

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

袁怀亮 李俊鹏 王鸣魁

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

Yuan Huai-Liang Li Jun-Peng Wang Ming-Kui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038405 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038405

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

溶剂对钙钛矿薄膜形貌和结晶性的影响研究

Effect of solvent on the perovskite thin film morphology and crystallinity

物理学报.2015, 64(3): 038403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038403>

钙钛矿太阳能电池中 S 形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in the perovskite solar cell

物理学报.2015, 64(3): 038402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038402>

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

Recent advances in planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

胆甾液晶掺杂活性层对有机太阳能电池性能的影响

Efficiency improvement in organic solar cells by doping cholesteric liquid crystal

物理学报.2014, 63(24): 248403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248403>

光伏电池组件隐式、显式单二极管模型准确性对比研究

Accuracy comparison between implicit and explicit single-diode models of photovoltaic cells and modules

物理学报.2014, 63(17): 178401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.178401>

专题: 新型太阳能电池专题

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展*

袁怀亮¹⁾ 李俊鹏¹⁾²⁾ 王鸣魁^{1)†}

1)(华中科技大学, 武汉光电国家实验室, 格兰泽尔太阳能电池研究中心, 武汉 430074)

2)(昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

(2014年10月20日收到; 2014年12月2日收到修改稿)

近年来, 由于钙钛矿材料优良的光学吸收和电荷传导特性, 有机无机杂化固态太阳能电池取得了突破性的进展. 自2009年首次报道了光电转换效率为3.8%的钙钛矿太阳能电池以来, 该类电池的效率不断突破. 基于介孔薄膜的电池已取得了超过16.7%的认证光电转换效率, 基于平板异质结结构电池光电转换效率达到19.3%, 已接近传统硅基太阳能电池的光电转换效率. 本文将介绍有机无机杂化钙钛矿作为光电材料的光学物理结构特性, 以及在固态太阳能电池中的应用. 基于固态钙钛矿太阳能电池结构上的差异, 分别介绍其在多孔结构、平板异质结结构、柔性结构以及无空穴传导材料结构电池工作特性和各自优势, 以及影响电池特性的主要影响因素, 特别是钙钛矿成膜控制等. 并阐述对钙钛矿电池的理解和进一步提高固态钙钛矿电池光电转换效率需要关注的重点以及展望.

关键词: 钙钛矿, 太阳能电池, 光电转换效率

PACS: 84.60.Jt, 88.40.hj, 88.40.jp, 88.40.Hj

DOI: 10.7498/aps.64.038405

1 引言

太阳能是世界上最丰富的清洁能源, 其一年辐射到地球表面的总量超过地球化石能源储备总量的百倍^[1]. 第一代硅基太阳能电池光电转化效率(PCE)超过20%, 占据市场95%以上^[2]. 但目前太阳能发电在能源应用总的比例小于4%, 发展空间巨大. 近年来, 以碲化镉和铜铟镓硒太阳能电池为代表的第二代薄膜电池技术, 具有廉价、高效(>20%)的特点, 占有一定的市场比例(~5%)^[3-5]. 自1991年瑞士联邦理工大学Grätzel教授首次报道染料敏化太阳能电池(DSSC)以来, 以DSSC为代表的第三代太阳能电池因为电池结构明晰、制作工艺简单、原料来源丰富、可制作透明和颜色可调器件等特点为受到了广泛关注与研究.

DSSC的特点是在染料激发态形成的界面进行

电荷分离, 避免了激子扩散步骤. 电荷分离的界面只有单分子层厚度, 所以必须形成高表面积, 才能确保敏化剂能够捕获尽可能多的光子. 采用TiO₂介孔薄膜可有效解决这个难题. 自从1991年以来, DSSC电池得到了深入研究, 电池类型也变化多样. 目前液态DSSC电池的世界记录达到13.0%, 体系使用了锌卟啉和有机染料共敏化结合钴氧化还原电对^[6,7]. 高效率DSSC电池大多采用挥发性溶剂(如乙腈等). 溶剂蒸发是引起DSSC电池在工作环境中效率降低的主要原因之一.

这些问题促进人们寻求固态空穴传输材料(HTM). 通常固态HTM导电率不高, 存在与电极界面相容性的问题, 因此研究进展缓慢. 1998年瑞士联邦理工大学Grätzel教授等应用基于螺旋环二苋类p型有机半导体(spiro-OMeTAD, 图1), 报道了光电转换效率只有0.7%的全固态电池工作(结构如图1所示)^[8]. 这种采用有机HTM结合染料敏

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CBA00703)、国家自然科学基金(批准号: 201173091)、云南省财政厅、工信委2014年可再生能源发展专项和教育部新世纪优秀人才(批准号: NCET-10-0416)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mingkui.wang@mail.hust.edu.cn

