

钙钛矿薄膜缺陷调控策略在太阳能电池中的应用

王万海, 周 杰, 唐卫华

(南京理工大学 化学与化工学院, 南京 210094)

摘 要: 研究钙钛矿晶体缺陷对于推动钙钛矿太阳能电池的发展至关重要。缺陷不仅会引起大量非辐射复合, 而且会造成器件稳定性下降。为降低材料缺陷对光伏性能的影响, 有必要深入了解钙钛矿薄膜缺陷的种类及抑制方法。根据电子特性, 缺陷可分为富电子缺陷和缺电子缺陷。利用 Lewis 酸碱理论, 富电子缺陷可以被 Lewis 酸钝化, 而缺电子缺陷可以被 Lewis 碱或离子液体钝化。这些钝化功能添加剂可在钙钛矿成膜过程中加入, 或对薄膜表面进行后处理。本文通过总结近年报道的缺陷钝化案例, 直观地呈现了添加剂的设计策略及缺陷钝化对光伏性能的影响, 最后, 提出开发多功能钝化剂、大面积钝化策略与先进电荷传输层的建议, 期望为钙钛矿太阳能电池的发展提供助力。

关 键 词: 钙钛矿薄膜; 缺陷; 钝化; 太阳能电池; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Passivation Strategies of Perovskite Film Defects for Solar Cells

WANG Wanhai, ZHOU Jie, TANG Weihua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The investigation of defects in perovskite crystals is essential to promote the development of perovskite solar cells. The defects result in non-radiative recombination as well as the deterioration of device stability. To reduce the impact of material defects on photovoltaic performance, it is necessary to deeply understand the types of perovskite film defects and the routes of suppression methods. According to electronic characteristics, defects can be divided into electron-rich and electron-deficient defects. Based on Lewis acid-base theory, electron-rich defects can be passivated by Lewis acid, and electron-deficient defects can be passivated by Lewis base or ionic liquids. These passivation additives can be added during the formation of perovskite film, or used to post-treat the surface of the films. This review summarized the defect passivation cases reported in recent years to visually present design strategies of additives and the effects of defect passivation on photovoltaic performance. Finally, developing multi-functional passivators, large-area passivation strategy and advanced charge transport layer were proposed for future perspective. This review is expected to promote the development of perovskite solar cells in the future.

Key words: perovskite film; defect; passivation; solar cell; review

加速对太阳能的利用是实现我国碳中和目标的重要途径, 而钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PVSCs)是光伏领域当前的研究热点之一。作为光吸收材料, 钙钛矿晶体展现出优异的光电性能,

收稿日期: 2021-02-27; 收到修改稿日期: 2021-04-19; 网络出版日期: 2021-05-25

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21905136) National Natural Science Foundation of China (21905136)

作者简介: 王万海(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: wwhnjust@163.com

WANG Wanhai(1995-), male, PhD candidate. E-mail: wwhnjust@163.com

通信作者: 周 杰, 副教授. E-mail: fnzhoujie@njust.edu.cn

ZHOU Jie, associate professor. E-mail: fnzhoujie@njust.edu.cn

如高吸光系数^[1]、长载流子扩散距离^[2]等。钙钛矿材料通式为 ABX_3 ，其晶体结构如图 1 所示^[3]。其中，A 为单价阳离子，如 $CH_3NH_3^+$ (MA^+)、 $CH(NH_2)_2^+$ (FA^+)、 Cs^+ 等；B 为过渡金属二价离子，如 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 等；X 为卤素离子 (Cl^- 、 Br^- 、 I^-)。低廉的原料价格和可溶液加工特性降低了器件制备成本，有利于大规模制备生产。更重要的是，钙钛矿材料的带隙可通过组分调控在 1.2~3.0 eV 间灵活调节，适用于钙钛矿/钙钛矿、钙钛矿/硅基等叠层电池，极大地提升了器件效率^[4]。近十年，单结钙钛矿太阳能电池的光电转换效率 (Power conversion efficiency, PCE) 从最初 3.8%^[5] 迅猛攀升至最新认证的 25.5%^[6]，使钙钛矿太阳能电池有望成为下一代商品化光伏技术。

然而，钙钛矿太阳能电池的商业化仍需要解决诸多问题。首先，材料自身缺陷导致大量电荷重组损失，造成 PCE 远低于 Shockley-Queisser 理论极限 (>30%)，尚有较大改进空间^[7]。其次，缺陷的形成及迁移导致器件重现性差及出现严重的电流-电压迟滞现象^[8]。最后，为了降低电力成本，如何实现高效率的大面积 PVSCs 组件至关重要 (目前实验室规模通常 <1 cm²)。但在大面积情况下，多晶钙钛矿薄膜中的晶格无序程度和缺陷密度也会显著恶化，从而导致大面积钙钛矿器件效率难以提高。为推动 PVSCs 的商业化进程，抑制钙钛矿晶体中缺陷对器件效率及稳定性的负面影响势在必行。因此，有必要了解钙钛矿薄膜缺陷的形成、类型、能级位置和抑制方法。本文首先对钙钛矿薄膜中的缺陷进行详细介绍，然后给出缺陷抑制的经典案例以阐述缺陷调控的基本思路，最后提出调控钙钛矿薄膜缺陷的未来发展方向。

1 钙钛矿薄膜缺陷的类型

当前高性能的钙钛矿光伏器件多数采用有机-无机钙钛矿为光吸收层。与金属钙钛矿氧化物相比，有机-无机杂化钙钛矿的有机离子组分具有更大的

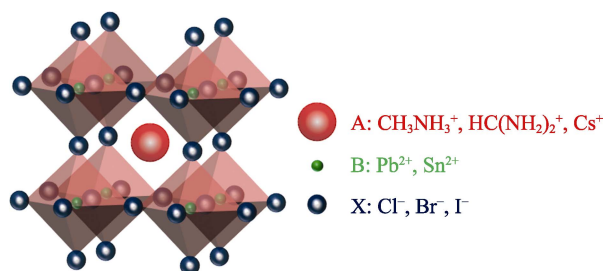


图 1 钙钛矿晶体结构图^[3]

Fig. 1 Crystal structure of perovskite^[3]

极化特性，低价态的卤素离子间相互作用也更弱^[9]。这些特性造成它们对环境 (水、热、氧等) 十分敏感，在溶液制备及长时间运行过程中易于形成各种缺陷 (空位、间隙、重排等)。这些缺陷会俘获光生电子或空穴，进而与带有相反电荷的载流子复合而淬灭。非辐射复合导致稳态电荷密度降低以及电子和空穴准费米能级分裂降低，最终造成开路电压 (V_{oc}) 损失^[10]。此外，表面和晶界处的缺陷还会降低电荷的提取效率，从而影响短路电流 (J_{sc}) 和填充因子 (FF)^[11]。缺陷的带电特性使其在电场作用下可发生移动，从而造成钙钛矿的降解、能带弯曲^[12]、相分离^[13] 和迟滞现象^[14] 等，不利于器件的光电转化效率和稳定性。

如图 2(a) 所示，钙钛矿晶体的缺陷可分为本征点缺陷、二维缺陷 (晶界和表面缺陷) 及三维缺陷 (如针孔、铅簇)，其存在取决于形成能^[10]。其中，点缺陷形成能低，占主体地位，其它形成能高的缺陷占比较低^[15]。以常见的甲基铵铅三碘化物钙钛矿 ($MAPbI_3$) 为例，本征点缺陷主要包括三种空位 (V_{MA} 、 V_{Pb} 、 V_I)、三种间隙 (MA_i 、 Pb_i 、 I_i)、两种阳离子取代 (MA_{Pb} 、 Pb_{MA}) 和四种反位取代 (MA_I 、 Pb_I 、 I_{MA} 、 I_{Pb})。由于钙钛矿晶格的离子特性，这些点缺陷通常缺电子或富电子。图 2(b) 总结了这些本征给体和本征受体缺陷的跃迁能级，其中深层缺陷有 I_{MA} 、 I_{Pb} 、 Pb_i 、 Pb_I ，其余点缺陷皆为浅层缺陷^[15]。因能级不同，缺陷对器件性能的影响程度也不同。深层缺陷在捕获电子或空穴后会大量非辐射复合，最终造成器件效率下降。浅层缺陷虽然也能捕获电子或空穴，但由于能量位置距离钙钛矿价带或导带较近，在声子激发下被捕获的电子或空穴又可以回到价带或导带中，对于电荷重组的影响基本可以忽略^[16]。但是，浅层缺陷在电场作用下的迁移会导致器件稳定性下降。由此，无论是深层缺陷还是浅层缺陷都需要进行抑制，以提升器件光伏性能。

