

文章编号: 1000-7032(2023)04-0579-19

## 赝卤素阴离子工程在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展

朱云飞<sup>1</sup>, 赵雪帆<sup>1</sup>, 王成麟<sup>1</sup>, 张左林<sup>1</sup>, 宋宏伟<sup>2\*</sup>, 陈 聪<sup>1\*</sup>

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300401;

2. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要:** 金属卤化物钙钛矿太阳能电池已经能够实现 25.7% 的认证光电转化效率, 接近于晶硅太阳能电池 26.7% 的最高认证效率。众所周知,  $ABX_3$  钙钛矿材料的晶体结构组分工程在实现高效和稳定的器件方面发挥着关键作用, 尤其是近几年受到研究人员广泛关注的 X 位卤素阴离子组分工程。最近, 研究人员在引入赝卤素阴离子作为钙钛矿晶体的掺杂组分、前驱体添加剂、薄膜后处理材料、电荷传输材料、界面钝化剂以及改性剂等方面开展了多项研究工作, 结果证明赝卤素离子修饰是提高器件效率和稳定性的重要策略。本综述详细对比和总结了目前可用于钙钛矿太阳能电池的多种类型的赝卤素离子, 并对其影响钙钛矿晶体薄膜形貌、光电特性、载流子迁移特性和器件光伏特性及稳定性等方面的深入机理和作用本质进行了深入总结。同时, 本文还对目前尚未被探索开发的赝卤素离子进行了展望和分析, 以期在未来研究中能有效促进钙钛矿太阳能电池光伏特性的提升。

**关键词:** 赝卤素离子; 组分工程; 钙钛矿太阳能电池; 缺陷钝化

中图分类号: O482.31; TM914.4 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220365

## Research Progress on Application of Pseudo-halide Anion Engineering in Perovskite Solar Cells

ZHU Yunfei<sup>1</sup>, ZHAO Xuefan<sup>1</sup>, WANG Chenglin<sup>1</sup>, ZHANG Zuolin<sup>1</sup>, SONG Hongwei<sup>2\*</sup>, CHEN Cong<sup>1\*</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: songhw@jlu.edu.cn; chencong@hebut.edu.cn

**Abstract:** Metal halide perovskite solar cells have been able to achieve certified photovoltaic conversion efficiencies of 25.7%, approaching the maximum certified efficiency of 26.7% for crystalline silicon solar cells. It is well known that the component engineering of the crystal structure of  $ABX_3$  perovskite materials plays a key role in achieving efficient and stable devices, especially the component engineering of the X-site halide anion, which has received much attention from researchers in recent years. Recently, researchers have carried out several studies on the introduction of pseudo-halide anions as doping components, precursor additives, thin film post-treatment materials, charge transport materials, interfacial passivation, and modifiers for perovskite crystals, and the results demonstrate that pseudo-halide ion modification is an important strategy to improve device efficiency and stability. This review provides a detailed comparison and summary of the various types of pseudo-halide ions currently available for use in perovskite solar cells and provides an in-depth summary of the mechanisms and nature of their effects on perovskite crystal film morphology, photovoltaic properties, carrier migration properties, and device photovoltaic characteristics and stability. At the same time, this paper also provides an outlook and analysis of the currently unexplored pseudo-halide ions to effectively contribute to the enhancement of the photovoltaic properties of perovskite solar cells in future research.

收稿日期: 2022-10-18; 修订日期: 2022-11-01

基金项目: 国家自然科学基金(62004058); 河北省自然科学基金(F20202022)

Supported by National Natural Science Foundation of China(62004058); Natural Science Foundation of Hebei Province of China(F20202022)

**Key words:** pseudo-halide ions; component engineering; perovskite solar cells; defect passivation

## 1 引 言

到目前为止,钙钛矿太阳能电池(PSCs)器件的光电转换效率(PCE)已经达到了25.7%<sup>[1]</sup>。这归功于多种调控策略,如组分工程<sup>[2-4]</sup>、前驱体工程<sup>[5-7]</sup>、添加剂工程<sup>[8-12]</sup>、电荷传输层工程<sup>[13-17]</sup>以及界面工程等<sup>[18-22]</sup>。而在组分工程中,阴离子组分工程又起到了至关重要的作用。众所周知,PSCs中广泛使用的 $ABX_3$ 钙钛矿材料分子结构中(图1(a)), $A$ 是一价阳离子(如甲铵( $MA^+$ )、甲脒( $FA^+$ )、 $Cs^+$ 或 $Rb^+$ ), $B$ 是二价金属阳离子(如 $Pb^{2+}$ 或 $Sn^{2+}$ ), $X$ 是一价阴离子(如 $\Gamma^-$ 、 $Br^-$ 或 $Cl^-$ )。研究发现,通过调控 $X$ 位点的阴离子可有效地提高PSCs

的综合性能,包括半导体带隙、载流子迁移特性和稳定性等。而赝卤素离子与卤素阴离子在钙钛矿结构中具有类似的化学行为和性质。因此,赝卤素离子同样可以作为卤素离子的一种替代材料。目前人们对赝卤素离子在PSCs中的应用已经进行了大量的探索,例如,三氟乙酸根( $TFA^-$ )<sup>[23]</sup>、硫氰酸根( $SCN^-$ )<sup>[24]</sup>、甲酸根( $HCOO^-$ )<sup>[25]</sup>、醋酸根( $CH_3COO^-$ ,  $Ac^-$ )<sup>[26]</sup>、双三氟甲烷磺酰亚胺根( $TFSI^-$ )<sup>[27]</sup>、六氟磷酸根( $PF_6^-$ )<sup>[28]</sup>、四氟化硼离子( $BF_4^-$ )<sup>[3]</sup>、5-氨基戊酸根( $NH_3C_4H_9COO^-$ )<sup>[29]</sup>等等。利用赝卤素离子对PSCs的稳定性、电学性能、薄膜结晶等方面进行调控已经被证明是一种有效的方法<sup>[30-32]</sup>。

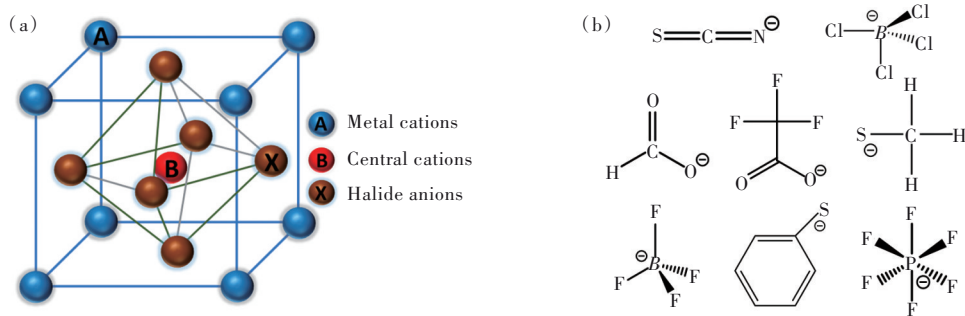


图1 (a)化学式为 $ABX_3$ 的钙钛矿晶格单元示意图,其中 $A$ 为有机(如 $MA^+$ )或金属阳离子(如 $Cs^+$ ), $B$ 为中心阳离子(如 $Pb^{2+}$ ), $X$ 为卤化物阴离子(如 $\Gamma^-$ );(b)一些常见的 $X$ 位赝卤素离子分子结构。

Fig.1 (a) Schematic diagram of a perovskite lattice unit with the chemical formula  $ABX_3$ , where  $A$  is an organic (e.g.,  $MA^+$ ) or metal cation (e.g.,  $Cs^+$ ),  $B$  is a central cation (e.g.,  $Pb^{2+}$ ), and  $X$  is a halide anion (e.g.,  $\Gamma^-$ ). (b) Molecular structures of some common  $X$ -position pseudohalide ions.

赝卤素离子除了可以被引入到光吸收材料中,还可用于传输层。自双三氟甲磺酰亚胺锂( $LiTFSI$ )成为传输层材料以来,PSCs的效率有了很大的提高<sup>[16]</sup>。但 $Li^+$ 对水分敏感,因此人们在此基础上设法用其他金属阳离子代替 $Li^+$ 提高PSCs的湿稳性,如双三氟甲烷磺酰基亚胺银( $AgTFSI$ )<sup>[33]</sup>、双三氟甲磺酰基亚胺锌( $Zn(TFSI)_2$ )<sup>[15]</sup>等。除此以外,人们还将一些其他的赝卤素离子作为离子修饰剂来改善钙钛矿与传输层之间的界面从而提高PSCs效率和稳定性,也取得了较好的效果<sup>[18, 34-35]</sup>。

虽然有文章综述了包含赝卤素材料的钝化离子<sup>[36-37]</sup>,但研究人员对于这种在游离状态下化学性质与卤素离子相似材料的分类报道不够准确,因

此我们认为有必要对其进行一个系统而全面的综述。本文重点对赝卤素离子应用于PSCs所取得的研究进展进行了介绍总结,目的是促进该类材料在光伏领域的进一步发展。

## 2 赝卤素离子的分类及特性

赝卤素离子与卤化物离子具有相似的离子半径和化学性质,具有多样的结构(图1(b)),能通过分子间作用(如氢键)或原子间作用(如共价键、离子键)等钝化钙钛矿表面及内部缺陷,提升PSCs性能。其中四氯化硼离子( $BCl_4^-$ )、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 和 $SCN^-$ 离子半径与 $\Gamma^-$ 类似且符合理想容忍因子范围( $t=0.7\sim 1$ )<sup>[38]</sup>,在钙钛矿晶格中可以调节钙钛矿稳定性、带隙、形貌和电荷传输特性等方面。而其余一些大分子赝卤素离子则对调控钙钛矿晶体的

成核和生长有一定作用。除此之外,苯硫酚离子( $C_6H_6S^-$ )和甲硫基离子( $CH_3S^-$ )离子由于具有类似的贗卤素特性,也具有一定的研究价值。因此,贗卤素离子应用于钙钛矿前驱体添加剂、后处理试剂、电荷传输层改良剂等方面潜力巨大。

### 3 贗卤素离子对钙钛矿晶体结构的调控作用

PSCs从根本上受到晶体内部和表面缺陷的影响<sup>[39-42]</sup>。缺陷会伴随着钙钛矿带隙内电子态的形成,导致载流子的非辐射复合,从而降低PSCs的光伏特性。此外,缺陷导致的离子迁移会造成钙钛矿晶体结构退化<sup>[43]</sup>。研究表明,间隙和空位的碘化物分别会形成深能级和浅能级陷阱状态<sup>[44-45]</sup>。因此,缺陷工程对于降低钙钛矿缺陷密度、提高薄膜质量至关重要。科研人员考虑利用这类与卤素离子半径相似的贗卤素离子如 $BF_4^-$ <sup>[3,8,46]</sup>、 $PF_6^-$ <sup>[47]</sup>、 $SCN^-$ <sup>[48]</sup>来钝化钙钛矿晶体缺陷,提高PSCs性能。本节将列举一些贗卤素离子以供参考。

#### 3.1 $Ac^-$

$Ac^-$ 在钙钛矿薄膜形成中具有一定的作用,这

是由于醋酸盐体系的钙钛矿具有较低的活化能<sup>[49]</sup>,这有助于减少钙钛矿晶体缺陷。Zhao等<sup>[50]</sup>于2016年将醋酸(HAc)分别引入 $PbI_2$ 基和 $PbAc_2$ 基前驱体溶液,研究了醋酸根离子对不同铅源钙钛矿薄膜的形貌、结构、电子性能和光伏性能的影响。通过以下步骤制备钙钛矿:(1)溶剂蒸发;(2)去除前驱体结构中非相关的盐;(3)去除薄膜中非相关的盐;(4)从钙钛矿晶格中去除MAI<sup>[49]</sup>。在前驱体中添加适量 $Ac^-$ 后,溶液中生成了比MAI挥发性更强的醋酸甲酯铵(MAAc),减少了非相关盐的扩散和去除时间,促进了钙钛矿过饱和溶液的形成<sup>[51]</sup>。从薄膜的SEM图(图2(a)、(b))可以看出,加入适量的HAc后薄膜质量及覆盖率均得到提高,薄膜表现出了比 $PbI_2$ 基薄膜更高的光吸收能力和更高效的载流子传输提取。制备的 $PbAc_2$ 基平面型PSCs明显优于 $PbI_2$ 基PSCs。Liang等<sup>[52]</sup>通过将乙酸正丁胺(BAAc)引入钙钛矿中代替传统的卤化物间隔基碘化正丁胺(BAI),利用第一性原理计算出BAAc更有利于优先形成纯相量子阱薄膜。相比于多量子阱薄膜,纯相量子阱膜具有光滑的表面、具有较大的晶体尺寸和较少的缺陷。

