剂制备出了第一个PSCs,它具有3.8%的PCE,光暴露面积可达0.238 cm²。此外,他们还验证了甲基胺溴化铅(Methylammonium Lead Bromide, MAPbBr₃)作为敏化剂的可能性,并获得了65%的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)和0.96 V的光电压。随后,IM J H等^[25]采用了类似的结构,通过将MAPbI₃量子点沉积在厚度为3.6 μm的TiO₂层上,该器件在530 nm波长下表现出约78.6%的EQE和6.5%的PCE。然而,由于液态电解质形成的空穴传输介质的不稳定性,这些早期钙钛矿敏化太阳能电池是高度不稳定的。因此,没有继续对液体电解质钙钛矿敏化电池进行下一步的研究。

2.2.2 介孔结构钙钛矿太阳能电池

为了解决电池器件稳定性差的问题,研究人员尝试使用固态空穴传输材料取代液态电解液,介孔结构PSCs的雏形逐渐出现。介孔结构PSCs由DSSCs演变而来,器件结构包括透明导电电极、ETL、介孔金属氧化物支架、钙钛矿吸光层、HTL和金属电极^[26],如图2(a)。2012年,KIM H S等^[27]以2,2',7,7'-四(N,N-二对甲氧基苯胺)-9,9'-螺二苄(2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amine]-9,9'-spirobifluorene, spiro-OMeTAD)固态空穴传输材料取代了液态电解质,以介孔TiO₂(Mesoporous TiO₂, mp-TiO₂)为金属氧化物支架制备出了第一个全固态介孔PSCs, Spiro-OMeTAD不仅如提高了器件稳定性,还将最优PCE提高到9.7%。全固态电池的诞生标志着PSCs已经脱离了DSSCs体系并进入了高速发展新阶段。为了进一步改善钙钛矿在TiO₂支架上的吸收速率,BURSCHKA J等^[28]创造性地介绍了一种两步顺序沉积法制备MAPbI₃薄膜,他们发现一旦MAI和PbI₂接触,钙钛矿晶体就会在mp-TiO₂支架内部生长,从而可以更好地控制钙钛矿形态,最终实现了约15%的最优PCE。2018年,JEON N J等^[29]设计并开发出了高效且稳定的基于mp-TiO₂的介孔PSCs。他们合成了一种苄封端且与钙钛矿能级高度适配的空穴传输材料(N², N^{2'}, N⁷, N^{7'}-tetrakis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-N², N^{2'}, N⁷, N^{7'}-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobifluorene]-2,2',7,7'-tetraamine, DM),基于DM的PSCs拥有比控制器件更高的开路电压(Open-circuit

Voltage, V_{oc}), 最终的改性器件获得了 23.2% 高 PCE。到目前为止, 介孔 PSCs 的最佳 PCE 为 24.8%, 这是 JEONG M 等^[30] 使用 mp -TiO₂ 作为支架材料, Spiro-OMeTAD 的氟化异构体类似物 (Spiro- mF) 作为 HTL 制备出来的。

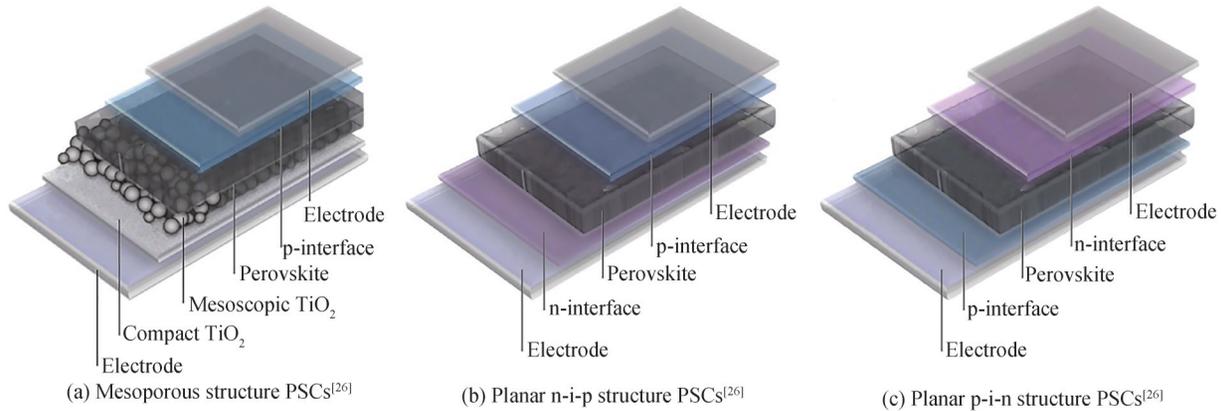


图 2 PSCs 器件结构的发展
Fig. 2 The development of PSCs device structure

由于 mp -TiO₂ 在介孔结构 PSCs 除了为钙钛矿提供沉积支架外还兼具电荷传输的作用, 这使得钙钛矿中的电子向 ETL 转移过程中会造成能量损耗导致收集效率下降, 因此不少研究者也尝试利用与 TiO₂ 不同的 Al₂O₃ 作为支架材料来制备 PSCs。Al₂O₃ 是一种宽带隙绝缘体, 在电池中仅起到支撑层的作用。LEE M M 等^[31] 通过在介孔 Al₂O₃ (Mesoporous Al₂O₃, mp -Al₂O₃) 上涂覆了一层非常薄 (2~10 nm) 的混合卤化物钙钛矿 (MAPbI_{3-x}Cl_x), 他们发现由于 mp -Al₂O₃ 作为惰性支架, 电子不能在其导带中跃迁而只能停留在钙钛矿中并通过钙钛矿传输, 最终实现了 10.9% 的 PCE。受此工作的启发, 2013 年 BALL J M 等^[32] 在 150 °C 的低加工温度下制备出了具有 mp -Al₂O₃ 支架的介孔 PSCs, 该器件显示出 12.3% 的较高 PCE。同时他们首次证明了钙钛矿在 PSCs 中的双极性电荷传输作用。与 Al₂O₃ 类似, ZrO₂ 和 SiO₂ 也可以用作绝缘支架层。BI Dongqin 等^[33] 使用 ZrO₂ 作为介孔层的制备 MAPbI₃ 基介孔 PSCs, 最终获得了 10.8% 的 PCE。他们对比了两种器件结构后发现, ZrO₂ 基 PSCs 显示出比 TiO₂ 基 PSCs 更长的载流子寿命。HWANG S H 等^[34] 利用 SiO₂ 纳米颗粒组成的支架层制备了介孔 PSCs, 实现了 11.45% 的 PCE 和 1.05 V 的 V_{oc} 。

近年来介孔 PSCs 的器件性能显著提升。2019 年, YOO J J 等^[35] 开发了一种选择溶解性钙钛矿前驱体来制备介孔 PSCs, 其表现出 23.4% 的最优 PCE 和 22.6% 的稳态 PCE。此外, 他们证明了该策略通过抑制表面处理过程中 δ 相钙钛矿和非晶相的形成, 最大限度地提高了介孔 PSCs 的稳定性。目前, 介孔 PSCs 体系是 PSCs 器件结构中最受欢迎的体系结构之一。

2.2.3 平面结构钙钛矿太阳能电池

尽管介孔 PSCs 的器件性能与稳定性优异, 但需要高温烧结的介孔层极大增加了器件制备成本。为了进一步降低器件制备成本, 研究人员在介孔 PSCs 的基础上对器件结构进一步优化形成了平面 PSCs, 器件结构包括透明导电电极、ETL、钙钛矿吸光层、HTL、金属电极。在传统的平面结构中, n 型半导体 ETL 和 p 型半导体 HTL 分别位于钙钛矿吸光层的下端与上端, 这种平面结构称为 n-i-p 结构, 如图 2(b)。BALL J M 等^[32] 在一项介孔 PSCs 的结构优化工作中去除了介孔支架, 首次制备出了器件结构为氧化氟锡 (F-doped Tin Oxide, FTO)/TiO₂/CH₃PbI_{3-x}Cl_x/spiro-OMeTAD/Au 的平面 n-i-p 型 PSCs。随后 EPERON G E 等^[36] 通过不断优化钙钛矿薄膜的加工条件和形态, 最终以此结构制备出了 PCE 为 11.4% 的平面 n-i-p 型 PSCs。他们观察到只有在钙钛矿薄膜覆盖率最高的情况下才能实现最高的短路电流 (Short-circuit Current Density, J_{sc})。LIU Dianyi 等^[37] 使用 ZnO 替代 TiO₂ 作为平面 n-i-p 型 PSCs 的 ETL。相比于 TiO₂, ZnO ETL 制备简单且不需要高温烧结, 最重要的是 ZnO 的电子迁移率远高于 TiO₂, 这改善了钙钛矿薄膜的形态并促进了电荷提取能力, 最终 PCE 为 15.7%。随后, ANARAKI E H 等^[38] 利用化学浴沉积 (Chemical Bath Deposition, CBD) 工艺制备了 SnO₂ ETL, 基于此的平面 PSCs 显示出了接近 21% 的高稳定 PCE。至此, 高

效稳定的平面 n-i-p 型 PSCs 的雏形已经形成,近年来多个课题组报道的 PCE 超过 25% 的平面 n-i-p 型 PSCs 都构筑于此结构^[39-41],平面 n-i-p 型 PSCs 也因此成为目前最炙手可热的 PSCs 器件结构之一。

倒置平面结构(即平面 p-i-n 结构)与 n-i-p 结构的不同之处在于载流子传输层的位置。在 p-i-n 结构中,HTL 与 ETL 分别沉积在 TCO 电极和钙钛矿层顶部,如图 2(c)。JENG J Y 等^[42]首次介绍了结构为氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)/MAPbI₃/C₆₀/浴铜灵(Bathocuproine, BCP)/Al 的平面 p-i-n 型 PSCs, PCE 为 3.9%。与 n-i-p 型 PSCs 相比,p-i-n 型 PSCs 的器件磁滞更小并且成本更低,更重要的是可用于钙钛矿叠层器件的制备,这是目前最可能实现商业化的一条路径,但 p-i-n 型 PSCs 目前最大的问题就是效率远低于 n-i-p 结构器件,所以提高 p-i-n 型 PSCs 的 PCE 是目前的研究热点,已经有不少课题组在这方面报道了出色的成果^[43-44]。2019 年,WANG Xiao 等^[45]将 2-(2,3,4,5,6-五氟苯基)乙基碘化铵(2-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl) ethylammonium iodide, FEAI)加入 MAPbI₃ 前驱体溶液中,制备出了最佳 PCE 为 21.1% 的 p-i-n 型 PSCs。2022 年,JIANG Qi 等^[46]利用有机胺小分子 3-(氨基甲基)吡啶(3-(aminomethyl) pyridine, 3-APy)对钙钛矿薄膜进行简单的后生长处理。经过 3-APy 分子处理后的钙钛矿薄膜的表面粗糙度和表面电势波动明显降低,这有效改善了器件光伏参数。通过这种反应性界面工程策略制备的 p-i-n 型 PSCs 取得了 25.37% 的最优 PCE,是目前 p-i-n 型 PSCs 效率的最高纪录。

通过不断的探索尝试,PSCs 器件结构已经相对稳定。但随着研究深入,仅凭优化器件结构已不能够突破 PSCs 器件性能瓶颈,因此仍需探索新的性能提升策略。

3 钙钛矿太阳能电池的性能提升策略

理想的钙钛矿晶体结构是每个原子都在相应的位置上,但现实中的晶体都会受到生长及其后处理过程的影响而产生缺陷。如图 3 所示,PSCs 器件的旋涂制备过程和后退火工艺都会在多晶钙钛矿晶体表面或晶界上形成各种缺陷:1)配位不足的阴离子或阳离子;2)制备工艺引起的固有点缺陷,如卤化物空位,阳离子空位与 Pb-I 反位等;3)位于晶界处的离子迁移;4)外源杂质^[47]。这些带正电荷或负电荷的缺陷会在禁带中引入过渡能级进而可能会形成深能级缺陷,这是引起肖克利-雷德-霍尔(Shockley-Reid-Hall, SRH)复合的源头。SRH 复合不利于钙钛矿薄膜中载流子的提取和迁移,同时会影响载流子的寿命,已被确定是阻碍 PSCs 中 V_{oc} 与填充因子(Fill Factor, FF)提高的重要原因^[48-49]。除此之外,在常见的 ETL 和 HEL 材料上也或多或少存在缺陷,因此钝化 PSCs 各个组分的缺陷以提高器件的效率与稳定性是非常有必要的。接下来