基于 Lewis 酸碱理论，可以利用各种添加剂对钙钛矿薄膜缺陷进行钝化。具体而言，富电子缺陷可与 Lewis 酸或阳离子发生相互作用，缺电子缺陷可与 Lewis 碱或阴离子进行相互作用^[17]。如图 2(c) 所示，从缺陷处理方式来看，一方面，可以将不同类型的材料添加至钙钛矿前驱体溶液或反溶剂中，在晶体生长过程中抑制缺陷的生成；另一方面，可以通过后处理对钙钛矿薄膜表面缺陷进行去活，或者在钙钛矿/电荷传输层间引入二维钙钛矿，从而减少界面非辐射复合损失。下文列举了近年具有代表性的缺陷钝化材料，并重点阐述缺陷处理对钙钛矿晶体性质及光伏性能的影响。

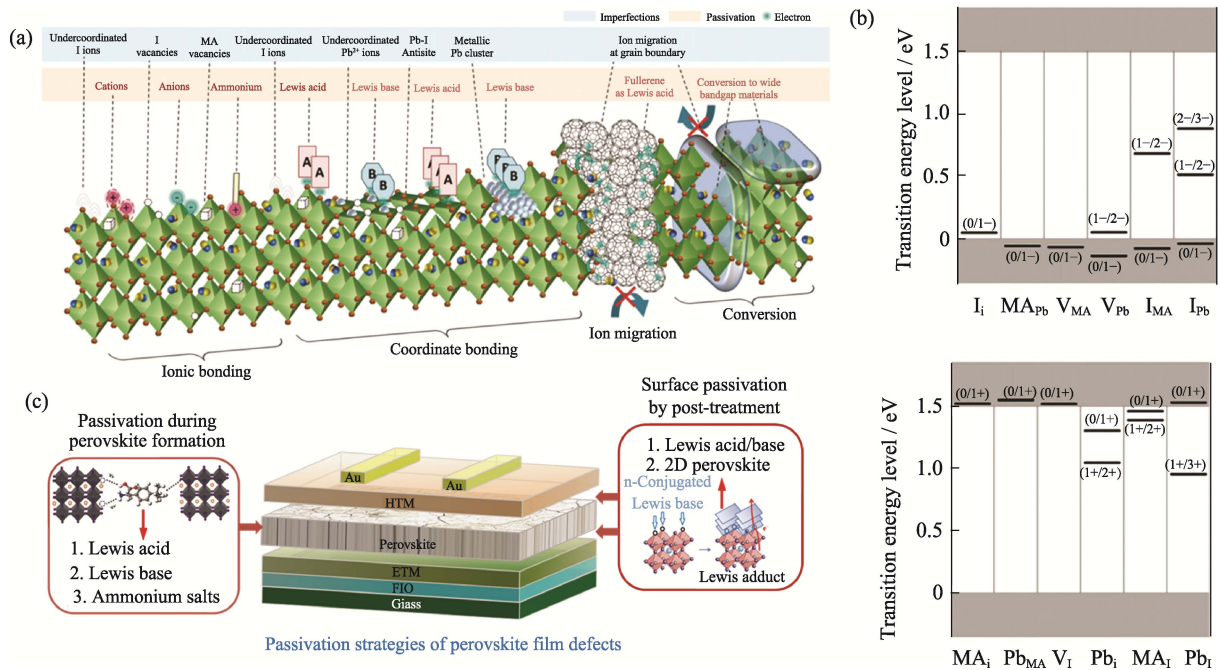


图 2 (a)钙钛矿薄膜中的缺陷示意图^[10]; (b)MAPbI₃ 中本征受体及本征给体缺陷的跃迁能级^[15]; (c)各种缺陷调控策略的示意图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of defects in perovskite film^[10]; (b) Transition energy levels of intrinsic acceptors and intrinsic donors in MAPbI₃^[15]; (c) Schematic diagram of passivation strategies of defects

2 缺陷调控策略

2.1 晶体结晶调控

为减少钙钛矿在成膜过程中生成缺陷, 研究者们尝试在前驱体溶液或反溶剂中加入适量添加剂。一方面调控钙钛矿的结晶过程, 获得晶粒更大、晶界缺陷更少的钙钛矿膜; 另一方面, 通过添加剂分子与钙钛矿的相互作用抑制特定缺陷的形成。这类添加剂可分为 Lewis 酸、Lewis 碱和离子液体。

2.1.1 Lewis 酸

钙钛矿薄膜中配位不足的碘离子(I⁻)易被氧化成挥发性的碘单质, 释放后会导致钙钛矿层的不可逆降解。此外, 碘单质也会触发一系列化学副反应, 加速钙钛矿降解^[18]。针对配位不足的碘(V_I或 PbI₃⁻)等富电子缺陷, Lewis 酸可以通过配位键或离子键与之形成 Lewis 加合物, 从而减少相应缺陷^[19]。常用的 Lewis 酸包括金属/有机阳离子和富勒烯 C60 的衍生物。自碘化铅(PbI₂)对钙钛矿薄膜具有钝化功能被报道以来^[20], 非化学计量自我钝化的方法引起了研究者们极大的兴趣。Chen 等^[21]指出 PbI₂ 由于带隙(2.3 eV)比 MAPbI₃ 更宽(1.5 eV), 积累在晶界及表面时可以减少非辐射传输通道, 提高界面载流子的提取效率(图 3(a~c))。Jiang 等^[22]证实前驱体溶液中适当过量的 PbI₂ 在成膜过程中积累于薄膜表面, 可增强界面处的空穴传输并减小迟滞效应。最终基于

FAPbI₃ 正置(n-i-p)结构的PCE达到21.6% (0.0737 cm²)和 20.1% (1 cm²)。

受 PbI₂ 自我钝化方法的启发, 含 MA⁺的铵盐也可用作添加剂以减少配位不足的卤素缺陷。Son 等^[23]指出过量的 MAI 也会在钙钛矿晶界处积累, 进而钝化晶界处的卤离子缺陷。Tavakoli 等^[24]通过向前体溶液中添加 MACl 将三重阳离子钙钛矿的晶粒尺寸增大到 2 μm, 有效减少了晶界缺陷的产生。此外, 他们利用碘的异丙醇溶液钝化钙钛矿薄膜的表面缺陷, 借助 SnO₂/TiO₂ 双层氧化物提高电子提取效率。最终, 基于 MA⁺、FA⁺和 Cs⁺的三重阳离子 PVSCs 的 PCE 达 21.65%。Yang 等^[25]探究了 MAI 和 MACl 作为添加剂对钙钛矿成膜的不同影响。由于 Cl 的电负性及原子半径更大, MACl 在 MAPbI₃ 前驱体中的溶解度更低, 从而促进 MAPbI₃ 晶体生长的速度更快, 生成的晶粒尺寸也更大, 平均 PCE 达到 19%。

除 Pb²⁺和 MA⁺外, 碱金属阳离子也被作为添加剂应用于制备高质量的钙钛矿膜。Bi 等^[26]指出与 MA⁺尺寸及电荷数都相近的钠离子(Na⁺)可以通过占据晶界处的 MA 空位或与未配位的卤素形成离子键而钝化相应的给电性缺陷。Abdi-Jalebi 等^[27]在前驱体溶液中引入钾离子(K⁺)锁定钙钛矿中未配位的 Br⁻和 I⁻, 将内部光致发光量子产率提升至 95%以上, PCE 也随之从 11.7%提升至 17.1%(图 3(d~f))。针对 FA 基钙钛矿, 引入铷离子(Rb⁺)可以稳定其黑相并