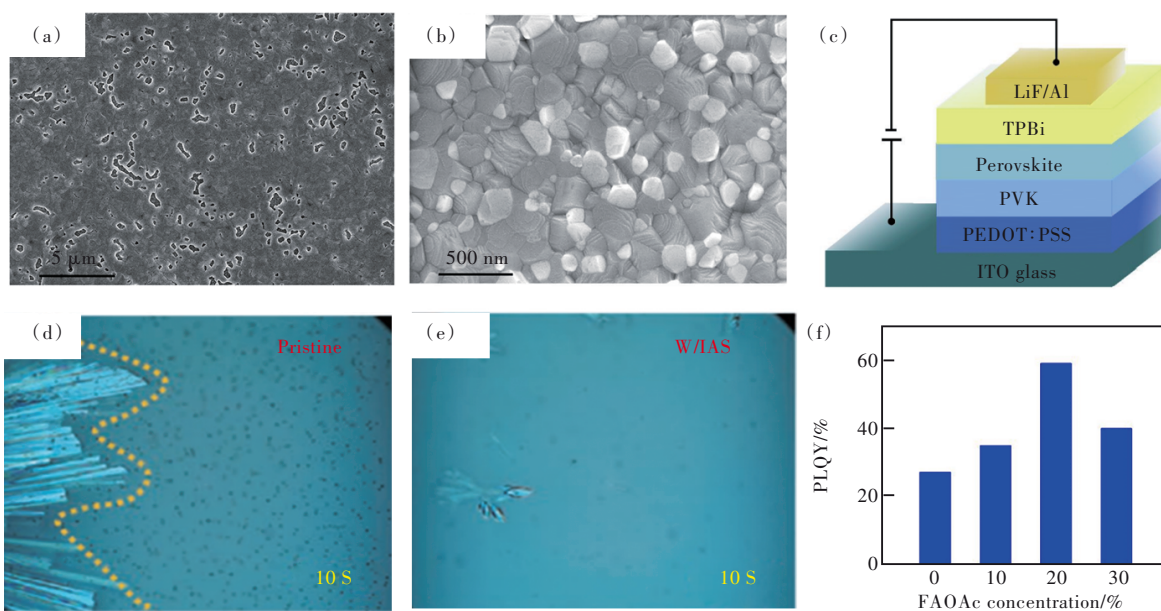


图2 (a)含有0.5 mol  $PbI_2$ 基钙钛矿薄膜的SEM图像<sup>[50]</sup>; (b)含有0.5 mol  $PbAc_2$ 基钙钛矿薄膜的SEM图像<sup>[50]</sup>; (c)PeLED的器件结构<sup>[55]</sup>; (d)、(e)模拟胶体粒子过度聚集条件下变化的光学图像<sup>[54]</sup>; (f)在365 nm紫外灯激发下不同FAOAc比例的准二维钙钛矿薄膜的PLQY图<sup>[55]</sup>。

Fig.2 (a) SEM image of perovskite film containing 0.5 mol  $PbI_2$ <sup>[50]</sup>. (b) SEM image of perovskite film containing 0.5 mol  $PbAc_2$ <sup>[50]</sup>. (c) The device structure of PeLED<sup>[55]</sup>. (d), (e) Optical images that simulate changes under conditions of excessive aggregation of colloidal particles<sup>[54]</sup>. (f) PLQY images of quasi-2D perovskite thin films with different FAOAc ratios excited by a 365 nm UV lamp<sup>[55]</sup>.

传统的  $B$  位  $Pb^{2+}$  的引入方法是加入卤化铅 ( $PbI_2$  等) 材料, 最近利用醋酸铅 ( $PbAc_2$ ) 等替代卤化铅被证明是一种非常有效的方法。  $PbAc_2 \cdot 3H_2O$  作为铅源时其中少量的水合物在钙钛矿膜表面和晶界上会伴生形成  $MAPbI_3 \cdot xH_2O$ , 获得了晶体粒径达  $100 \mu m$  的高取向钙钛矿薄膜<sup>[53]</sup>。这是由于奥斯瓦尔德熟化增长产生了一种准液态, 给  $MAPbI_3$  提供了良好的生长环境。使用这种方法获得的  $PbAc_2 \cdot 3H_2O$  基器件的 PCE 比  $PbAc_2$  基器件提升了近 40%。Xing 等<sup>[54]</sup>发现将 MAAC 作为添加剂以及采用 4-氯苯磺酸 (Cl-BSA) 钝化后, 表征结果显示该策略有效抑制了钙钛矿前驱体中胶体粒子的聚集 (图 2(d)、(e)), 减少了钙钛矿薄膜存在的针孔和晶间裂纹的微米级缺陷, 钝化了界面间的深能级陷阱, 减少了漏电现象, 制备的柔性器件最终实现了 18.12% 的 PCE。

在准二维钙钛矿薄膜中加入有机铵盐可以提高光致发光量子产率 (PLQY), 但是过量的有机铵盐会形成绝缘覆盖层, 阻碍载流子迁移, 导致低维钙钛矿 ( $n=1$  和  $n=2$ ) 相的形成。Ding 等<sup>[55]</sup>在准二维钙钛矿结构中加入不同比例的醋酸甲脒 (FAOAc), 将其转化为三维  $CsFAOAc$  钙钛矿, 并用于发光二极管 (PeLED), 结构如图 2(c) 所示。FAOAc 对 PLQY 的提升作用在于  $Ac^-$  洗去了多余的铵离子,  $FA^+$  提高了低维 ( $n=2$ ) 相的生成能。最终薄膜的 PLQY 提高至 59.9% (图 2(f)), 载流子迁移率提高至  $47.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 可有效用于发光二极管。以上研究表明,  $Ac^-$  明显对于调控钙钛矿结晶、改善晶体缺陷和增加载流子迁移率等方面具有独特的作用。

### 3.2 $HCOO^-$

$HCOO^-$  中羧基碳原子的电子密度比其他羧酸低, 因为具有共轭效应, 其羧基氧原子上的电子更偏向碳, 在钙钛矿中可以与  $Pb^{2+}$  形成金属有机络合物, 延缓钙钛矿结晶。Wang 等<sup>[56]</sup>基于密度泛函理论发现  $HCOO^-$  掺杂的立方  $MAPbI_3$  钙钛矿中形成的直接带隙材料会形成巨大的能带劈裂效应, 应用于 PSCs 吸收层可以提高 PCE。2016 年, Seo 等<sup>[25]</sup>利用离子液体甲酸甲铵 (MAFa) 在  $SnO_2$  沉积的 FTO 玻璃基底上合成了高质量的钙钛矿层, 形成了较大尺寸的晶粒, PCE 提高到 19.5%。前驱体中加入 MAFa 后 (图 3(a)), MAFa 中的  $HCOO^-$  与  $Pb^{2+}$  配位, 在后续退火过程中  $I^-$  逐步取代  $HCOO^-$ ,

直到最后  $HCOO^-$  基被完全取代。此外, 晶体分析显示纯钙钛矿的高度定向晶体没有晶格结构改变, 没有杂质相。因此, 他们认为器件性能的改善归功于  $HCOO^-$  提高了钙钛矿薄膜质量并减少了陷阱以及载流子复合。2021 年, Hui 等<sup>[57]</sup>使用 MAFa 作为钙钛矿前驱体溶剂, PSCs 实现了 24.1% 的 PCE。他们发现  $HCOO^-$  牵引着  $PbI_2$  规则排列, 形成了垂直取向生长的纳米级“离子通道” $PbI_2$  晶体结构 (图 3(c)), 这些通道加速了有机阳离子进入薄膜内部生成稳定的  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿。

$HCOO^-$  不仅具有控制成核和帮助晶粒长大的作用, 还可以与  $FA^+$  离子形成氢键网络 (图 3(b))<sup>[58]</sup>, 抑制钙钛矿薄膜中阴离子空位缺陷, 减少由于碘空位引起的离子迁移。Jeong 等<sup>[32]</sup>在钙钛矿前驱体溶液中引入 2% 的甲酸甲脒 (FAHCOO) 制备出结晶度提高、晶粒尺寸增大的 FAPbI<sub>3</sub> 钙钛矿薄膜。器件开路电压 ( $V_{oc}$ ) 达到了 1.21 V, 约为单结太阳能电池 (图 3(d)) 所能达到的理论极限的 96%<sup>[42, 59]</sup>。器件的认证效率达到 25.2%。 $HCOO^-$  与阳离子协同作用也会改善 PSCs 性能。Sakshi 等将碱金属阳离子 ( $Rb^+$ ,  $K^+$ ) 和  $HCOO^-$  整合到碱金属甲酸盐 (即甲酸铷 ( $RbHCOO$ ) 和甲酸钾 ( $KHCOO$ )) 的掺杂工程中<sup>[60]</sup>。分析表明, 掺杂少量的碱金属甲酸盐会导致晶体生长和晶界还原, 获得大尺寸的晶粒 (图 3(e)), 高质量的薄膜进一步钝化与抑制了体积和表面的缺陷。此外, 钙钛矿晶体的快速结晶是由于胶体的溶解, 而前驱体中的胶体大小在决定合成薄膜性能方面起着重要作用<sup>[61]</sup>。Noel 研究小组<sup>[62]</sup>将甲酸作为添加剂加入  $MAPbI_3$  前驱体中, 通过观察其胶体分布, 发现甲酸显著减小了前驱体中的胶体粒子, 又通过 SEM 图证实了甲酸修饰后的钙钛矿具有较高质量的薄膜。以上研究结果表明,  $HCOO^-$  对于抑制缺陷生成、提高开路电压、制备高 PCE 的 PSCs 具有显著效果。

### 3.3 $SCN^-$

$SCN^-$  的有效离子半径约为 217 pm, 与  $I^-$  的离子半径 (220 pm) 接近<sup>[63]</sup>。并且  $SCN^-$  为稳定的共振线性路易斯 (Lewis) 结构, 其中的 S 和 N 原子的孤对电子能与  $Pb^{2+}$  发生键合作用, 形成稳定的钙钛矿结构。硫氰酸盐化合物硫氰酸铅 ( $Pb(SCN)_2$ ) 常被用于钛矿前驱体以改善 PSCs 性能。这是由于其既可以作为铅源完全替代卤化铅, 也可以作为卤化铅基钙钛矿的掺杂剂<sup>[64]</sup>。2015 年, Jiang 等<sup>[65]</sup>用  $SCN^-$  取代  $MAPbI_3$  中的  $I^-$  开发了一种新型

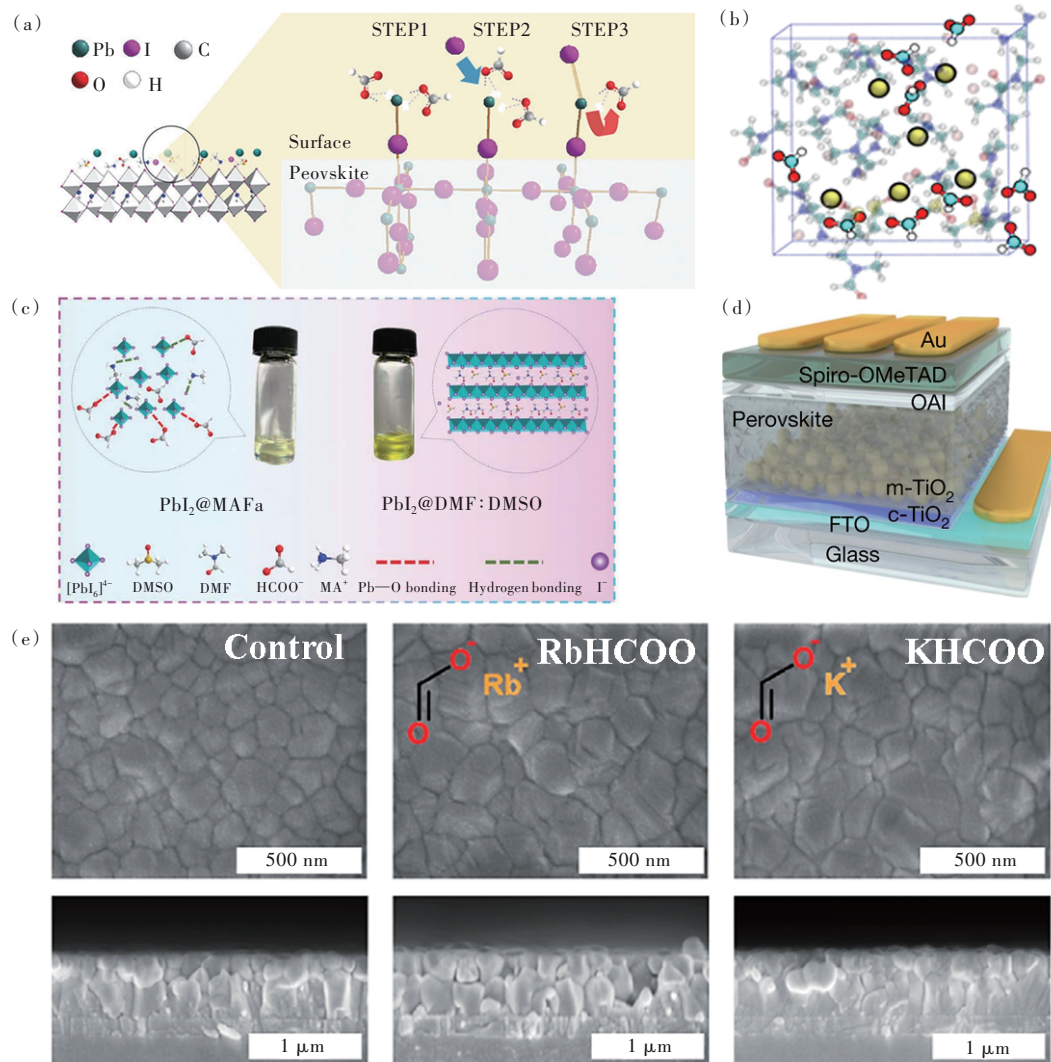


图3 (a)由甲酸盐阴离子控制的钙钛矿晶体生长机理示意图<sup>[25]</sup>; (b)  $\text{Pb}^{2+}$ 离子与  $\text{HCOO}^-$ 阴离子在钙钛矿前驱体溶液中配位作用的分子动力学快照<sup>[32]</sup>; (c)  $\text{PbI}_2$ 在MAFa和  $\text{PbI}_2$ 在DMF:DMSO溶液中相互作用的示意图<sup>[57]</sup>; (d) FAPbI<sub>3</sub>型PSCs的结构示意图<sup>[32]</sup>; (e)扫描电子显微镜测量的RbHCOO、KHCOO钙钛矿薄膜的表面和截面形貌<sup>[60]</sup>。

Fig.3 (a) Schematic illustration of the growth mechanism of perovskite crystals controlled by formate anions<sup>[25]</sup>. (b) Molecular dynamics snapshot of the coordination between  $\text{Pb}^{2+}$  ions and  $\text{HCOO}^-$  anions in perovskite precursor solutions<sup>[32]</sup>. (c) Schematic representation of the interaction of  $\text{PbI}_2$  in MAFa and  $\text{PbI}_2$  in DMF:DMSO solution<sup>[57]</sup>. (d) Schematic diagram of the structure of FAPbI<sub>3</sub>-type PSCs<sup>[32]</sup>. (e) Surface and cross-sectional morphologies of RbHCOO and KHCOO perovskite films were measured by scanning electron microscopy<sup>[60]</sup>.