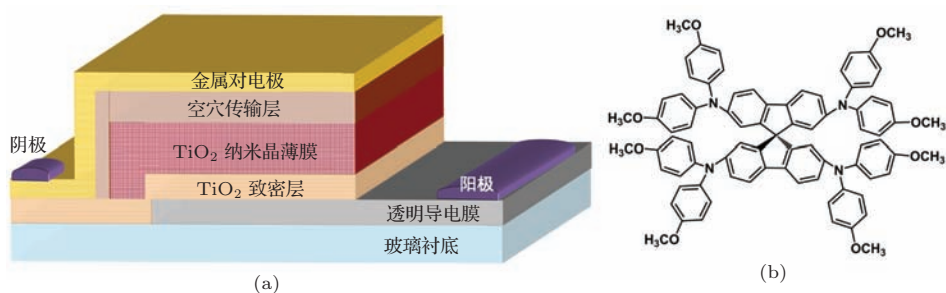


图1 (a) 固态染料敏化太阳能电池结构; (b) 螺旋环二茈类 spiro-OMeTAD 空穴导体分子结构示意图

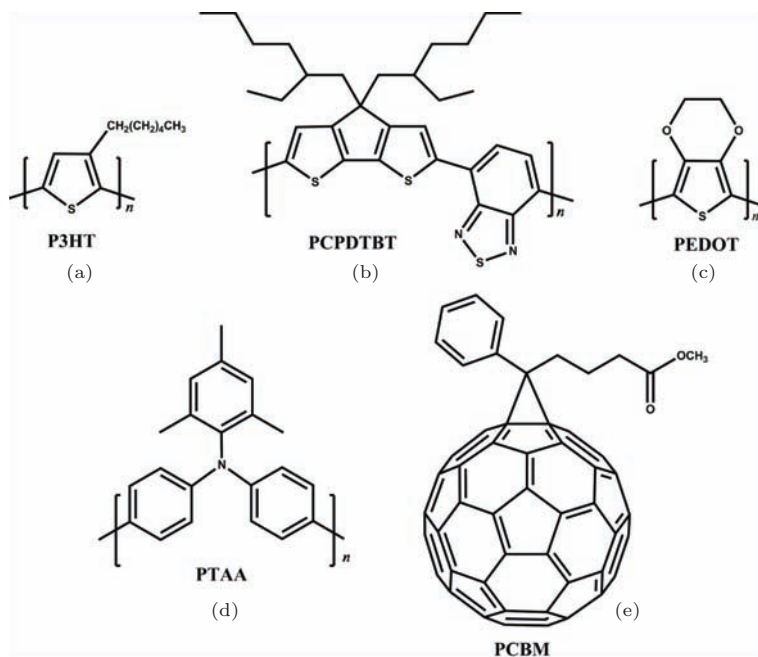


图2 固态染料敏化太阳能电池中常用有机空穴/电子传输材料分子结构示意图 (a) 3-己基噻吩 P3HT; (b) 聚[2,6-(4,4'-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)] PCPDTBT; (c) 3,4-乙撑二氧噻吩 PEDOT; (d) 聚三苯氨 (PTAA); (e) 1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基 [6,6]C61 PCBM

化 TiO_2 光阳极的太阳能电池被称为固态 DSSC 电池. 非掺杂 spiro-OMeTAD 的空穴电导性较低, 器件填充因子 (FF) 和电池效率远低于人们的预期水平^[8]. 随后研究者证明与液态电解液一样, 通过掺杂可有效改善. HTM 的空穴传导能力^[9]. Grätzel 教授研究团队通过将 spiro-OMeTAD 掺杂, 固态 DSSC 的 FF 提高到 0.76^[10]. 其他一些聚合材料, 如 3-己基噻吩 (P3HT, 图 2(a))、聚[2,6-(4,4'-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)] (PCPDTBT, 图 2(b)) 和 (3,4-乙撑二氧噻吩 PEDOT, 图 2(c)) 等, 以及一些无机材料, 如 CuSCN 和 CuI 等, 也可作为 HTM 应用到 DSSCs 中. 但是由于聚长链化合物分子在多孔半导体膜中难以渗透, 基于这些材料的 DSSC 器

件特性较 spiro-OMeTAD 的稍差^[11-14]. 具有高效消光系数、疏水性的染料敏化剂在固态 DSSC 电池中具有显著优势, 电池效率为 6%—7.2%.

和液态电池比较, 固态 DSSC 电池的效率较低, 主要原因是固态电解质和电子之间复合过程快, 以及固态 HTM 材料并不能充分渗透到 TiO_2 介孔薄膜中. 这样限制了二氧化钛电极的厚度, 以及电池器件的光收集能力. 在传统 DSSCs 中, 为了能够充分吸收入射的太阳光, 要求多孔 TiO_2 薄膜厚度达到 $10 \mu\text{m}$, 从而可以提供足够比表面积吸附敏化剂^[15]. 因此, 寻找高消光系数的或者宽光谱吸收范围的敏化剂如量子点随后受到了广泛的关注. 相关数据证明, 为了获取高 PCE, 固态 DSSC 器件要求敏化剂消光吸收达到 $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ^[11].

应该指出的是,有些器件并没有采用染料作为敏化剂,因而研究人员更愿意使用杂化太阳能电池(hybrid solar cell, HSC)来形容该类电池.一些研究人员利用量子点(如 Sb_2S_3)的优异光学特性,制备的HSC电池效率达6.1%—6.3%^[16,17].在这些工作基础上形成的耗尽层敏化异质结太阳能电池也逐渐成为研究热点^[18,19].最近采用高空迁移率 CsSnI_3 的电池效率超过8%^[20].而使用有机金属卤化物钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$)敏化剂的HSC器件效率突破9%—10.9%^[21].钙钛矿吸光材料具有较好晶体性,结合了无机物刚性和有机物可扩展性,从而可获得与材料特定性质相关联的结构特征,提供了研究HSC电池的极佳体系^[13].2009年,Miyasaka等人首次将钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为敏化剂应用于基于传统碘电解液的液态DSSCs中,得到了PCE为3.8%的器件效率^[22].随后2011年,在减少 TiO_2 膜厚至3.6 μm 的情况下将PCE提高到6.54%,并证明有机铅卤族钙钛矿敏化剂在550 nm处的消光系数达到 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,满足高效率固态DSSCs器件的要求^[23].高消光系数的有机铅卤族钙钛矿有效解决了固态太阳能电池薄吸收层不能充分吸收太阳光问题,被统称为钙钛矿电池(PSCs),并成为能源领域的研究热点.2012年基于0.6 μm 厚 TiO_2 薄膜基底、采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光吸收层、spiro-OMeTAD作为HTM的全固态钙钛矿电池获得了9.7%的光电转换效率,短路电流密度(J_{sc})超过 $17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[24].从此开启了有机无机杂化固态太阳能电池研究新时代.