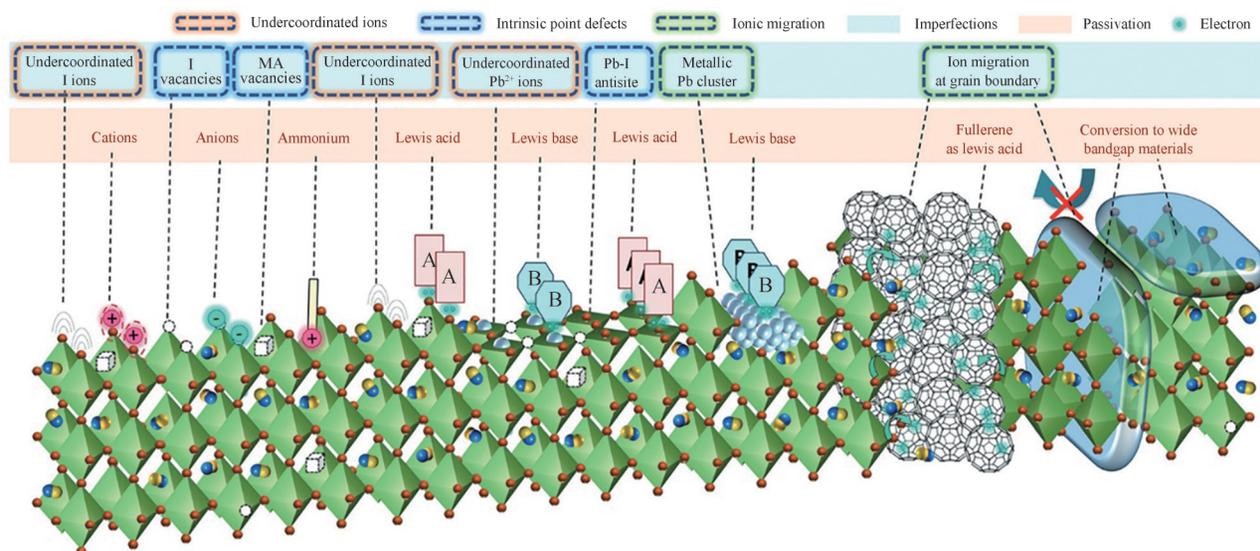


图3 钙钛矿薄膜上的缺陷种类及其通过化学键进行的钝化过程和对离子迁移的抑制过程^[47]

Fig. 3 The types of defects on perovskite films and their passivation process through chemical bonds and inhibition process of ion migration^[47]

介绍PSCs中常见的用于提升器件性能的钝化策略。

3.1 界面工程

据报道,ETL/钙钛矿界面间包含大量深能级缺陷,约为钙钛矿层缺陷的100倍,这是限制PSCs器件效率和稳定性的一个重要原因^[50]。同时,ETL/钙钛矿界面之间的能级匹配对于提高载流子提取效率和 V_{oc} 更是至关重要。 TiO_2 是最早被用于各类平面n-i-p型PSCs中的ETL材料。为了缓解 TiO_2 /ETL/钙钛矿界面严重的载流子非辐射复合现象,WEI Yuelin等^[51]在 TiO_2 /ETL与钙钛矿层之间引入具有双氨基的胱胺二盐酸盐(Cystamine Dihydrochloride, CMDR),如图4(a)。CMDR的双氨基既可以与 TiO_2 形成Ti-N键,又能与钙钛矿中I⁻形成氢键,有效抑制 PbI_2 中过量的 Pb^0 缺陷的产生。图4(b)展示了时间分辨光致发光(Time-resolved Photoluminescence, TRPL)光谱,结果表明这种双边协同钝化策略可以有效地抑制钙钛矿薄膜的载流子非辐射复合,最终PCE由18.41%提升到了20.63%。

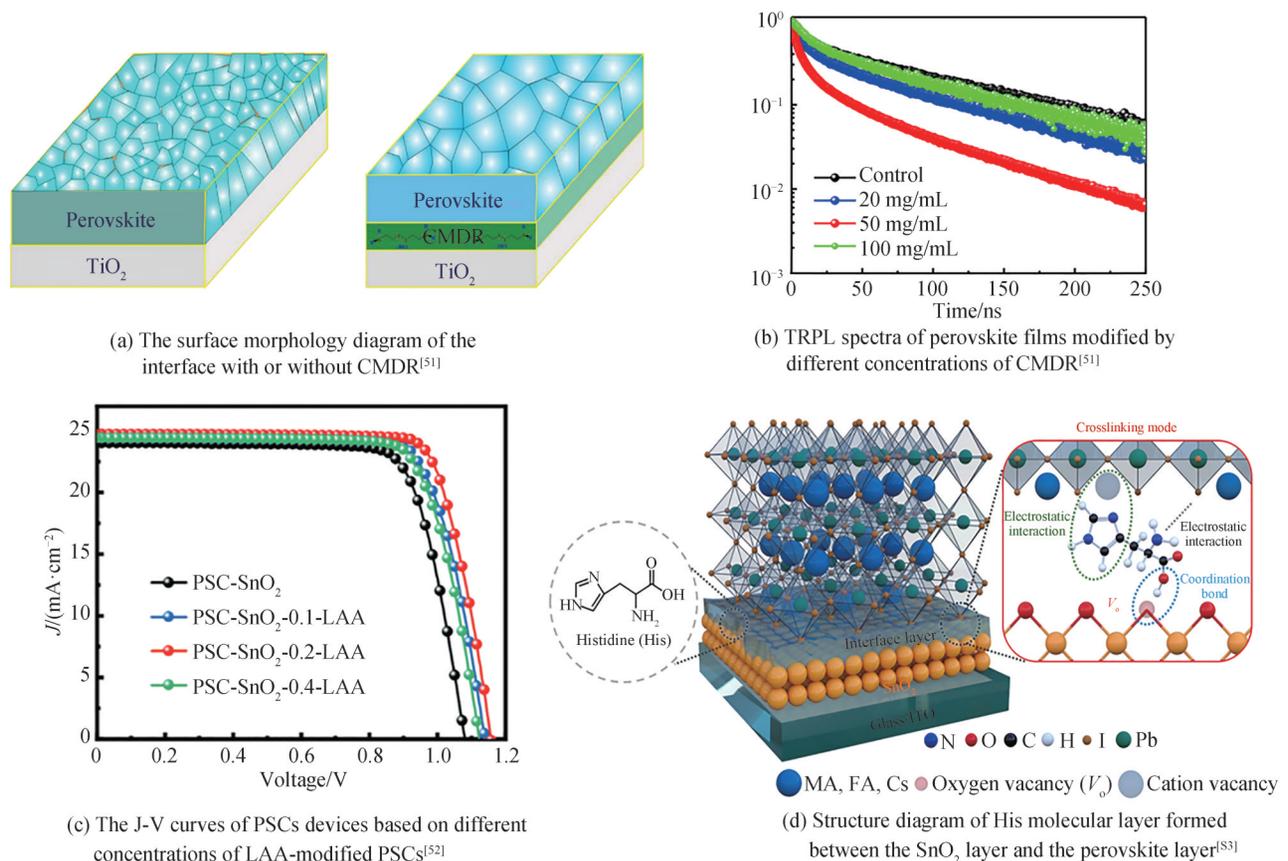


图4 用于平面n-i-p结构PSCs中ETL/钙钛矿界面的不同钝化策略及性能表征

Fig. 4 Different passivation strategies and performance characterization for ETL/perovskite interface in n-i-p structure PSCs

与 TiO_2 相比, SnO_2 的电子迁移率更高,禁带宽度更大,光催化活性和制备温度更低,最重要的是它与钙钛矿的能级更匹配,这使其成为了平面PSCs最理想的ETL材料之一。但在PSCs制备过程中,位于 SnO_2 ETL上的氧空位(Oxygen Vacancy, V_o)和羟基缺陷会损害钙钛矿薄膜的均匀度。为解决此问题,GENG Quanming等^[52]使用多功能氨基酸L-天冬氨酸(L-aspartic acid, LAA)来调节 SnO_2 /钙钛矿界面。他们发现,LAA中的 $-COOH$ 可以协调 SnO_2 中失配的 Sn^{4+} ,从而降低 SnO_2 的 V_o 缺陷,同时还可以中和 SnO_2 侧羟基的碱度。此外,LAA通过双侧协同钝化可以“连接” SnO_2 /钙钛矿界面,加速界面处的电子传递,降低界面处的陷阱态密度。最终经过LAA改性的PSCs拥有1.15 V的 V_{oc} ,PCE高达22.73%,图4(c)。LI Yan等^[53]也尝试利用多功能组氨酸(Histidine, His)充当 SnO_2 /ETL/钙钛矿界面交联剂,如图4(d)。这种促进 SnO_2 与钙钛矿的紧密交联策略有利于电子的提取与转移,并提高钙钛矿薄膜质量,减少界面间的非辐射复合。交联剂还可以有效地调整界面能级,加速电子转移^[54]。最终。基于His改性的 SnO_2 制备的PSCs器件

产生了22.91%的最优PCE。

解决平面p-i-n结构PSCs中ETL/钙钛矿界面处出现的界面复合问题同样重要。ZHANG Quanzeng等^[55]在钙钛矿/[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl ester, PCBM)界面间引入了聚-4-乙烯基吡啶(Poly-4-vinylpyridine, P4VP)充当中间层来钝化位于表面与晶界的缺陷。图5(a)表明P4VP能有效地调节钙钛矿/PCBM的能级匹配,这有利于界面间高效的电荷萃取并抑制空穴转移,最终经P4VP修饰后的器件PCE从17.46%提高到20.02%。WAN Fang等^[56]创新性地报道了一种基于双界面的钝化策略,他们在已经引入了乙二胺二氢碘化物(Ethanediamine Dihydroiodide, EDAl₂)界面钝化层的基础上又引入了六亚甲基二异氰酸酯(Hexamethylene Diisocyanate, HDI)界面层对钙钛矿/PCBM界面进行进一步处理,结果表明经过EDAl₂/HDI钝化后的钙钛矿/PCBM界面复合被明显抑制并获得了0.10 V的极低非辐射V_{oc}损失。他们验证了HDI分子中的异氰酸酯基团即使在室温下也很容易与EDAl₂中的胺基团发生交联反应,交联分子在钙钛矿表面形成,有助于阻碍EDA²⁺阳离子扩散到钙钛矿中,使得EDAl₂/HDI钝化后PSCs具有优异的热稳定性,如图5(b)。

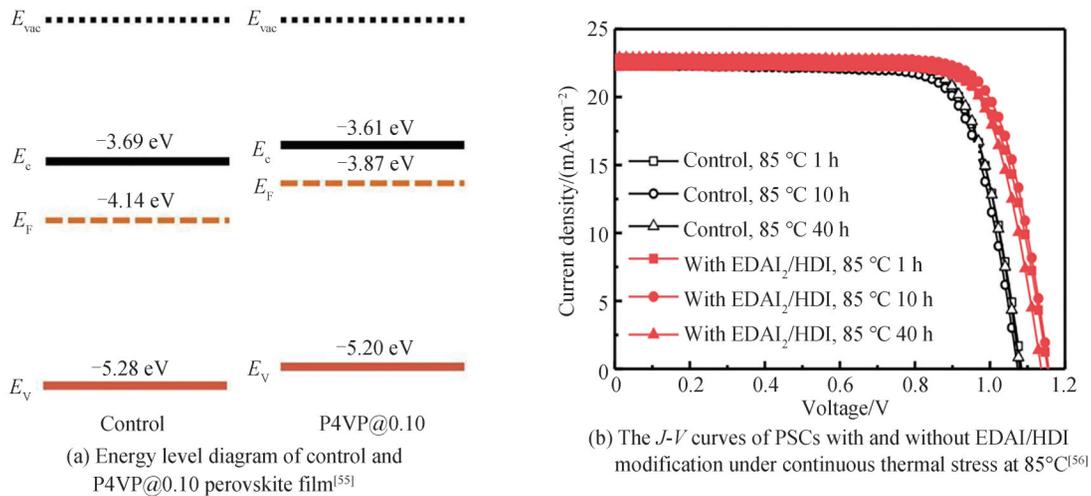


图5 不同钝化策略在钙钛矿/PCBM界面的性能表征

Fig. 5 Performance characterization of different passivation strategies at perovskite/PCBM interface