钙钛矿材料  $\text{MAPb}(\text{SCN})_2\text{I}$ ,大大提高了耐水性(图4(a)、(b))。Ke等<sup>[66]</sup>发现加入  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 后提高了钙钛矿薄膜的晶粒尺寸和结晶质量,降低了电池迟滞。退火后的钙钛矿薄膜中未发现明显  $\text{SCN}^-$ 残留,这是由于结晶过程中  $\text{MA}^+$ 与  $\text{SCN}^-$ 发生反应生成了  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 气体,而  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ 气体才是造成晶粒尺寸增大和薄膜质量提高的原因。掺杂后过量的  $\text{PbI}_2$ 分布在晶界处(图4(d)、(e)),减少晶界处缺陷所造成的漏电现象,提高了  $V_{oc}$ 。Li等<sup>[67]</sup>使用硫氰酸铵( $\text{NH}_4\text{SCN}$ )调控的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$

薄膜,在未破坏其原有钙钛矿结构的同时提升了器件的PCE。Sun等<sup>[68]</sup>比较了热退火工艺和添加  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 对三阳离子钙钛矿薄膜以及器件性能的影响。结论是二者都有助于提高钙钛矿的结晶度、光吸收和光致发光(PL)寿命,还可以阻止形貌缺陷和  $\text{PbI}_2$ 相的形成,抑制电荷复合。

Tang等<sup>[69]</sup>在  $(\text{MA})_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$ 中通过第一性原理计算研究了掺入  $\text{SCN}^-$ 的作用。结果表明,在顶端位置插入不对称  $\text{SCN}^-$ 会导致  $\text{Pb-S}$ 键长缩短、 $\text{Pb-I-Pb}$ 键角减小,禁带宽度增加。这有助

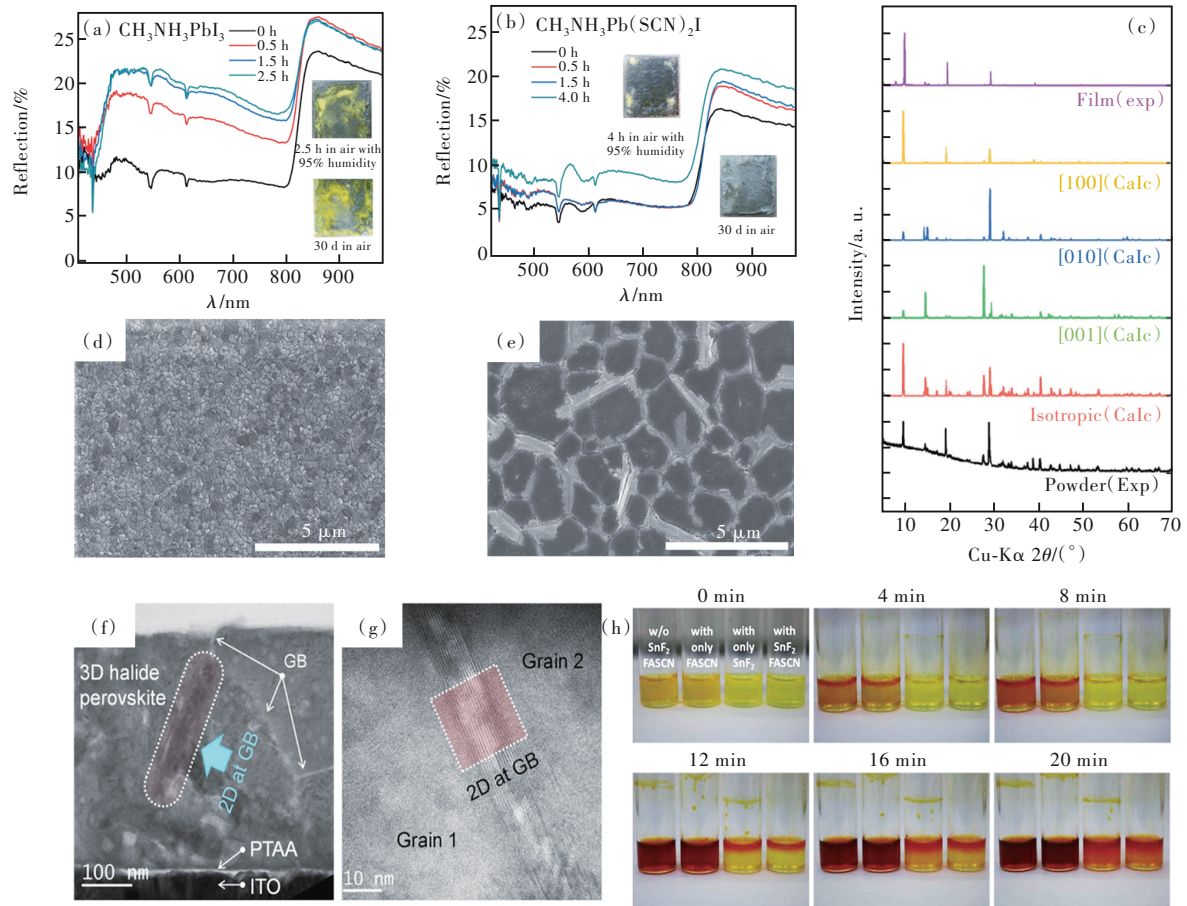


图 4  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) 和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ (b) 在相对湿度为 95% 的空气中的加速稳定性试验<sup>[65]</sup>; (c) 各种形式  $\text{MA}_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$  的实验和计算 XRD 光谱<sup>[70]</sup>; (d)、(e) 在  $\text{SnO}_2$  上沉积不含有和含有 5%  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  的钙钛矿薄膜 SEM 图<sup>[66]</sup>; (f)、(g) 显示了 3D 钙钛矿主体晶界处 2D 相的 TEM 图像<sup>[71]</sup>; (h)  $\text{SnI}_2$  溶液在 DMF:DMSO (体积比为 8:2) 溶剂中在 8 min 内变化的照片, 溶剂具有不同的添加剂成分<sup>[73]</sup>。

Fig.4 Accelerated stability test of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (a) and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ (b) in the air with a relative humidity of 95%<sup>[65]</sup>. (c) Experimental and computational XRD spectra of various forms of  $\text{MA}_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$ <sup>[70]</sup>. (d), (e) SEM images of perovskite films without and with 5%  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  deposited on  $\text{SnO}_2$ <sup>[66]</sup>. (f), (g) A TEM image of the 2D phase at the 3D perovskite host grain boundaries is shown<sup>[71]</sup>. (h) Photographs of  $\text{SnI}_2$  solutions in DMF:DMSO (8:2 by volume) solvent over 8 min with different additive compositions<sup>[73]</sup>.

于抑制 PSCs 中的载流子复合, 提高载流子寿命。Labram 等<sup>[70]</sup>通过对 XRD 光谱的研究发现  $\text{MA}_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$  薄膜在 [100] 方向上具有择优取向 (图 4(c)), 推断出 2D 层状  $\text{MA}_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$  的取向平行于基板, 这有利于提升载流子的传输效率。2020 年, Kim 等<sup>[71]</sup>发现二维  $\text{PEA}(\text{I}_{0.25}\text{SCN}_{0.75})$  层状结构可以钝化三维钙钛矿主体晶界 (图 4(f)、(g)), 制备的单片双端宽禁带钙钛矿/硅串联太阳能电池的 PCE 高达 26.7%。如果将  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  和硫氰酸胍 (GASCN) 以量比为 1:1 混合在前驱体溶液中, 可形成完全用  $\text{SCN}^-$  取代卤化物阴离子的三维钙钛矿材料  $\text{GAPb}(\text{SCN})_3$ <sup>[72]</sup>, 具有高稳定性优势; 但由于  $\text{GAPb}(\text{SCN})_3$  的低光吸收系数和  $\text{TiO}_2/$

$\text{GAPb}(\text{SCN})_3$  界面的高陷阱态密度 (DOS),  $\text{GAPb}(\text{SCN})_3$  基 PSCs 的 PCE 仅为 0.11%。

由于上述铅基 PSCs 具有较大的毒性, 因此有研究人员将目光放在了锡基 PSCs 上。但  $\text{Sn}^{2+}$  极易被氧化为  $\text{Sn}^{4+}$  产生自掺杂, 所以目前 Sn 基 PSCs 光电性能相较于 Pb 基 PSCs 还有一定的差距。正因如此, 减少  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化是 Sn 基 PSCs 研究中的重点。Kim 等<sup>[73]</sup>考虑利用适当的配体提前阻断二维锡基钙钛矿中  $\text{Sn}^{2+}$  与氧的反应。使用甲脒硫氰酸盐 (FASCN) 作为添加剂, 发现  $\text{SCN}^-$  可以与  $\text{Sn}^{2+}$  的空电子轨道配合, 抑制  $\text{Sn}^{2+}$  氧化。并且  $\text{SCN}^-$  与传统的 Sn 基抗氧化剂  $\text{SnF}_2$  共同作用时抗氧化效果更好 (图 4(h))。  $\text{SCN}^-$  作为一种常见的膺卤素掺

剂,在钙钛矿中灵活广泛地应用有助于开发更高效稳定的PSCs。

### 3.4 TFA<sup>-</sup>

TFA<sup>-</sup>是一种有机酸,其羧基的邻位碳上连有3个电负性较强的氟原子。一般来说,基于TFA<sup>-</sup>的三氟乙酸盐作为添加剂时具有一定的协同效

应。TFA<sup>-</sup>可以和半径较小的阳离子如Cs<sup>+</sup>、MA<sup>+</sup>同时进入钙钛矿晶格,延缓结晶、钝化晶界缺陷,得到高质量薄膜。Qiu等<sup>[74]</sup>利用三氟乙酸铯(CsTFA)优化后的器件PCE达到了22.82%,在相对湿度为40%~45%的空气中避光存储850 h后,未封装的设备还可以维持约91%的初始效率(图5(a))。

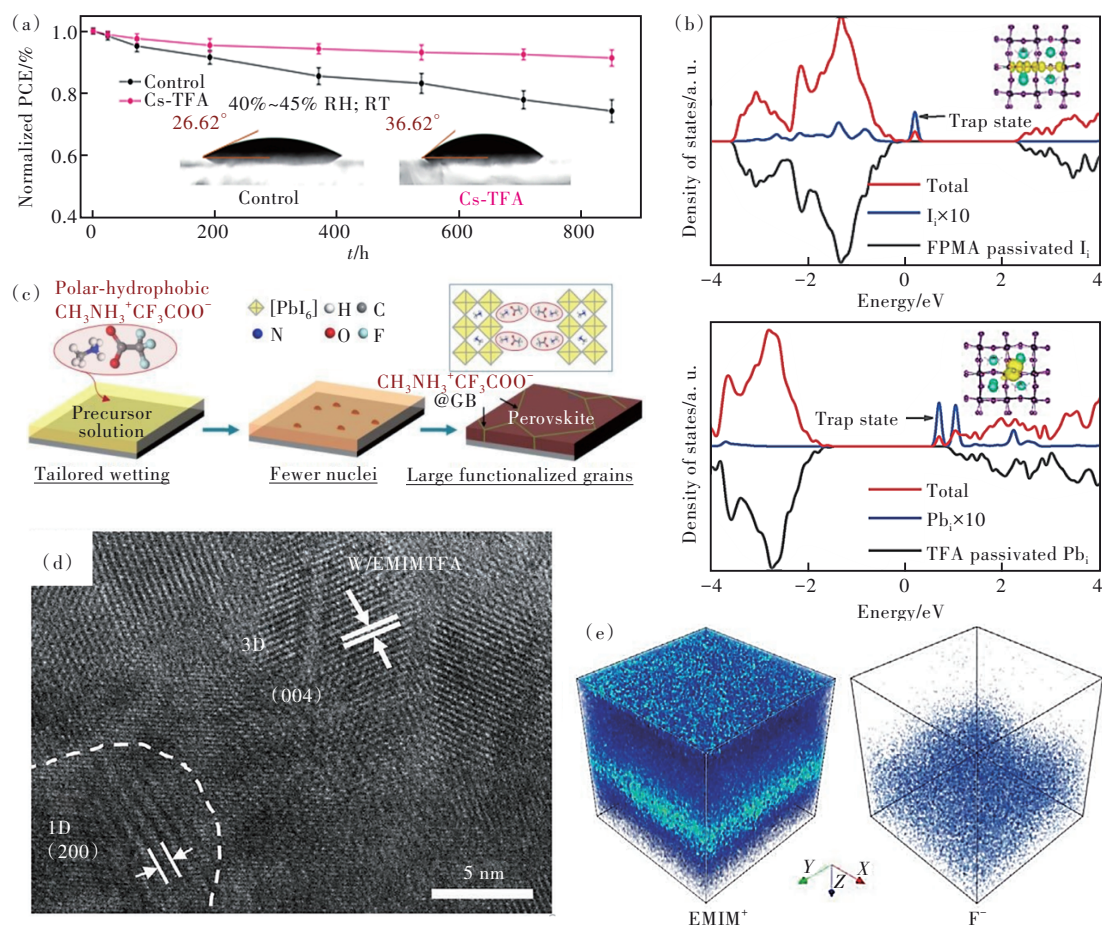


图5 (a)有无CsTFA优化的器件在相对湿度为40%~45%的空气中避光存储850 h的PCE变化<sup>[74]</sup>; (b)两种缺陷在未修饰和分别用FPMA以及TFA修饰后的DOS图<sup>[75]</sup>; (c)含MA<sup>+</sup>和TFA<sup>-</sup>离子液体添加剂诱导的MAPbI<sub>3</sub>钙钛矿薄膜晶界功能化和晶界晶化示意图<sup>[76]</sup>; (d)添加了0.5% [EMIM]TFA添加剂薄膜的HRTEM图像<sup>[77]</sup>; (e)由ToF-SIMS分析得到的[EMIM]TFA钙钛矿薄膜3D图,显示了EMIM<sup>+</sup>和F<sup>-</sup>信号在钙钛矿层中的分布<sup>[77]</sup>。

Fig.5 (a) PCE changes of devices with and without CsTFA optimization stored in air at 40%~45% relative humidity in the dark for 850 h<sup>[74]</sup>. (b) DOS maps of the two defects in unmodified and modified with FPMA and TFA, respectively<sup>[75]</sup>. (c) Schematic illustration of grain boundary functionalization and grain boundary crystallization of MAPbI<sub>3</sub> perovskite films induced by ionic liquid additives containing MA<sup>+</sup> and TFA<sup>-</sup><sup>[76]</sup>. (d) HRTEM image of thin films with 0.5% [EMIM]TFA additive<sup>[77]</sup>. (e) 3D image of [EMIM]TFA perovskite film obtained from ToF-SIMS analysis, showing the distribution of EMIM<sup>+</sup> and F<sup>-</sup> signals in the perovskite layer<sup>[77]</sup>.