近三年来,延续传统多孔结构的PSCs取得了长足的发展.基于两步法合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和多孔 TiO_2 膜的PSC器件最高效率已经达到16.7%^[25].由于有机铅卤化钙钛矿自身的导电特性,传统器件中电荷传输材料如 TiO_2 和spiro-OMeTAD已不是器件必须组成部分^[21,26].基于多孔 Al_2O_3 薄膜和无HTM的PSCs最高效率分别达到了15%和12.8%^[27,28].同时,研究发现有机铅卤化钙钛矿不仅可以作为p型吸光材料,也可作为n型吸光材料,可与NiO以及PEDOT:PSS等构建p型PSC^[29–32].平板异质结PSC的成功制备证明了有机铅卤化钙钛矿材料双重导电特性,器件效率很快达到15%以上.^[33]近期美国加利福尼亚大学Yang教授报道了基于平板异质结的PSC,通过优化器件制备过程,效率提高到19.3%^[34].最近报道

钙钛矿太阳能电池公证效率已经达到20.1%.

本综述分别介绍有机铅卤族钙钛矿作为光电材料的物理结构及特性,及其在不同结构器件,包括多孔结构、平板异质结、柔性结构以及无空穴传导材料结构的应用,并介绍各自的优势,和阐述自身对钙钛矿电池的理解与展望.

2 有机铅卤化钙钛矿以及钙钛矿太阳能电池物理结构与特性

2.1 有机铅卤化钙钛矿的物理结构与特性

钙钛矿以俄国矿物学家Perovski名字命名,具有与 CaTiO_3 相似立方晶体结构,化学式为 ABX_3 (图1).在立方单元结构中,阳离子A处于立方八角顶点位置,而每个顶点被12个阴离子X所包围,阳离子B则位于立方体的中心,且被6个位于立方体六面中心的X阴离子所包围,从而构成了八面 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 簇^[9,35].在该结构中,A,B阳离子可被不同无机阳离子替代,也可采用部分有机物阳离子如 CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ 等,从而构成有机无机杂化材料.常见的金属B阳离子有 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} 等,而X阴离子常为卤族元素,如 Cl^- , Br^- , I^- ^[35].上述结构的材料很多具备多重特性,如巨磁阻效应、磁电效应、铁磁效应以及压电效应等,其中最引人注目是良好的导电特性^[36,37].在本文中,我们将着重介绍在PSCs中应用最广泛的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$)(图3),以及相应太阳能电池的工作特性.

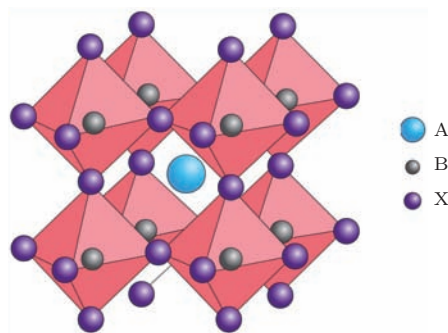


图3 结构化学式为 ABX_3 金属卤族钙钛矿的立方晶体结构

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 由于具备极好的光学以及电子学特性,在过去二十年中作为光学材料被广泛的研究.其直接禁带宽度为1.55 eV(图3),对应的吸收截止波长为800 nm,覆盖了整个可见光

谱区范围, 是最佳的光吸收材料之一 [38]. 通过光吸收法测试得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收光产生的光生载流子具备较小的束缚能 (约为 30 meV), 其表示该光生载流子能够有效分离变成自由电荷 [39]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中电荷载流子扩散长度可到达 100 nm 以上, 这预示着其应用于高效率器件成为可能 [40,41]. 此外, 将碘用其他卤族元素替代形成的钙钛矿材料也被广泛研究, 其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 最受关注.

与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 比较, Br 的引入提高钙钛矿导带 (CB) 位置的同时, 降低价带 (VB) 位置, 从而将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的直接禁带宽度提升为 2.2 eV (图 4) [42,43]. 高导带能级有利于钙钛矿与电子选择性接触电极间电荷的注入, 可有效提升器

件的开路电压 (V_{oc}) [42,44]. 但是宽禁带意味减小材料的吸收光谱范围. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的吸收截止波长小于 550 nm (图 4), 限制了器件的光电流 (图 5). 此外 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 产生光生载流子有较大的束缚能, 约为 150 meV. 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 比较, 光生载流子变成自由电荷更困难 [9]. 因此, 目前基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的 PSC 效率一直低于基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 器件. 与 Br 稍有差异, Cl 离子的引入, 可以同时提高钙钛矿的导带和价带位置, 因此最终直接禁带宽度较 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 几乎没有变化 [9,43]. 但是这种对导带价带位置细微的调节可以极大促进光生载流子的传输与扩散. 实验证明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中电子、空穴扩散长度均大于 $1 \mu\text{m}$ [41].

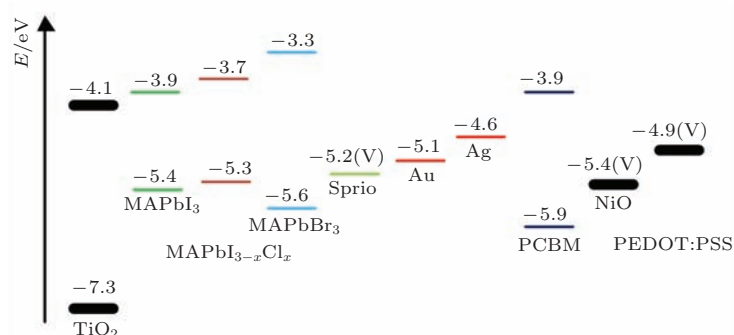


图 4 钙钛矿电池中常用材料相应的能级图谱

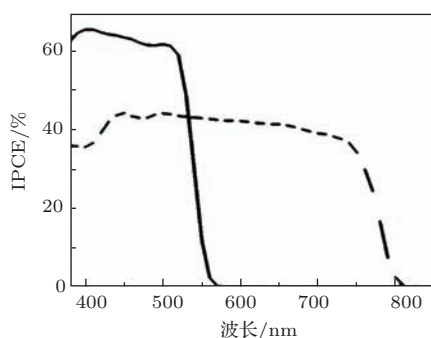


图 5 钙钛矿电池的量子效率 [22]

TiO_2 等电荷注入层. 在本节中, 我们将介绍近期薄膜钙钛矿电池结合以上三类介孔半导体氧化物材料的发展.