除ETL/钙钛矿界面钝化以外,HTL/钙钛矿界面钝化策略同样发展迅速。对于平面n-i-p型PSCs来说,考虑到界面钝化材料要直接沉积在钙钛矿薄膜上,所以溶解界面钝化材料的溶剂必须选择不能破坏钙钛矿薄膜的惰性溶剂。卤化物阴离子或者伪卤化物阴离子可以通过离子键或氢键与钙钛矿薄膜表面的阴离子空位或阳离子缺陷发生化学反应,从而提高钙钛矿薄膜的结晶度。ZHONG Hua等^[57]利用简单的溶液法在钙钛矿/Spiro-OMeTAD界面引入了四丁基氯化铵(Tetrabutylammonium Chloride, TBAC)单分子层,当TBAC沉积在钙钛矿薄膜上时,TBAC中的Cl⁻会通过占据钙钛矿薄膜中的I⁻空位或者充当间隙而进入到钙钛矿晶格中,这使得TBAC拥有指向钙钛矿外表面的强界面偶极子,促进了内置电场的同时也减少了空穴提取的接触势垒。最终,基于ITO/SnO₂/钙钛矿/TBAC/Spiro-OMeTAD/Au结构的n-i-p PSCs实现了23.5%的高PCE。XU Shendong等^[58]将首次合成的十六烷基三甲基六氟磷酸铵(Hexadecyltrimethylammonium Hexafluorophosphate, HTAP)涂覆在钙钛矿层顶端实现了一种终端密封钝化策略。这种钝化策略不仅为空穴萃取提供良好的“通道”,而且为增强V_{oc}和FF提供了缺陷钝化层。HTAP中的PF₆⁻可以填补钙钛矿薄膜上的卤化物阴离子空位并且可以锚定未配位的Pb²⁺,有助于改善钙钛矿薄膜的结晶和形态。最终通过HTAP改性的最优器件获得了23.14%的PCE,并且密封钝化策略有效缓解了铅泄漏问题。

平面p-i-n型PSCs的HTL/钙钛矿界面钝化在过去很少有人研究,然而与n-i-p结构中HTL/钙钛矿界面钝化作用类似,p-i-n结构中的钙钛矿/HTL界面钝化也会极大地影响最终器件性能。聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine], PTAA)是平面p-i-n结构PSCs

最常用的HTL材料之一。然而,PTAA与钙钛矿薄膜之间较大的表面张力和不完全的表面覆盖是制备高性能PSCs的严峻挑战。对此,XU Jie等^[59]将无机氟化钾(Potassium Fluoride, KF)界面缓冲层引入到PTAA基底上来调节PTAA HTL/钙钛矿界面的表面能级差。KF可以有效地降低PTAA的价带最大值,这有利于空穴的提取。此外,图6(a)表明KF层的引入显著增加了PTAA/钙钛矿界面的复合电阻,从而抑制了界面间载流子复合。最终,经过KF改性的PSCs显示了21.51%的高PCE。由于具有高载流子迁移率与高透射率, NiO_x 成为p-i-n结构PSCs中除了PTAA之外常用的HTL。然而 NiO_x -钙钛矿异质结的光诱导降解是限制 NiO_x 基PSCs器件使用寿命的主要因素之一。为此,WU Tianhao等^[60]采用气相沉积法在 NiO_x /钙钛矿界面间首次引入了三甲基溴化硫(Trimethylsulfonium Bromide, TMSBr)界面层来试图消除伴随在器件制备过程中的 NiO_x -钙钛矿异质结多步骤光降解。如图6(b)所示,他们通过比对在不同厚度TMSBr界面层上沉积的FAMAPbI₃薄膜的X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)图谱发现TMSBr界面层的加入可以通过 NiO_x 和有机碘化物盐之间的氧化还原反应来抑制PbI₂相的形成,这有利于实现载流子在 NiO_x /钙钛矿界面处的应变释放和提取。同时,TMSBr界面层还具有与钙钛矿晶体相匹配的晶格参数以及强大的陷阱钝化能力。最终使用TMSBr界面层钝化的p-i-n结构PSCs取得了22.1%的最优PCE,同时在AM 1.5G光照下 T_{80} 寿命(效率降低到其初始值的80%的时间)为2 310 h,这是 NiO_x 基PSCs报告的最高使用寿命之一。

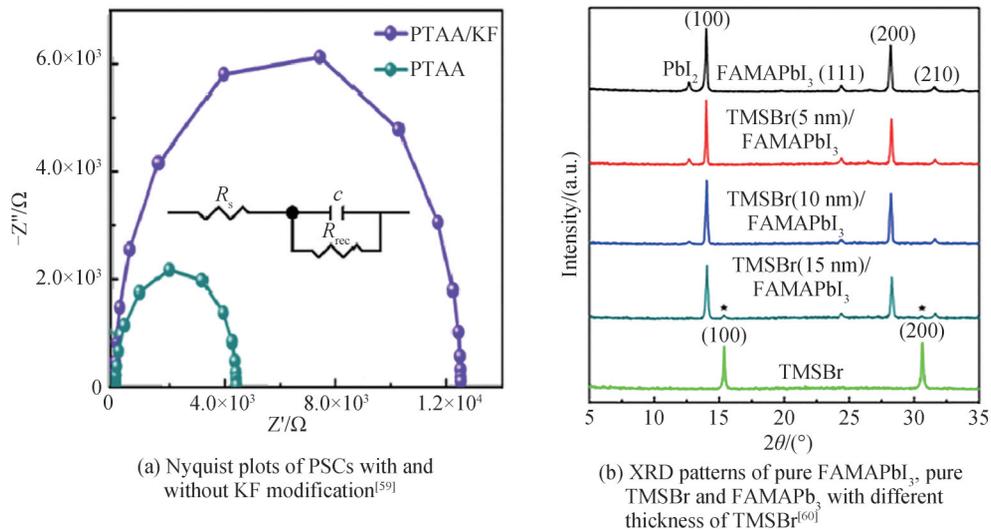


图6 用于平面n-i-p结构PSCs中钙钛矿/HTL界面的不同钝化策略及性能表征

Fig. 6 Different passivation strategies and performance characterization for perovskite/HTL interface in n-i-p structure PSCs

3.2 添加剂工程

与界面工程的钝化位点不同,添加剂工程是钝化钙钛矿吸光层缺陷的调控策略,它可以通过改善载流子萃取与传输来有效抑制SRH非辐射复合。钙钛矿前驱体溶液中的添加剂可以调控钙钛矿的结晶,稳定钙钛矿的相态,钝化钙钛矿的缺陷,优化钙钛矿的界面形貌和能级^[61-63]。目前常用于PSCs的添加剂材料有离子液体(Ionic Liquids, ILs)、聚合物高分子和富勒烯衍生物等。

ILs有优异的热工作范围,某些情况下可达 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,而处理钙钛矿前驱体溶液通常需要较宽的温度范围,所以ILs在PSCs添加剂工程中表现优异。除了传统有机溶剂中存在的相互作用(氢键、范德华相互作用等)外,ILs还特有离子相互作用(带电粒子的相互静电吸引或排斥),这使得ILs能与极性范围很广的物质混和相溶,可以同时溶解有机和无机物质^[64]。同时,ILs中的阳离子上有不同长度的烷基链,有利于提高其在极性较小的流体中的溶解,因此ILs完全有作为钙钛矿前驱体添加剂的潜力。SHAHIDUZZAMAN M等^[65]首次将ILs用于MAPbI₃钙钛矿前驱体添加剂,通过将离子液体1-己基-3-甲基咪唑鎓氯化物(1-hexyl-3-methylimidazolium chloride, HMIImCl)加入到含有MAPbI₃的N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)前驱体溶液中,他们发现经过ILs处理后的MAPbI₃薄膜形貌光滑且覆盖均匀,

这为制备高质量钙钛矿薄膜提供了一个全新的方法。受此启发, RAN Junhui 等^[66]在钙钛矿前驱体溶液 PbI_2 @DMF 中加入离子液体乙酸丁胺(Butylammonium Acetate, BAAC)作为添加剂。他们发现 BAAC 与 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 骨架之间的化学键形成了定向结晶,表明 BAAC 可以通过与 PbI_2 前驱体溶液的强键合作用来调节钙钛矿结晶动力学,如图 7(a)。此外,他们还发现通过 BAAC 钝化后的钙钛矿薄膜的缺陷显著降低,最终经过 BAAC 钝化后的最佳器件 PCE 为 20.1%。

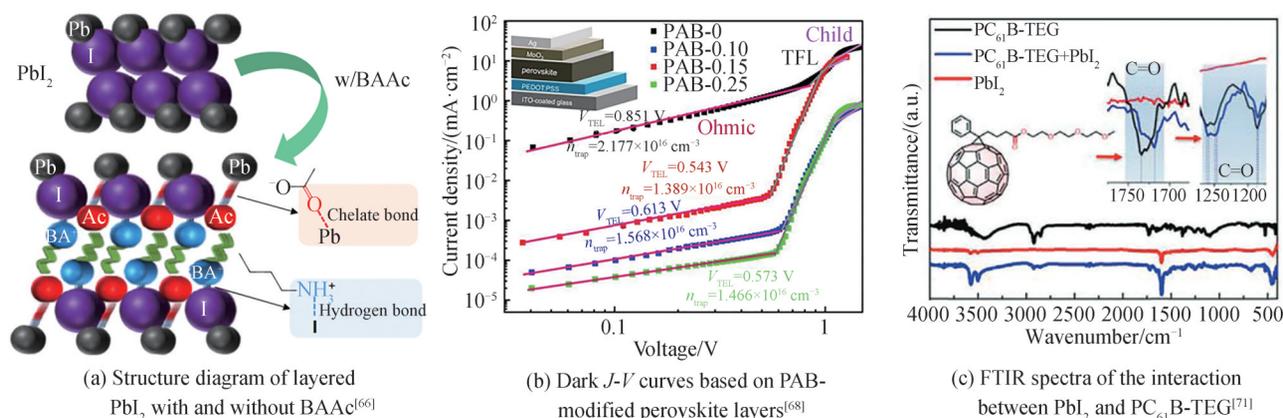


图 7 用于添加剂前驱体工程中的不同钝化策略及性能表征

Fig. 7 Different passivation strategies and performance characterization for additive precursor engineering

聚合物高分子由于其特殊的官能团,成为钙钛矿薄膜最有效的钝化添加剂之一。一方面,聚合物高分子中的一些原子(如 O 原子)可以很容易地与钙钛矿中的 H 原子形成氢键来抵抗潮湿环境,显著提高器件的稳定性。另一方面,聚合物高分子中的 S 原子和 N 原子可以与钙钛矿中的 Pb^{2+} 相互作用来稳定钙钛矿结构,改善钙钛矿薄膜的结晶性和形貌。此外,聚合物高分子由于其优异的疏水性、热塑性、导电性和机械稳定性,可以有效缓解钙钛矿材料对水、氧气、温度和紫外辐射的敏感性,这也有助于提高器件的稳定性^[67]。因此,聚合物高分子作为 PSCs 中不可或缺的添加剂,在调节钙钛矿薄膜的成核和结晶过程,提高器件性能方面得到了广泛的探索。LI Lihua 等^[68]使用酚羟基取代聚酰胺衍生物(Phenolic Hydroxyl-substituted Polyamide Derivative, PAB)作为前驱体溶液添加剂来钝化钙钛矿活性层。PAB 是一种罕见的同时含有羟基、羧基和仲胺三种钝化官能团的聚合物,它的羟基和羧基可以作为路易斯碱与钙钛矿中的 Pb^{2+} 发生强烈反应,仲胺中的 N 原子由于其供电特性可以与钙钛矿中游离的 I 配位,从而钝化缺陷。如图 7(b),暗 $J-V$ 曲线表明这些官能团与钙钛矿材料的相互作用有效抑制了载流子的非辐射复合,最终将 PSCs 的最佳效率从 19.45% 提高到 21.13%。

