doi:10.14132/j.cnki.1673-5439.2021.01.002

钙钛矿太阳能电池缺陷钝化的研究进展

李兴鳌,刘 维,楚 亮

(南京邮电大学 理学院,江苏 南京 210023)

摘要:金属卤化物钙钛矿材料的太阳能电池由于其成本低廉,光电性能优异,在过去的 11 年中取得了巨大的进展。然而,在钙钛矿太阳能电池中存在着大量的有害缺陷,如钙钛矿结构内部存在间隙、空位和杂质缺陷,以及钙钛矿成膜时由于其在晶界和晶面上存在悬空键导致的大量的晶界、界面缺陷。这些有害缺陷严重影响载流子输运,阻碍了钙钛矿太阳能电池能量转换效率的进一步提高。近年来通过钝化钙钛矿太阳能电池中的缺陷提高钙钛矿太阳能电池的光电性能取得了巨大的进展。文中根据最新的研究成果总结了合适的钝化策略钝化电池中的缺陷,通过对电池中缺陷的钝化提高了钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。

关键词:钙钛矿太阳能电池;缺陷;钝化;稳定性;效率

中图分类号:O474 **文献标志码**:A **文章编号**:1673-5439(2021)01-0009-08

Recent advances on defect passivation of perovskite solar cells

LI Xing'ao, LIU Wei, CHU Liang

(School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract: In the past eleven years, solar cells based on metal halide perovskite have made great progress due to their low cost and excellent photoelectric properties. However, there are a lot of harmful defects in the perovskite solar cells, such as gaps, vacancies and impurities in the perovskite structure. In addition, during the film formation of perovskite, a large number of grain boundaries and interface defects are caused by suspended bonds on the grain boundary. These harmful defects seriously affect the carrier transport and hinder the further improvement of the power conversion efficiency of perovskite solar cells. Therefore, the latest research progress on passivated perovskite solar cells defects in recent years is summarized. According to the current research results, a suitable passivating strategy is summarized to passivate the defects in perovskite solar cells, thus improving the efficiency and the stability of perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cells; defects; passivation; stability; efficiency

在短短 11 年间的时间,钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells,PSCs)发展迅速,从最初光电转换效率(PCE)3.8% 到目前为止效率高达 25.2%[1]。钙钛矿太阳能电池有望成为光伏产业化领域中的新兴技术。钙钛矿太阳能电池优异的光电性能归因于钙钛矿材料具有高的光吸收系数($\approx 10^5$ cm^{-1}),长的载流子扩散长度(>1 μm)和高的缺陷容忍因子。此外,钙钛矿光伏组件的平均电力成本(Levelized Cost of Electricity,LCOE)为 3.5~4.9 ¢/kW·h(效率:12%,寿命:15 a)[2],成本不到晶体硅太阳能电池 LCOE 的一半[3-4]。低成本也为钙钛矿太阳能电池的进一步商业化应用提供了条件。

常用于判断太阳能电池的商业化应用的 3 个重要元素——效率、成本和寿命(或稳定性)。对钙钛矿太阳能电池而言,效率和稳定性是最需要解决的问题。与砷化镓、铜铟镓硒和碲化镉等其他薄膜光

收稿日期:2020-09-22 **本刊网址**:http://nyzr.njupt.edu.cn
基金项目:国家自然科学基金(11804166,51872145)资助项目
作者简介:李兴鳌,男,博士,教授,博士生导师,lixa@njupt.edu.cn
引用本文:李兴鳌,刘维,楚亮.钙钛矿太阳能电池缺陷钝化的研究进展[J].南京邮电大学学报(自然科学版),2021,41(1):9-16.

伏材料相似,钙钛矿薄膜往往具有本征缺陷,如间隙和空位缺陷,以及晶界和表面的杂质缺陷和晶界缺陷。这种缺陷会导致陷阱状态,从而导致光生载流子的非辐射复合。到目前为止,报道的最高 V_{OC}(开路电压)之一是 1.24 V[5](对于 1.6 eV 带隙钙钛矿吸收体),低于理论值 1.32 V[6],这与缺陷中的非辐射复合有关。这些缺陷会破坏钙钛矿材料的晶体质量,阻碍钙钛矿太阳能电池的效率进一步提高。除了效率以外,另外一个重要因素是稳定性,PSCs 的最长寿命是 10 000 h,大约一年[7],影响钙钛矿太阳能电池的稳定性有很多因素,比如水、氧、热、光等[8]。其中水和氧可以通过外部封装来解决;而光稳定性和热稳定性完全取决于材料本身的特性。研究发现,钝化缺陷不仅仅可以提高钙钛矿太阳能电池的光电性能还可以提高钙钛矿太阳能电池的稳定性。