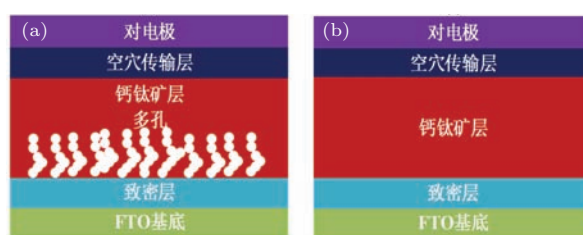


图 6 钙钛矿电池结构 (a) 多孔钙钛矿电池的典型结构; (b) 平板异质结钙钛矿电池的典型结构

2.2 介孔型钙钛矿太阳能电池

由于与传统 DSSC 电池具有相似的结构, 基于多孔 TiO_2 的卤族钙钛矿太阳能电池最先受到了广泛关注 (图 6 (a)). 由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 同时具备电子、空穴传输特性, 其亦可与 p 型半导体氧化物如 NiO 一起构建 p 型器件. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 自身作为电荷传输材料, 可使用超高禁带材料如 Al_2O_3 取代如

2.2.1 基于介孔 TiO_2 的钙钛矿太阳能电池

2012 年 Grätzel 等首次报道了稳定的高效率 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 电池结构 [24]. 在亚微米厚的介孔 TiO_2 薄膜中沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 并随后填充 spiro-OMeTAD 作为空穴传导层. 在标准光测试下, 可获取短路电流密度超过 17 mA cm^{-2} , 开路电压为 0.888 V, 填充因子为 0.62, 器件效率为 9.7%. 通

过界面动力学测试分析, 影响器件效率提高的主要原因是 TiO_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 间存在电荷注入问题, 同时界面复合较大、HTM 的功函影响了器件的开路电压. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 spiro-OMeTAD 界面接触不充分以及 HTM 电阻较大而降低了器件的填充因子. 随后 Burschka 等人通过改良钙钛矿沉积的条件, 改善 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与介孔 TiO_2 之间、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 spiro-OMeTAD 之间的界面接触, 有效提高电荷注入和抑制复合过程, 将器件效率提高到 15% ($20.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 993 mV, 0.73)^[25].

为了进一步提高器件的效率, 将 HTM 对器件开路电压以及填充因子的影响降到最低, 很多 HTMs 材料以及改良方法得到报道, 如改变 spiro-OMeTAD 中一些官能团的位置或取代部分官能团的衍生化合物被应用到钙钛矿电池中^[45]. Jeon 等人通过改变 spiro-OMeTAD 中甲基的位置, 增加 HTM 的空穴传导性即减小器件的串联电阻 R_s , 同时抑制 HTM 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面间的复合, 有效地将器件效率提高到 16.7%. 除 spiro-OMeTAD 外, 一些新型空穴传输材料也被应用到 PSC 中. Jin 等人用聚三苯氨 poly-triarylamine (PTAA)(图 2 (d)) 作为空穴传输材料, 制备的钙钛矿电池器件串联阻抗为 $5.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 较基于 spiro-OMeTAD 器件的串联阻抗 $12.7 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 小得多, 从而可以将填充因子提高到 0.73. 同时 PTAA 的高功函可提高器件开路电压^[46]. Nam 等人分别通过合成大分子如 pyrene-core arylamine 衍生物、共轭 quinolino acridine、以及 3, 4-ethylenedioxythiophene 等作为空穴传输层. 这些材料和 spiro-OMeTAD 比较, 表现出更良好的空穴传导特性^[46-49]. 此外, 一些空穴传导材料如 CuI^[50], tetrathiafulvalene 衍生物^[51], 基于 carbazole 的小分子^[52], PDPPDBTE^[53], S, N-heteroacene-based oligothiophenes^[54] 等也被应用到 PSC 中, 但器件效率相对较低.

有效的电荷传输以及抑制复合过程将极大提升 PSC 器件效率, 其中界面修饰、掺杂或形貌控制等相关手段被广泛应用. Kim 等人采用金红石 TiO_2 纳米棒和 001 面的 TiO_2 纳米片作为介孔膜, 有效减少了相对比表面积, 通过减少暗电流提高器件工作特性^[55,56]. Snaith 等人用自组装单层富勒烯修饰多孔 TiO_2 , 由于自组装单层的富勒烯是非常有效的电子接收材料, 因此可有效促进 TiO_2 与钙钛矿之间电子的注入, 同时抑制反向复合, 特别是减少界面处电压的损失, 从而提高器件效

率^[57]. 类似的, Yang 等人在 TiO_2 和钙钛矿之间插入一层超薄的氧化石墨烯量子点 (GQDs), 研究结果表明可有效促进电荷注入和传输收集效率^[58]. Seok 等人通过在钙钛矿沉积前体溶液中加入 butyrolactone 和 dimethylsulphoxide 来改善钙钛矿的沉积, 从而形成较好的薄膜, 可将器件效率提高到 16.2%^[59].

更进一步, Snaith 等人在低温条件制备 TiO_2 致密层和多孔层, 得到的致密层薄膜其导电性为常规高温处理得到的致密层导电性的百倍以上, 这极大的促进了电荷的收集, 其应用于钙钛矿电池效率高达 15.9%, 为现今介孔钙钛矿电池最高效率之一, 同时低温制备技术的实现也有效扩展的电池基底材料的选择, 可进一步推进钙钛矿电池的发展^[27].

针对开路电压较低问题, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 也被应用到介孔 TiO_2 钙钛矿电池中, 并将器件的开路电压提升到 1.4 V—1.5 V 范围^[60,61].