富勒烯自 1895 年被首次发现后,由于其独特的物理化学特性而受到科学界的广泛关注,其中光伏行业也不例外^[69]。富勒烯及其衍生物因其特有的高电子迁移率和低重组能非常契合 PSCs。与聚合物的大尺寸不同,小尺寸的富勒烯及其衍生物在 PSCs 添加剂工程中的作用也至关重要。这些小分子进入钙钛矿晶格后,可以完全覆盖在钙钛矿晶粒边界的表面,对试图沿着晶界运动的离子进行物理阻挡,可以有效的钝化缺陷,提高钙钛矿薄膜质量^[70]。KIM K 等^[71]介绍了一种将连接三乙二醇单甲醚(Triethylene Glycol monomethyl ether, TEG)的富勒烯衍生物($\text{PC}_{61}\text{B-TEG}$)引入钙钛矿前驱体溶液的新方法。由于富勒烯衍生物上的 TEG 可以显著提高其在钙钛矿前驱体极性溶剂中的溶解度,因此改性后钙钛矿薄膜的电荷转移能力和晶粒缺陷钝化能力显著增强。如图 7(c),傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR)表明当富勒烯衍生物与 PbI_2 混合时, $\text{PC}_{61}\text{B-TEG}$ 中 C=O 和 C-O 的峰向下移动,这表明 $\text{PC}_{61}\text{B-TEG}$ 添加剂可以有效钝化钙钛矿的 Pb^{2+} 缺陷位点,包覆的 $\text{PC}_{61}\text{B-TEG}$ 界面也显著增强了载流子传输能力。最后,改性器件的最佳 PCE 为 23.34%,这也是迄今为富勒烯衍生物添加剂制备 PSCs 的最高认证效率。

将添加剂引入钙钛矿吸光层进行组分调控的另一种方法是通过反溶剂工程。反溶剂是一类溶于钙钛矿前驱体溶剂同时与钙钛矿盐不溶的非极性溶剂,在调控钙钛矿薄膜的表面形貌和结晶特性中起着重要作用。

用^[72]。反溶剂工程提供了一种实用的方法来改善钙钛矿层载流子非辐射复合问题并尽可能抑制其缺陷,但在钙钛矿层上滴加反溶剂会导致快速且不可控的结晶过程并产生大量晶界和表面缺陷。CHOI H等^[73]首次合成了茛达二噻吩基小分子(Indacenodithieno[3,2-b]thiophene, IDTT-ThCz),并将其作为反溶剂添加剂引入钙钛矿中辅助结晶,如图8(a)。他们在工作中指出IDTT-ThCz中的路易斯基原子可以与钙钛矿前驱体中的 Pb^{2+} 反应,钝化电子缺陷状态并有效抑制钙钛矿层的降解。同时,由于IDTT-ThCz独特的p型半导体特性,PSCs的电荷提取能力也得到了显著提高。最终制备出PCE高、热稳定性强的小分子添加剂PSCs。使用该PSCs制备的器件FF高达80.4%,最佳PCE为22.5%。GUO Junjun等^[74]将一种天然小型有机染料靛蓝分子作为钝化剂引入反溶剂中来制备高质量杂化钙钛矿薄膜。如图8(b),他们通过将路易斯碱基靛蓝分子以最佳浓度溶解在氯苯(Chlorobenzene, CB)中处理 $Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.10}Pb(I_{0.90}Br_{0.10})_3$ 钙钛矿薄膜,证明了C=O/-NH官能团的存在对原始钙钛矿薄膜缺陷的钝化具有显著作用。靛蓝分子中的羰基作为电子对供体可以与钙钛矿表面未配位的路易斯酸 Pb^{2+} 与Pb-I反位点缺陷相互作用,氨基可以与 I^{-} 位点相互作用。此外,靛蓝分子与钙钛矿表面之间的氢键可以抑制离子迁移,进一步钝化钙钛矿薄膜缺陷。经过靛蓝钝化的PSCs的最佳PCE从20.18%提高到23.22%。

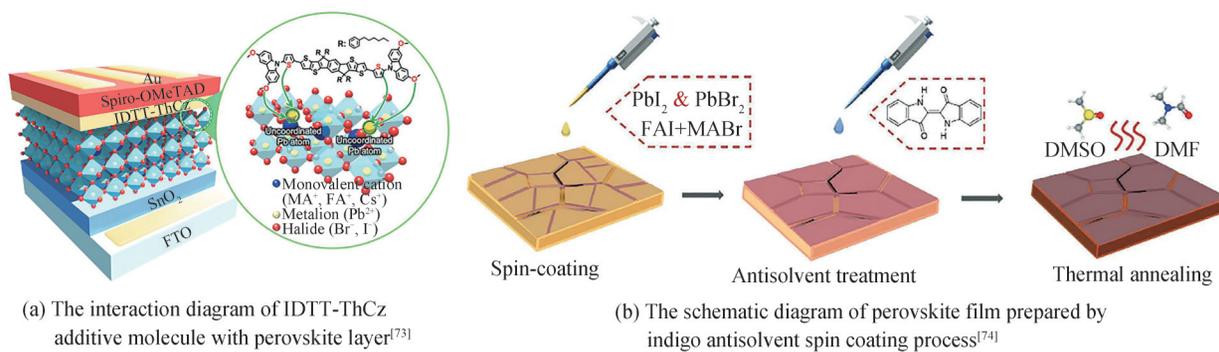


图8 用于反溶剂工程中的不同钝化策略及制备过程

Fig. 8 Different passivation strategies and preparation processes for antisolvent engineering

3.3 掺杂剂工程

将钝化剂直接引入钙钛矿前驱体溶液中的添加剂工程虽然可以降低薄膜陷阱态密度并抑制载流子非辐射复合,但是这种钝化策略存在将杂质引入钙钛矿晶体中的风险,这些杂质会影响钙钛矿晶体的长程有序结构^[75]。因此,研究人员将钝化位点转向与钙钛矿层紧邻的载流子传输层,对载流子传输层进行单质掺杂的掺杂剂工程可以促进载流子传输速率,调节界面间能级壁垒,进一步钝化钙钛矿薄膜缺陷,控制钙钛矿薄膜结晶过程并提高结晶度。

TiO_2 作为平面n-i-p结构PSCs的传统ETL之一,最大缺点就是电子迁移率较低,这极大地限制了器件的性能参数。通过掺杂过渡金属来改变 TiO_2 的电子能带结构和陷阱态极有助于提高器件的电荷传输性能。MO Hongbo等^[76]开发出一种快速一步激光辅助掺杂工艺将过渡金属Ta掺杂进 TiO_2 ETL,诱导 TiO_2 薄膜从其无定形前体结晶到锐钛矿相(图9)。通过最佳激光工艺处理后的 TiO_2 薄膜的导电性和电子传输能力得到改善,薄膜表面高浓度的 Ti^{3+} 缺陷得到有效抑制,以Ta- TiO_2 ETL为衬底的钙钛矿薄膜具有良好的覆盖率和结晶度,同时降低了载流子非辐射复合。最终基于Ta- TiO_2 ETL的PSCs实现了18.34%的最佳PCE。

SnO_2 作为新兴的ETL材料一经报道就因为适应低温溶液处理而备受关注,但由于没有经过高温烧结, SnO_2 薄膜上存在大量 V_o 缺陷。此外, SnO_2 纳米颗粒在溶液态下容易形成团聚往往会导致大量的本征缺陷致使薄膜均匀性和结晶度变差。因此,利用不同特性的掺杂剂改性 SnO_2 来钝化表面缺陷使ETL能够与钙钛矿形成有效接触从而有效减少界面载流子复合。DENG Jidong等^[77]通过在 SnO_2 ETL中引入多功能掺杂剂2-羟基乙基三甲基氯化铵(2-Hydroxyethyl trimethylammonium chloride, ChCl),开发出了一种分子桥策略来改变n-i-p结构PSCs中埋底界面的性质。掺杂剂ChCl中的多功能分子结构(NH_4^+ , Cl^- , -OH)可以作为分子桥来钝 SnO_2 中的缺陷并调节钙钛矿结晶,使钙钛矿薄膜具有更大晶粒和更高均匀性,这有利于抑制

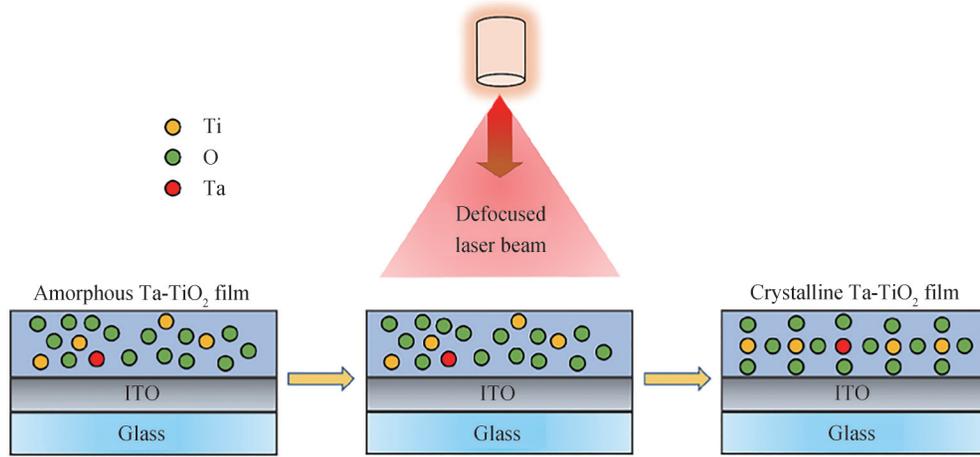


图9 在TiO₂中掺入Ta并使TiO₂薄膜从无定形前驱体结晶至锐钛矿相的一步式激光工艺图^[76]

Fig. 9 One-step laser process of doping Ta into TiO₂ and crystallizing TiO₂ film from amorphous precursor to anatase phase^[76]

非辐射复合和降低电压损耗。此外,如图10(a),预埋的ChCl-SnO₂ ETL还表现出了与钙钛矿高度匹配的能级。最终改性器件的最优PCE从20.0%显著提高到23.07%,V_{oc}高达1.193 V。MA Hongru等^[78]报道了利用一种不对称二铵盐N,N-二甲基-1,3-丙二胺二氢碘化物(N,N-dimethyl-1,3-propanediamine dihydroiodide, DMAPAI₂)来钝化SnO₂层的策略。他们对改性前后的SnO₂ ETL以及钙钛矿层的顶面和底面进行了系统的研究。DMAPAI₂中的I⁻可以通过静电耦合作用钝化SnO₂表面的V_o从而增强SnO₂的电子迁移率并调节能级结构。同时位于DMAPAI₂-SnO₂表面上的铵阳离子可以通过离子键和氢键与钙钛矿前驱体中的碘化物相互作用来减缓钙钛矿的生长过程,有利于促进均匀成核和生长。基于这一策略,改性器件的最优PCE从20.78%显著提高到23.20%,如图10(b)。