在这里,首先介绍钙钛矿太阳能电池内部存在什么缺陷,这些缺陷是如何产生,对太阳能电池的性能和稳定性有什么影响。然后综述了近年来钝化钙钛矿太阳能电池缺陷的最新研究进展,并根据钝化缺陷的位置以及常见的钝化策略进行了分类,阐明了其钝化机理并将钝化方案与它们对滞后效应的减少、能量转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)的增加和提高电池稳定性的影响联系起来。最后,综合这些钝化策略展望最有前景的钝化方法,进一步促进钙钛矿太阳能电池的商业化应用。

1 钙钛矿太阳能电池中的缺陷

理想的太阳能电池工作时,入射光子被光敏材料如钙钛矿吸收,电子从价带激发到导带,然后利用内建电场将光生电子-空穴对分离为电子和空穴。经过扩散、输运和提取过程后,电子和空穴分别由正负电极收集。以上过程是基于理想状态的,事实上,电荷还会经历另一种过程的复合,包括俄歇复合、SRH(Shockley-Read-Hall)复合、表面和界面复合,这些都是非辐射复合。钙钛矿自身的寿命 τ_{bulk} 是与缺陷引起的 τ_{SRH}(Shockley-Read-Hall 复合)、τ_{rad}(辐射复合)和 τ_{Auger}(俄歇复合)有关[9]

$$\frac{1}{\tau_{bulk}}=\frac{1}{\tau_{rad}}+\frac{1}{\tau_{Auger}}+\frac{1}{\tau_{SRH}}$$

钝化钙钛矿的缺陷可以降低复合从而提高器件的寿命。在诸多的钙钛矿材料中,常见的钙钛矿材料如 $MAPbI_3$,MA^+($CH_3NH_3^+$) 是一价阳离子,Pb^{2+} 是二价金属阳离子,I^- 是卤素阴离子。其中 MA^+ 可以被 FA^+($NH_2-CH=NH^{2+}$) 或 Cs^+ 取代,Pb^{2+} 可以被 Sn^{2+} 取代,I^- 可以被其他卤素原子替换。零维的点空位缺陷主要包括铅空位缺陷、碘空位缺陷、间隙掺杂 I^{3-},Pb^{2+},Pb-I 反位缺陷(Pb_I, I_{Pb})[10],如图 1(a)至图 1(h)所示。点缺陷造成电子或空穴的复合中心,从而导致 SRH 复合。除了钙钛矿结构内部存在缺陷以外,在形成钙钛矿薄膜时薄膜表面存在着大量的晶界,在晶界处由于结晶取向的不同或者化学键的断裂产生缺陷,如图 1(i)至图 1(k)所示。因此,在钙钛矿太阳能电池中存在着大量的有害缺陷,如钙钛矿结构内部存在缺陷(间隙、空位和杂质缺陷);以及钙钛矿成膜时由于其在晶界和晶面上存在悬空键导致的大量的晶界、界面缺陷。

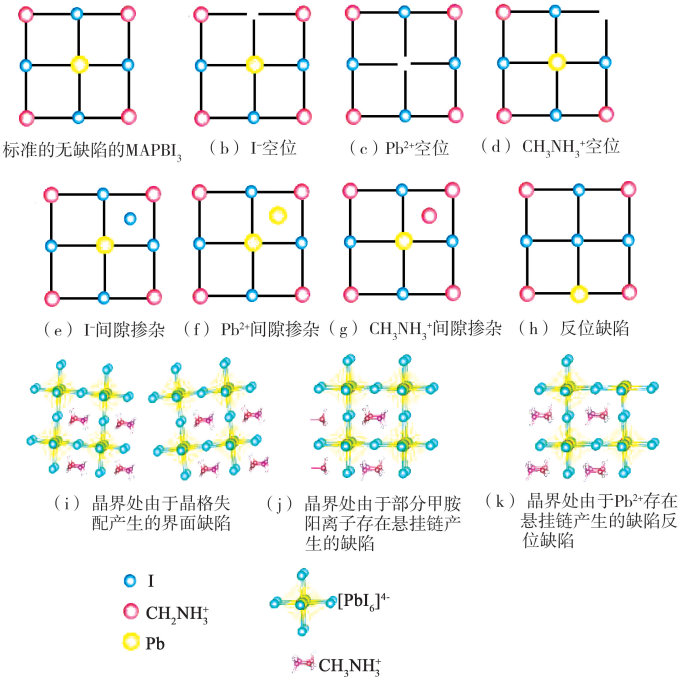


图 1 钙钛矿结构和界面处常见缺陷类型示意图

此外,缺陷对 PSCs 的其他光伏参数也有影响。传输层内部的缺陷以及传输层与电极之间的不良接触影响了电荷的提取,导致电阻串联,从而降低了 J_{SC}(短路电流)和 FF(填充因子)[11-12]。此外,缺陷如微裂缝和表面划伤导致粗糙表面反过来严重降低 FF[13-14]。因此,钝化可以改善 PSCs 中的参数,比如 J_{SC}、FF,特别是 V_{OC}。这些复合会降低钙钛矿太阳能电池的开路电压,从而成为理论极限效率的一个重要障碍。而且这些有害缺陷通过无辐射复合中心的形成严重影响载流子输运,阻碍了钙钛矿太阳能电池功率转换效率的进一步提高。钝化这些缺陷不仅可以提高钙钛矿太阳能电池的开路电压,还可以减少电池中的滞后效应提高稳定性。