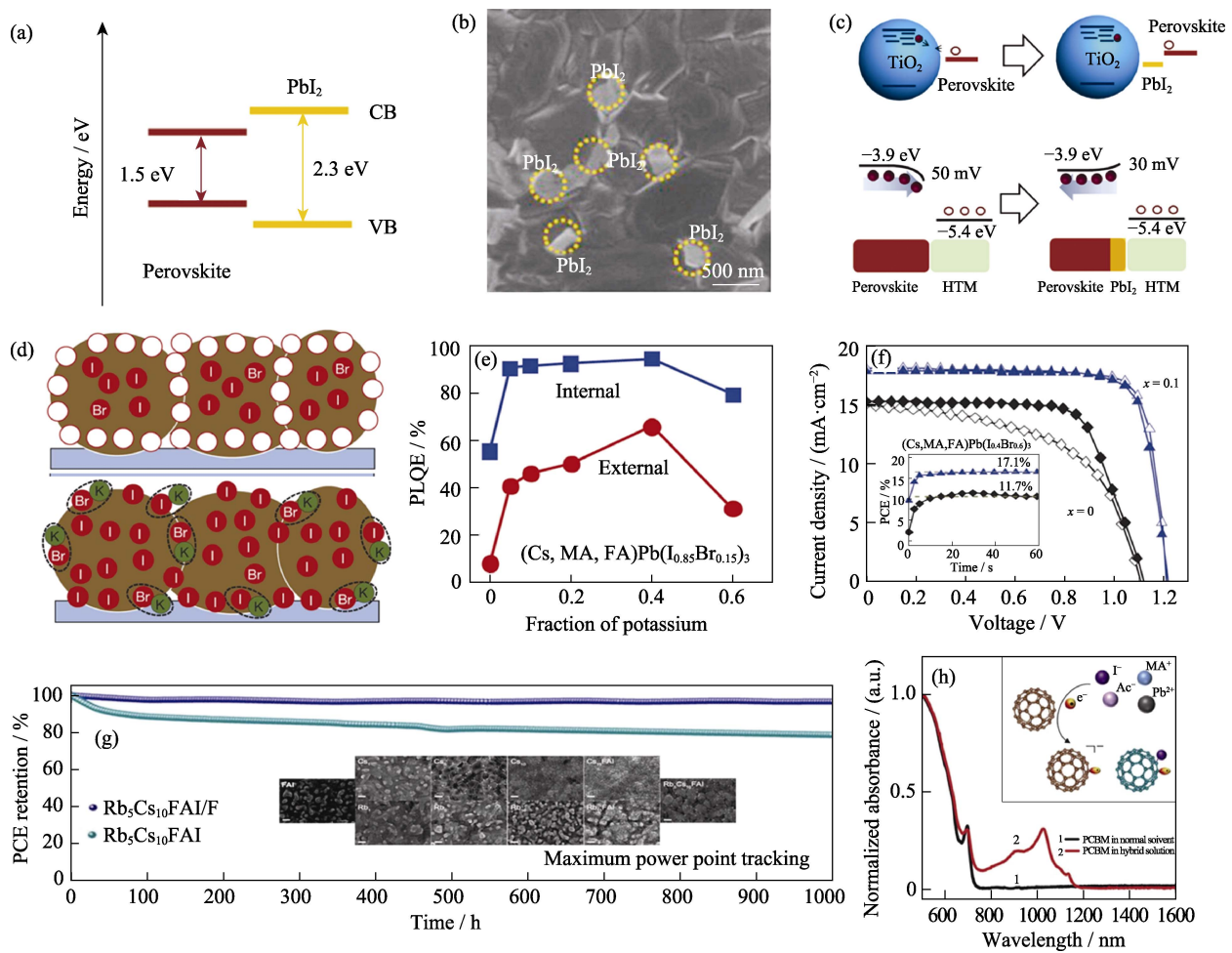


图 3 (a)MAPbI₃膜与PbI₂的能级排列^[21]; (b)PbI₂分布于钙钛矿晶粒周围的MAPbI₃膜的扫描电子显微镜(SEM)照片^[21]; (c)CH₃NH₃PbI₃膜中PbI₂钝化的机理示意图^[21]; (d)K⁺钝化的机理示意图^[27]; (e)钾含量增加时钝化钙钛矿薄膜的光致发光量子效率(PLQE)^[27]; (f)有/无钾钝化的(Cs,MA,FA)Pb(I_{0.4}Br_{0.6})₃最佳器件的电流密度-电压曲线^[27]; (g)Cs₁₀Rb₅FAPbI₃器件的稳定性测试^[28]; (h)PCBM-钙钛矿混合溶液的紫外-可见光吸收光谱^[34]

Fig. 3 (a) Energy level alignment of MAPbI₃ film and PbI₂^[21]; (b) Scanning electron microscopy (SEM) image of MAPbI₃ film with PbI₂ wrapping the perovskite grain^[21]; (c) Schematic diagram of mechanism for PbI₂ passivation in CH₃NH₃PbI₃ film^[21]; (d) Schematic diagram of mechanism for K⁺ passivation^[27]; (e) Photoluminescence quantum efficiency (PLQE) of passivated perovskite thin films with increasing fraction of potassium^[27]; (f) Current density-voltage curves of the best-performing solar cells with (Cs, MA, FA) Pb(I_{0.4}Br_{0.6})₃ absorbers without and with potassium passivation^[27]; (g) Stability for the Cs₁₀Rb₅FAPbI₃ device^[28]; (h) UV-Vis absorption spectra of the PCBM-perovskite hybrid solution^[34]

Colorful figures are available on website

锁住多余的PbI₂^[28]。这不仅有助于减少缺陷的产生, 同时也可显著提升器件稳定性。基于这一方法PCE稳定在20.35%, 且在室温下储存1000 h后下降不足2% (图3(g))。值得注意的是, Rb⁺在前驱体溶液中倾向于在微观尺度上生成有害的RbX相分离晶体, 对于晶体缺陷的钝化效果不如K⁺^[29]。此外, 二价过渡金属离子(如锰离子、锌离子和镍离子等)等也被相继用于钙钛矿的原位钝化并展现出良好的钝化效果^[30-32]。

富勒烯及其衍生物在接受电子后可以通过改变球形结构减小分子的内在应力, 是一类结构独特的有机Lewis酸。Shao等^[33]首先发现[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯([6,6]-Phenyl-C61-butyrac acid methyl ester,

PCBM)可以有效减缓钙钛矿表面电荷重组及迟滞效应。之后, Xu等^[34]揭示了分布于钙钛矿晶界处的PCBM可与钙钛矿中的卤素离子反应生成自由基(图3(h)), 进而钝化PbI₃⁻反位缺陷, 同时抑制电场引起的阴离子迁移。在此基础上, 研究者们通过在富勒烯单元上引入不同的功能化支链, 以达到更好的缺陷调控效果。Zhang等^[35]通过苯基修饰PCBM合成了双苯基-C61-丁酸甲酯(α -Bis-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester, α -bis-PCBM)。与PCBM相比, α -bis-PCBM可以进一步增强钙钛矿的结晶性, 从而获得晶粒尺寸更大的钙钛矿膜。此外, α -bis-PCBM也有效填补了钙钛矿薄膜的空位和晶界缺陷, 解决了界面电子提

取缓慢的问题。结果, α -bis-PCBM 处理后 PVSCs 的 PCE 达到了 20.8%, 并且在 65 °C 和 40% 相对湿度 (Relative humidity, RH) 环境空气 (Air) 中放置 44 d 后下降不到 10%。可交联的 PCBM 衍生物 [6,6]-苯基-C61-丁苯乙烯基树酯 ([6,6]-Phenyl-C61-butyril styryl dendron ester, C-PCBSD) 被用于钝化 $\text{MAPbI}_3\text{Cl}_{3-x}$ 晶体的富电子缺陷^[36]。其自交联特性增强了钙钛矿的结晶性并可提高电子提取效率, 采用 PCBSD 之后 PCE 提高了近 5%。Fu 等^[37]通过反溶剂方法引入了具有聚乙二醇支链的富勒烯衍生物 (C60-polyethylene glycol, C60-PEG), 长侧链的 C60-PEG 可以充当成核网络加速钙钛矿晶体生长, 形成具有更大晶粒尺寸的均匀薄膜。此外, 支链上的羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 还可与未配位的 Pb^{2+} 缺陷进行配位以减少非辐射复合损失。经 C60-PEG 处理的平面 PVSCs 器件的 PCE 从 15.01% 提升到 17.71%。氟代烷基取代的富勒烯 (*N*-Methyl-2-(3,5-bis(perfluorooctyl)phenyl)-3,4-fulleropyrrolidine, DF-C60) 既继承了富勒烯钝化 PbI_3^- 缺陷的优点, 又增强了钙钛矿的疏水性能^[38]。经其处理后 MAPbI_3 基光伏器件 PCE 提高了近 3%, 并且稳定性得到改善。

2.1.2 Lewis 碱

钙钛矿薄膜在长时间高温下退火会导致有机阳离子和卤化物蒸发, 从而在表面留下未配位的 Pb^{2+} 或 Pb 团簇。这些配位不足的 Pb^{2+} 或 Pb 团簇具有接受电子的能力, 因而可以与含孤对电子的原子产生相互作用。通常用于钝化缺电子缺陷的 Lewis 碱都含氮 (N)、氧 (O)、硫 (S) 等杂原子的有机小分子或聚合物分子。

Lewis 碱的研究主要集中于寻找含给电子基团的廉价小分子/聚合物作为添加剂来制备高效稳定的钙钛矿光伏器件。杨阳课题组^[39]将含 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的尿素作为添加剂用于增加钙钛矿晶粒尺寸并降低缺陷态密度。结果显示, 加入尿素可提高 MAPbI_3 结晶活化能, 延缓钙钛矿晶体生长并增强结晶度。此外, 尿素还可在晶体生长完成后沉积在晶界处以钝化 Pb^{2+} 缺陷 (图 4(a))。由此制备的钙钛矿薄膜内部和边界处的缺陷密度显著降低, 极大延长了载流子寿命并提高了电导率。最后, 优化后的 MAPbI_3 器件的稳态 PCE 从 16.80% 提高到 18.25%。Liu 等^[40]在 $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 前驱体溶液中加入少量吡啶。吡啶通过 N 原子上的孤对电子与钙钛矿产生相互作用, 减缓了晶体的结晶速度, 由此获得晶粒尺寸大、致密且无针孔的钙钛矿薄膜。光致发光和电阻测量表明, 含吡啶钙钛矿层的缺陷显著减少, 抑制了载流子的复合。最终, 添