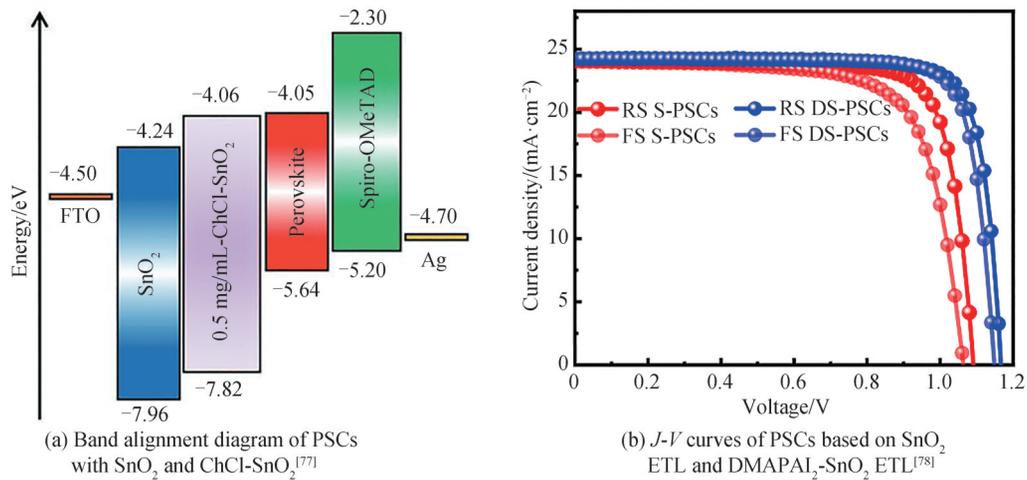
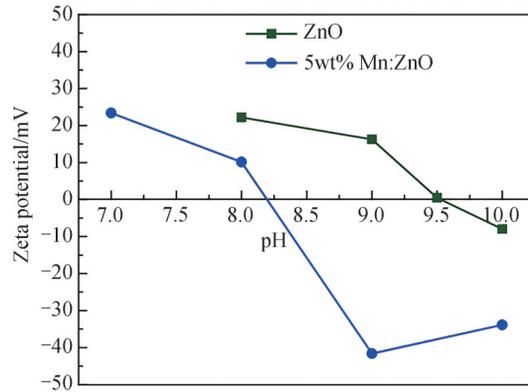


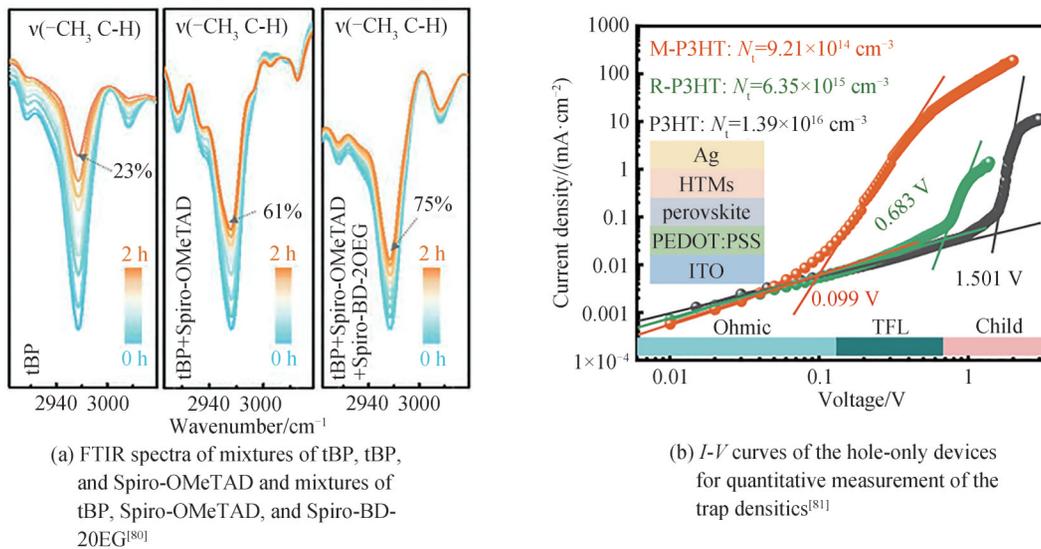
图10 不同SnO₂ ETL掺杂剂工程的性能表征

Fig. 10 Performance characterization of different SnO₂ ETL dopants

具有高电子迁移率(120 cm² V⁻¹ s⁻¹)的ZnO也是平面p-i-n结构PSCs常用的ETL材料,它拥有优异的光透射率和与TiO₂、SnO₂近似的导带偏移。然而ZnO拥有较高的碱度和比其他金属氧化物更高的等电点(Isoelectric Point, IEP),这会使得钙钛矿薄膜中的MA⁺和FA⁺快速去质子化,从而增加更多缺陷位点导致界面处形成更高的电荷复合。对此,RAJENDRAN M V等^[79]将溶液处理后的Mn掺杂进ZnO用来调整其IEP。如图11,他们发现与原始ZnO(~9.5)相比,Mn:ZnO的IEP(~8.2)明显降低。同时,他们通过计算发现基于Mn:ZnO的PSCs的陷阱态密度明显降低,这说明Mn的掺杂降低了ZnO和钙钛矿薄膜的缺陷,从而确保钙钛矿和ZnO之间更好的电子传输。最终,Mn掺杂ZnO基PSCs的PCE从11.7%提高到13.6%,比原始ZnO基PSCs提高了约15%。

图 11 ZnO 和 5 wt% Mn:ZnO 粉体的等电点测试^[79]Fig. 11 IEP measurements of ZnO and 5 wt% Mn:ZnO powders^[79]

除 ETL 之外,对 HTL 进行掺杂钝化也是一种有效提高器件性能的手段。通过掺杂双三氟甲基磺酰亚胺锂(Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide, LiTFSI)和 4-叔丁基吡啶(4-tert-Butylpyridine, tBP)的 Spiro-OMeTAD 被认为是平面 n-i-p 结构 PSCs 最有效的 HTL 材料。然而, LiTFSI/tBP 掺杂 Spiro-OMeTAD 的环境导电性较差,不能有效钝化钙钛矿/HTL 界面与钙钛矿晶体缺陷。同时不稳定的 HTL 组合物和碘盐会使器件出现严重退化,导致器件性能不稳定。为了进一步增强 Spiro-OMeTAD 的稳定性, YANG Heyi 等^[80]设计了一种由 Spiro 为主链,苯基吡啶-4-胺(Phenylpyridin-4-amin, BD)为端基,寡核苷酸(乙二醇)(Oligo(ethylene glycol), OEG)为侧链的 Spiro-BD-2OEG 作为 Spiro-OMeTAD 掺杂剂的钝化策略。图 12(a)表明 Spiro-BD-2OEG 会提供易还原的苯环与 tBP 的吡啶基团之间发生强烈的 π - π 相互作用,从而进一步抑制 tBP 的挥发。同时, Spiro-BD-2OEG 中吡啶的孤对电子与 LiTFSI 的 Li^+ 结合加速其溶解,这些都有利于抑制形态缺陷并且稳定 Spiro-OMeTAD 组合物。Spiro-BD-2OEG 掺杂 HTL 薄膜表现出长程有序分子排序和更高的结晶度,有助于与钙钛矿薄膜形成强电子接触并提高稳定性。最终基于 Spiro-BD-2OEG@Spiro-OMeTAD HTL 的 PSCs 器件取得了 24.19% 的最优 PCE。



(a) FTIR spectra of mixtures of tBP, tBP, and Spiro-OMeTAD and mixtures of tBP, Spiro-OMeTAD, and Spiro-BD-2OEG^[80]

(b) I - V curves of the hole-only devices for quantitative measurement of the trap densities^[81]

图 12 用于平面 n-i-p 结构 PSCs 中不同 HTL 掺杂剂工程的性能表征

Fig. 12 Performance characterization of different HTL dopants in planar n-i-p structure PSCs

相比于经典的 Spiro-OMeTAD, 聚(3-己基噻吩)(Poly(3-hexylthiophene), P3HT)是平面 n-i-p 结构 PSCs 中成本更低且更稳定的 HTL 材料。然而 P3HT 的烷基侧链会直接接触到钙钛矿薄膜导致 P3HT/钙钛矿界面处电子接触不良,加剧 PSCs 的非辐射复合使得器件 PCE 普遍较低。对此, XU Dongdong 等^[81]将 2-((7-(4-(双(4-甲基-氧基苯基)氨基)苯基)-10-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基)-10H-吩噻嗪-3-亚甲基)丙

二腈(2-((7-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-(2-(2-ethoxyethoxy)ethyl)-10H-phenoxazin-3-yl)methylene)malononitrile, MDN)掺入P3HT以改善钙钛矿与P3HT之间的不良接触。MDN中特有的丙二腈基团中的N原子可以与钙钛矿表面未配位的Pb产生静电耦合,有效抑制了Pb⁰缺陷的产生,此外MDN中三苯胺基团可以与P3HT形成 $\pi-\pi$ 堆积,在钙钛矿/HTL之间建立电荷传输路径。图12(b)的I-V曲线表明改性后器件的钙钛矿/HTL界面陷阱态密度降低,非辐射复合得到大幅缓解。最终使用MDN掺杂的P3HT作为HTM实现了22.87%的PCE。

针对于平面p-i-n结构PSCs中HTL的掺杂剂钝化工程在近年来也备受关注。CuSCN是近年来在平面p-i-n结构PSCs中常用的兼具低成本和高稳定性的HTL材料之一,然而溶液处理后的CuSCN HTL的电导率较低,不利于PSCs器件空穴的提取与传输。为了提高CuSCN的电导率,SUN Jingsong等^[82]将正丁基碘化铵(*n*-butylammonium iodide, BAI)掺杂到CuSCN前驱体中来优化其p电导率。BAI可以有效地与CuSCN中的Cu²⁺络合以实现钙钛矿活性层的完全覆盖,此外络合作用有助于在CuSCN HTL中产生更多的Cu空位,使得CuSCN薄膜的空穴浓度和p电导率显著提高。同时改性后CuSCN的高空穴提取率抑制了HTL/钙钛矿界面处的非辐射复合,实现了较高的器件稳定性。最终,改性PSCs实现了19.24% PCE,在空气环境中表现出优于控制器件的稳定性。

3.4 性能提升策略最新进展

表1总结了近一年来钝化剂在不同策略中的研究进展,并归纳了改性前后PSCs器件的光电参数的变化,为今后PSCs从业者选取合适钝化材料提供参考。

表1 过去一年中在不同PSCs钝化策略中的钝化剂以及钝化前后的性能对比

Table 1 The passivators used in different PSCs passivation strategies in the past year and the performance comparison before and after passivation

Strategy	Passivator	Processing	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	Reference
Interface engineering	CF ₃ PhAI	Control	1.168	24.41	80.04	22.82	[83]
		Passivated	1.172	24.48	80.40	23.06	
Interface engineering	2C ₆₀ -Bphen	Control	1.110	21.80	80.00	19.65	[84]
		Passivated	1.110	22.70	80.06	20.24	
Interface engineering	CFA	Control	1.140	25.77	76.26	22.40	[85]
		Passivated	1.170	25.79	77.77	23.47	
Interface engineering	Cl-BSM	Control	1.020	24.30	77.86	19.30	[86]
		Passivated	1.120	24.60	81.36	22.42	
Interface engineering	DEP	Control	1.130	23.76	78.34	21.14	[87]
		Passivated	1.170	24.19	81.91	23.21	
Interface engineering	DL	Control	1.140	24.99	79.45	22.62	[88]
		Passivated	1.200	25.21	83.48	25.24	
Interface engineering	FBA	Control	1.087	25.21	81.32	22.28	[89]
		Passivated	1.135	25.32	84.40	24.26	
Interface engineering	MSP	Control	1.140	24.89	76.90	21.86	[90]
		Passivated	1.180	25.04	78.90	23.29	
Interface engineering	NiAc ₂	Control	1.120	23.70	79.39	21.07	[91]
		Passivated	1.150	23.82	81.88	23.02	
Interface engineering	PV-I	Control	1.050	23.73	77.40	19.41	[92]
		Passivated	1.110	24.69	80.20	22.02	
Interface engineering	SnO ₂	Control	1.106	25.71	77.68	22.09	[93]
		Passivated	1.158	26.06	79.02	23.86	
Interface engineering	TDA	Control	1.170	24.91	77.63	22.61	[94]
		Passivated	1.200	25.11	82.75	24.96	