2　钝化钙钛矿层缺陷的新方法

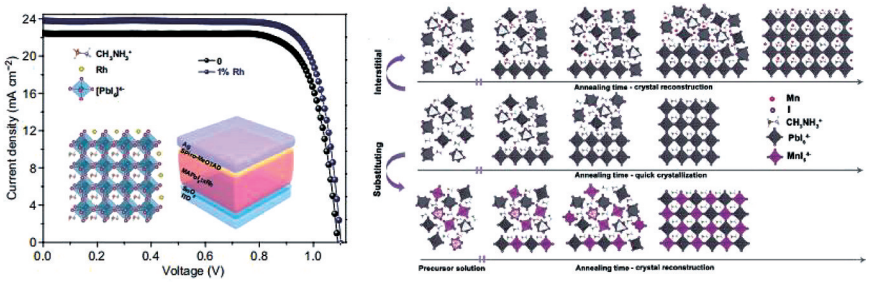
2.1　钝化钙钛矿层缺陷

2.1.1　金属阳离子钝化缺陷

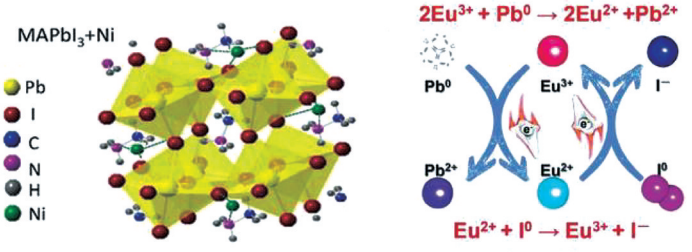
$MAPbI_3$是现在最热门研究的钙钛矿吸光材料之一。然而,这种材料的一个值得注意的问题是它的 MA^+离子在热和光的作用下容易游离出去。因此部分替换 MA^+离子是现在研究的热点,例如用 Rb^+, K^+, Na^+, Li^+,Cs^+等。Son 等系统地研究了碱金属离子对钙钛矿的钝化作用,他们在钙钛矿前驱体溶液中掺杂了 10 μmol 碱金属碘化物(LiI, NaI, KI, RbI,或 CsI),当加入 KI 的时候,滞后现象消失了[15]。KI 添加在$CH_3NH_3PbI_3$和$HC(NH_2)_2PbI_3$,以及混合阳离子/阴离子钙钛矿$FA_{0.85}MA_{0.15}PbI_{2.55}Br_{0.45}$和 $FA_{0.85}MA_{0.1}Cs_{0.05}PbI_{2.7}Br_{0.3}$中。对 LiI、NaI、KI、RbI、CsI 等碱金属碘化物的一系列实验表明,K^+是无滞后现象的钙钛矿太阳能电池的最合适元素。理论研究表明,钙钛矿太阳电池滞后现象的起源是弗仑克尔缺陷的形成。K^+可以防止弗仑克尔缺陷的形成,因为 K^+在能量上倾向于间隙位。与纯钙钛矿相比,混合钙钛矿体系中滞后现象的完全消除更为明显,这是因为形成能较低($CH_3NH_3PbI_3$ 为 -0.65 V,混合钙钛矿为-1.17 V)。无论钙钛矿的组成和器件结构如何,KI 掺杂方法适用于多种钙钛矿材料。根据这一假设作者将滞后现象的原因归结为弗仑克尔缺陷而不是 V_I的迁移,弗仑克尔缺陷是由电子在阴极的积累,K^+的加入最小化这种类型的缺陷形成。