加吡啶的 PCE 达 19.03%, 而对照样品仅为 16.94%。常见的植物生物碱咖啡因也可用于钝化 MAPbI_3 和 CsFAMAPbI_3 钙钛矿薄膜缺陷^[41]。咖啡因分子中两个具有不同化学环境的羰基可通过与 Pb^{2+} 离子产生强相互作用增加活化能, 进而诱导生长有序的钙钛矿晶体 (图 4(b,c))。基于此方法制备的 n-i-p 结构 PVSCs 的 PCE 达 20.25%。同时, 难挥发的咖啡因在降解过程中可再次与钙钛矿相互作用, 进而改善器件的热稳定性 (在 85 °C 下超过 1300 h)。

Zuo 等^[42]在 MAPbI_3 前驱体溶液中加入少量含吡啶单元的聚合物聚 (4-乙烯基吡啶) (Poly(4-vinylpyridine), PVP), 器件的 V_{oc} 达 1.16 V, PCE 达到 20.2%。傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 显示, PVP 中的吡啶单元与钙钛矿中的 Pb^{2+} 产生了强配位作用, 显著减小了铅缺陷的影响。Bi 等^[43]将含 $-\text{C}=\text{O}$ 的聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA) 加入到前驱体溶液中, 以控制钙钛矿的成核与晶体生长。加入 PMMA 实现了非均相成核, 并降低了成核自由能垒。同时, PMMA 分子中的 $-\text{C}=\text{O}$ 可与 PbI_2 形成中间加合物, 进而减缓钙钛矿晶体的生长 (图 4(d)), 以允许随机形成的晶格沿热力学优选的方向生长。这两种作用协同产生了缺陷更少、晶粒更大的光滑钙钛矿薄膜, 从而使 n-i-p 结构 PVSCs 的 PCE 超过 21%。

除了常见的含给电子基团的廉价小分子/聚合物, 研究者们也开发了系列有机添加剂分子。例如, 含多个 N、S 原子的 1,3,4-噻二唑-2,5-二硫酮 (1,3,4-Thiadiazolidine-2,5-dithione, TDZDT) 被添加到 MAPbI_3 前驱体溶液以调节晶体生长^[44]。TDZDT 分子中富电子的 $-\text{NH}$ 、 $-\text{C}=\text{S}$ 可与前驱体溶液中的 PbI_2 和 $\text{PbI}_2 \cdot \text{MAI}$ 产生强相互作用, 从而抑制缺陷的产生。如图 4(e) 所示, 加入 TDZDT 后一步法合成的 MAPbI_3 晶粒尺寸超过 800 nm, 基于空间电荷限制电流法计算得到的缺陷密度是对照样品的 1/7。最终, 优化的 PCE 达 19.04%, 并且在室温和 65% RH 下储存 1200 h, PCE 下降不到 10%。二甲基亚砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 是 MAPbI_3 前驱体最常用的溶剂, 可与 PbI_2 及 MAI 配位形成稳定的中间体 ($\text{MAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$), 进而转化为均匀的钙钛矿膜。然而, DMSO 与 FAI 难以形成稳定的加合物, 不适用于制备高质量的 FAPbI_3 膜。Lee 等^[45]采用 *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (*N*-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 作为溶剂, 发现 NMP 与 FAI^+ 间的相互作用比 DMSO 更强, 有助于形成稳定的 $\text{FAI} \cdot \text{PbI}_2 \cdot \text{NMP}$ 加合物 (图 4(f))。由此制备的 FAPbI_3 膜均匀且无针孔, PCE 超过 20% 并具有良好的重现性。近期, Liu 等^[46]报道具有羰基和吡

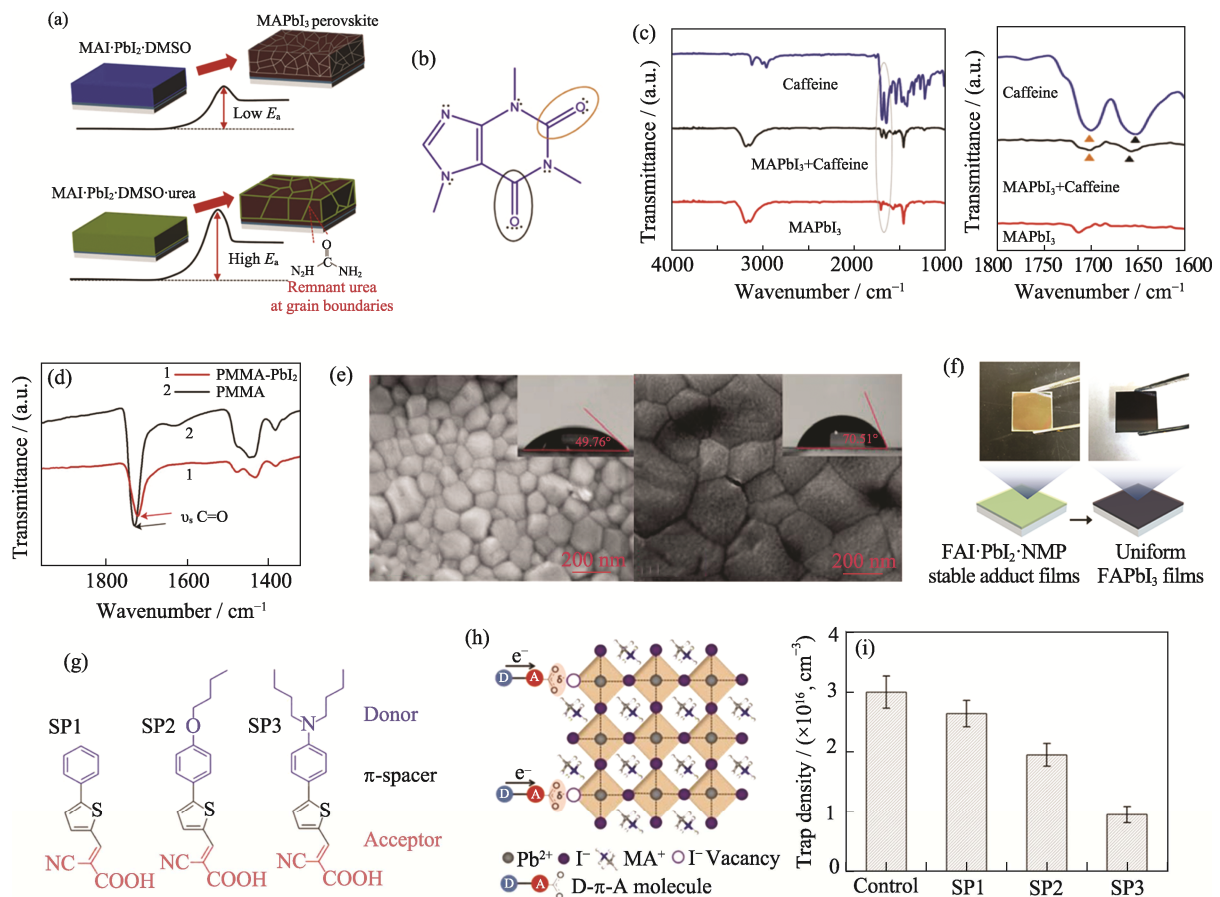


图 4 (a)MAPbI₃ 钙钛矿薄膜结晶过程示意图^[39]; (b)咖啡因结构式^[41]; (c)纯咖啡因、咖啡因处理和原始 MAPbI₃ 钙钛矿膜的红外光谱 (FT-IR) 和指纹区红外光谱的放大图^[41]; (d) PbI₂-PMMA 和纯 PMMA 膜的红外光谱^[43]; (e) 无添加剂 (左) 和添加 0.6 mg·mL⁻¹ TDZDT (右) 的钙钛矿薄膜的 SEM 照片^[44]; (f) 采用 NMP 生成 FAPbI₃ 钙钛矿薄膜的照片和过程示意图^[45]; (g) SP1, SP2 和 SP3 的化学结构式^[48]; (h) 给体-受体分子钝化配位不足的 Pb²⁺ 的过程示意图^[48]; (i) 由空间电荷限制电流 (SCLC) 方法测量得到的对照钙钛矿膜和钝化钙钛矿膜的统计陷阱态密度^[48]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of MAPbI₃ perovskite films crystallization processes^[39]; (b) Chemical structure of caffeine^[41]; (c) Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra and magnified fingerprint regions of pure caffeine, caffeine-MAPbI₃, and the pristine MAPbI₃ films^[41]; (d) FT-IR spectra of PbI₂-PMMA and pristine PMMA films^[43]; (e) Top view SEM images of perovskite films without (left) and with (right) 0.6 mg·mL⁻¹ TDZDT^[44]; (f) Photographs and schematic process for formation of FAPbI₃ perovskite films by using NMP^[45]; (g) Chemical structures of SP1, SP2 and SP3^[48]; (h) Schematic illustration of the passivation process of donor-acceptor molecules for under-coordinated Pb²⁺ cations^[48]; (i) Statistic trap densities for the control and passivated perovskite films derived from the space charge limit current (SCLC) measurement^[48]