Strategy	Passivator	Processing	V_{oc}/V	$J_{sc}/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF/%	PCE/%	Reference
Interface engineering	CzEAI	Control	1.140	24.95	78.42	22.31	[95]
		Passivated	1.200	25.41	79.22	24.14	
Interface engineering	BPCSA	Control	1.060	22.77	78.93	19.07	[96]
		Passivated	1.100	25.60	83.28	23.45	
Interface engineering	p-F-PEAI	Control	1.072	23.56	83.55	21.20	[97]
		Passivated	1.124	24.04	84.98	22.93	
Interface engineering	PMMA	Control	1.190	22.54	78.65	21.14	[98]
		Passivated	1.290	22.48	77.49	22.47	
Interface engineering	BAI	Control	1.120	26.04	78.9	23.02	[99]
		Passivated	1.159	26.01	83.9	25.32	
Interface engineering	CLPU	Control	1.045	25.46	81.23	21.63	[100]
		Passivated	1.111	25.68	81.06	23.14	
Interface engineering	PAH	Control	1.120	25.30	74.00	21.10	[101]
		Passivated	1.180	25.60	81.40	24.60	
Interface engineering	TMBAI	Control	1.110	24.90	76.30	21.10	[102]
		Passivated	1.170	25.30	80.20	23.70	
Perovskite surface treatment	[4MBP]Cl	Control	1.110	26.28	83.10	24.24	[103]
		Passivated	1.151	26.29	83.40	25.24	
Perovskite surface treatment	HCOOK	Control	1.110	24.80	76.70	21.10	[104]
		Passivated	1.150	25.50	81.00	23.80	
Perovskite surface treatment	MAFa	Control	1.091	24.70	76.53	20.62	[105]
		Passivated	1.181	24.99	81.62	24.09	
Perovskite surface treatment	NVP	Control	1.151	25.21	78.94	22.91	[106]
		Passivated	1.195	25.77	80.19	24.69	
Perovskite surface treatment	POF-HDDA	Control	1.131	25.09	78.50	22.28	[107]
		Passivated	1.201	25.72	80.13	24.76	
Perovskite surface treatment	PAEMI-TFSI	Control	1.080	24.00	79.28	20.54	[108]
		Passivated	1.140	24.06	81.81	22.40	
Perovskite surface treatment	PBGCl	Control	1.134	25.57	78.08	22.66	[109]
		Passivated	1.164	25.63	82.65	24.67	
Perovskite surface treatment	PEA ₂ PbI ₄ @MA-Cl	Control	0.980	23.35	70.80	16.22	[110]
		Passivated	1.165	24.75	82.20	23.69	
Perovskite surface treatment	SnO _x	Control	0.820	30.40	76.71	19.16	[111]
		Passivated	0.880	31.42	79.76	22.16	
Dopant passivation	PbS QDs	Control	1.110	22.65	79.90	20.08	[112]
		Passivated	1.150	24.86	81.20	23.27	
Dopant passivation	RbCl@tBBAI	Control	1.100	23.84	78.52	20.54	[113]
		Passivated	1.160	24.50	79.04	22.54	
Dopant passivation	STRS	Control	1.134	23.82	76.20	20.61	[114]
		Passivated	1.160	24.50	80.50	22.89	
Dopant passivation	OATFSI	Control	1.033	25.60	80.30	21.23	[115]
		Passivated	1.084	25.45	84.60	23.34	
Dopant passivation	LQ	Control	1.117	25.17	74.78	21.03	[116]
		Passivated	1.151	25.63	82.76	24.42	

4 PSCs的商业化挑战与展望

目前,PSCs的最优PCE已经达到了商业化太阳能电池的指标,同时因其制作工艺简单、成本低廉等优点在未来有很大的发展潜力。但是PSCs实现大规模商业化仍然面临着稳定性差、Pb毒性泄露、大面积组件效率低等问题。

太阳能电池收集太阳能以产生光生载流子,然后将其收集并传输到外部电路中以产生电能。因此,商业上要求PSCs在器件操作期间应该至少是稳定的,操作稳定性决定了其实际使用时的设备寿命^[117]。但是在实验室操作过程中,已有报告指出,置于室温环境下的PSCs器件效率会随着时间的增加而衰减^[118]。这是由于卤化物钙钛矿暴露在空气环境下很容易发生降解,不可避免地会导致材料分解、组分损失、晶格坍塌、相变等,从而导致器件失效。尤其是在混合钙钛矿中,由于离子迁移的活化能较低,离子组分在外部刺激下很容易迁移,导致离子出现再分散甚至相分离的糟糕状况^[119-121]。此外,钙钛矿中的许多点缺陷也随着离子迁移而发展,如空位、间隙、反位缺陷等,这都会恶化PSCs在各种环境下的长期稳定性^[122]。PSCs的不稳定性导致它的效率检测相比晶硅太阳能电池更加困难。因此提高PSCs的内在稳健性以实现满足商业要求的操作稳定性是亟需解决的问题。

除了稳定性略显不足之外,现阶段高效率的PSCs器件中几乎都含有Pb元素。在高湿度下的钙钛矿通过不同的中间相降解会最终分解成有毒的 PbI_2 ^[123-124]。除了水和氧之外,PSCs的光伏性能在紫外线照射下也会显著降低,这也可能会导致器件结构坍塌。在外部刺激的协同影响下,钙钛矿最终会降解为Pb元素。如果水参与这一过程,降解将进一步加速。降解后的Pb以 Pb^{2+} 和 Pb^0 的形式存在,这主导了Pb泄漏动力学^[125]。Pb毒性的风险使人们对其商业应用产生了质疑,Pb污染的土壤会影响植物的生长,污染的水环境会影响鱼类和其他水生动物的健康。铅最终会通过日常饮食在人体内积累,损害中枢神经系统,引发心血管疾病^[126-128]。只有铅泄漏风险能够控制在一定范围内,PSCs的商业应用才能被认为是安全可靠的。在目前的研究中,PSCs在长期运行后的降解是不可避免的,因此预估Pb泄漏风险和避免进一步污染是至关重要的。

另一个制约PSCs大规模商业化的瓶颈是大面积制备工艺还有待改进。目前在实验室内制备出的高效率PSCs器件尺寸一般不超过 1 cm^2 ,未能达到商业化水平,尽管有不少研究者在不断提高大面积PSCs的器件效率与稳定性方面取得了一些进展^[129-131],但仍与硅太阳能电池存在差距,这是由于大面积高质量钙钛矿薄膜的沉积较难实现。在实验室中最常使用的溶液旋涂法虽然操作简单且成膜速度快,但与工业化生产难以兼容,无法满足PSCs大面积工业化生产的要求。目前工业上使用的大面积PSCs薄膜制备方法包括刮涂法^[132]、狭缝涂布法^[133]、喷墨印刷法^[134]、丝网印刷法^[135]、软膜覆盖法^[136]等,但均存在一定的问题。此外,未来产业化生产每年需求的模组预计将达到数百万平方米,所以改进大面积钙钛矿薄膜制备工艺和提高制备薄膜工艺速度对于降低成本至关重要,更加高效的工艺路线的确定对于PSCs大规模商业化来说是必不可少的。

上述问题的解决必将推动单结PSCs的商业化进程。除了单结PSCs外,多结叠层PSCs是现阶段钙钛矿电池商业化最成熟的发展方向,其中研究焦点是钙钛矿/钙钛矿叠层。近期南京大学谭海仁教授团队在全钙钛矿叠层PSCs领域取得的最新研究成果,制备的全钙钛矿叠层器件效率已超越传统晶硅电池,达到28.0%^[137]。近年来,我国在全钙钛矿叠层商业化领域发展势头迅猛。2023年2月,全球首条全钙钛矿叠层光伏组件研发线在中国江苏正式投产,标志着全钙钛矿叠层PSCs进入新阶段。叠层钙钛矿电池发展至今,通过科研界和产业界的共同努力,在效率已有所突破,但高成本以及稳定性问题亟待解决。

5 结论

PSCs这种光伏技术自2009年问世以来发展迅速,在能源收集和转化中发挥了重要作用,并且具有很大的发展潜力。本文依次讨论了钙钛矿的结构与性质、PSCs的工作机理和常见的器件结构变化、PSCs器件性能提升的策略以及制约PSCs大规模商业化的瓶颈。尽管单结PSCs已经实现了26%的高PCE,但距离肖克利-奎伊瑟(S-Q)理论极限(30.5%)仍有进一步改进的空间。目前报道的大多数高效率PSCs的 J_{sc} 几乎接近理论值,而 V_{oc} 和FF仍低于理论值,因此迫切需要合理制定提高 V_{oc} 和FF的策略用于进一步增强

PCE。此外,对钝化机制的理解不够深入,很大程度上可能是由某些钝化剂的多功能性、所讨论系统的整体复杂性以及实验技术的有限性所导致的。如果不能精确辨别各种类型的缺陷以及它们的浓度,就很难在钙钛矿薄膜制造工艺中实现高效钝化,这可能是限制PSCs缺陷钝化的最大挑战。随着越来越多研究人员加入到提升PSCs器件性能的工作中,如果可以解决稳定性差、Pb毒性泄露、大面积模组效率低等问题,钙钛矿PSCs将会更快实现商业化的应用。

参考文献

- [1] LI Taotao, PAN Yufeng, WANG Ze, et al. Additive engineering for highly efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells: recent advances and perspectives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25): 12602-12652.
- [2] ROY P, KUMAR S N, TIWARI S, et al. A review on perovskite solar cells: evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status[J]. *Solar Energy*, 2020, 198: 665-688.
- [3] XIANG Huimin, LIU Pengyu, WANG Wei, et al. Towards highly stable and efficient planar perovskite solar cells: materials development, defect control and interfacial engineering[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(2): 127599.
- [4] ZHANG Xisheng, YAN Chunyu, WANG Jingzhou, et al. Optimizing processes of silicon heterojunction solar cell[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(12): 1223001.
张喜生, 晏春愉, 王景州, 等. 硅异质结太阳能电池工艺优化[J]. *光子学报*, 2021, 50(12): 1223001.
- [5] LIU Wu, LI Haotian, QIAO Bo, et al. Highly efficient CIGS solar cells based on a new CIGS bandgap gradient design characterized by numerical simulation[J]. *Solar Energy*, 2022, 233: 337-344.
- [6] National Renewable Energy Laboratory. Photovoltaic research: best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2023-04-20]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [7] LI C, LU Xionggang, DING Weizhong, et al. Formability of ABX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) halide perovskites[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2008, 64: 702-707.
- [8] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.
- [9] CHEN Yonghua, CHEN Tao, DAI Liming. Layer-by-layer growth of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ for highly efficient planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(6): 1053-1059.
- [10] OGOMI Y, MORITA A, TSUKAMOTO S, et al. $CH_3NH_3Sn_xPb_{(1-x)}I_3$ perovskite solar cells covering up to 1060 nm[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(6): 1004-1011.
- [11] JIANG Ying, WANG Xiao, PAN Anlian. Properties of excitons and photogenerated charge carriers in metal halide perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(47): 1806671.
- [12] MIKHENKO O V, BLOM P W M, NGUYEN T Q. Exciton diffusion in organic semiconductors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(7): 1867-1888.
- [13] NAYAK P K, PERIASAMY N. Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT[J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(7): 1396-1400.
- [14] KAMAT P V. Evolution of perovskite photovoltaics and decrease in energy payback time[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(21): 3733-3734.
- [15] SONG T B, CHEN Qi, ZHOU Huanping, et al. Perovskite solar cells: Film formation and properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9032-9050.
- [16] SUM T C, MATHEWS N. Advancements in perovskite solar cells: Photophysics behind the photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2518-2534.
- [17] MICHAEL G. The light and shade of perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 838-842.
- [18] JUNG H S, PARK N G. Perovskite solar cells: From materials to devices[J]. *Small*, 2015, 11(1): 10-25.
- [19] SHEN Lening, WU Haodong, ZHU Tao, et al. Three- and two-dimensional mixed metal halide perovskites for high-performance photovoltaics[J]. *Organic Electronics*, 2023, 118: 106796.
- [20] WU Xiaomin, GAO Changsong, CHEN Qizhen, et al. High-performance vertical field-effect organic photovoltaics[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 1579.
- [21] YAO Lijuan, FANG Xuan, FANG Dan, et al. Research progress of the stability and photodetectors applications of organic-inorganic hybrid halide perovskite materials(Invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(1): 0150001.
姚丽娟, 方铨, 房丹, 等. 有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料稳定性及其在光电探测器方面的研究进展(特邀)[J]. *光子学报*, 2021, 50(1): 0150001.
- [22] TAN S, HUANG Tianyi, YAVUZ I, et al. Stability-limiting heterointerfaces of perovskite photovoltaics[J]. *Nature*, 2022, 605(7909): 268-273.
- [23] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, et al. High-efficiency perovskite solar cells[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7867-7918.