2.2.2 基于介孔 Al_2O_3 的钙钛矿太阳能电池

Snaith 于 2012 年报道了基于 Al_2O_3 介孔薄膜的钙钛矿太阳能电池, 光电转换效率为 10.9%. 由于 Al_2O_3 的超高导带位置与超低价低位置, 钙钛矿与其由于能级不匹配, 不能进行电子以及空穴的注入. 因此, 该研究首次证明在 DSSC 中不可缺少的半导体氧化物如 TiO_2 并不是 PSC 中不可或缺的重要组成部分^[21]. 深入研究表明, 由于钙钛矿本身良好的导电特性, 光生电子可通过钙钛矿材料本身传输并随后被电子收集层收集. 通过光诱导吸收光谱测试表明在器件中光生空穴可通过空穴传输材料有效导出. 微小扰动瞬态光电流衰减测试表明在基于 Al_2O_3 的器件比基于 TiO_2 器件具备更好的电荷收集速率^[21]. 不久之后, 通过低温工艺优化多孔膜的制备, Al_2O_3 的器件效率提高到 12.3%. 在致密层下沉积石墨烯纳米片, 再减少基底的串联阻抗同时抑制致密层界面处的电荷复合, 可进一步将器件效率提高到 15.6%^[62,63].

与 TiO_2 基 PSC 相似, 在 Al_2O_3 基 PSC 器件中采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 也可有效提高器件开路电压^[64]. 而基于相同原理, 采用宽禁带多孔氧化锆 ZrO_2 作为支架层替代 Al_2O_3 , 亦可获得超过 10% 的效率^[65].

2.2.3 基于介孔NiO的钙钛矿太阳能电池

在OPV和DSSC中, NiO作为p型传导材料广泛使用. 而对于具备双向电荷传输特性的钙钛矿材料来说, 其敏化p型宽禁带半导体氧化物亦也成为可能. Chen等人在多孔NiO薄膜上沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿作为光吸收材料, 再用 PC_{61}BM 作为电子传输层, 通过光致发光光谱测试可以证明在NiO与钙钛矿间存在着电荷的传输, 实现了效率为9.51%的p型钙钛矿电池^[30]. 采用低温溅射 NiO_x 作为致密层, 优化 NiO_x 中O的含量比例, 进一步将器件效率提高到11.6%, 其为现今为止基于多孔膜p型钙钛矿电池的最高效率^[32].

p型钙钛矿电池的成功制备进一步拓展了钙钛矿电池的研究, 并未将来的叠层钙钛矿电池的研究打下一定的基础.

2.3 平板型异质结钙钛矿太阳能电池

直接在含有致密层基底上沉积钙钛矿, 可形成平板异质结结构电池(图6(b)). 在该结构中, 厚度较小的致密层作为电子或者空穴收集层.

2.3.1 基于 TiO_2 致密层的平板异质结钙钛矿太阳能电池

为了证明钙钛矿电池中电子注入层的可取代性, Snaith等人首先制备了基于FTO/compact $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 结构的平板异质结PSC, 但是由于当时制备工艺的不成熟, 效率只有1.8%^[21]. 在平板异质结PSC中, 由于没有多孔膜介质, 沉积的钙钛矿覆盖率较低同时成膜性较差, 限制了器件的效率^[9]. Eperon等人通过对沉积条件的精确控制, 提高了钙钛矿的覆盖率, 很快将器件效率提高到11.4%^[66]. 随后一种被称为气相沉积的简单方法被应用到平板异质结钙钛矿电池制备中, 器件的效率进一步被提高到15.4%. 其短路电流密度为 $21.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 开路电压为1.07 V, 填充因子为0.67^[33]. Snaith等人用噻吩和吡啶处理钙钛矿膜, 有效抑制钙钛矿与电子收集层以及空穴传输层界面上的复合, 器件效率为16.5%^[67]. 而通过对器件制备条件精确控制, 如采用聚乙烯亚胺(PEIE)修饰的ITO作为基底, 掺杂金属钪的 TiO_2 作为致密层, 有效改善钙钛矿的成膜性同时提高电荷收集效率抑制复合, Yang等获得了PSC至今为止的最高效率19.3%^[34].

在平板异质结钙钛矿电池中, 除了采用spiro-OMeTAD作为空穴传输材料外, 其他的如P3HT、掺Li-TFSI的P3HT, 或者CuSCN都被应用于器件中. 基于掺Li-TFSI的P3HT作为空穴传输材料的器件其最高效率可达到12.4%^[68-71].

2.3.2 基于NiO致密层的平板异质结钙钛矿太阳能电池

Subbiah等人首先在FTO基底上电沉积NiO作为致密层, 再沉积钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 作为光吸收材料, 并用1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基[6, 6]C₆₁PCBM(图2(e))作为电子传输材料, 构建的反式p型平板异质结钙钛矿电池, 效率为7.3%^[72]. Tang等人将基底换为ITO同时采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收材料也获得了7.6%光电转换效率, 开路电压为1.05 V^[73]. Chen等人用氧掺杂的 NiO_x 作为致密层, 也有效提高了器件的效率^[31]. 近期, Yang等人用溶胶凝胶法处理得到的NiO作为致密层, 将效率提高到9.11%, 是目前基于NiO的平板异质结PSC的最高效率之一^[29].

2.4 柔性钙钛矿太阳能电池

温度对柔性器件的制备工艺有极大的限制. 上文中提到的关于低温制备的钙钛矿电池技术使柔性PSC成为可能.

2.4.1 基于PEDOT:PSS的柔性钙钛矿电池

Chen等人在ITO上沉积PEDOT:PSS作为空穴收集材料, 用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收材料, PCBM为电子传输材料制备的p型钙钛矿电池效率为3.9%^[74]. 在该结构器件中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在PEDOT:PSS上的成膜质量是决定器件的工作特性的关键. Jen等人通过在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 前体溶液中加入1, 8-diiodooctane (DIO)来加强钙钛矿在PEDOT:PSS表面上的结晶, 同时形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜与空穴传输层以及电子传输层都具备良好的接触, 有效促进界面处的电荷传输, 将基于该结构的器件效率提高到11.8%^[75]. 而Huang等人通过低温处理钙钛矿技术得到连续的一致性好的钙钛矿膜, 同时用双层的富勒烯薄膜去钝化钙钛矿表面缺陷态, 可进一步将器件效率提高到12.2%, 同时具备高达0.8的填充因子^[76]. 通过进一步的研究, Huang等人通过进一步改善钙钛矿的沉积过程, 得到一致连续性更好, 更致密的钙钛矿膜, 其应用在上述结构中, 可得到效率为

15.4%的钙钛矿器件^[77]. Sun 等人在电子传输材料PCBM与金属电极间插入ZnO纳米颗粒,防止金属电极与钙钛矿之间可能存在的直接接触,从而保护器件,其效率可进一步提高到15.9%^[78].相似的,Wu等人通过优化也得到了效率为16.3%的器件^[79].