除了碱金属以外,二价和三价金属阳离子也可以作为钝化剂[16]。黄维院士团队先后通过添加 Mn^{2+}和 Rh^{3+}减缓钙钛矿结晶,钝化钙钛矿晶界,提高了钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。Mn^{2+}添加到钙钛矿前驱体溶液中制备出高质量的钙钛矿薄膜和优异性能的 PSCs。通过第一原理计算,Mn^{2+}可以很容易地插入八面体 $[PbI_6]^{4-}$的空隙中,抑制钙钛矿结晶过程中空位缺陷的产生[17]。实验中发现锰离子的掺杂可以制备高质量的钙钛矿薄膜,减少电子空穴对的复合。当 1 mol% 的 Mn^{2+}在 $MAPbI_3$中过量掺杂时,钙钛矿膜的晶粒尺寸大于原始 $MAPbI_3$膜的晶粒尺寸。微量的 Rh^{3+}在钙钛矿成膜过程中有效钝化晶界缺陷,制备出更高效稳定的 PSCs[18]。研究发现,Rh^{3+}在钙钛矿成核过程中大量存在于晶界处,可以与碘离子进行化学键连接提高结构的稳定性,降低碘空位缺陷,制备出大的钙钛矿晶粒和光滑的钙钛矿薄膜,从而降低钙钛矿薄膜的缺陷态密度和延长载流子寿命。通过比较 $MAPbI_3$: xRh(x = 0、0.5 mol%、1 mol%、5 mol%)制备的 PSCs,会发现当 Rh^{3+}的掺杂含量为 1% 时,器件的效率由原始钙钛矿的 19.09% 提高到 20.71% 且无明显的滞后效应。

王鸣魁教授课题组将 Ni^{2+}离子引入 PbI_2前驱体溶液中,Ni^{2+}主要分布在 MA^+和 $[PbI_6]^{4-}$之间,Ni^{2+}离子可以降低反位缺陷的产生(见图 2(c))。通过优化 Ni^{2+}的含量,PSCs 的效率从 17.25% 提升到 20.61%[19]。周欢萍教授课题组通过比较 Eu^{3+}、Y^{3+}、Fe^{3+}这 3 种三价阳离子,他们发现 Eu^{3+}对 PCE 和器件稳定性都有积极的影响。即通过在钙钛矿层中引入 Eu^{3+}/Eu^{2+}的氧化还原离子对,该离子对可同时消除 Pb^0和 I^0缺陷,并在器件的工作期间内循环发挥作用[20]。基于此氧化还原离子对的引入,PSCs 的效率得到提升,特别是其长期稳定性得到显著提升。在该循环氧化还原转变过程中,Pb^0缺陷可被 Eu^{3+}氧化成 Pb^{2+}($2Eu^{3+} + Pb^0 \rightarrow 2Eu^{2+} + Pb^{2+}$),而 I^0缺陷可被生成的 Eu^{2+}还原成 I^-($Eu^{2+} + I^0 \rightarrow Eu^{3+} + I^-$)(见图 2(d))。基于 Eu^{3+}添加的器件的最高效率达到了 21.52%(认证值为 20.52%),且没有明显的迟滞现象。同时,引入 Eu^{3+}/Eu^{2+}离子对的器件表现出优异的热稳定性和光稳定性,在太阳的连续光照射或 85 ℃ 加热 1 000 h 后,器件仍可分别保持原有效率的 91%和 89%,在最大功率点处连续工作 500 h 后可以保持原有效率的 91%[20]。



(a) Rh^{3+}添加钝化晶界缺陷　　(b) Mn^{2+}添加钝化晶界缺陷



(c) Ni^{2+}添加在钙钛矿层钝化晶界缺陷　　(d) $Eu^{3+}Eu^{2+}$金属离子氧化还原反应钝化空位缺陷

图 2　金属阳离子钝化钙钛矿结构中的缺陷

2.1.2　卤素阴离子钝化缺陷

与阳离子相反,阴离子常被加入钝化铅的间隙缺陷和卤化物的空位缺陷。关于阴离子钝化的研究相对较少,通常集中在卤化物阴离子钝化方面。一般认为前驱液中过量的碘离子或单独添加碘对卤素空位有抑制作用。也有其他半径小的卤素阴离子钝化缺陷的报道,例如 Br^-, Cl^-。Br^-具有合适的半径,可以在[PbI^{6-}]八面体中调节带隙,有利于膜的形成[21]。另外一种常见的卤素阴离子如 Cl^-,通过在钙钛矿前驱体溶液中加入 $PbCl_2$、MACl 和 FACl 来钝化缺陷[22]。尽管 Cl^-在退火过程中会挥发,但 Cl^-可以减缓钙钛矿薄膜的结晶过程,残留的 Cl^-会钝化钙钛矿的晶界和表面缺陷。最近,Kim 团队报道了在纯 $FAPbI_3$中添加 MACl 钙钛矿太阳能电池的 PCE 达到 23.48%[23]。结果表明,Cl^-稳定了钙钛矿的热力学结构,降低了形成能,促进了高质量 α 相 $FAPbI_3$的形成。