啶单元的 *L*-3-(4-吡啶基)-丙氨酸 (*L*-3-(4-Pyridyl)-alanine, PLA) 可将器件的陷阱态密度从 $5.59 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 降至 $3.40 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。优化后的 PVSCs 的效率最高可达 21.53%。

含给电性基团的分子/聚合物可以作为添加剂来调节钙钛矿的结晶性和缺陷态密度, 但分子结构、官能团类型、位置及数量等对于缺陷钝化的影响规律尚不清楚。黄劲松课题组^[47]系统地比较了羧基、胺基、异丙基、苯乙基和叔丁基苯乙基对钙钛矿薄膜缺陷的钝化能力。结果表明羧基和胺基可通过静电相互作用修复带电缺陷, 而中性碘相关的缺陷被苯环抑制。在此基础上, 他们进一步设计了兼具羧基和氨基的 *D*-4-叔丁基苯丙氨酸 (*D*-4-*tert*-Butylphenylalanine, D4TBP) 用于制备高质量的钙钛

矿膜, 经 D4TBP 处理后的 PVSCs 的 V_{oc} 达到 1.23 V, 创造了开路电压损失最小的记录 (0.34 V)。近期, Wu 等^[48]设计了三种具有不同苯基单元的给体-受体分子 (SP1, SP2, SP3) 作为添加剂分子, 以钝化 MAPbI₃ 钙钛矿中的离子缺陷 (图 4(g,h))。2-氰基-3-(5-(4-(二丁基氨基)苯基)噻吩-2-基)丙烯酸 (2-Cyano-3-(5-(4-(dibutylamino)phenyl)thiophen-2-yl)acrylic acid, SP3) 给体部分的 *N,N*-二丁基氨基单元会显著增大羧酸根的电子密度, 有助于其与未配位的 Pb²⁺ 缺陷形成强相互作用。因此, 引入 SP3 有效消除了钙钛矿表面 Pb²⁺ 配位不足引起的金属铅团簇, 从而使钙钛矿层中的缺陷态密度最小化 (图 4(i))。最终, 采用 SP3 钝化后的 PVSCs 的 PCE 从 18.52% 提高到 20.43%,

并且在环境空气中放置 30 d 后仍可保留初始器件效率的 86%。

2.1.3 离子液体

鉴于甲铵离子可以钝化钙钛矿缺陷, 研究者们开发了多种功能化阳离子的离子液体以制备高质量的钙钛矿薄膜。由于强的离子间静电相互作用, 这些离子液体通常表现出高电导率以及高热稳定性^[49]。Li 等^[50]利用丁基磷酸-4-氯化铵(Butylphosphonic acid 4-ammonium chloride, 4-ABPACl)调控 MAPbI₃ 薄膜的结晶过程。核磁共振氢谱结果显示磷酸铵添加剂通过磷酸基(-PO(OH)₂)和铵离子(-NH₃⁺)与钙钛矿表面形成牢固的氢键作用, 可充当钙钛矿相邻晶粒间的交联剂(图 5(a)), 极大地降低了晶界处的非辐射复合损失。此外, 磷酸铵添加剂还有助于钙钛矿渗入介孔 TiO₂ 支架中, 促进钙钛矿层均匀生长(图 5(b))。磷酸铵处理后 PVSCs 的 PCE 从 8.8% 提

高到 16.7%, 并具有良好的耐湿性。Jokar 等^[51]研究了乙二胺二碘化铵(Ethylenediammonium diiodide, EDAl₂)作为添加剂对缺陷钝化、薄膜形貌调控及结晶度的影响。他们发现加入 EDAl₂ 可以减少针孔的形成, 钝化表面缺陷并防止 Sn²⁺ 向 Sn⁴⁺ 氧化。添加 1% EDAl₂ 后初始 PCE 达到 7.4%, 并且在储存过程中缓慢上升(1400 h 后为 8.9%), 这可能是 EDAl₂ 引起晶体应变松弛的结果(图 5(c))。Zhang 等^[52]将熏蒸与添加剂工程相结合, 研究了含 -C=CH₂、-C≡CH 和 -C≡N 官能团的离子液体对器件性能的影响。结果显示含 -C=CH₂ 的离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑碘化物(1-Allyl-3-methylimidazolium iodide, CC2) 可以与 PbI₃⁻ 阴离子形成新的镆盐, 从而影响晶体生长。最终, 优化后的 PVSCs 器件效率达 19.21% 并具有良好的稳定性。Wang 等^[53]设计了具有氨基和不同长度烷基侧链的 1-烷基-4-氨基-1,2,4-

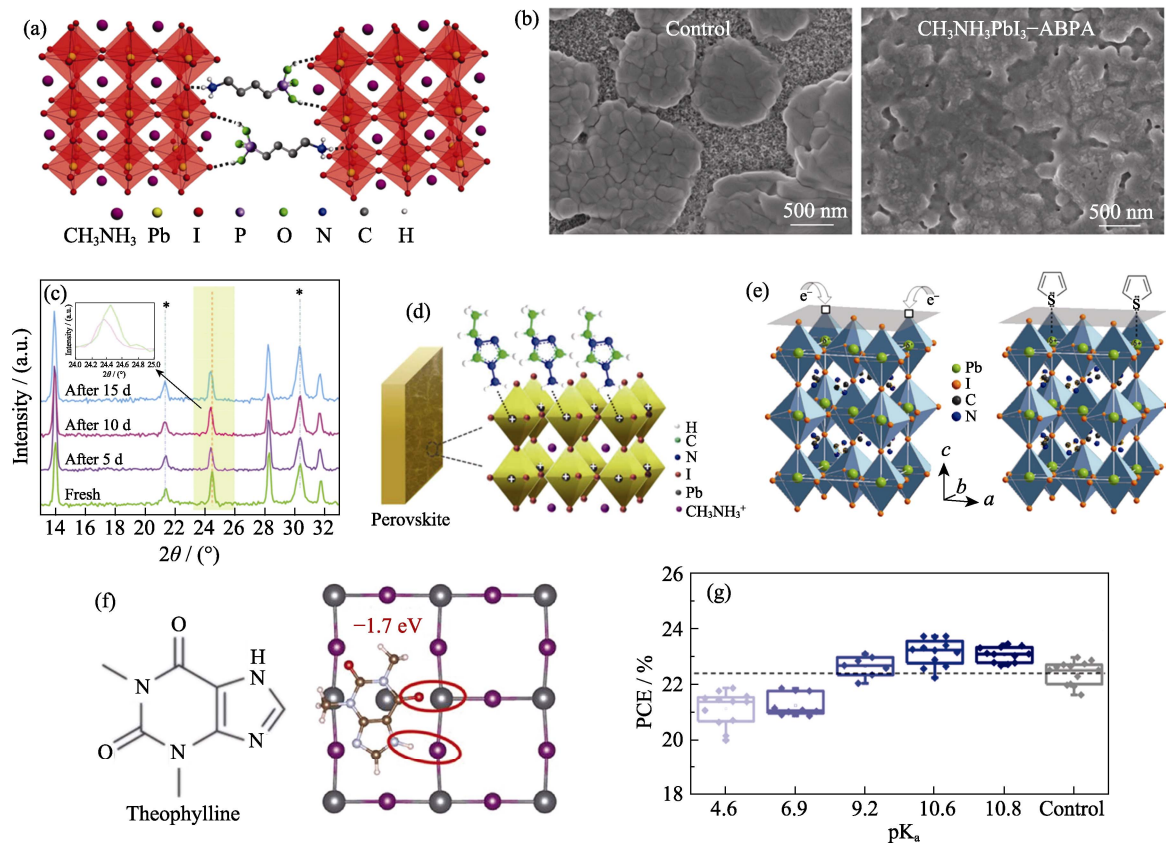


图 5 (a)丁基磷酸 4-氯化铵(4-ABPACl)交联的两个相邻晶粒结构的示意图^[50]; (b)在介孔 TiO₂/FTO 衬底上沉积的原始和 4-ABPACl 锚定钙钛矿薄膜的表面 SEM 照片^[50]; (c)储存不同时间的 FASnI₃-EDAl₂ 膜的 X 射线衍射(XRD) 图谱变化^[51]; (d)RATZ 钝化示意图^[53]; (e)噻吩钝化示意图^[55]; (f)用茶碱对钙钛矿表面 PbI 反位缺陷进行钝化的理论模型^[61]; (g)PCE 依赖于 pK_a 的统计光伏数据^[64]