2.4.2 其他结构的柔性钙钛矿太阳能电池

ZnO的电子传导特性优于TiO₂,可望在PSC中得到广泛应用. ZnO的低温处理环境以及更好的成膜性使其成为基于热敏感基板PSC的首选. Liu等人通过在甲醇溶液中水解醋酸锌在ITO表面制备ZnO纳米颗粒薄膜,再沉积CH₃NH₃PbI₃,得到了效率为15.7%的器件,其中短路电流密度为20.4 mA·cm⁻²,开路电压1.03 V,以及填充因子0.75^[80].除了ZnO纳米可以外,ZnO纳米棒也被应用到PSC中,并取得了高于11%的器件效率^[81,82].

碳材料也被作为基底应用到柔性钙钛矿电池中. Sun等人首次使用石墨烯氧化物的衍生物作为空穴传输层,应用于反式结构p型柔性钙钛矿电池中,CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x作为光吸收材料获得了12.4%的光电转换效率.在该器件中,氧化石墨烯作为空穴传输层可有效萃取并收集钙钛矿光吸收产生的空穴,同时有利于钙钛矿的成膜一致性以及覆盖率,从而有效提高器件效率^[83].

2.4.3 无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池

由于钙钛矿材料本身良好的导电性,即钙钛矿吸收光产生的电子空穴对可通过自身传输,其中电子传导特性已经通过成功制备基于Al₂O₃的

钙钛矿电池证明,而其空穴传输特性可通过无空穴传输材料钙钛矿器件体系证明^[26,28]. Laban等人基于n型介孔钙钛矿电池结构的基础上,不采用空穴传输层,直接在碘化铅钙钛矿表面电镀金属Ag电极,电池效率为8.04%,其中短路电流密度为18.8 mA·cm⁻²,仅比有空穴传输层多孔钙钛矿电池稍低^[28].将碘化铅钙钛矿替换为溴碘化铅钙钛矿,也获得了效率为8.54%的器件效率^[84].更进一步的对器件的制备优化,最终得到了效率为10.85%的器件效率,同时短路电流密度提高到19 mA·cm⁻²^[85].

除开金属电极,碳材料也被应用到无空穴传输层钙钛矿电池中. Mhaisalkar等人在CH₃NH₃PbI₃钙钛矿器件中采用碳纳米管作为对电极与钙钛矿直接接触,器件效率为6.87%^[86]. Han等人用碳作为对电极,多孔TiO₂为基底,同时ZrO作为隔绝层防止对电极与TiO₂的直接接触,得到了效率为12.8%的无空穴传输层钙钛矿器件^[28].

3 总结与展望

如表1所示,基于不同结构的PSC大都获得了1 V左右开路电压,短路电流密度已超过20 mA·cm⁻²,填充因子处于0.6到0.8之间,最终效率超过15%.同时不管是n型器件还是反式p型器件,甚至柔性的器件都取得长足的发展.而伴随着PSC的快速发展,决定器件效率的几个关键因数愈加受到关注.

表1 基于不同结构的高效率钙钛矿电池相关参数集合

器件结构	短路电流密度 $J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²)	开路电压 V_{oc}/V	填充 因子 FF	效率	文献
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Au	20.0	0.993	0.73	15.0	[25]
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-derivatives/Au	21.2	1.02	0.776	16.7	[45]
FTO/cm TiO ₂ /mp Al ₂ O ₃ /MAPbI _{3-x} Cl _x /spiro-OMeTAD/Ag	21.5	1.02	0.71	15.9	[27]
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /MAPbI _(3-x) Br _x /Triarylamine/Au	19.5	1.09	0.76	16.22	[59]
ITO/cm NiO _x /mp NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Al	19.8	0.96	0.61	11.6	[32]
FTO/cm Y:TiO ₂ / MAPbI _{3-x} Cl _x /spiro-OMeTAD/Au	22.75	1.13	0.75	19.3	[34]
FTO/cm NiO/ MAPbI ₃ /PCBM/Au	16.27	0.882	0.635	9.11	[29]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Ca/Au	19.98	1.05	0.78	16.31	[79]
ITO/cm ZnO/MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Ag	20.4	1.03	0.75	15.7	[80]
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /mp ZrO ₂ MAPbI ₃ /C	22.8	0.858	0.66	12.8	[28]

注: cm为compact layer(致密层), mp为mesoporous film(介孔薄膜), MA为CH₃NH₃(甲基胺离子).

如上文所述, 钙钛矿的沉积过程决定薄膜形貌的一致性以及覆盖率等, 影响器件的工作特性. 很多沉积以及界面修饰方法都被应用到PSC的制备过程中, 最终目的之一是加强界面电荷的传输和收集. 因此, 了解研究PSC器件中界面动力学过程, 如电荷的分离、注入、复合、传输等显得极其重要. 卤族混合钙钛矿较单卤素钙钛矿具有更好的光吸收特性以及结晶特性, 而且相关研究表明前者具备更长的扩散长度, 因此对卤族混合钙钛矿的研究也将受到更多的关注. 此外如果能够将钙钛矿材料的吸收光谱范围进一步提高到红外部分, 也必将使钙钛矿电池的效率达到新的高度.

虽然电荷传输层并不是PSC中必备的一部分, 但现有报道的电荷传输材料的存在可有效抑制电荷的反向传输-即抑制复合, 从而极大提高了器件的效率. 而电荷传输材料本身的导电特性极大影响器件的串联阻抗, 从而影响器件的填充因子以及效率. 因此制备具备良好传导性以及与钙钛矿间良好接触的电荷传输层, 或者合成新的导电性更好的材料也将收到广泛的关注. 现在高效率器件中应用最广泛的空穴传输材料如spiro-OMeTAD其价格昂贵, 寻找价格低廉的材料也将成为热点.