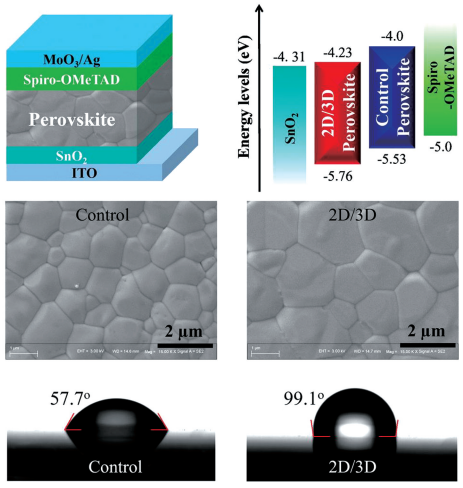
F^-作为卤素离子半径最小的离子,电负性最强,能与 Pb 形成强化学键。通过比较不同卤素离子 0.1% NaX (X = I, Br, Cl) 的添加和 DFT 理论计算研究,Li 团队认为 F^-通过与铅和 MA^+/FA^+氢键 (N−H···F) 形成[24],对铅的间隙缺陷和卤化物空位缺陷有很强的钝化作用。此外,F^-离子可能积聚在钙钛矿表面,钝化其表面缺陷。周欢萍教授团队利用氟化钠同时钝化了阴离子和阳离子空位缺陷。利用氟极高的电负性,可同时与有机阳离子形成强氢键以及与铅离子形成强离子键的双重效果。将 NaF 添加到 $(Cs_{0.05}FA_{0.54}MA_{0.41})Pb(I_{0.98}Br_{0.02})_3$中,得到了 21.46%的功率转换效率(以及经认证的 21.3%效率的电池)。在最大功率点运行1 000 h后,该器件仍保持其原始功率转换效率的 90%。除了卤素阴离子,还有其他阴离子也可以作为钝化剂。据报道,SCN^-可以通过反应中间体产物的形成减少晶界的复合[25]。

2.1.3　化学键连接和添加二维材料钝化晶界缺陷

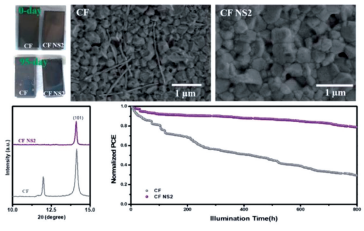
以 2-噻吩甲基铵(ThMA)为间隔阳离子,成功地制备了高效稳定的 2D/3D 杂化钙钛矿太阳能电池[26]。研究发现 ThMA 间隔阳离子掺入 3D 钙钛矿形成 2D/3D 杂化结构,能有效诱导晶体生长和取向,钝化陷阱态,从而提高载流子寿命,减少重组。优化后的器件具有 21.49% 的光电功能转换效率,1.16 V 的 V_{OC}和填充因子(FF)为 81%。更重要的是,封装的 2D/3D 杂化钙钛矿器件在环境中 1 680 h 后可维持其初始 PCE 的 99%,而只有 3D 的钙钛矿器件则下降到原来性能的 80%。重要的是,在连续光照射(100 mW/cm^2)下,2D/3D 钙钛矿器件的器件稳定性显著提高。这些结果揭示了以 ThMA 为间隔阳离子的 2D/3D 杂化钙钛矿的优异的光电性能和稳定性(见图 3(a))。除此以外,研究发现 2D$(PEA)_2PbI_4$纳米片分散到 $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$薄膜中成功地阻止了 α 相 $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$向 δ 相的转变。由于二维$(PEA)_2PbI_4$纳米片,具有较高质量的钙钛

矿薄膜有较长的载流子寿命、较低的陷阱态密度和较高的稳定性(见图 3(b))。得到的器件实现了 20.44%的高功率转换效率,这是无甲胺基钙钛矿的最高效率之一,并在 800 h 的老化研究后保留了 82% 的初始效率[27]。

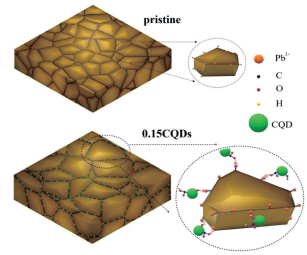
黄维院士团队通过在钙钛矿前驱体溶液中添加碳量子点(CQDs)提高了钙钛矿太阳能电池的性能(见图 3(c))。通过荧光共聚焦测试,确定了碳量子点主要分布在钙钛矿层的晶界之间。提出了碳量子点辅助钙钛矿结晶的成核过程,并解释了碳量子点在晶界处聚集的原因。CQDs 表面的羟基和羰基官能团与 Pb^{2+} 离子相互作用,在钙钛矿前驱液中形成中间相。其次,CQDs-PbI_2 中间相可以作为 $MAPbI_3$ 的非均相成核位点。钙钛矿晶体生长过程中,CQDs 在晶界处起着“杂质”和团聚体的作用。同时晶界上的铅离子悬挂键与 CQDs 表面的羟基和羰基官能团相互作用,有效减少了非辐射复合[28]。