- [24] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [25] IM J H, LEE C R, LEE J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [26] LUO Deying, SU Rui, ZHANG Wei, et al. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 5(1): 44-60.
- [27] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
- [28] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [29] JEON N J, NA H, JUNG E H, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 682-689.
- [30] JEONG M, CHOI I W, GO E M, et al. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss[J]. *Science*, 2020, 369(6511): 1615-1620.
- [31] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, 338(6107): 643-647.
- [32] BALL J M, LEE M M, HEY A, et al. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6): 1739-1743.
- [33] BI Dongqin, MOON S J, HÄGGMAN L, et al. Using a two-step deposition technique to prepare perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) for thin film solar cells based on ZrO_2 and TiO_2 mesostructures[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(41): 18762-18766.
- [34] HWANG S H, ROH J, LEE J, et al. Size-controlled SiO_2 nanoparticles as scaffold layers in thin-film perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39): 16429-16433.
- [35] YOO J J, WIEGHOLD S, SPONSELLER M C, et al. An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2192-2199.
- [36] EPERON G E, BURLAKOV V M, DOCAMPO P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(1): 151-157.
- [37] LIU Dianyí, KELLY T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques[J]. *Nature Photonics*, 2013, 8(2): 133-138.
- [38] ANARAKI E H, KERMANPUR A, STEIER L, et al. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3128-3134.
- [39] YOO J J, SEO G, CHUA M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management[J]. *Nature*, 2021, 590(7847): 587-593.
- [40] MIN H, LEE D Y, KIM J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes[J]. *Nature*, 2021, 598(7881): 444-450.
- [41] ZHAO Yang, MA Fei, QU Zihan, et al. Inactive $(\text{PbI}_2)_2\text{RbCl}$ stabilizes perovskite films for efficient solar cells[J]. *Science*, 2022, 377(6605): 531-534.
- [42] JENG J Y, CHIANG Y F, LEE M H, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3727-3732.
- [43] WANG Yunxiang, ZHANG Jihua, WU Yanhua, et al. Perovskite solar cells based on graphene oxide hole transport layer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(3): 0316001.
王云祥, 张继华, 吴艳花, 等. 基于氧化石墨烯空穴传输层的钙钛矿太阳能电池[J]. *光子学报*, 2019, 48(3): 0316001.
- [44] ZHENG Xiaopeng, HOU Yi, BAO Chunxiong, et al. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3%-efficiency inverted perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(2): 131-140.
- [45] WANG Xiao, RAKSTYS K, JACK K, et al. Engineering fluorinated-cation containing inverted perovskite solar cells with an efficiency of $>21\%$ and improved stability towards humidity[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 52.
- [46] JIANG Qi, TONG Jinhui, XIAN Yeming, et al. Surface reaction for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Nature*, 2022, 611(7935): 278-283.
- [47] CHEN Bo, RUDD P N, YANG Shuang, et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(14): 3842-3867.
- [48] SHOCKLEY W, READ W T. Statistics of the recombinations of holes and electrons[J]. *Physical Review*, 1952, 87(5): 835-842.
- [49] ONO L K, LIU Shengzhong, QI Yabing. Reducing detrimental defects for high-performance metal halide perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(17): 6676-6698.
- [50] NI Zhenyi, BAO Chunxiong, LIU Ye, et al. Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide

- perovskite solar cells[J]. *Science*, 2020, 367(6484): 1352-1358.
- [51] WEI Yuelin, RONG Bin, CHEN Xia, et al. Efficiency improvement of perovskite solar cell utilizing cystamine dihydrochloride for interface modification[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 155: 111949.
- [52] GENG Quanming, JIA Xiangrui, HE Zhengyan, et al. Interface engineering via amino acid for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(35): 2201641.
- [53] LI Yan, LI Siqi, SHEN Yujie, et al. Multifunctional histidine cross-linked interface toward efficient planar perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(42): 47872-47881.
- [54] WANG Bin, MA Junjie, LI Zehua, et al. Bioinspired molecules design for bilateral synergistic passivation in buried interfaces of planar perovskite solar cells[J]. *Nano Research*, 2021, 15(2): 1069-1078.
- [55] ZHANG Quanzeng, XIONG Shaobing, ALI J, et al. Polymer interface engineering enabling high-performance perovskite solar cells with improved fill factors of over 82%[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(16): 5467-5475.
- [56] WAN Fang, KE Lili, YUAN Yongbo, et al. Passivation with crosslinkable diamine yields 0.1 V non-radiative V_{oc} loss in inverted perovskite solar cells[J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(5): 417-420.
- [57] ZHONG Hua, JIA Zhongzhong, SHEN Jinliang, et al. Surface treatment of the perovskite via self-assembled dipole layer enabling enhanced efficiency and stability for perovskite solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 154365.
- [58] XU Shendong, ZHANG Liying, LIU Boyuan, et al. Constructing of superhydrophobic and intact crystal terminal: Interface sealing strategy for stable perovskite solar cells with efficiency over 23% [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139808.
- [59] XU Jie, DAI Jinfei, DONG Hua, et al. Surface-tension release in PTAA-based inverted perovskite solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2022, 100: 106378.
- [60] WU Tianhao, ONO L K, YOSHIOKA R, et al. Elimination of light-induced degradation at the nickel oxide-perovskite heterojunction by aprotic sulfonium layers towards long-term operationally stable inverted perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(11): 4612-4624.
- [61] HE Zhen, XU Cai, LI Lianjie, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells induced by novel bulk organosulfur ammonium[J]. *Materials Today Energy*, 2022, 26: 101004.
- [62] MCMEEKIN D P, HOLZHEY P, FURER S O, et al. Intermediate-phase engineering via dimethylammonium cation additive for stable perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2023, 22(1): 73-83.
- [63] LI Deguan, XIA Tian, LIU Weiting, et al. Methylammonium thiocyanate seeds assisted heterogeneous nucleation for achieving high-performance perovskite solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153206.
- [64] NIU Tingting, CHAO Lingfeng, GAO Weiyin, et al. Ionic liquids-enabled efficient and stable perovskite photovoltaics: progress and challenges[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(4): 1453-1479.
- [65] SHAHIDUZZAMAN M, YAMAMOTO K, FURUMOTO Y, et al. Ionic liquid-assisted growth of methylammonium lead iodide spherical nanoparticles by a simple spin-coating method and photovoltaic properties of perovskite solar cells[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(95): 77495-77500.
- [66] RAN Junhui, WANG Hao, DENG Wen, et al. Ionic liquid-tuned crystallization for stable and efficient perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2022, 6(7): 2200176.
- [67] CHANG C Y, CHU C Y, HUANG Y C, et al. Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4955-4961.
- [68] LI Lihua, TU Silong, YOU Guofeng, et al. Enhancing performance and stability of perovskite solar cells through defect passivation with a polyamide derivative obtained from benzoxazine-isocyanide chemistry [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133951.
- [69] KROTO H W, HEATH J R, OBRIEN S C, et al. C_{60} : buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162-163.
- [70] ZHANG Feng, ZHU Kai. Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(13): 1902579.
- [71] KIM K, WU Z, HAN J, et al. Homogeneously miscible fullerene inducing vertical gradient in perovskite thin-film toward highly efficient solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(20): 2200877.
- [72] XIAO Manda, HUANG Fuzhi, HUANG Wenchao, et al. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(37): 9898-9903.
- [73] CHOI H, LIU Xiaoyuan, KIM H I, et al. A facile surface passivation enables thermally stable and efficient planar perovskite solar cells using a novel IDTT-based small molecule additive[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2003829.
- [74] GUO Junjun, SUN Jiaoguo, HU Long, et al. Indigo: A natural molecular passivator for efficient perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(22): 2200537.
- [75] LIU Zonghao, ONO L K, QI Yabing. Additives in metal halide perovskite films and their applications in solar cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 46: 215-228.

- [76] MO Hongbo, WANG Dong, CHEN Qian, et al. Laser-assisted ultrafast fabrication of crystalline Ta-doped TiO₂ for high-humidity-processed perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(13): 15141-15153.
- [77] DENG Jidong, ZHANG Huifeng, WEI Kun, et al. Molecular bridge assisted bifacial defect healing enables low energy loss for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(52): 2209516.
- [78] MA Hongru, WANG Minhuan, WANG Yudi, et al. Asymmetric organic diammonium salt buried in SnO₂ layer enables fast carrier transfer and interfacial defects passivation for efficient perovskite solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136291.
- [79] RAJENDRAN M V, GANESAN S, MENON V S, et al. Manganese dopant-induced isoelectric point tuning of ZnO electron selective layer enable improved interface stability in cesium-formamidinium-based planar perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(6): 6671-6686.
- [80] YANG Heyi, SHEN Yunxiu, ZHANG Rui, et al. Composition-conditioning agent for doped Spiro-OMeTAD to realize highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(44): 2202207.
- [81] XU Dongdong, GONG Zhiming, JIANG Yue, et al. Constructing molecular bridge for high-efficiency and stable perovskite solar cells based on P3HT[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7020.
- [82] SUN Jingsong, ZHANG Ningjun, WU Jiarui, et al. Additive engineering of the CuSCN hole transport layer for high-performance perovskite semitransparent solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(46): 52223-52232.
- [83] LIU Tao, GUO Xi, LIU Yinjiang, et al. 4-trifluorophenylammonium iodide-based dual interfacial modification engineering toward improved efficiency and stability of SnO₂-based perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(5): 6777-6787.
- [84] YU Xuemei, ZHOU Qian, ZHENG Tian, et al. Interface engineering for achieving efficient and stable perovskite solar cells by Bphen-fullerene dimer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139412.
- [85] LI Hui, FU Ping, LU Ruixue, et al. Chloroformamide hydrochloride as a molecular linker towards efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(15): 5039-5044.
- [86] WU Xueyun, ZHENG Yiting, LIANG Jianghu, et al. Green-solvent-processed formamidinium-based perovskite solar cells with uniform grain growth and strengthened interfacial contact via a nanostructured tin oxide layer [J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(1): 122-135.
- [87] SHA Xuan, SHENG Jiang, YANG Weichuang, et al. Interfacial defect passivation by using diethyl phosphate salts for high-efficiency and stable perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(12): 6556-6564.
- [88] YANG Lu, ZHOU Hui, DUAN Yuwei, et al. 25.24%-efficiency FACsPbI₃ perovskite solar cells enabled by intermolecular esterification reaction of DL-carnitine hydrochloride[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(16): 2211545.
- [89] YIN Li, DING Changzeng, LIU Chenguang, et al. A multifunctional molecular bridging layer for high efficiency, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13: 2301161.
- [90] CHEN Chunlei, ZHU Yunfei, GAO Deyu, et al. Molecular synergistic passivation for efficient perovskite solar cells and self-powered photodetectors[J]. *Small*, 2023, 19(32): 2303200.
- [91] SUN Weiwei, WANG Kexiang, LIU Weifeng, et al. Bidirectional modification of buried interface reduces energy loss for planar perovskite solar cells with efficiency >23%[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(5): 2200991.
- [92] Zou Hanjun, Bi Huan, Chen Yongheng, et al. Functionalized polymer modified buried interface for enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(5): 2054-2060.
- [93] ZHANG Xuecong, ZHOU Yan, CHEN Muyang, et al. Novel bilayer SnO₂ electron transport layers with atomic layer deposition for high-performance α -FAPbI₃ perovskite solar cells[J]. *Small*, 2023, 19(39): 2303254.
- [94] ZHOU Hui, YANG Lu, DUAN Yuwei, et al. 24.96%-efficiency FACsPbI₃ perovskite solar cells enabled by an asymmetric 1,3-thiazole-2,4-diammonium[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(15): 2204372.
- [95] DONG Jingjin, YAN Suhao, CHEN Haoyu, et al. Approaching full-scale passivation in perovskite solar cells via valent-variable carbazole cations[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(6): 2772-2780.
- [96] ZHANG Dan, WANG Xiaofeng, TIAN Tianfang, et al. Multi-functional buried interface engineering derived from in-situ-formed 2D perovskites using π -conjugated liquid-crystalline molecule with aggregation-induced emission for efficient and stable NiOx-based inverted perovskite solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143789.
- [97] JIANG Zhengyan, WANG Deng, SUN Jiayun, et al. Quenching detrimental reactions and boosting hole extraction via multifunctional NiO_x/perovskite interface passivation for efficient and stable inverted solar cells[J]. *Small Methods*, 2023: 202300241.
- [98] QIU Wenyu, WU Yukun, WANG Yichen, et al. Low-temperature robust MAPbI₃ perovskite solar cells with power conversion efficiency exceeding 22.4%[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143656.
- [99] YANG Weichuang, DING Bin, LIN Zedong, et al. Visualizing interfacial energy offset and defects in efficient 2D/3D heterojunction perovskite solar cells and modules[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(35): 2302071.
- [100] YAO Hengda, XU Yinyan, ZHANG Guobing, et al. Multifunctional cross-linked polyurethane polymer as interface