虽然金属卤化物钙钛矿具有极强抵御缺陷的能力,但产生的缺陷仍然会有较强的非辐射复合,加剧器件的不稳定性。中国科学技术大学Fang等研发了一种添加剂可以实现碘和铅的双重钝化<sup>[75]</sup>。他们采用酸碱中和方法合成了4-氟苯甲基三氟乙酸铵(FPMATFA),其中的FPMA阳离子可

以与卤化物悬挂键配位钝化缺陷;同时,TFA阴离子可以与铅键合钝化缺陷。通过计算两种缺陷的态密度DOS图可以证明FPMATFA具有高钝化能力(图5(b)),器件的半衰期寿命从0.2 h提高到了14 h以上。Liu等<sup>[76]</sup>发现,MA<sup>+</sup>和TFA<sup>-</sup>添加剂可以诱导MAPbI<sub>3</sub>钙钛矿薄膜的晶粒生长和晶粒边

界功能化。如图 5(c)所示,  $\text{MA}^+$  和  $\text{TFA}^-$  含有多个氟碳基团, 这赋予了该化合物独特的极性疏水性。将 MATFA 加入  $\text{MAPbI}_3$ 、 $\text{FAPbI}_3$  和  $\text{MA}_{0.7}\text{FA}_{0.3}\text{PbI}_3$  前驱体中, 发现钙钛矿疏水性以及晶粒尺寸均大幅提高。离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐 ( $[\text{EMIM}]\text{TFA}$ ) 作为添加剂可以多层次钝化钙钛矿缺陷并且诱导形成一维  $[\text{EMIM}]\text{PbI}_3$  (图 5(d))。表征结果显示  $\text{EMIM}^+$  在钙钛矿上表面、体相内部和埋底界面均有分布, 而  $\text{TFA}^-$  主要分布在钙钛矿层底面 (图 5(e)), 这可能与  $\text{TFA}^-$  离子的定向扩散有关, 有助于提高电荷传输的效率。添加了  $[\text{EMIM}]\text{TFA}$  的  $\text{MAPbI}_3$  基 PSCs 的 PCE 达到了 22.14%<sup>[77]</sup>。TFA 作为一种最近备受关注的膺卤素离子, 其优

异的钝化缺陷效果和良好的疏水特性有助于 PSCs 的商业化应用。

### 3.5 $\text{BF}_4^-$

$\text{BF}_4^-$  也是一种有效应用钙钛矿的膺卤素离子, 氟离子提供孤对电子, 硼原子提供空轨道, 形成配位键之后, 电子共有化后可以形成一种正四面体形结构。众所周知, 由于  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{F}_x$  的容忍因子  $t$  不在 0.7~1 范围内<sup>[78]</sup>, 无法形成稳定的钙钛矿。因此, 元素周期表第 VII A 列中离子半径最小的 F 元素不能用于取代  $\text{MAPbI}_3$  中的 I 元素。而 Chung 及其同事<sup>[79]</sup>应用了含 F 的  $\text{CsSnI}_{2.95}\text{F}_{0.05}$  作为固态染料敏化太阳能电池中的空穴导体, 空穴电导率和器件性能都得到了显著改善。因此, 可以

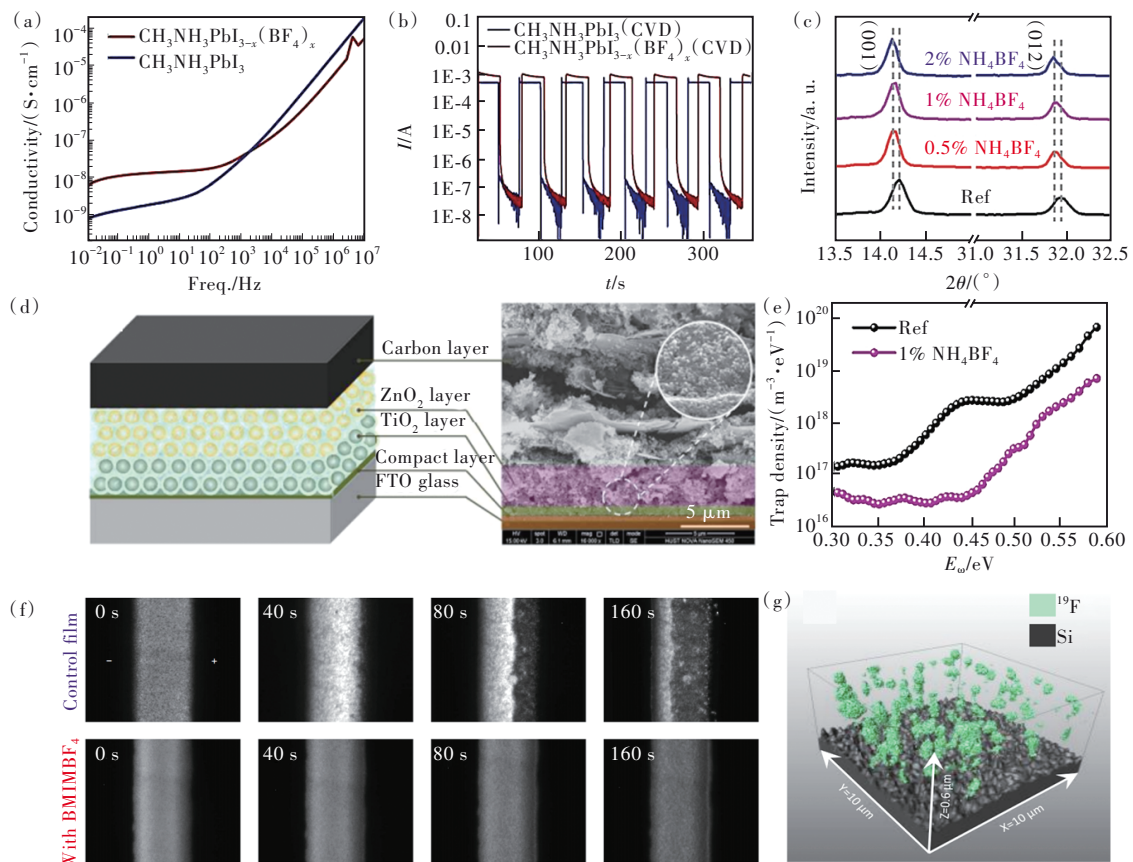


图 6 (a) 目标和控制钙钛矿与频率相关的电导率<sup>[78]</sup>; (b) 在 AM1.5 照明、零偏压下  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$  混合钙钛矿的光响应<sup>[78]</sup>; (c) (001) 和 (012) 晶面的 XRD 图<sup>[81]</sup>; (d) 无空穴传输层 PSCs 的结构图和横截面 SEM 图像<sup>[80]</sup>; (e) 有无添加  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  器件的陷阱态密度<sup>[81]</sup>; (f) 恒定外加偏压 (10 V) 下有无添加  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  的薄膜光致发光图像<sup>[8]</sup>; (g) 通过钙钛矿层的  $^{19}\text{F}^-$  信号分布情况 3D 图<sup>[46]</sup>。

Fig.6 (a) Targeting and controlling the frequency-dependent conductivity of perovskite devices<sup>[78]</sup>. (b) Photoresponse of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$  hybrid perovskites under AM1.5 illumination and zero bias<sup>[78]</sup>. (c) XRD patterns of (001) and (012) planes<sup>[81]</sup>. (d) Structural diagram and cross-sectional SEM images of hole-free PSCs<sup>[80]</sup>. (e) Density of trap states of devices with and without the addition of  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ <sup>[81]</sup>. (f) Photoluminescence images of thin films with and without the addition of  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  under constantly applied bias (10 V)<sup>[8]</sup>. (g) 3D map showing the  $^{19}\text{F}^-$  signal distribution through the perovskite layer<sup>[46]</sup>.



考虑用  $\text{BF}_4^-$  在钙钛矿中引入 F 元素。Nagane 等<sup>[78]</sup> 使用  $\text{MABF}_4$  化学气相沉积法在  $\text{PbI}_2$  薄膜上制备的  $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$  在 766 nm 处出现近带边发光, 有良好的光响应强度, 且低频电导率与  $\text{MAPbI}_3$  相比提高了一个数量级, 表现出优良的光伏潜力(图 6(a)、(b))。Sheng 等<sup>[80]</sup> 在由  $\text{MAPbI}_3$  和 5-戊酸碘化铵(5-AVAI)组成的钙钛矿前驱体溶液中添加  $\text{MABF}_4$  制备出的  $(5\text{-AVA})_{0.034}\text{MA}_{0.966}\text{PbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$  钙钛矿薄膜缺陷密度降低。无空穴传输层的 PSCs(图 6(d))的 PCE 为 15.5%, 高于对照器件(13.4%)。2019 年, Zhang 等<sup>[81]</sup> 采用  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  掺入钙钛矿获得  $\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17}\text{PbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$ 。  $\text{BF}_4^-$  和  $\text{Pb}^{2+}$  之间较弱的键合使钙钛矿晶格发生膨胀和弛豫, XRD 显示掺杂后钙钛矿的(100)晶面衍射峰向较低的  $2\theta$  移动(图 6(c))。同时,  $\text{BF}_4^-$  的有效掺入降低了钙钛矿中的陷阱密度(图 6(e)), 从而抑制了非辐射复合。将 1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐( $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ )掺入钙钛矿后提高了钙钛矿薄膜和器件的稳定性<sup>[8]</sup>。其中  $\text{BMIM}^+$  结合在多晶钙钛矿薄膜的表面和晶界, 增加薄膜对水氧的抵御能力。对照薄膜还显示出 PL 猝灭(图 6(f))的

现象, 这可能是缺陷的积累以及钙钛矿的结构退化导致的。2020 年, Lin 等<sup>[46]</sup> 将 1-丁基-1-甲基哌啶四氟硼酸盐( $\text{BMPBF}_4$ )对钙钛矿进行掺杂, 掺杂后的钙钛矿薄膜表征结果显示添加  $\text{BMPBF}_4$  后没有影响电荷载体迁移率, 反而由于 F 的多点位分布(图 6(g))有效抑制了钙钛矿的深陷阱状态。由此推测  $\text{BMPBF}_4$  可以延缓钙钛矿吸收层中杂质成分偏析和针孔的形成, 减小了缺陷态密度。  $\text{BF}_4^-$  作为一种常用于离子液体的阴离子组分, 其所具有的优异化学性能在新型可溶液加工太阳能电池领域具有广阔的应用前景。

### 3.6 $\text{BH}_4^-$

$\text{BH}_4^-$  可用于调节钙钛矿带隙及激子结合能。2016 年, Yao 等<sup>[82]</sup> 证实当二维钙钛矿  $\text{BAPbI}_4$  中的 I 被  $\text{BH}_4^-$  取代时(图 7(a)), 其带隙和激子结合能随  $\text{BH}_4^-$  含量单调增加。并且  $\text{BH}_4^-$  具有高电子亲和力, 因此  $\text{BH}_4^-$  可以用于调整二维混合钙钛矿的带隙和激子结合能。从维数的降低可以看出, 量子限制可以与  $\text{BA}_2\text{MI}_4$  杂化钙钛矿的组成变化相结合, 以产生具有改进的光电性能的材料。