随着短时间内PSC的快速发展, 电池效率已经突破20%. 如何尽快商用化成为下一步的目标. 而商用化必须解决PSC的稳定性问题, 同时改善器件的制备过程. 更加简单技术, 如丝网印刷、低温处理等, 也是推动商用的重点.

总体说来, PSC如此快速的发展将使其效率的进一步提高变得越来越困难, 同时快速的发展使相关机理性的研究并没有赶上效率的提高速率. 作为第三代太阳能电池的延续与代表, 更深入的研究器件的工作机理以及寻找更好的材料将变得愈加重要.

参考文献

- [1] Nelson J 2003 *The Physics of Solar Cells* (London: Imperial College Press)
- [2] Wang X, Byrne J, Kurdgelashvili L, Barnett A 2012 *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* **1** 132
- [3] Repins I, Contreras M, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins C, To B, Noufi R 2008 *Progress in Photovoltaics: Research and applications* **16** 235
- [4] Britt J, Ferekides C 1993 *Applied Physics Letters* **62** 2851
- [5] Green M, Emery K 1993 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **1** 25
- [6] Yella A, Lee H, Tsao H, Yi C, Chandiran A, Nazeeruddin M, Diau E, Yeh C, S Zakeeruddin, M Grätzel 2011 *Science* **334** 629
- [7] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [8] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
- [9] Krüger J, Plass R, Grätzel M, Cameron P, Peter L 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7536
- [10] Burschka J, Dualeh A, Kessler F, Baranoff E, Ha N, Yi C, Nazeeruddin M, Grätzel M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18042
- [11] Kim H, Im S, Park N 2013 *J. Phys. Chem. C* **118** 5615
- [12] Beltran E, Prené P, Boscher C, Belleville P, Buvat P, Lambert S, Guillet F, Marcel C, Sanchez C 2008 *Eur. J. Inorg. Chem.* **6** 903
- [13] Xia J, Masaki N, Cantu M, Kim Y, Jiang K, Yanagida S 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1258
- [14] O'Regan B, Lenzmann F 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4342
- [15] Snaith H, Mende L 2007 *Adv. Mater.* **19** 3187
- [16] Chang J, Im S, Lee Y, Kim H, Lim C, Heo J, Seok S 2012 *Nano Lett.* **12** 1863
- [17] Im S, Lim C, Chang J, Lee Y, Maiti N, Kim H, Nazeeruddin M, Grätzel M, Seok S 2011 *Nano Lett.* **11** 4789
- [18] Grätzel M, Janssen R, Mitzi D, Sargent E 2012 *Nature* **488** 304
- [19] Barkhouse D, Debnath R, Kramer I, Zhitomirsky D, Abraham A, Levina L, Etgar L, Grätzel M, Sargent E 2011 *Adv. Mater.* **23** 3134
- [20] Chung I, Lee B, He J, Chang R, Kanatzidis M 2012 *Nature* **485** 486
- [21] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **2** 643
- [22] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [23] Im J, Lee C, Lee J, Park S, Park N 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [24] Kim H, Lee C, Im J, Lee K, Moehl T, Marchioro A, Moon S, Baker R, Yum J, Moser J, Grätzel M, Park N 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [25] Burschka J, Pellet N, Moon S, Baker R, Gao P, Nazeeruddin M, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [26] Laban W, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [27] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [28] Mei A, Li X, Liu L, Ku Z, Liu T, Rong Y, Xu M, Hu M, Chen J, Yang Y, Grätzel M, Han H 2014 *Science* **345** 295
- [29] Zhu Z, Bai Y, Zhang T, Liu Z, Long X, Wei Z, Wang Z, Zhang L, Wang J, Yan F, Yang S 2014 *Angew. Chem.* **26** 1
- [30] Wang K, Jeng J, Shen P, Chang Y, Diau E, Tsai C, Chao T, Hsu H, Lin P, Chen P, Guo T, Wen T 2014 *Sci. Rep.* **4** 04756
- [31] Jeng J, Chen K, Chiang T, Lin P, Tsai T, Chan Y, Guo T, Chen P, Wen T, Hsu Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4107
- [32] Wang K, Shen P, Li M, Chen S, Lin M, Chen P, Guo T 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11851
- [33] Liu M, Johnston M, Snaith H 2013 *Nature* **501** 395