(a) 二维材料钝化钙钛矿薄膜的晶界提高钙钛矿薄膜质量



(b) 二维材料提高钙钛矿太阳能电池的稳定性



(c) C量子点钝化钙钛矿薄膜晶界提高钙钛矿太阳能电池的性能包

图 3　二维材料和 C 量子点的化学键钝化钙钛矿晶界处缺陷

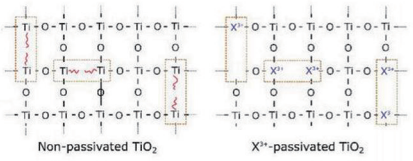
2.2　钝化传输层缺陷

2.2.1　掺杂钝化传输层缺陷

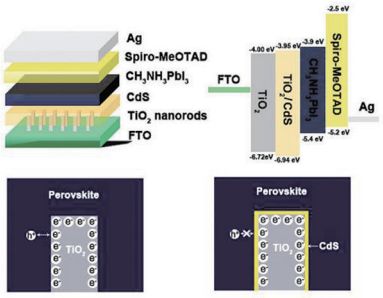
早期的研究认为传输层和钙钛矿吸收层之间的能级匹配是决定 PSCs 性能的主要因素。最近研究发现,c-TiO_2/m-TiO_2 电子传输层通过对其与钙钛矿界面层的不断优化,特别是对缺陷的优化,使钙钛矿太阳能电池获得了优异的光电性能。

在缺陷 TiO_2 材料中,一个氧原子的丢失会留下一个点缺陷和两个 Ti^{3+} 不协调原子[29](见图 4(a))。这个缺陷层本质上起着电子陷阱的作用。其密度随 O 空位密度的增加而增加,金红石相和锐钛矿相均是如此。陷阱填充和 O 解吸是提高 TiO_2 层电导率的有效方法。为了促进这些过程,杂质原子掺杂是改变 TiO_2 的电子性质的一种简单的方法[30-32]。有报道称,具有正三价的外加掺杂剂可以有效抑制不必要的陷阱状态使 TiO_2 钝化。例如,由于 Al^{3+} 的离子半径接近于 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 的离子半径,因此可以将 Al^{3+} 作为间隙加入 TiO_2 晶格中,取代 Ti^{4+},也可以同时取代两者[32]。通过这种机制,O 缺陷可以被排除在 TiO_2 晶格之外,不会产生额外的缺陷级别,从而很好地钝化了氧空位缺陷。

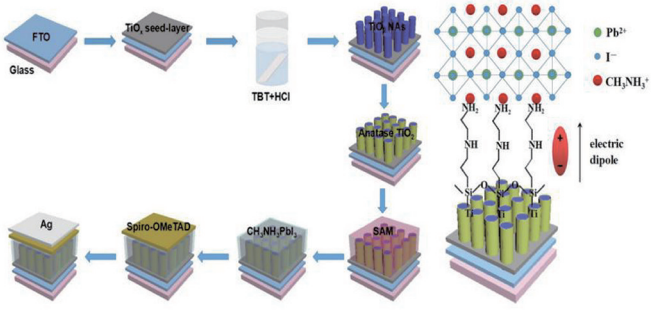
此外,Al^{3+} 的掺杂导致了 CBM 的上升,增加了 TiO_2 的能量。In 是另一种带正三价的掺杂剂,也具有钝化 TiO_2 晶格中由非化学计量 O 引起的电子缺陷的潜力。此外,In 掺杂还增加了 c-TiO_2 的电导率,使得器件 *FF* 值接近 80%。最后,In 掺杂使 c-TiO_2 层的 CBM 向上移动,改善了钙钛矿/TiO_2 界面的电学性能[33]。通过 Y 掺杂 c-TiO_2 层,也可以得到 CBM 的上升和电导率的提高[34]。有趣的是,Li 掺杂在 c-TiO_2 表面可以通过将 Ti^{4+} 部分还原为 Ti^{3+},从而促进更快的电子传输[35]。由于表面缺陷的钝化,锂处理过的器件与未处理的器件相比,具有更高的 V_{OC},表现出更好的整体性能。



(a) O空位缺陷以及掺杂正三价离子钝化二氧化钛氧空位缺陷图



(b) 硫化镉钝化二氧化钛纳米棒减少二氧化钛的氧空位缺陷提高钙钛矿太阳能电池的稳定性



(c) 单分子层钝化TiO_2表面提高钙钛矿太阳能电池的光电性能

图 4 通过掺杂和界面修饰方法钝化传输层和钙钛矿层之间的界面缺陷

2.2.2 界面修饰钝化传输层缺陷

电子传输层和空穴传输层表面悬垂键与钙钛矿界面处产生陷阱态,导致复合,降低 PCE。这些层的表面缺陷可能作为结晶位点,对钙钛矿的成核产生不利影响。因此推动了层间材料和接触钝化方法的发展。尽管 TiO_2 NAs 有着众多的优势,但由于TiO_2材料在长时间的紫外光的照射下会使其表面存在着大量的氧空位缺陷,这些缺陷会在 TiO_2内部产生缺陷能级,从而降低 PSCs 的光电性能和稳定性。因此,对 TiO_2材料进行界面修饰,降低其表面的氧空位缺陷是至关重要的。