Sn 基杂化卤化物钙钛矿是替代 Pb 的潜在解

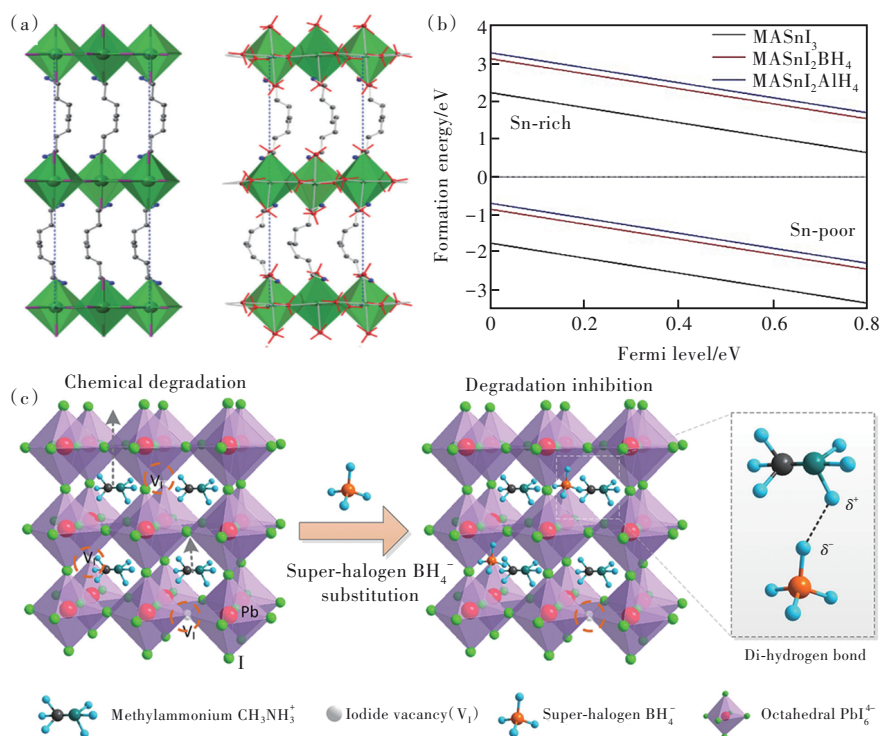


图7 (a)  $\text{BA}_2\text{MI}_4$  和  $\text{BA}_2\text{M}(\text{BH}_4)_4$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) 的晶体结构<sup>[82]</sup>; (b)  $\text{MASnI}_3$ 、 $\text{MASnI}_2\text{BH}_4$  和  $\text{MASnI}_2\text{AlH}_4$  钙钛矿中  $\text{Sn}^{2+}$  空位的缺陷形成能<sup>[83]</sup>; (c)  $\text{BH}_4^-$  与  $\text{MA}^+$  形成氢键示意图<sup>[84]</sup>。

Fig.7 (a) Crystal structures of  $\text{BA}_2\text{MI}_4$  and  $\text{BA}_2\text{M}(\text{BH}_4)_4$  ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>[82]</sup>. (b) Defect formation energies of  $\text{Sn}^{2+}$  vacancies in  $\text{MASnI}_3$ ,  $\text{MASnI}_2\text{BH}_4$  and  $\text{MASnI}_2\text{AlH}_4$  perovskites<sup>[83]</sup>. (c) Schematic diagram of hydrogen bonding between  $\text{BH}_4^-$  and  $\text{MA}^+$ <sup>[84]</sup>.

决方案。然而,空气中 $\text{Sn}^{2+}$ 的不稳定性导致 $\text{MASnI}_3$ 的重复性差,阻碍了这一目标的实现。加入 $\text{BH}_4^-$ 离子后, $\text{Sn}$ 基钙钛矿可以提高 $\text{Sn}^{2+}$ 的抗氧化性<sup>[83]</sup>,从而提高了 $\text{Sn}^{2+}$ 的缺陷形成能(图7(b))。Xu等<sup>[84]</sup>在 $\text{MAPbI}_3$ 前驱体溶液中添加四丁基硼氢化铵(TAB)获得了 $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{BH}_4)_x$ 。 $\text{BH}_4^-$ 通过氢键与 $\text{MA}^+$ 相互作用,有效抑制了内部缺陷的形成和缺陷迁移,提高了器件的效率和稳定性(图7(c))。具有 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{Perovskite}/2,2',7,7'$ -四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(spiro-OMeTAD)/Au结构的PSCs的PCE为21.10%,高于对照器件的18.43%。 $\text{BH}_4^-$ 由于具有亲核性,易进行离子转移,这极大地增强了其钝化钙钛矿中铅、碘等缺陷的能力,有望作为一种易制备的掺杂离子用于PSCs中。

#### 4 膺卤素离子对钙钛矿层的后处理

对高质量钙钛矿薄膜的可控制备是实现高效稳定PSCs的关键。选用合适的化学试剂进行后处理可以降低缺陷密度、抑制非辐射复合、保护钙钛矿免受水分影响,从而提高器件的效率和稳定性。

醋酸钾(KAc)可以作为钙钛矿底部和顶部界面层来提高PSCs的 $J_{sc}$ 。应用于p-i-n结构时,位于钙钛矿底部的KAc通过 $\text{K}^+$ 的扩散来改善钙钛矿的整体质量,并使HTL侧的价带顶(VBM)移动以利于电荷提取。应用于n-i-p结构钙钛矿顶的KAc层则使能带更匹配<sup>[85]</sup>。

用硫氰酸铵( $\text{NH}_4\text{SCN}$ )对制备好的钙钛矿薄膜进行处理可以诱导钙钛矿再结晶<sup>[86]</sup>,其反应过程分为:(1)从原始薄膜中提取部分有机阳离子;(2)重组框架;(3)钙钛矿膜的再结晶(图8(a))。 $\text{SCN}^-$ 离子只起到了二次形成钙钛矿催化剂的作用,不改变钙钛矿的成分。因此,这种后处理方法可以改变钙钛矿膜的形态,获得较高的结晶度和较低的陷阱态密度。Yu等<sup>[87]</sup>将2-噻吩乙胺硫氰酸酯(TEASCN)用于Sn-Pb混合钙钛矿表面,构建了双层准二维结构。这种双层结构可以钝化钙钛矿表面缺陷并确保载流子的有效迁移。理论模拟得出TEASCN的加入使结构在热力学上更加稳定,这为定制准二维钙钛矿结构的层数提供了可能。

$\text{BF}_4^-$ 作为后处理试剂时可以与 $\text{Gua}^+$ 协同作用,使钙钛矿薄膜晶粒尺寸变大,结晶度变高。Huang等<sup>[88]</sup>将四氟硼酸胍( $\text{GuaBF}_4$ )作为钝化层引入 $\text{MAPbI}_3/[\text{6,6}]-\text{苯基}-\text{C}_{61}-\text{丁酸甲酯}(\text{PC}_{61}\text{BM})$ 之间的界面,发现其钝化了表面缺陷且优化了界面能级排列。同时,光学和电学研究表明, $\text{GuaBF}_4$ 表面处理可以抑制陷阱辅助载流子复合损失,减少 $\text{MAPbI}_3/\text{PC}_{61}\text{BM}$ 界面处的电荷积累,促进电荷载流子的传输和提取。

Lee等<sup>[89]</sup>将1-丁基甲基咪唑六氟磷酸盐( $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ )引入钙钛矿和HTL之间的界面,有效地抑制了电荷复合。Chen等<sup>[28]</sup>使用 $\text{FAPF}_6$ 作为 $\text{FA}_{0.88}\text{Cs}_{0.12}\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜表面的后处理溶液(图8(b)),导致 $\text{I}^-$ 被 $\text{PF}_6^-$ 部分取代。不同 $\text{PF}_6^-$ 置换率

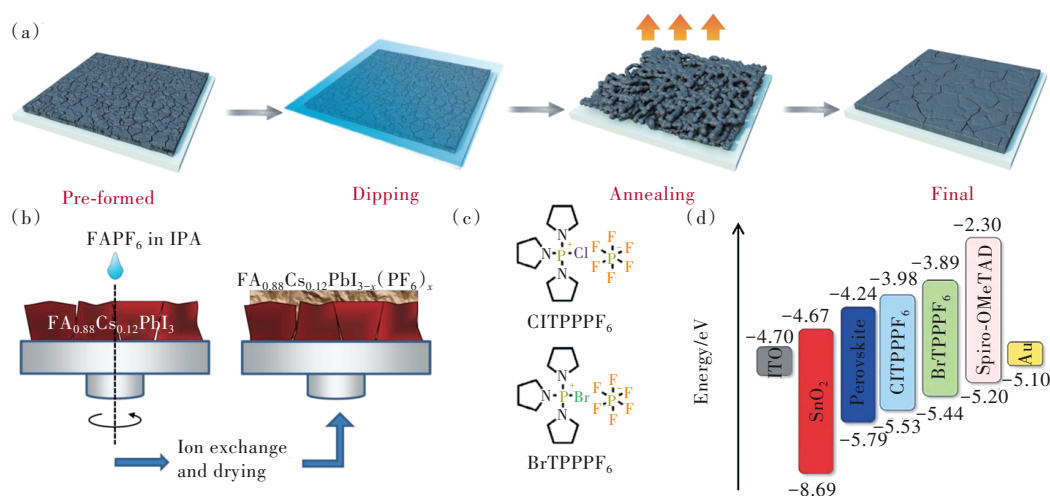


图8 (a) 钙钛矿薄膜再结晶过程示意图<sup>[86]</sup>; (b) 钙钛矿薄膜 $\text{FA}_{0.88}\text{Cs}_{0.12}\text{PbI}_{3-x}(\text{PF}_6)_x$ 形成示意图<sup>[28]</sup>; (c)  $\text{CITPPPF}_6$ 和 $\text{BrTTPPF}_6$ 结构示意图<sup>[90]</sup>; (d)  $\text{CITPPPF}_6$ 和 $\text{BrTTPPF}_6$ 修饰后器件能级排列图<sup>[90]</sup>。

Fig.8 (a) Schematic diagram of the recrystallization process of perovskite thin films<sup>[86]</sup>. (b) Schematic diagram of the formation of perovskite film  $\text{FA}_{0.88}\text{Cs}_{0.12}\text{PbI}_{3-x}(\text{PF}_6)_x$ <sup>[28]</sup>. (c) Schematic diagram of the structures of  $\text{CITPPPF}_6$  and  $\text{BrTTPPF}_6$ <sup>[90]</sup>. (d) The energy level arrangement diagram of the modified device with  $\text{CITPPPF}_6$  and  $\text{BrTTPPF}_6$ <sup>[90]</sup>.

的钙钛矿在容忍因子位于0.7~1的范围内均可形成稳定的钙钛矿。He等<sup>[90]</sup>分别用两种六氟磷酸三吡咯烷盐(CITPPPF<sub>6</sub>和BrTPPPF<sub>6</sub>)来调节钙钛矿薄膜和Spiro-OMeTAD之间的界面能级(图8(c)、(d)),使二者的能级更匹配,这有利于载流子的界面传输。以上研究结果表明,贗卤素离子对于钙钛矿层后处理方面也具有一定的效果,这需要研究人员在后续的工作中继续深入研究。

## 5 贗卤素离子对电子传输层的调控作用

PSCs的实际应用在很大程度上取决于其在实时测量条件下的效率和稳定性能。这些参数在很大程度上受电荷传输层的质量以及钙钛矿层和电荷传输层之间的界面影响<sup>[91]</sup>。TiO<sub>2</sub>是最常用的电子传输材料,但其电子迁移率低并且具有大量缺陷<sup>[92-93]</sup>。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>的迁移率明显高于

TiO<sub>2</sub>,但是,界面上的缺陷严重阻碍了电荷注入过程,导致电荷累积,降低了器件效率和稳定性。为了解决这些问题,在钙钛矿和电子传输层(ETL)界面引入修饰层可以钝化缺陷,提高电荷注入效率,实现长期稳定性。

由适当的化学连接剂诱导的异质界面处的化学相互作用对于高效、无滞后和稳定的PSCs至关重要。4-咪唑乙酸盐(ImAcHCl)可以通过酯化反应和静电相互作用充当SnO<sub>2</sub>和钙钛矿之间的化学桥梁<sup>[94]</sup>。在SnO<sub>2</sub>上引入ImAcHCl还可以提高钙钛矿薄膜的结晶度。ImAcHCl表面改性后的SnO<sub>2</sub>-PSC的平均PCE提高到20.22%<sup>[94]</sup>。

甲酸铵(HCOONH<sub>4</sub>)用于柔性钙钛矿电子传输层中的预埋添加剂,可以改善柔性基板由于大变形导致的界面残余应力 and 晶格失配<sup>[95]</sup>。HCOONH<sub>4</sub>处理后ETL中的电子提取增强,消除了钙钛矿薄膜中的残余应变和微应变松弛,降低了层内的缺陷密度,最终取得了21.9%的认证PCE。

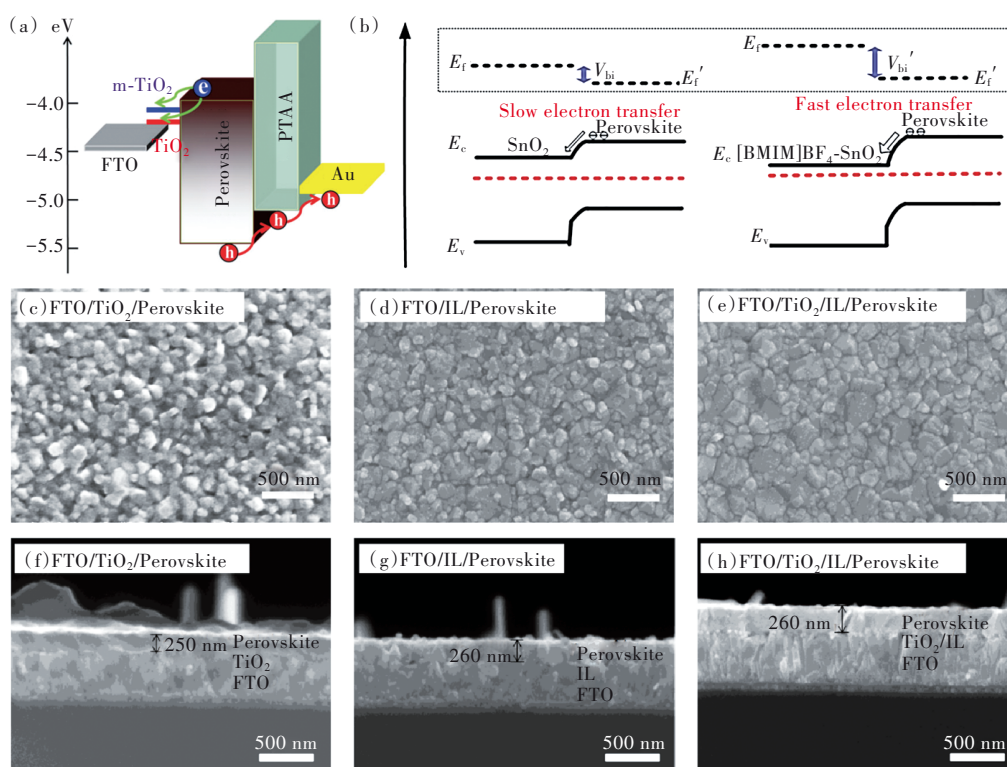


图9 (a)加入[BMIM]BF<sub>4</sub>后的钙钛矿界面能级图<sup>[96]</sup>; (b)SnO<sub>2</sub>和SnO<sub>2</sub>-BMIMBF<sub>4</sub>钙钛矿界面能级图<sup>[97]</sup>;不同衬底上钙钛矿薄膜的表面形貌和横截面SEM图像:(c)、(f)FTO/TiO<sub>2</sub>/钙钛矿;(d)、(g)FTO/IL/钙钛矿;(e)、(h)FTO/TiO<sub>2</sub>/IL/钙钛矿<sup>[35]</sup>。

Fig.9 (a) Interfacial energy level diagram of perovskite after adding [BMIM]BF<sub>4</sub><sup>[96]</sup>. (b) Interfacial energy level diagram of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-BMIMBF<sub>4</sub> perovskite<sup>[97]</sup>. Surface morphologies and cross-sectional SEM images of perovskite films on different substrates: (c), (f) FTO/TiO<sub>2</sub>/Perovskite. (d), (g) FTO/IL/Perovskite. (e), (h) FTO/TiO<sub>2</sub>/IL/Perovskite<sup>[35]</sup>.