Fig. 5 (a) Schematic illustration of two neighbouring grain structures crosslinked by butylphosphonic acid 4-ammonium chloride (4-ABPACl)^[50]; (b) Surface SEM images of pristine (control) and 4-ABPA-anchored (CH₃NH₃PbI₃-ABPA) perovskite films deposited on mp-TiO₂/FTO substrates^[50]; (c) Variations of X-ray diffraction (XRD) patterns of the FASnI₃-EDAl₂ 1% film at different duration of storage^[51]; (d) Schematic diagram of RATZ passivation^[53]; (e) Schematic diagram of thiophene passivation^[55]; (f) Theoretical model of perovskite with molecular surface passivation of PbI antisite with theophylline^[61]; (g) Statistical photovoltaic parameters of PCE depending on pK_a^[64]

三唑鎓盐(1-Alkyl-4-amino-1,2,4-triazolium, RATZ)离子液体。由于氨基具有未共用电子对,因此倾向于和钙钛矿表面未配位的 Pb^{2+} 结合(图 5(d))。同时,离子液体倾向于在钙钛矿薄膜表面形成疏水性烷基链垂直排列的自组装分子层,从而显著改善钙钛矿膜的抗湿性。基于这一方法制备的 PVSCs 在(40±5)% RH 下储存 3500 h 仍可保持近 80%的初始 PCE。

综上所述,在钙钛矿前驱体溶液里因地制宜地加入功能添加剂,可以针对性地钝化特定的缺陷。相关添加剂及其器件数据见表 1。

2.2 成膜后钝化(后处理)

相关研究表明,钙钛矿薄膜表面的缺陷密度比体相中高一到两个数量级^[54],而对钙钛矿表面进行后处理可以显著减少薄膜的表面缺陷。多数表面后处理的原理仍是基于 Lewis 酸碱相互作用。与添加剂的方法相比,后处理的方法相对简单。此外,二维(2D)钙钛矿具有较少的缺陷及良好的稳定性,因此,研究者们也通过后处理在三维(3D)钙钛矿层表面生长一层 2D 钙钛矿来减少表面缺陷并提高环境稳定性。

2.2.1 Lewis 酸/碱

如前所述,长时间高温退火会导致 MA 及卤素挥发,在钙钛矿膜表面形成未配位的 Pb^{2+} 缺陷。因此,使用具有给电子特性的 Lewis 碱可以钝化表面 Pb^{2+} 缺陷,进而提升器件 PCE 并增强稳定性。

早期, Noel 等^[55]报道了使用廉价的噻吩及吡啶对 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 膜表面进行后处理的方法。噻吩

及吡啶中富电子的 S、N 可钝化晶体表面配位不足的 Pb^{2+} ,从而将薄膜光致发光寿命延长了近一个数量级(图 5(e))。黄劲松课题组^[56]引入含有多个 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的 1,1-二氰基亚甲基-3-茛酮(1,1-Dicyanomethylene-3-indanone, IDIC)作为 Lewis 碱对钙钛矿表面进行后处理。IDIC 通过 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 与钙钛矿表面未配位的 Pb^{2+} 或铅簇形成 Lewis 加合物,有效减少了非辐射复合损失。由此获得的 MAPbI_3 基 PVSCs 的 PCE 稳定在 19.5%。研究发现晶界是多晶钙钛矿膜首先发生降解的位点^[57]和离子迁移的主要通道^[58]。

因此,解决晶界引起的稳定性问题具有重要地位。Liu 等^[59]首次使用甲硫咪唑(Methimazole, MMI)对一步法制备的多晶钙钛矿膜进行后处理以减小晶界的影响。MMI 通过与晶界处残留的 PbI_2 形成 MMI- PbI_2 复合物,有效抑制了离子迁移并防止金属电极的扩散。该 PVSCs 器件效率达 20.10%,且几乎没有迟滞现象。Zeng 等^[60]在无机 CsPbI_2Br 钙钛矿膜上沉积一层聚(3-己基噻吩)(Poly(3-hexylthiophene), P3HT),对表面缺陷进行钝化并增强薄膜耐湿性。P3HT 通过噻吩单元与未配位的 Pb^{2+} 相互作用,从而降低了表面缺陷密度。所获得的器件效率达 12.02%,开路电压达到 1.32 V,并且运行稳定性超过 1000 h。后处理所用添加剂的官能团结构、位置及数量对缺陷钝化效果也有显著影响。Wang 等^[61]研究了茶碱、咖啡因及可可碱三种结构相似的分子

表 1 钙钛矿成膜过程中的添加剂及器件性能

Table 1 Additives during perovskite formation and their device performance

Additive	Perovskite	Functional group	PCE	Stability	Ref.
PbI_2	$(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$	Pb^{2+}	21.6%	—	[22]
MACl	$(\text{Cs}_x\text{FA}_y\text{MA})\text{PbBr}_x\text{I}_{1-x}$	MA^+	21.65%	N_2 , rt, 500 h, 96%	[24]
NaCl	$(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$	Na^+	20.2%	—	[26]
RbI	$\text{Rb}_5\text{Cs}_{10}\text{FAPbI}_3$	Rb^+	20.35%	N_2 , rt, 1000 h, >98%	[28]
MnCl_2	CsPbI_2Br	Mn^{2+}	13.47%	25 °C, 25%–35% RH, 35 d, 97%	[30]
NiCl_2	MAPbI_3	Ni^{2+}	20.61%	—	[31]
ZnI_2	CsPbI_2Br	Zn^{2+}	12.16%	N_2 , 60% RH, 500 h, 76%	[32]
bis-PCBM	$(\text{FAI})_{0.81}(\text{PbI}_2)_{0.85}(\text{MABr})_{0.15}(\text{PbBr}_2)_{0.15}$	Fullerene	20.8%	Air, 65 °C, 60% RH, 44 d, 90.1%	[35]
Caffeine	MAPbI_3	O donor	20.25%	N_2 , 85 °C, 1300 h, 86%	[41]
PVP	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	N donor	20.2%	N_2 , 2500 h, 85%	[42]
PMMA	$(\text{FAI})_{0.81}(\text{PbI}_2)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$	O donor	21.6%	Air, 60 d, 96.7%	[43]
NMP	FAPbI_3	O donor	20.19%	—	[45]
D4TBP	$\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.14}\text{PbI}_{2.55}\text{Br}_{0.45}$	N donor	21.4%	—	[47]
SP3	MAPbI_3	O, S donor	20.43%	Air, 30% RH, 30 d, 86%	[48]
EDA I_2	FASnI_3	N donor	8.9%	Air, 20 °C, 50% RH, 2000 h, >90%	[51]
RATZ	MAPbI_3	N donor	20.03%	Air, (40±5)% RH, 3500 h, 80%	[53]

作为表面钝化剂时, 分子构型对缺陷钝化效果的影响。结果表明当 $-N-H$ 与 $-C=O$ 在分子中位于最优的共轭位置时, $-N-H$ 可与钙钛矿中的 I 形成氢键, 从而促使 $-C=O$ 与反位铅缺陷成键, 提高钝化效果(图 5(f))。最后, 经茶碱处理的 PVSCs 器件 PCE 达 22.6%, 并具有长期稳定性。朱为宏课题组^[62]利用 2-巯基吡啶(2-Mercaptopyridine, 2-MP)对钙钛矿膜进行后处理将器件效率从 18.35% 提升至 20.28%。2-巯基吡啶的 N 原子及巯基中的 S 原子都可与未配位的 Pb^{2+} 配位, 因而比只有吡啶或巯基的对照组钝化效果更好。Yang 等^[63]报道了使用基于磷酸的 Lewis 酸/碱衍生物对钙钛矿表面进行后处理。结果发现 F 取代的三(五氟苯基)膦(Tris(pentafluorophenyl)phosphine, TPFPP)由于强给电子能力和疏水性而具有更好的钝化效果。优化后的 PVSCs 器件效率可达 22.02%, 并且封装器件在 85% RH 下保存 14 d 后 PCE 仍可保持初始器件的 80% 以上。最近, Park 课题组^[64]系统分析了器件光伏性能对表面钝化分子酸解离常数(pK_a)的依赖性(图 5(g))。结果发现钙钛矿薄膜经高 pK_a (10.6) 的环己基氯化铵(Cyclohexylammonium chloride, CYCl)处理后, PCE 提升至 24.98%, 而低 pK_a (4.6) 的氯化铵(ANCl)处理后 PCE 反而下降。分子中 $-N-H^+$ 键的强度对于与钙钛矿之间的相互作用以及钙钛矿薄膜表面迁移离子的形成至关重要。

2.2.2 2D/3D 钙钛矿异质结

2D 钙钛矿比 3D 钙钛矿具有更好的耐湿和耐热性, 正受到越来越多的关注。但是由于电荷传输的各向异性, 基于纯 2D 钙钛矿的光伏器件 PCE 不高^[65]。为了将 2D 钙钛矿与 3D 钙钛矿的优势整合, 在 3D 钙钛矿表面生长一层 2D 钙钛矿成为提升器件效率及稳定性的有效方法。