- layer for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2302161.
- [101] LIU Le, TANG Jin, LI Saisai, et al. Multi-site intermolecular interaction for in situ formation of vertically orientated 2D passivation layer in highly efficient perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(37): 2303038.
- [102] WU Yinghui, LIANG Qihua, ZHU Hongwei, et al. Molecularly tailored surface defect modifier for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(37): 2302404.
- [103] ZHANG Kai, DING Bin, WANG Chenyue, et al. Highly efficient and stable FAPbI₃ perovskite solar cells and modules based on exposure of the (011) facet[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 138.
- [104] SUN Derun, GAO You, RAZA H, et al. Chemical reduction of iodine impurities and defects with potassium formate for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(41): 2303225.
- [105] WANG Fei, ZHOU Kang, LIANG Xiao, et al. Revealing size-dependency of ionic liquid to assist perovskite film formation mechanism for efficient and durable perovskite solar cells[J]. *Small Methods*, 2023: 202300210.
- [106] WANG Fangfang, LI Mubai, TIAN Qiushuang, et al. Monolithically-grained perovskite solar cell with Mortise-Tenon structure for charge extraction balance[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 3216.
- [107] ZHANG Jiakang, LI Zhipeng, GUO Fengjuan, et al. Thermally crosslinked F-rich polymer to inhibit lead leakage for sustainable perovskite solar cells and modules [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(31): e202305221.
- [108] GUAN Nianci, WU Guo, WANG Jian, et al. Improved power conversion efficiency and stability of perovskite solar cells induced by molecular interaction with poly(ionic liquid) additives[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(22): 26872-26881.
- [109] SU Hang, ZHANG Jing, HU Yingjie, et al. Modulation on electrostatic potential of passivator for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(34): 2213123.
- [110] ZHI Rui, YANG Chenquan, ROTHMANN M U, et al. Direct observation of intragrain defect elimination in FAPbI₃ perovskite solar cells by two-dimensional PEA₂PbI₄[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(6): 2620-2629.
- [111] HUANG Lishuai, CUI Hongsen, ZHANG Wenjun, et al. Efficient narrow-bandgap mixed tin-lead perovskite solar cells via natural tin oxide doping[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(32): 2301125.
- [112] HE Li, SU Hongzhen, LI Zhengping, et al. Multiple function synchronous optimization by PbS quantum dots for highly stable planar perovskite solar cells with efficiency exceeding 23% [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(17): 2213963.
- [113] SUN Jia, GU Yinsheng, LU Yingwei, et al. Synergistic strategy of rubidium chloride regulated SnO₂ and 4-tert-butylbenzylammonium iodide passivated MA_xFA_{1-x}PbI₃ for efficient mixed-cation perovskite solar cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143722.
- [114] YAN Tong, ZHANG Chenxi, LI Shiqi, et al. Multifunctional aminoglycoside antibiotics modified SnO₂ enabling high efficiency and mechanical stability perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(28): 2302336.
- [115] KIM Y, KIM G, PARK E Y, et al. Alkylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide as a dopant in the hole-transporting layer for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 2226-2238.
- [116] LAI Qian, ZHUANG Rongshan, ZHANG Kun, et al. A multifunctional liquid crystal as hole transport layer additive enhances efficiency and stability of perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(31): e202305670.
- [117] LI Nengxu, NIU Xiuxiu, CHEN Qi, et al. Towards commercialization: the operational stability of perovskite solar cells [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(22): 8235-8286.
- [118] BOYD C C, CHEACHAROEN R, LEIJTENS T, et al. Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability of Perovskite Photovoltaics[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3418-3451.
- [119] BRIVIO F, CAETANO C, WALSH A. Thermodynamic origin of photoinstability in the CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ hybrid halide perovskite alloy[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(6): 1083-1087.
- [120] YOON S J, DRAGUTA S, MANSER J S, et al. Tracking iodide and bromide ion segregation in mixed halide lead perovskites during photoirradiation[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1): 290-296.
- [121] SLOTCAVAGE D J, KARUNADASA H I, MCGEHEE M D. Light-induced phase segregation in halide-perovskite absorbers[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(6): 1199-1205.
- [122] SON D Y, KIM S G, SEO J Y, et al. Universal approach toward hysteresis-free perovskite solar cell via defect engineering[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1358-1364.
- [123] TOLOUEINIA P, KHASSAF H, AMIN A S, et al. Moisture-induced structural degradation in methylammonium lead iodide perovskite thin films[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8240-8248.
- [124] FROST J M, BUTLER K T, BRIVIO F, et al. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2584-2590.

- [125] DOU Jing, BAI Yang, CHEN Qi. Challenges of lead leakage in perovskite solar cells [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(19): 2779–2789.
- [126] LI Junming, CAO Hailei, JIAO Wenbin, et al. Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 310.
- [127] ORTEGA D R, ESQUIVEL D F G, AYALA T B, et al. Cognitive impairment induced by lead exposure during lifespan: mechanisms of lead neurotoxicity[J]. *Toxics*, 2021, 9(2): 23.
- [128] LAMAS G A, UJUETA F, NAVAS-ACIEN A. Lead and cadmium as cardiovascular risk factors: the burden of proof has been met[J]. *Journal of the American Heart Association*, 2021, 10(10): e018692.
- [129] KIM D, CHOI H, JUNG W, et al. Phase transition engineering for effective defect passivation to achieve highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 2045–2055.
- [130] ZHANG Kun, WANG Yang, TAO Mingquan, et al. Efficient inorganic vapor-assisted defects passivation for perovskite solar module[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(22): 2211593.
- [131] XU Yuan, LIU Fengli, LI Ruoshui, et al. Mxene regulates the stress of perovskite and improves interface contact for high-efficiency carbon-based all-inorganic solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141895.
- [132] DENG Yehao, ZHENG Xiaopeng, BAI Yang, et al. Surfactant-controlled ink drying enables high-speed deposition of perovskite films for efficient photovoltaic modules[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(7): 560–566.
- [133] BU Tongle, LI Jing, LI Hengyi, et al. Lead halide-templated crystallization of methylamine-free perovskite for efficient photovoltaic modules[J]. *Science*, 2021, 372(6548): 1327–1332.
- [134] EGGERS H, SCHACKMAR F, ABZIEHER T, et al. Inkjet-printed micrometer-thick perovskite solar cells with large columnar grains[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 10(6): 1903184.
- [135] CHEN Changchun, CHEN Jianxin, HAN Huchen, et al. Perovskite solar cells are based on screen-printed thin films[J]. *Nature*, 2022, 612(7939): 266–271.
- [136] YE Fei, CHEN Han, XIE Fengxian, et al. Soft-cover deposition of scaling-up uniform perovskite thin films for high-cost-performance solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(7): 2295–2301.
- [137] GREEN M A, DUNLOP E D, SIEFER G, et al. Solar cell efficiency tables (Version 61) [J]. *Progress in Photovoltaics*, 2022, 31(1): 3–16.

Progress and Challenges of Efficient and Stable Halide-based Perovskite Solar Cells (Invited)

HE Kun¹, ZHAO Xiaoliang¹, WANG Jun¹, LI Bixin^{2,3}, DU Bin¹, WANG Yanlong⁴

(1 *School of Materials Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China*)

(2 *School of Physics and Chemistry, Hunan First Normal University, Changsha 410205, China*)

(3 *Shaanxi Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

(4 *Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

Abstract: In recent years, as population growth and industrial development have led to rapid growth in global energy demand, the dwindling traditional fossil fuel resources and the increasing difficulty of extraction may not be able to meet the energy consumption of the future world. Therefore, researchers are committed to finding clean renewable energy sources as alternatives to traditional fossil fuels. As one of the most abundant renewable energy sources on earth, photovoltaic technology, which converts solar energy (light energy) into electrical energy, is receiving more and more attention due to its advantages such as cleanliness and feasibility. Since its birth in 1954 at Bell Laboratories in the United States, solar cells have developed through three generations over the past 70 years. Silicon-based solar cells produced on silicon wafers are the first generation of solar cells and still dominate the global solar cell market with high Power Conversion Efficiency (PCE) and high stability. However, high raw material costs and cumbersome high-temperature processing manufacturing processes restrict its further development. Thin-film solar cells based on inorganic semiconductor films such as amorphous silicon, copper indium gallium selenide, and cadmium telluride are called second-generation solar cells. Compared with silicon-based solar cells, the cost of raw materials for thin-film solar cells is reduced, but in order to obtain optimal performance, high-vacuum film deposition and high-temperature annealing are still required, which further increases processing costs. At the same time, the raw materials are toxic and are not conducive to large-scale mass

production. Therefore, although both the first-generation and the second-generation photovoltaic cells can achieve PCE of more than 20%, complex processing techniques and high costs limit their future development. These problems force scientists to focus on moving to third-generation solar cells manufactured using low-cost technologies. The third generation of solar cells are collectively called new solar cells, including dye sensitized solar cells (DSSCs), quantum dot solar cells (QDSCs) and perovskite solar cells (PSCs). Organic-inorganic halide PSCs have attracted much attention due to their simple fabrication process, low cost, and high efficiency. Over the past ten years, due to huge research efforts in composition, process and defect passivation, the PCE record of PSCs devices has soared to 26% in just over ten years since their introduction in 2009, which is close to that of silicon-based devices solar cell efficiency record. At present, it ranks third in single-junction photovoltaic cells and still has great development potential in the future. From this perspective, we briefly review the development of PSCs from discovery to laboratory research to commercialization progress. In this paper, the structure and properties of hybrid perovskite materials are introduced. Following that, the evolution of key components and device structures of perovskite solar cells since their inception are reviewed. At the same time, we are aware of the importance of the improvement of power conversion efficiency for the future development of perovskite solar cells. Therefore, the latest research results in the use of defect passivation strategies to improve power conversion efficiency in the past three years are summarized. Finally, the challenges faced by perovskite solar cells are described and future commercial prospects are prospected.

Key words: Perovskite solar cells; Device structure; Photoelectric conversion efficiency; Defect passivation; Commercialization

OCIS Codes: 160.6000; 000.2170; 310.6845

Foundation item: China Postdoctoral Science Foundation (No. 2021M690127), the Natural Science Foundation of Hunan Province (No. 2021JJ40141), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (No. 20B121), the Training Project of Changsha City for Distinguished Young Scholars (No. kq2107023), Doctoral Research Start-up Project of Xi'an Polytechnic University (No. 107020579), National Natural Science Foundation of China (No. 62004197), Applied Basic Research Programs of Liaoning Province (No. 2023JH2/101600046), Youth Innovation Promotion Association, Chinese Academy of Sciences (No. 2023194)