据报道,通过引入 TiO_2@ CdS 核壳纳米棒阵列,提高了 PSCs 的效率和光稳定性[36]。在室温条件下,通过简单的化学沉积方法将 CdS 沉积在 TiO_2纳米棒阵列上。通过优化化学沉积反应的时间,最终基于 TiO_2 NAs 上沉积 10 min CdS 壳制备出 PSCs 的光电转换效率为 17.71%。同时,由于 CdS 壳层降低了 TiO_2表面的氧空位缺陷,PSCs 的光稳定性得到了极大的改善,在连续光照 10 h 后,效率仍保持着初始效率的 89%。开路电压衰减曲线和电化学阻抗谱显示 CdS 壳层可以钝化 TiO_2表面的氧空位缺陷从而抑制电子空穴对的复合,进而显著提高了 PSCs 的效率和稳定性。

自组装单层膜也对 TiO_2界面改性有许多有利影响。例如,SAM 可以通过在界面处施加偶极矩影响能级。此外,已知 SAM 通过化学键钝化无机表面状态,从而调整表面电子态。另外,SAM 还可以影响有机半导体的生长过程,从而导致不同的形态。因此,SAM 处理作为一种简单有效的界面工程方法,用于优化 TiO_2 ETL/钙钛矿层界面,以实现高效且抑制滞后效应的 PSCs。包含官能团的 SAM 可以将钙钛矿和 TiO_2层结合为化学吸附,其可以调节TiO_2层表面能以改善钙钛矿薄膜的质量并调节界面间的能级对齐以增强电荷的传输。本课题组通过选择 SAM 作为界面修饰的方法,以 N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]乙二胺作为自组装单分子膜,采用常温浸泡的方法在 TCNAs 上覆盖一层单分子层,然后通过浸泡不同时间调控单分子层的厚度,改善界面能级匹配与钙钛矿薄膜的形貌与质量,对比 PSCs 的 PCE,得出性能最好的 PSCs[37]。

3 结束语

根据近年来钝化钙钛矿太阳能电池缺陷的最新研究进展,主要研究钝化钙钛矿结构和薄膜的缺陷,以及钙钛矿和传输层的界面缺陷来提高钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性。但探索多功能型钝化剂协同钝化,既可以钝化钙钛矿自身的晶界缺陷同时又可钝化与传输层之间的界面缺陷很少报道,应是未来的研究方向。最后,通过对钝化机理的深入了解和对钝化缺陷方法的有效应用,钙钛矿太阳能电池

的光电性能和稳定性在不久的将来实现巨大的飞跃。

参考文献:

[1] CHEN Y H, TAN S Q, LI N X, et al. Self-elimination of intrinsic defects improves the low-temperature performance of perovskite photovoltaics[J]. Joule, 2020, 4(9): 1961-1976.

[2] CAI M, WU Y, CHEN H, et al. Cost-performance analysis of perovskite solar modules[J]. Advanced Science, 2017, 4(1): 1600269.

[3] LI Z Q, ZHAO Y Z, WANG X, et al. Cost analysis of perovskite tandem photovoltaics[J]. Joule, 2018, 2(8): 1559-1572.

[4] SONG Z N, MCELVANY C L, PHILLIPS A B, et al. A technoeconomic analysis of perovskite solar module manufacturing with low-cost materials and techniques[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(6): 1297-1305.

[5] SALIBA M, MATSUI T, DOMANSKI K, et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance[J]. Science, 2016, 354(6309): 206-209.

[6] TRESS W. Perovskite solar cells on the way to their radiative efficiency limit-insights into a success story of high open-circuit voltage and low recombination[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(14): 1602358.

[7] GRANCINI G, ROLDÁN-CARMONA C, ZIMMERMANN I, et al. One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15684.

[8] KIM H S, SEO J Y, PARK N G. Material and device stability in perovskite solar cells[J]. ChemSusChem, 2016, 9(18): 2528-2540.

[9] STAUB F, HEMPEL H, HEBIG J C, et al. Beyond bulk lifetimes: insights into lead halide perovskite films from time-resolved photoluminescence[J]. Physical Review Applied, 2016, 6(4): 044017.