Yang等<sup>[96]</sup>首次使用[BMIM]BF<sub>4</sub>离子液体来修饰MAPbI<sub>3</sub>基PSCs的TiO<sub>2</sub>层,实现了19.62%的

PCE,超过了当时MAPbI<sub>3</sub>基的平面太阳能电池的最高效率。结果显示,加入[BMIM]BF<sub>4</sub>不仅降低

了  $\text{TiO}_2$  的功函数(从 4.26 eV 降至 4.01 eV)(图 9(a)),还增加了电子迁移率。 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  也可诱导  $\text{SnO}_2$  与钙钛矿之间形成界面偶极层(IDL),降低 ETL 表面功函数(图 9(b)),促进电荷转移<sup>[97]</sup>。由于金属氧化物表面存在大量不饱和金属离子,导致表面存在许多氧空位<sup>[98-99]</sup>。 $\text{BF}_4^-$  与金属氧化物表面结合, $\text{BMIM}^+$  与钙钛矿结合,钝化因有机阳离子空位引起的各种缺陷<sup>[96,100]</sup>。同时, $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  也能用来修饰柔性 PSCs 的  $\text{ZnO}$  层。修饰后的  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿晶粒尺寸增大,柔性器件 PCE 从 8.59% 增加到 12.1%<sup>[101]</sup>。

Wu 等<sup>[35]</sup>分别研究了离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $[\text{EMIM}]\text{PF}_6$ )在  $\text{MAPbI}_3$  基 PSCs 中作为 ETL 修饰剂和独立 ETL 的效果。 $[\text{EMIM}]\text{PF}_6$  增加了 FTO/ $\text{TiO}_2$  或 FTO 基板的表面润湿性,促进了钙钛矿薄膜均匀覆盖(图 9(c)~(h))。经  $[\text{EMIM}]\text{PF}_6$  修饰后的  $\text{TiO}_2$  设备显示 PCE 高达 19.59%。 $[\text{EMIM}]\text{PF}_6$  独立作为 ETL 的 PSCs 实现了接近于  $\text{TiO}_2$ -ETL 基 PSCs 的 PCE(14.39%),这表明  $[\text{EMIM}]\text{PF}_6$  的电荷传输能力和  $\text{TiO}_2$  相当。Bi 等<sup>[102]</sup>成功地利用  $\text{KPF}_6$  修饰了  $\text{SnO}_2$ /钙钛矿界面。除  $\text{K}^+$  从界面扩散到钙钛矿中降低迟滞外, $\text{PF}_6^-$  还通过氢键和配位键化学连接起  $\text{SnO}_2$  和钙钛矿层,

改善了界面接触。添加  $\text{KPF}_6$  界面层的器件实现了 21.39% 的 PCE。同时,60 °C 老化 960 h 后,未封装器件保持了初始 PCE 的 80.1%。

尽管许多实验证明了含有膈卤素离子的碱金属盐中的金属阳离子通过掺杂电子传输层或者在电子传输层与钙钛矿界面间进行修饰都可以提高器件稳定以及电学性能,但人们对于膈卤素离子的掺杂效应和器件性能的影响仍有待探索。因此,我们有必要在以后的研究中探究有利于提高器件性能的更多条件。

## 6 膈卤素离子对空穴传输层的修饰作用

制备高效的 PSCs 需要设计优良的 HTL。TF-SI 属于弱路易斯碱,并且具有疏水性。 $\text{LiTFSI}$  是正置结构(n-i-p)PSCs 中常用的 HTL 层材料 Spiro-OMeTAD 的 p 型掺杂剂。已有研究证实 HTL 的  $\text{TFSI}^-$  可以迁移到钙钛矿晶界处或 ETL 界面处动态修复缺陷<sup>[103]</sup>。但  $\text{LiTFSI}$  中吸水性的  $\text{Li}^+$  也会扩散到钙钛矿层中导致器件稳定性下降。为了解决这一棘手的难题,实现工业化生产和实际应用,人们尝试了一系列新型含  $\text{TFSI}^-$  掺杂剂来取代传统的  $\text{LiTFSI}$ 。Seo 等<sup>[15]</sup>选用  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  掺杂 HTL 后发

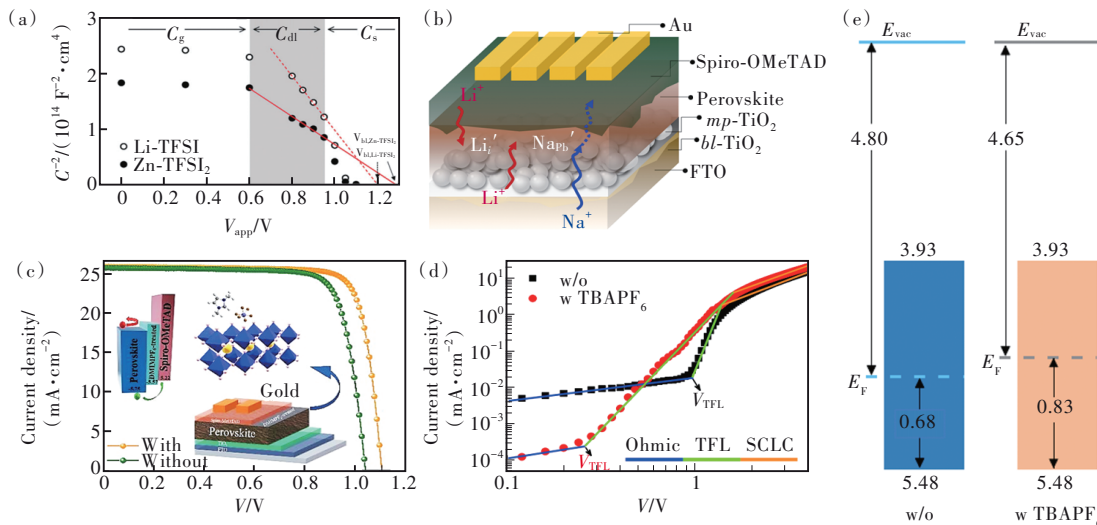


图 10 (a)使用  $\text{LiTFSI}$  (开放圆,虚线)和  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  (闭合圆,实线)作为 Spiro-OMeTAD 掺杂剂的器件的 Mott-Schottky 图<sup>[15]</sup>; (b)具有 FTO/ $\text{d-TiO}_2$ (Li 掺杂)/ $\text{mp-TiO}_2$ /( $\text{FAPbI}_3$ )<sub>0.95</sub>( $\text{MAPbBr}_3$ )<sub>0.05</sub>/Spiro-OMeTAD(w/ $\text{LiTFSI}$  和 tBP)/Au 器件结构示意图<sup>[27]</sup>; (c)未经处理的和经  $\text{DMIMPF}_6$  处理后的 PSCs 的  $J$ - $V$  曲线<sup>[34]</sup>; (d)  $\text{TBAPF}_6$  处理后的 SCLC 曲线<sup>[104]</sup>; (e) 由 UPS 光谱导出的能级示意图<sup>[104]</sup>。

Fig.10 (a) Mott-Schottky plots of devices using  $\text{LiTFSI}$  (open circles, dashed lines) and  $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$  (closed circles, solid lines) as Spiro-OMeTAD dopants<sup>[15]</sup>. (b) Schematic diagram of device structure with FTO/ $\text{d-TiO}_2$ (Li-doped)/ $\text{mp-TiO}_2$ /( $\text{FAPbI}_3$ )<sub>0.95</sub>( $\text{MAPbBr}_3$ )<sub>0.05</sub>/Spiro-OMeTAD(w/ $\text{LiTFSI}$  and tBP)/Au<sup>[27]</sup>. (c)  $J$ - $V$  curves of untreated and  $\text{DMIMPF}_6$ -treated PSCs<sup>[34]</sup>. (d) SCLC curve after  $\text{TBAPF}_6$  treatment<sup>[104]</sup>. (e) Schematic diagram of energy levels derived from UPS spectra<sup>[104]</sup>.

现PSCs的内建电场(图10(a))、复合电阻以及PCE都得到了提高。Bang等认为 $\text{Na}^+$ 迁移对PSCs的降解几乎没有影响,他们使用双三氟甲磺酰亚胺钠( $\text{NaTFSI}$ )替代 $\text{LiTFSI}$ 作为掺杂剂后制备了器件(图10(b))<sup>[27]</sup>,PCE达到了22.4%。Xu等在Spiro-OMeTAD制备过程中加入 $\text{AgTFSI}$ ,由于Spiro-OMeTAD很容易被氧化成Spiro-OMeTAD<sup>+</sup>,因此通过掺杂 $\text{AgTFSI}$ 来增加电荷载流子密度。同时,电极界面的串联电阻和电荷转移电阻降低。进一步优化 $\text{AgTFSI}$ 掺杂量后器件效率可提高20%,表现出更为优异的稳定性<sup>[33]</sup>。

钙钛矿与HTL界面间的优化调控对于PSCs在长波长光的利用以及电荷分离方面具有比较积极的意义。因此人们考虑采用一些含膈卤素离子的材料对HTL界面进行修饰,期望达到改善PSCs性能的目的。有报道采用1,3-二甲基-3-咪唑六氟磷酸盐( $\text{DMIMPF}_6$ )离子液体钝化 $\text{Cs}_{0.08}\text{FA}_{0.92}\text{PbI}_3$ 表面,能够降低钙钛矿与空穴传输层之间的能垒<sup>[34]</sup>。研究结果表明, $[\text{DMIM}]^+$ 与钙钛矿表面的 $\text{Pb}^{2+}$ 离子结合可以有效钝化Pb-I反位缺陷,显著抑制非辐射复合。 $V_{oc}$ 从1.04 V增加到1.11 V,效率得到明显提高。太阳能电池的PCE也从21.09%提高到23.25%(图10(c))。同时,由于疏水 $\text{DMIMPF}_6$ 层阻碍了水分的渗透,经 $\text{DMIMPF}_6$ 处理后的钙钛矿器件也表现出了长期的稳定性。使用同样含有

$\text{PF}_6^-$ 的四丁基铵六氟磷酸盐( $\text{TBAPF}_6$ )使费米能级( $E_F$ )更靠近导带,使钙钛矿薄膜由p型转变为n型半导体(图10(e))<sup>[104]</sup>。 $\text{TBAPF}_6$ 处理后的PSCs极限填充电压显著减小(图10(d)),表明 $\text{TBAPF}_6$ 作为钝化剂促进了电荷传输并且抑制了非辐射复合。

## 7 基于膈卤素离子电荷传输材料

膈卤素离子基化合物可以充当掺杂剂或者界面改性剂,同时也可以直接作为电荷传输材料用于PSCs。目前大多数PSCs中采用的HTL都是Spiro-OMeTAD,与此同时,人们也开发了一系列新型HTL材料。Ito等<sup>[105]</sup>于2014年首次将硫氰酸铜( $\text{CuSCN}$ )作为HTL材料,结构为TCO/ep-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/CuSCN/Au的PSCs获得了4.86%的最佳PCE。Grätzel及其同事<sup>[14]</sup>采用滴注法制备了形貌良好且致密的CuSCN层,并进一步引入了一层氧化还原石墨烯(rGO)避免Au与 $\text{SCN}^-$ 直接接触发生电势诱导产生降解。最终CuSCN作为HTL的PSCs稳定PCE提高到了20%以上,经过rGO修饰后具有极好的稳定性(图11(a))。具有类似 $\text{BF}_4^-$ 结构的一些有机材料作为HTL也有不错的效果,Ram等<sup>[106]</sup>将具有类似膈卤素离子 $\text{BF}_4^-$ 基材料SM09作为HTL材料(图12(d)),该材料具有稳定性好、空穴转移率高等优点(图11(b)),虽然