Koh 等^[66]通过在钙钛矿膜上旋涂丁基碘化铵(Butylammonium iodide, BAI)的异丙醇溶液, 在 3D

钙钛矿表面再次生长一层 2D 钙钛矿膜。2D 钙钛矿层不仅有效减少了缺陷和空位, 而且增强了器件的抗水性。Liu 等^[67]报道了使用五氟苯基乙铵(Pentafluorophenylethylammonium, FEA)作为氟代芳烃阳离子制备 2D A_2PbI_4 钙钛矿层的方法。2D 钙钛矿层不仅可以减少离子扩散, 而且增强了界面空穴的提取, 抑制了非辐射载流子的复合, 使得器件效率超 22%。Yoo 等^[68]使用正己基溴化铵(*N*-hexyl ammonium bromide, C_6Br)的氯仿溶液成功在 3D 钙钛矿表面生长 2D 钙钛矿层, 由此获得了 23.4% 的最佳 PCE 及 0.34 V 的最低 V_{oc} 损失。Hu 等^[69]通过在钙钛矿膜上旋涂溶于异丙醇的碘化苯乙铵(Phenylethylammonium iodide, PEAI)/MAI 制得了 2D/3D 钙钛矿异质结。原位掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS)证实形成了二维 $(PEA)_2(MA)_4(Pb_5I_{16})$ 层, 该层能够选择性地提取电荷, 从而减少非辐射复合损耗。Jiang 等^[70]也报道了利用 PEAI 制备 2D PEA_2PbI_4 层。PEA⁺中具有共轭结构的苯环可促进电荷提取, 而 I 可以填补晶界或表面的碘空位。这些钝化效应的协同作用使得制备的 PSCs 效率高达 23.32%。

由此可见, 表面后处理是另一种有效钝化钙钛矿缺陷的手段, 典型的后处理试剂及相关器件数据总结于表 2。

3 总结与展望

凭借钙钛矿晶体独特的光电特性, 钙钛矿太阳能电池在近十年获得了广泛关注并得以迅猛发展。为进一步推动钙钛矿太阳能电池向商业化迈进, 调控晶体内部、晶界及界面处的缺陷十分必要。利用钙钛矿薄膜缺陷的带电特性(富电子或缺电子), 通过离子键或配位键可以有效地对其进行钝化。一方

表 2 后处理添加剂及其相应器件性能

Table 2 Post-treatment additives and their device performance

Additive	Perovskite	Functional group	PCE	Stability	Ref.
MMI	MAPbI ₃	N, S donor	20.10%	N ₂ , 2184 h, 94%	[59]
P3HT	CsPbI ₂ Br	S donor	12.02%	N ₂ , 960 h, 90%	[60]
Theophylline	(FAPbI ₃) _x (MAPbBr ₃) _{1-x}	N, O donor	22.6%	N ₂ , 40 °C, 30%–40% RH, 500 h, >90%	[61]
2-MP	MAPbI ₃	N, S donor	20.28%	Air, 60%–70% RH, 60 d, 93%	[62]
TPFP	Cs _{0.05} FA _{0.8} MA _{0.15} Pb(I _{0.83} Br _{0.17}) ₃	P donor	22.02%	75% RH, 14 d, 63%	[63]
CYCl	FAPbI ₃	N donor	24.98%	(22±5) °C, (25±10)% RH, 1300 h, 91%	[64]
FEAI	Cs _{0.06} FA _{1.38} MA _{0.06} Pb _{1.6} I _{4.7}	2D perovskite	22.1%	Air, 40% RH, 1000 h, 90%	[67]
C ₆ Br	(FAPbI ₃) _{0.92} (MAPbBr ₃) _{0.08}	2D perovskite	23.4%	–	[68]
PEAI	FA _{1-x} MA _x PbI ₃	2D perovskite	23.32%	N ₂ , 85 °C, 500 h, >80%	[70]

面,可在成膜过程中用添加剂抑制缺陷的生成;另一方面,可通过后处理对表面缺陷进行钝化。从化学角度看,富电子缺陷可以通过金属/有机阳离子及富烯烃衍生物等 Lewis 酸进行钝化;而缺电子缺陷可以通过含 N、S、O 等给电子单元的 Lewis 碱/离子液体进行钝化。具有良好稳定性及低缺陷态密度的 2D 钙钛矿也被证明是减少表面缺陷的有效方法。

已有的研究证明,添加剂的官能团种类、数目及位置都会影响钝化效果。这需要进一步研究来指导钝化剂的结构设计与合成。例如,目前多数添加剂分子只能钝化缺电子缺陷或富电子缺陷,而具有多功能钝化作用的添加剂有待深入开发。无铅钙钛矿太阳能电池是未来重要的发展方向,而目前多数添加剂分子都以钝化未配位的 Pb^{2+} 为目的,因此有必要开发适用无铅钙钛矿的钝化方法。当前,在钙钛矿前体溶液中加入添加剂分子进行原位钝化或后处理都展现出一定的有效性,但都是基于小面积器件得出的结论。为进一步推动钙钛矿太阳能电池的商业化,需要研究廉价可行的大面积钝化方法。

借鉴添加剂对钙钛矿薄膜缺陷钝化的机理,在电荷传输层(包括电子传输层和空穴传输层)分子中引入钝化基团也可以与钙钛矿产生强相互作用,从而钝化钙钛矿薄膜的表面缺陷^[71-72]。这避免了使用添加剂造成的复杂制备工艺及高成本,是缺陷钝化的新途径。

参考文献:

- [1] XIE Z, SUN S, YAN Y, *et al.* Refractive index and extinction coefficient of $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$ perovskite photovoltaic material. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, **29(24)**: 245702.
- [2] OGA H, SAEKI A, OGOMI Y, *et al.* Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: high local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(39)**: 13818–13825.
- [3] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects. *Chemical Reviews*, 2019, **119(5)**: 3036–3103.
- [4] AMRAN A A, EIKE K, BOR L, *et al.* Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, 2020, **370(6522)**: 1300–1309.
- [5] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131(17)**: 6050–6051.
- [6] NREL, Best Research-cell Efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/cell-pv-eff-emergingpv.202001042.pdf>, accessed January, 2021.
- [7] MA C, PARK N G. A realistic methodology for 30% efficient perovskite solar cells. *Chem*, 2020, **6(6)**: 1254–1264.
- [8] XING J, WANG Q, DONG Q, *et al.* Ultrafast ion migration in hybrid perovskite polycrystalline thin films under light and suppression in single crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18(44)**: 30484–30490.
- [9] XUE J, WANG R, YANG Y. The surface of halide perovskites from nano to bulk. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5(11)**: 809–827.
- [10] CHEN B, RUDD P N, YANG S, *et al.* Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48(14)**: 3842–3867.
- [11] SHERKAR T S, MOMBLONA C, GIL-ESCRIG L, *et al.* Recombination in perovskite solar cells: significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions. *ACS Energy Letters*, 2017, **2(5)**: 1214–1222.
- [12] AZPIROZ J M, MOSCONI E, BISQUERT J, *et al.* Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8(7)**: 2118–2127.
- [13] BISCHAK C G, HETHERINGTON C L, WU H, *et al.* Origin of reversible photoinduced phase separation in hybrid perovskites. *Nano Letters*, 2017, **17(2)**: 1028–1033.
- [14] TRESS W, MARINOVA N, MOEHL T, *et al.* Understanding the rate-dependent *J-V* hysteresis, slow time component, and aging in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8(3)**: 995–1004.
- [15] YIN W J, SHI T, YAN Y. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters*, 2014, **104(6)**: 063903.
- [16] STEIRER K X, SCHULZ P, TEETER G, *et al.* Defect tolerance in methylammonium lead triiodide perovskite. *ACS Energy Letters*, 2016, **1(2)**: 360–366.
- [17] FU L, LI H, WANG L, *et al.* Defect passivation strategies in perovskites for an enhanced photovoltaic performance. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13(11)**: 4017–4056.
- [18] WANG S, JIANG Y, JUAREZ-PEREZ EMILIO J, *et al.* Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour. *Nature Energy*, 2016, **2(1)**: 16195.
- [19] LEE J W, KIM H S, PARK N G. Lewis acid-base adduct approach for high efficiency perovskite solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49(2)**: 311–319.
- [20] SUPASAI T, RUJISAMPAN N, ULLRICH K, *et al.* Formation of a passivating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$ interface during moderate heating of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layers. *Applied Physics Letters*, 2013, **103(18)**: 183906.
- [21] CHEN Q, ZHOU H, SONG T B, *et al.* Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Letters*, 2014, **14(7)**: 4158–4163.
- [22] JIANG Q, CHU Z, WANG P, *et al.* Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21. *Advanced Materials*, 2017, **29(46)**: 1703852.
- [23] SON D Y, LEE J W, CHOI Y J, *et al.* Self-formed grain boundary healing layer for highly efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Nature Energy*, 2016, **1**: 16081.
- [24] TAVAKOLI M M, SALIBA M, YADAV P, *et al.* Synergistic crystal and interface engineering for efficient and stable perovskite photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(1)**: 1802646.
- [25] YANG M, LI Z, REESE M O, *et al.* Perovskite ink with wide processing window for scalable high-efficiency solar cells. *Nature Energy*, 2017, **2**: 17038.
- [26] BI C, ZHENG X, CHEN B, *et al.* Spontaneous passivation of hybrid perovskite by sodium ions from glass substrates-mysterious enhancement of device efficiency revealed. *ACS Energy Letters*, 2017, **2(6)**: 1400–1406.
- [27] ABDI-JALEBI M, ANDAJI-GARMAROUZI Z, CACOVICH S, *et al.* Maximizing and stabilizing luminescence from halide perovskites with potassium passivation. *Nature*, 2018, **555(7697)**: 497–501.
- [28] SILVER-HAMILL T C, ANDERS H, MICHAEL S. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, **362(6413)**: 449–453.
- [29] ABDI-JALEBI M, ANDAJI-GARMAROUZI Z, PEARSON A J, *et al.* Potassium-and rubidium-passivated alloyed perovskite films: optoelectronic properties and moisture stability. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(11)**: 2671–2678.
- [30] BAI D, ZHANG J, JIN Z, *et al.* Interstitial Mn^{2+} -driven high-aspect-ratio grain growth for low-trap-density microcrystalline films for record efficiency CsPbI_2Br solar cells. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(4)**: 970–978.
- [31] GONG X, GUAN L, PAN H, *et al.* Highly efficient perovskite solar cells via nickel passivation. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(50)**: 1804286.