[10] STRANKS S D, NAYAK P K, ZHANG W, et al. Formation of thin films of organic-inorganic perovskites for high-efficiency solar cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(11): 3240-3248.

[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[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(5): 1214-1222.

[12] TRESS W, MARINOVA N, MOEHL T, et al. Understanding the rate-dependent J-V hysteresis, slow time component, and aging in $CH3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells: the role of a compensated electric field[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(3): 995-1004.

[13] AZPIROZ J M, MOSCONI E, BISQUERT J, et al. Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(7): 2118-2127.

[14] KANG D H, PARK N G. On the current-voltage hysteresis in perovskite solar cells: dependence on perovskite composition and methods to remove hysteresis[J]. Advanced Materials, 2019, 31(34): 1805214.

[15] 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.

[16] YANG Y Q, WU J H, WANG X B, et al. Suppressing vacancy defects and grain boundaries via Ostwald ripening for high-performance and stable perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2020, 32(7): 1904347.

[17] LIU W, CHU L, LIU N J, et al. Efficient perovskite solar cells fabricated by manganese cations incorporated in hybrid perovskites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(38): 11943-11952.

[18] LIU W, LIU N J, JI S L, et al. Perfection of perovskite grain boundary passivation by rhodium incorporation for efficient and stable solar cells[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 1-11.

[19] GONG X, GUAN L, PAN H P, et al. Highly efficient perovskite solar cells via nickel passivation[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(50): 1804286.

[20] WANG L G, ZHOU H P, HU J N, et al. A Eu^{3+}-Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells[J]. Science, 2019, 363(6424): 265-270.

[21] KIM G Y, OH S H, NGUYEN B P, et al. Efficient carrier separation and intriguing switching of bound charges in inorganic-organic lead halide solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(12): 2355-2362.

[22] XIE F X, CHEN C C, WU Y Z, et al. Vertical recrystallization for highly efficient and stable formamidinium-based inverted-structure perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(9): 1942-1949.

[23] WANG R, XUE J J, MENG L, et al. Caffeine improves the performance and thermal stability of perovskite solar cells[J]. Joule, 2019, 3(6): 1464-1477.

[24] LI N X, TAO S X, CHEN Y H, et al. Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2019, 4(5): 408-415.

[25] KE W, XIAO C, WANG C, et al. Employing lead thiocyanate additive to reduce the hysteresis and boost the fill factor of planar perovskite solar cells[J]. Advanced Mate-

rials (Deerfield Beach, Fla), 2016, 28(26): 5214-5221.

[26] ZHOU T, LAI H T, LIU T T, et al. Highly efficient and stable solar cells based on crystalline oriented 2D/3D hybrid perovskite [J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2019, 31(32): e1901242.

[27] MA Y H, ZHANG H Y, ZHANG Y W, et al. Enhancing the performance of inverted perovskite solar cells via grain boundary passivation with carbon quantum dots[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(3): 3044-3052.

[28] HU R Y, ZHANG Y, PAEK S, et al. Enhanced stability of α-phase $FAPbI_3$ perovskite solar cells by insertion of 2D $(PEA)_2PbI_4$ nanosheets [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(16): 8058-8064.

[29] PAN X Y, YANG M Q, FU X Z, et al. Defective TiO_2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications [J]. Nanoscale, 2013, 5(9): 3601-3614.

[30] GODINHO K G, WALSH A, WATSON G W. Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO_2[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(1): 439-448.

[31] SHAO Y C, YUAN Y B, HUANG J S. Correlation of energy disorder and open-circuit voltage in hybrid perovskite solar cells[J]. Nature Energy, 2016, 1: 15001.

[32] ISLAM M M, BREDOW T, GERSON A. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutileTiO_2 from first principles [J]. Physical Review B, 2007, 76(4): 045217.

[33] PENG J, DUONG T, ZHOU X, et al. Efficient indium-doped TiO_x electron transport layers for high-performance perovskite solar cells and perovskite-silicon tandems[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(4): 1601768.

[34] LÜ Y, LI Y H, SUN H X, et al. Yttrium-doped TiO_2 nanorod arrays and application in perovskite solar cells for enhanced photocurrent density [J]. Thin Solid Films, 2018, 651: 117-123.

[35] GIORDANO F, ABATE A, CORREA BAENA J P, et al. Enhanced electronic properties in mesoporous TiO_2 via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells [J]. Nature Communications, 2016, 7: 10379.

[36] LIU W, CHU L, LIU N J, et al. Simultaneously enhanced efficiency and stability of perovskite solar cells with TiO_2@CdS core-shell nanorods electron transport layer [J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(5): 1801976.

[37] ZHANG R, LIU W, HU R Y, et al. Enhancing perovskite quality and energy level alignment of TiO_2 nanorod arrays-based solar cells via interfacial modification[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 191: 183-189.