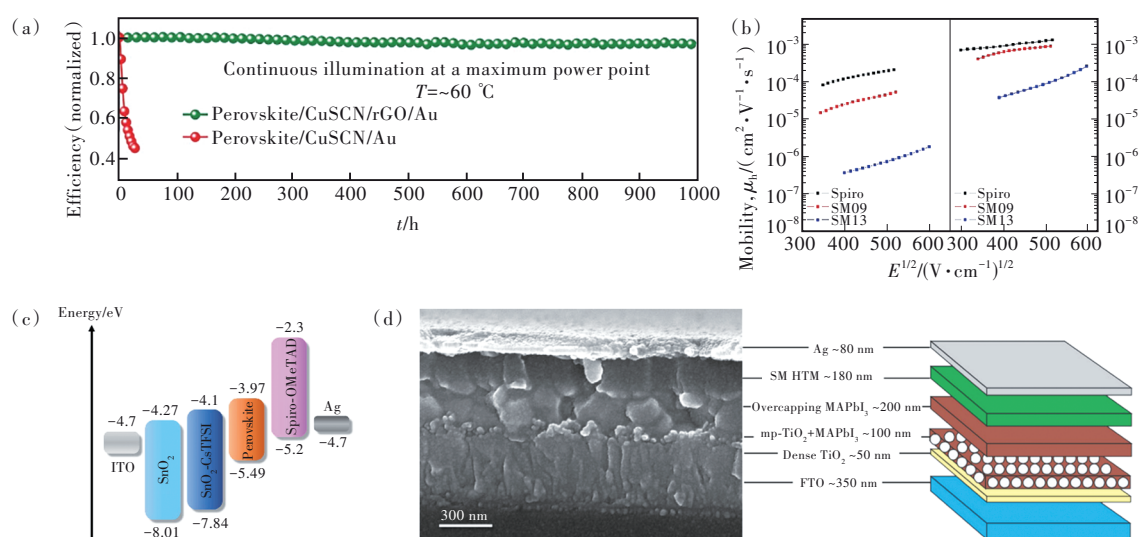


图11 (a)含有和不含薄层rGO(作为CuSCN和金属之间的间隔层)的基于CuSCN的非封装器件的稳定性<sup>[14]</sup>; (b)依赖于电场( $E^{1/2}$ )的空穴迁移率图<sup>[106]</sup>; (c)基于CsTFSI-SnO<sub>2</sub>电子传输层的能级图<sup>[107]</sup>; (d)基于SM作为HTL的器件结构示意图<sup>[106]</sup>。

Fig.11 (a) Stability of CuSCN-based unpackaged devices with and without thin rGO as a spacer between the CuSCN and gold layers<sup>[14]</sup>. (b) The plot of hole mobility dependent on electric field ( $E^{1/2}$ )<sup>[106]</sup>. (c) Energy level diagram based on CsTFSI-SnO<sub>2</sub> electron transport layer<sup>[107]</sup>. (d) Schematic diagram of device structure based on SM as HTL<sup>[106]</sup>.

目前各方面的性能低于传统的 Spiro-OMeTAD 材料,但无疑为空穴传输材料的探索做出了贡献。另外,Wei 等<sup>[107]</sup>将双三氟甲磺酰亚胺铯(CsTFSI)引入 SnO<sub>2</sub>中形成的电荷传输材料制备的器件具有较少的陷阱密度和更好的电导率,并且可以与钙钛矿之间形成匹配的能级排列(图 11(c))。电荷传输层材料对 PSCs 的效率和稳定性有重要影响,众多实验证明了膺卤素离子在电荷填充材料方面独特的潜力,我们应当在未来的工作中多加注意。

## 8 结 论

综上所述,膺卤素离子在钙钛矿前驱体材料、后处理试剂、电荷传输层界面改性剂等方面得到了大量应用,为改善 PSCs 的电学性能以及效率和稳定性等方面做出了巨大贡献。BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、BH<sub>4</sub><sup>-</sup>等部分膺卤素离子替代卤化物组成非卤化物钙钛矿可以在不破坏钙钛矿结构的前提下提高 PSCs 性能及稳定性。但这些由膺卤素离子组成的膺卤素 PSCs 在实际条件下的应用还有待我们进一步探索。而 TFA<sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、Ac<sup>-</sup>等已经被广泛探究的膺卤素离子需要在后续工作中开发更多配合的阳离子来提高器件的效率,同时还应当着重分析钙钛矿前驱体中膺卤素离子阴离子对结晶动力学、薄膜质量以及器件性能和稳定性的影响。利用含有 Ac<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>的膺卤素离子材料对钙钛矿薄膜进行后处理已被证明在减少晶界、增大晶粒尺寸、

降低缺陷态密度等方面具有一定作用。对钙钛矿薄膜的后处理也被证实可以诱导其结构的重组,这将有利于减少缺陷产生的非辐射复合。采用含膺卤素的化学交联剂钝化界面有利于减少界面传输带来的迟滞,改变晶格失配带来的缺陷影响,对开发无滞后的高效 PSCs 具有积极意义。将 NaTFSI、AgTFSI 掺杂到 HTL 中也有利于增加载流子浓度,提高效率。开发具有新型结构和功能的电荷传输层材料对于实现 PSCs 结构的优化也是十分必要的。

我们认为,将 Ac<sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>等膺卤素离子引入钙钛矿前驱体溶液或者组分中来制备 PSCs 是目前应用广泛、效果明显的调控方法。同时,这些离子在界面修饰中也具有极大的作用;OCN<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>等离子与已开发的膺卤素离子具有相似的结构或离子半径,是否也具有某些独特的作用还有待探究;已被开发的膺卤素离子也需要进一步的实验工作以期实现钙钛矿电池的商业化发展。开发更为优异的功能化离子来修饰界面将成为未来重要的研究方向,对阴阳离子的协同作用以及界面间的相互作用进行更广泛的研究是很有必要的。相信在未来,具有膺卤素离子的材料定会在提高 PSCs 的性能以及稳定性方面做出其独特的贡献。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220365>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] MIN H, LEE D Y, KIM J, *et al.* Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO<sub>2</sub> electrodes [J]. *Nature*, 2021, 598(7881): 444-450.
- [ 2 ] JEON N J, NOH J H, YANG W S, *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells [J]. *Nature*, 2015, 517(7535): 476-480.
- [ 3 ] CHEN J Z, RONG Y G, MEI A Y, *et al.* Hole-conductor-free fully printable mesoscopic solar cell with mixed-anion perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>(3-x)</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>x</sub> [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(5): 1502009-1-6.
- [ 4 ] BAI L, YAO F, WANG R, *et al.* Ion migration suppression mechanism via 4-sulfobenzoic acid monopotassium salt for 22.7% stable perovskite solar cells [J]. *Sci. China Mater.*, 2022, 65(12): 3368-3381.
- [ 5 ] GU J W, LI F M, WANG Z H, *et al.* Morphology tuning and its role in optimization of perovskite films fabricated from a novel nonhalide lead source [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(23): 2002296-1-9.
- [ 6 ] ZHANG W, SALIBA M, MOORE D T, *et al.* Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6142.
- [ 7 ] LI M J, LI H Y, ZHUANG Q X, *et al.* Stabilizing perovskite precursor by synergy of functional groups for NiO<sub>x</sub>-based inverted solar cells with 23.5% efficiency [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(35): e202206914-1-12.

- [ 8 ] BAI S, DA P M, LI C, *et al.* Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives [J]. *Nature*, 2019, 571(7764): 245-250.
- [ 9 ] GAO D Y, LI M J, YANG L Q, *et al.* 3-ammonium propionic acid: a cation tailoring crystal structure of hybrid perovskite for improving photovoltaic performance [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4(12): 14662-14670.
- [ 10 ] LI M J, GAO D Y, ZHANG B X, *et al.* Multifunctional reductive molecular modulator toward efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(10): 2100320-1-10.
- [ 11 ] YANG L Q, MA X H, SHANG X N, *et al.* Zwitterionic ionic liquid confer defect tolerance, high conductivity, and hydrophobicity toward efficient perovskite solar cells exceeding 22% efficiency [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(9): 2100352-1-10.
- [ 12 ] ZHU L H, ZHANG X, LI M J, *et al.* Trap state passivation by rational ligand molecule engineering toward efficient and stable perovskite solar cells exceeding 23% efficiency [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(20): 2100529-1-10.
- [ 13 ] CHEN J Z, SEO J Y, PARK N G. Simultaneous improvement of photovoltaic performance and stability by *in situ* formation of 2D perovskite at (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.88</sub>(CsPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.12</sub>/CuSCN interface [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(12): 1702714-1-15.
- [ 14 ] ARORA N, DAR M I, HINDERHOFER A, *et al.* Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20% [J]. *Science*, 2017, 358(6364): 768-771.
- [ 15 ] SEO J Y, KIM H S, AKIN S, *et al.* Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(10): 2985-2992.
- [ 16 ] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [ 17 ] GAO D Y, YANG L Q, MA X H, *et al.* Passivating buried interface with multifunctional novel ionic liquid containing simultaneously fluorinated anion and cation yielding stable perovskite solar cells over 23% efficiency [J]. *J. Energy Chem.*, 2022, 69: 659-666.
- [ 18 ] YANG S, CHEN S S, MOSCONI E, *et al.* Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts [J]. *Science*, 2019, 365(6452): 473-478.
- [ 19 ] CHEN J Z, KIM S G, REN X D, *et al.* Effect of bidentate and tridentate additives on the photovoltaic performance and stability of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(9): 4977-4987.
- [ 20 ] LI M J, ZHU L H, ZHANG X, *et al.* Highly efficient and stable perovskite solar cells based on E-beam evaporated SnO<sub>2</sub> and rational interface defects passivation [J]. *Nano Select*, 2022, 3(5): 956-964.
- [ 21 ] MA X H, YANG L Q, SHANG X N, *et al.* Grain boundary defect passivation by *in situ* formed wide-bandgap lead sulfate for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 426: 130685-1-8.
- [ 22 ] MENG F B, SHANG X N, GAO D Y, *et al.* Functionalizing phenethylammonium by methoxy to achieve low-dimensional interface defects passivation for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(6): 065201-1-10.
- [ 23 ] WANG H R, ZHANG X Y, WU Q Q, *et al.* Trifluoroacetate induced small-grained CsPbBr<sub>3</sub> perovskite films result in efficient and stable light-emitting devices [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 665-1-10.
- [ 24 ] ZHANG X Q, WU G, FU W F, *et al.* Orientation regulation of phenylethylammonium cation based 2D perovskite solar cell with efficiency higher than 11% [J]. *Adva. Energy Mater.*, 2018, 8(14): 1702498-1-9.
- [ 25 ] SEO J Y, MATSUI T, LUO J S, *et al.* Ionic liquid control crystal growth to enhance planar perovskite solar cells efficiency [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6(20): 1600767.
- [ 26 ] WU Y L, WAN L, FU S, *et al.* Liquid metal acetate assisted preparation of high-efficiency and stable inverted perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(23): 14136-14144.
- [ 27 ] BANG S M, SHIN S S, JEON N J, *et al.* Defect-tolerant sodium-based dopant in charge transport layers for highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4): 1198-1205.
- [ 28 ] CHEN J Z, KIM S G, PARK N G. FA<sub>0.88</sub>Cs<sub>0.12</sub>PbI<sub>3-x</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>x</sub> interlayer formed by ion exchange reaction between perovskite and hole transporting layer for improving photovoltaic performance and stability [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(40): 1801948-1-11.
- [ 29 ] ZHANG T Y, XIE L Q, CHEN L, *et al.* *In situ* fabrication of highly luminescent bifunctional amino acid crosslinked 2D/

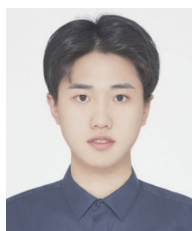
- 3D  $\text{NH}_3\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)_n$  perovskite films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(1): 1603568-1-8.
- [ 30 ] SAPAROV B, MITZI D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [ 31 ] YAN X L, HU S, ZHANG Y, *et al.* Methylammonium acetate as an additive to improve performance and eliminate *J-V* hysteresis in 2D homologous organic-inorganic perovskite solar cells [J]. *Solar Energy Mater.*, 2019, 191: 283-289.
- [ 32 ] JEONG J, KIM M, SEO J, *et al.* Pseudo-halide anion engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2021, 592(7854): 381-385.
- [ 33 ] XU B, HUANG J, ÅGREN H, *et al.* AgTFSI as p-type dopant for efficient and stable solid-state dye-sensitized and perovskite solar cells [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(12): 3252-3256.
- [ 34 ] ZHU X J, DU M Y, FENG J S, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells with imidazolium-based ionic liquid for surface passivation and charge transport [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(8): 4238-4244.
- [ 35 ] WU Q L, ZHOU W R, LIU Q, *et al.* Solution-processable ionic liquid as an independent or modifying electron transport layer for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(50): 34464-34473.
- [ 36 ] 王成麟, 张左林, 朱云飞, 等. 钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展 [J]. *物理学报*, 2022, 71(16): 166801-1-17.
- WANG C L, ZHANG Z L, ZHU Y F, *et al.* Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2022, 71(16): 166801-1-17. (in Chinese)
- [ 37 ] 赵雪帆, 朱云飞, 孟凡斌, 等. 非铅钙钛矿光伏材料与器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2022, 43(6): 817-832.
- ZHAO X F, ZHU Y F, MENG F B, *et al.* Progress of lead-free perovskite photovoltaic materials and devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(6): 817-832. (in Chinese)
- [ 38 ] SCHWARZ K, MERTZ W. Chromium(III) and the glucose tolerance factor [J]. *Arch. Biochem.*, 1959, 85: 292-295.
- [ 39 ] LUO D Y, SU R, ZHANG W, *et al.* Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, 5(1): 44-60.
- [ 40 ] JIN H D, DEBROYE E, KESHAVARZ M, *et al.* It's a trap! On the nature of localised states and charge trapping in lead halide perovskites [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(2): 397-410.
- [ 41 ] ZHOU Y, POLI I, MEGGIOLARO D, *et al.* Defect activity in metal halide perovskites with wide and narrow bandgap [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2021, 6(11): 986-1002.
- [ 42 ] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X W, *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [ 43 ] CHEN B, RUDD P N, YANG S, *et al.* Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(14): 3842-3867.
- [ 44 ] KEEBLE D J, WIKTOR J, PATHAK S K, *et al.* Identification of lead vacancy defects in lead halide perovskites [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 5566-1-7.
- [ 45 ] AMBROSIO F, MEGGIOLARO D, MOSCONI E, *et al.* Charge localization and trapping at surfaces in lead-iodide perovskites: the role of polarons and defects [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(14): 6882-6892.
- [ 46 ] LIN Y H, SAKAI N, DA P M, *et al.* A piperidinium salt stabilizes efficient metal-halide perovskite solar cells [J]. *Science*, 2020, 369(6499): 96-102.
- [ 47 ] HENDON C H, YANG R X, BURTON L A, *et al.* Assessment of polyanion ( $\text{BF}_4^-$  and  $\text{PF}_6^-$ ) substitutions in hybrid halide perovskites [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3(17): 9067-9070.
- [ 48 ] HALDER A, CHULLIYIL R, SUBBIAH A S, *et al.* Pseudohalide ( $\text{SCN}^-$ )-doped MAPbI<sub>3</sub> perovskites: a few surprises [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(17): 3483-3489.
- [ 49 ] MOORE D T, SAI H, TAN K W, *et al.* Crystallization kinetics of organic-inorganic trihalide perovskites and the role of the lead anion in crystal growth [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(6): 2350-2358.
- [ 50 ] ZHAO Q, LI C R, SONG J, *et al.* Improving the photovoltaic performance of perovskite solar cells with acetate [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 38670-1-10.
- [ 51 ] XIAO M D, HUANG F Z, HUANG W C, *et al.* A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(37): 9898-9903.
- [ 52 ] LIANG C, GU H, XIA Y D, *et al.* Two-dimensional Ruddlesden-Popper layered perovskite solar cells based on phase-