- [32] LU J, CHEN S C, ZHENG Q. Defect passivation of CsPbI₂Br perovskites through Zn(II) doping: toward efficient and stable solar cells. *Science China Chemistry*, 2019, **62(8)**: 1044–1050.
- [33] SHAO Y, XIAO Z, BI C, *et al.* Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH₃NH₃PbI₃ planar heterojunction solar cells. *Nature Communications*, 2014, **5**: 5784.
- [34] XU J, BUIN A, IP A H, *et al.* Perovskite-fullerene hybrid materials suppress hysteresis in planar diodes. *Nature Communications*, 2015, **6**: 7081.
- [35] ZHANG F, SHI W, LUO J, *et al.* Isomer-pure bis-PCBM-assisted crystal engineering of perovskite solar cells showing excellent efficiency and stability. *Advanced Materials*, 2017, **29(17)**: 1606806.
- [36] LI M, CHAO Y H, KANG T, *et al.* Enhanced crystallization and stability of perovskites by a cross-linkable fullerene for high-performance solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(39)**: 15088–15094.
- [37] FU Q, XIAO S, TANG X, *et al.* Amphiphilic fullerenes employed to improve the quality of perovskite films and the stability of perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(27)**: 24782–24788.
- [38] LIU X, LIN F, CHUEH C C, *et al.* Fluoroalkyl-substituted fullerene/perovskite heterojunction for efficient and ambient stable perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2016, **30**: 417–425.
- [39] LEE J W, BAE S H, HSIEH Y T, *et al.* A bifunctional Lewis base additive for microscopic homogeneity in perovskite solar cells. *Chem*, 2017, **3(2)**: 290–302.
- [40] LIU X, WU J, YANG Y, *et al.* Pyridine solvent engineering for high quality anion-cation-mixed hybrid and high performance of perovskite solar cells. *Journal of Power Sources*, 2018, **399**: 144–150.
- [41] WANG R, XUE J, MENG L, *et al.* Caffeine improves the performance and thermal stability of perovskite solar cells. *Joule*, 2019, **3(6)**: 1464–1477.
- [42] ZUO L, GUO H, DEQUILLETES D W, *et al.* Polymer-modified halide perovskite films for efficient and stable planar heterojunction solar cells. *Science Advances*, 2017, **3(8)**: e1700106.
- [43] BI D, YI C, LUO J, *et al.* Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nature Energy*, 2016, **1**: 16142.
- [44] ZHU H, ZHANG F, XIAO Y, *et al.* Suppressing defects through thiazole derivatives that modulate CH₃NH₃PbI₃ crystal growth for highly stable perovskite solar cells under dark conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(12)**: 4971–4980.
- [45] LEE J W, DAI Z, LEE C, *et al.* Tuning molecular interactions for highly reproducible and efficient formamidinium perovskite solar cells via adduct approach. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(20)**: 6317–6324.
- [46] LIU W W, HU Z L, WANG L, *et al.* Passivation of L-3-(4-pyridyl)-alanine interfacial defects of perovskite solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(6)**: 629–636.
- [47] YANG S, DAI J, YU Z, *et al.* Tailoring passivation molecular structures for extremely small open-circuit voltage loss in perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141(14)**: 5781–5787.
- [48] WU T, WANG Y, LI X, *et al.* Efficient defect passivation for perovskite solar cells by controlling the electron density distribution of donor- π -acceptor molecules. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(17)**: 1803766.
- [49] ZHANG F, ZHU K. Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(13)**: 1902579.
- [50] LI X, DAR M I, YI C, *et al.* Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid omega-ammonium chlorides. *Nature Chemistry*, 2015, **7(9)**: 703–711.
- [51] JOKAR E, CHIEN C H, FATHI A, *et al.* Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11(9)**: 2353–2362.
- [52] ZHANG Y, FEI Z, GAO P, *et al.* A strategy to produce high efficiency, high stability perovskite solar cells using functionalized ionic liquid-dopants. *Advanced Materials*, 2017, **29(36)**: 1702157.
- [53] WANG S, LI Z, ZHANG Y, *et al.* Water-soluble triazolium ionic-liquid-induced surface self-assembly to enhance the stability and efficiency of perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(15)**: 1900417.
- [54] NI Z, BAO C, LIU Y, *et al.* Resolving spatial and energetic distributions of trap states in metal halide perovskite solar cells. *Science*, 2020, **367(6484)**: 1352–1358.
- [55] 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(10)**: 9815–9821.
- [56] LIN Y, SHEN L, DAI J, *et al.* π -Conjugated Lewis base: efficient trap-passivation and charge-extraction for hybrid perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2017, **29(7)**: 1604545.
- [57] SUN Q, FASSL P, BECKER-KOCH D, *et al.* Role of microstructure in oxygen induced photodegradation of ethylammonium lead triiodide perovskite films. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(20)**: 1700977.
- [58] SHAO Y, FANG Y, LI T, *et al.* Grain boundary dominated ion migration in polycrystalline organic-inorganic halide perovskite films. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9(5)**: 1752–1759.
- [59] LIU L, HUANG S, LU Y, *et al.* Grain-boundary “Patches” by *in situ* conversion to enhance perovskite solar cells stability. *Advanced Materials*, 2018, **30(29)**: 1800544.
- [60] ZENG Q, ZHANG X, FENG X, *et al.* Polymer-passivated inorganic cesium lead mixed-halide perovskites for stable and efficient solar cells with high open-circuit voltage over 1.3 V. *Advanced Materials*, 2018, **30(9)**: 1705393.
- [61] WANG R, XUE J, WANG K L, *et al.* Constructive molecular configurations for surface-defect passivation of perovskite photovoltaics. *Science*, 2019, **366(6472)**: 1509–1513.
- [62] ZHANG H, WU Y, SHEN C, *et al.* Efficient and stable chemical passivation on perovskite surface via bidentate anchoring. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(13)**: 1803573.
- [63] YANG Z, DOU J, KOU S, *et al.* Multifunctional phosphorus-containing Lewis acid and base passivation enabling efficient and moisture-stable perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(15)**: 1910710.
- [64] LEE S H, JEONG S, SEO S, *et al.* Acid dissociation constant: a criterion for selecting passivation agents in perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*, 2021, **6**: 1612–1621.
- [65] BLANCON J C, TSAI H, NIE W, *et al.* Extremely efficient internal exciton dissociation through edge states in layered 2D perovskites. *Science*, **355(6331)**: 1288–1292.
- [66] KOH T M, SHANMUGAM V, GUO X, *et al.* Enhancing moisture tolerance in efficient hybrid 3D/2D perovskite photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(5)**: 2122–2128.
- [67] LIU Y, AKIN S, PAN L, *et al.* Ultrahydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%. *Science Advances*, 2019, **5(6)**: 2543.
- [68] 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 & Environmental Science*, 2019, **12(7)**: 2192–2199.
- [69] HU Y, SCHLIPF J, WUSSLER M, *et al.* Hybrid perovskite/perovskite heterojunction solar cells. *ACS Nano*, 2016, **10(6)**: 5999–6007.
- [70] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X, *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nature Photonics*, 2019, **13(7)**: 460–466.
- [71] ZHAO B X, YAO C, GU K, *et al.* A hole-transport material that also passivates perovskite surface defects for solar cells with improved efficiency and stability. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13(11)**: 4334–4343.
- [72] ZHOU J, YIN X, DONG Z, *et al.* Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole cored p-type semiconductors enabling 20% efficiency dopant-free perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(39)**: 13717–13721.