- pure thin films [J]. *Nat. Energy*, 2021, 6(1): 38-45.
- [ 53 ] KONG W G, WANG G L, ZHENG J M, *et al.* Fabricating high-efficient blade-coated perovskite solar cells under ambient condition using lead acetate trihydrate [J]. *Solar RRL*, 2018, 2(3): 1700214.
- [ 54 ] XING Z, LIN S Y, MENG X C, *et al.* A highly tolerant printing for scalable and flexible perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(50): 2107726-1-8.
- [ 55 ] DING W G, LIU H L, ZHANG S, *et al.* Transformation of quasi-2D perovskite into 3D perovskite using formamidinium acetate additive for efficient blue light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(8): 2105164-1-10.
- [ 56 ] WANG Y Y, YANG M, TANG Y N, *et al.* First-principles studies on electronic and optical properties of formate-doped organic-inorganic perovskites MAPbI<sub>3</sub> [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2022, 246: 111941.
- [ 57 ] HUI W, CHAO L F, LU H, *et al.* Stabilizing black-phase formamidinium perovskite formation at room temperature and high humidity [J]. *Science*, 2021, 371(6536): 1359-1364.
- [ 58 ] ZHOU Z W, AITKEN R A, CARDINAUD C, *et al.* Synthesis, microwave spectra, X-ray structure, and high-level theoretical calculations for formamidinium formate [J]. *J. Chem. Phys.*, 2019, 150(9): 094305-1-10.
- [ 59 ] TRESS W, MARINOVA N, INGANÄS O, *et al.* Predicting the open-circuit voltage of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra: the role of radiative and non-radiative recombination [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(3): 1400812-1-6.
- [ 60 ] THAKUR S, KWON S N, MANN D S, *et al.* Effects of heterofunctional alkali-metal formate doping on perovskite solar cell performance [J]. *J. Materiom.*, 2022, 8(6): 1165-1171.
- [ 61 ] NAYAK P K, MOORE D T, WENGER B, *et al.* Mechanism for rapid growth of organic-inorganic halide perovskite crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13303-1-8.
- [ 62 ] NOEL N K, CONGIU M, RAMADAN A J, *et al.* Unveiling the influence of pH on the crystallization of hybrid perovskites, delivering low voltage loss photovoltaics [J]. *Joule*, 2017, 1(2): 328-343.
- [ 63 ] LOU Y B, NIU Y D, YANG D W, *et al.* Rod-shaped thiocyanate-induced abnormal band gap broadening in SCN<sup>-</sup> doped CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals [J]. *Nano Res.*, 2018, 11(5): 2715-2723.
- [ 64 ] KIM M K, JEON T, PARK H I, *et al.* Effective control of crystal grain size in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells with a pseudohalide Pb(SCN)<sub>2</sub> additive [J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(32): 6090-6095.
- [ 65 ] JIANG Q L, REBOLLAR D, GONG J, *et al.* Pseudohalide-induced moisture tolerance in perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(SCN)<sub>2</sub>I thin films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(26): 7617-7620.
- [ 66 ] KE W J, XIAO C X, WANG C L, *et al.* Employing lead thiocyanate additive to reduce the hysteresis and boost the fill factor of planar perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(26): 5214-5221.
- [ 67 ] LI Y Z, ZHANG Z B, ZHOU Y, *et al.* Enhanced performance and stability of ambient-processed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>(SCN)<sub>x</sub> planar perovskite solar cells by introducing ammonium salts [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 513: 145790-1-7.
- [ 68 ] SUN Y, PENG J J, CHEN Y N, *et al.* Triple-cation mixed-halide perovskites: towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb(SCN)<sub>2</sub> additive [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 46193-1-7.
- [ 69 ] TANG G, YANG C, STROPPA A, *et al.* Revealing the role of thiocyanate anion in layered hybrid halide perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb(SCN)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> [J]. *J. Chem. Phys.*, 2017, 146(22): 224702-1-10.
- [ 70 ] LABRAM J G, VENKATESAN N R, TAKACS C J, *et al.* Charge transport in a two-dimensional hybrid metal halide thiocyanate compound [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(24): 5930-5938.
- [ 71 ] KIM D, JUNG H J, PARK I J, *et al.* Efficient, stable silicon tandem cells enabled by anion-engineered wide-bandgap perovskites [J]. *Science*, 2020, 368(6487): 155-160.
- [ 72 ] CHANDRA DEB NATH N, YOO K, LEE J J. Halogen-free guanidinium-based perovskite solar cell with enhanced stability [J]. *RSC Adv.*, 2018, 8(31): 17365-17372.
- [ 73 ] KIM H, LEE Y H, LYU T, *et al.* Boosting the performance and stability of quasi-two-dimensional tin-based perovskite solar cells using the formamidinium thiocyanate additive [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(37): 18173-18182.
- [ 74 ] QIU F Z, SUN J Y, LIU H, *et al.* Cesium trifluoroacetate induced synergistic effects of grain growth and defect passivation on high-performance perovskite solar cells [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 136936-1-8.
- [ 75 ] FANG Z B, CHEN W J, SHI Y L, *et al.* Dual passivation of perovskite defects for light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(12): 1909754-19.

- [ 76 ] LIU D, SHAO Z P, GUI J Z, *et al.* A polar-hydrophobic ionic liquid induces grain growth and stabilization in halide perovskites [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(74): 11059-11062.
- [ 77 ] WEI N, CHEN Y T, WANG X T, *et al.* Multi-level passivation of MAPbI<sub>3</sub> perovskite for efficient and stable photovoltaics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(16): 2108944.
- [ 78 ] NAGANE S, BANSODE U, GAME O, *et al.* CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>(3-x)</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>x</sub>: molecular ion substituted hybrid perovskite [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(68): 9741-9744.
- [ 79 ] CHUNG I, LEE B, HE J Q, *et al.* All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency [J]. *Nature*, 2012, 485(7399): 486-489.
- [ 80 ] SHENG Y S, MEI A Y, LIU S, *et al.* Mixed (5-AVA)<sub>x</sub>MA<sub>1-x</sub>PbI<sub>3-y</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>y</sub> perovskites enhance the photovoltaic performance of hole-conductor-free printable mesoscopic solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(5): 2360-2364.
- [ 81 ] ZHANG J, WU S F, LIU T T, *et al.* Boosting photovoltaic performance for lead halide perovskites solar cells with BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anion substitutions [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(47): 1808833-1-8.
- [ 82 ] YAO Q S, FANG H, DENG K M, *et al.* Superhalogens as building blocks of two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites for optoelectronics applications [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(41): 17836-17842.
- [ 83 ] XIANG J X, WANG K, XIANG B, *et al.* Sn<sup>2+</sup>-stabilization in MASnI<sub>3</sub> perovskites by superhalide incorporation [J]. *J. Chem. Phys.*, 2018, 148(12): 124111-1-6.
- [ 84 ] XU S D, LIU G Z, ZHENG H Y, *et al.* Boosting photovoltaic performance and stability of super-halogen-substituted perovskite solar cells by simultaneous methylammonium immobilization and vacancy compensation [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(7): 8249-8259.
- [ 85 ] BOONMONGKOLRAS P, NAQVI S D H, KIM D, *et al.* Universal passivation strategy for the hole transport layer/perovskite interface *via* an alkali treatment for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2021, 5(5): 2000793-1-8.
- [ 86 ] DONG H, WU Z X, XI J, *et al.* Pseudohalide-induced recrystallization engineering for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> film and its application in highly efficient inverted planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(2): 1704836.
- [ 87 ] YU D N, WEI Q, LI H S, *et al.* Quasi-2D bilayer surface passivation for high efficiency narrow bandgap perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(20): e202202346.
- [ 88 ] HUANG B, XIA X F, WANG X F, *et al.* Surface treatment enabled by functional guanidinium tetrafluoroborate achieving high-performance inverted perovskite solar cells [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2022, 240: 111682-1-10.
- [ 89 ] LEE J H, NKETIA-YAWSON B, LEE J J, *et al.* Ionic liquid-mediated reconstruction of perovskite surface for highly efficient photovoltaics [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 137351.
- [ 90 ] HE D M, ZHOU T W, LIU B B, *et al.* Interfacial defect passivation by novel phosphonium salts yields 22% efficiency perovskite solar cells: experimental and theoretical evidence [J]. *EcoMat*, 2022, 4(1): e12158-1-14.
- [ 91 ] PARK N G, GRÄTZEL M, MIYASAKA T, *et al.* Towards stable and commercially available perovskite solar cells [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(11): 16152.
- [ 92 ] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [ 93 ] CIRO J, MESA S, MONTOYA J F, *et al.* Simultaneous top and bottom perovskite interface engineering by fullerene surface modification of titanium dioxide as electron transport layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(35): 29654-29659.
- [ 94 ] CHEN J Z, ZHAO X, KIM S G, *et al.* Multifunctional chemical linker imidazoleacetic acid hydrochloride for 21% efficient and stable planar perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(39): 1902902-1-10.
- [ 95 ] ZHENG Z H, LI F M, GONG J, *et al.* Pre-buried additive for cross-layer modification in flexible perovskite solar cells with efficiency exceeding 22% [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(21): 2109879-1-11.
- [ 96 ] YANG D, ZHOU X, YANG R X, *et al.* Surface optimization to eliminate hysteresis for record efficiency planar perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(10): 3071-3078.
- [ 97 ] LIU D T, ZHENG H L, WANG Y F, *et al.* Vacancies substitution induced interfacial dipole formation and defect passivation for highly stable perovskite solar cells [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 396: 125010-1-9.

- [98] TU B, SHAO Y F, CHEN W, *et al.* Novel molecular doping mechanism for n-doping of SnO<sub>2</sub> via triphenylphosphine oxide and its effect on perovskite solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(15): 1805944-1-9.
- [99] DAS S, JAYARAMAN V. SnO<sub>2</sub>: a comprehensive review on structures and gas sensors [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 66: 112-255.
- [100] XIA J X, LUO J S, YANG H, *et al.* Ionic selective contact controls the charge accumulation for efficient and intrinsic stable planar homo-junction perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104098-1-13.
- [101] CHU W J, YANG J, JIANG Q H, *et al.* Enhancement of photovoltaic performance of flexible perovskite solar cells by means of ionic liquid interface modification in a low temperature all solution process [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 440: 1116-1122.
- [102] BI H, LIU B B, HE D M, *et al.* Interfacial defect passivation and stress release by multifunctional KPF<sub>6</sub> modification for planar perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 418: 129375-1-10.
- [103] KLIPFEL N, KANDA H, SUTANTO A A, *et al.* Mechanistic insights into the role of the bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ion in coevaporated p-i-n perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(44): 52450-52460.
- [104] XIONG S B, DAI Y, YANG J M, *et al.* Surface charge-transfer doping for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105505-1-8.
- [105] ITO S, TANAKA S, VAHLMAN H, *et al.* Carbon-double-bond-free printed solar cells from TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/CuSCN/Au: structural control and photoaging effects [J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(6): 1194-1200.
- [106] MANE S B, SUTANTO A A, CHENG C F, *et al.* Oxasmaragdyrins as new and efficient hole-transporting materials for high-performance perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(37): 31950-31958.
- [107] WU W, HAN W B, DENG Y Y, *et al.* Low-cost and easily prepared interface layer towards efficient and negligible hysteresis perovskite solar cells [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, 617: 745-751.



朱云飞(1998-),男,新疆昌吉人,硕士研究生,2021年于河北工业大学获得学士学位,主要从事半导体光伏器件中钙钛矿太阳能电池以及薄膜太阳能电池的开发与研究。

E-mail: zyf15122985759@163.com



陈聪(1990-),男,吉林长春人,博士,副教授,2019年于吉林大学获得博士学位,主要从事高效与长时稳定的钙钛矿太阳能电池/NIR光电探测器的研究。

E-mail: chencong@hebut.edu.cn



宋宏伟(1967-),男,黑龙江阿城人,博士,教授,博士生导师,1996年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料物理、光电子及生物应用的研究。

E-mail: songhw@jlu.edu.cn