- [34] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T, Duan H, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [35] Loi M, Hummelen J 2013 *Nature Materials* **12** 1087
- [36] Snaith H 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [37] Wang Y, Gould T, Dobson J, Zhang H, Yang H, Yao X, Zhao H 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 1424
- [38] Baikie T, Fang Y, Kadro J, Schreyer M, Wei F, Mhaisalkar S, Grätzel M, White T 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [39] Grätzel M 2014 *Nature Materials* **13** 838
- [40] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S, Lam Y, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T 2013 *Science* **342** 344
- [41] Stranks S, Eperon G, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M, Leijtens T, Herz L, Petrozza A, Snaith H 2013 *Science* **342** 341
- [42] Zhang W, Cai B 2013 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2092
- [43] Zhang M, Yu H, Lyu M, Wang Q, Yun J, Wang L 2014 *Chem. Commun.*
- [44] Cai B, Xing Y, Yang Z, Zhang W, Qiu J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1480
- [45] Jeon N, Lee H, Kim Y, Seo J, Noh J, Lee J, Seok S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7837
- [46] Heo J, Im S, Noh J, Mandal T, Lim C, Chang J, Lee Y, Kim H, Sarkar A, Nazeeruddin M, Grätzel M, Seok S 2013 *Nature Photonics.* **7** 486
- [47] Qin P, Paek S, Dar N, Pellet N, Ko J, Grätzel M, Nazeeruddin M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8516
- [48] Li H, Fu K, Hagfeldt A, Grätzel M, Mhaisalkar S, Grimsdale A 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4085
- [49] Choi H, Paek S, Lim N, Lee Y, Nazeeruddin M, Ko J 2014 *Chem. Eur. J.* **20** 10894
- [50] Christians J, Fung R, Kamat P 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [51] Liu J, Wu Y, Qin C, Yang X, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W, Chen W, Han L 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2963
- [52] Xu B, Sheibani E, Liu P, Zhang J, Tian H, Vlachopoulos N, Boschloo G, Klool L, Hagfeldt A, Sun L 2014 *Adv. Mater.* **26** 6629
- [53] Kwon Y, Lim J, Yun H, Kim Y, Park T 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1454
- [54] Qin P, Kast H, Nazeeruddin M, Zakeeruddin S, Ishra A, Bäuerle P, Grätzel M 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2981
- [55] Kim H, Lee J, Yantara N, Boix P, Kulkarni S, Mhaisalkar S, Grätzel M, Park N 2013 *Nano Lett.* **13** 2412
- [56] Dar M, Ramos F, Xue Z, Liu B, Ahmad S, Shivashankar S, Nazeeruddin M, Grätzel M 2014 *Chem. Mater.* **26** 4675
- [57] Abrusci A, Stranks S, Docampo P, Yip H, Jen A, Snaith H 2013 *Nano Lett.* **13** 3124
- [58] Zhu Z, Ma J, Wang Z, Mu C, Fan Z, Du L, Bai Y, Fan L, Yan H, Phillips D, Yang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 3760
- [59] Jeon N, Noh J, Kim Y, Yang W, Ryu S, Seok S 2014 *Nature Materials* **13** 897
- [60] Ryu S, Noh J, Jeon N, Kim Y, Yang W, Seo J, Seok S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2614
- [61] Edri E, Kirmayer S, Kulbak M, Hodes G, Cahen D 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 429
- [62] Ball J, Lee M, Hey A, Snaith H 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [63] Wang J, Ball J, Barea E, Abate A, Webber J, Huang J, Saliba M, Sero M, Bisquert J, Snaith H, Nicholas R 2014 *Nano Lett.* **14** 724
- [64] Edri E, Kirmayer S, Cahen D, Hodes G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 897
- [65] Bi D, Moon S, Haggman L, Boschloo G, Yang L, Johansson E, Nazeeruddin M, Grätzel M, Hagfeldt A 2013 *RSC Adv.* **3** 19762
- [66] Eperon G, Burlakov V, Docampo P, Goriely A, Snaith H 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [67] Noel N, Abate A, Stranks S, Parrott E, Burlakov V, Goriely A, Snaith H 2014 *ACS Nano* **8** 9815
- [68] Conings B, Baeten L, Dobbelaere C, Haen J, Manca J, Boyen H 2014 *Adv. Mater.* **26** 2041
- [69] Chavhan S, Miguel O, Grande H, Pedro V, Sanchez R, Barea E, Sero M, Zaera R 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12754
- [70] Guo Y, Liu C, Inoue K, Harano K, Tanaka H, Nakamura E 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13927
- [71] Zheng L, Chung Y, Ma Y, Zhang L, Xiao L, Chen Z, Wang S, Qu B, Gong Q 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [72] Subbiah A, Halder A, Ghosh S, Mahuli N, Hodes G, Sarkar S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1748
- [73] Hu L, Peng J, Wang W, Xia Z, Yuan J, Lu J, Huang X, Ma W, Song H, Chen W, Cheng Y, Tang J 2014 *ACS Photonics* **1** 547
- [74] Jeng J, Chiang Y, Lee M, Peng S, Guo T, Chen P, Wen T 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727
- [75] Liang P, Liao C, Chueh C, Zuo F, Williams S, Xin X, Lin J, Jen A 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [76] Wang Q, Shao Y, Dong Q, Xiao Z, Yuan Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- [77] Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2619
- [78] Bai S, Wu Z, Wu X, Jin Y, Zhao N, Chen Z, Mei Q, Wang X, Ye Z, Song T, Liu R, Lee S, Sun B 2014 *Nano Research* DOI 10.1007/s12274-014-0534-8
- [79] Chiang C, Tseng Z, Wu C 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 15987
- [80] Liu D, Kelly T 2014 *Nature Photonics.* **8** 133
- [81] Bi D, Boschloo G, Schwarzmuller S, Yang L, Johansson E, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [82] Son D, Im J, Kim H, Park N 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16567
- [83] Wu Z, Bai S, Xiang J, Yuan Z, Yang Y, Cui W, Gao X, Liu Z, Jin Y, Sun B 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [84] Aharon S, Cohen B, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160
- [85] Aharon S, Gamliel S, Cohen B, Etgar L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 10512
- [86] Li Z, Kulkarni S, Boix P, Shi E, Cao A, Fu K, Batabyal S, Zhang J, Xiong Q, Wong L, Mathews N, Mhaisalkar S 2014 *ACS Nano* **8** 6797

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells*

Yuan Huai-Liang¹⁾ Li Jun-Peng¹⁾²⁾ Wang Ming-Kui^{1)†}

1) (Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, HuaZhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 2 December 2014)

Abstract

Recently solid-state organic-inorganic hybrid solar cells based on perovskite structured materials have evidenced a great breakthrough due to their perfect light absorption and charge transfer optoelectronic properties. The power conversion efficiencies have exceeded 20.1% during the last 5 years, since the first report on perovskite solar cells with an efficiency of 3.8% in 2009. Remarkably, perovskite solar cells with a planar-heterojunction structure have achieved an efficiency of 19.3%, and the perovskite solar cells with conventional mesoporous structure have achieved a certified efficiency above 16.7%. This review article first introduces the development of the third generation of solar cells from dye-sensitized solar cells to the perovskite solar cells, and then focuses on the optical and physical properties of the perovskite materials and their application in solid-state solar cells. We discuss the performance characteristics and advantages of the perovskite solar cells having mesoporous, planar heterojunction, flexibility, and hole-conductor-free structure respectively, and the charge collection layer which is applied in perovskite solar cells, such as semiconductor oxide (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO and NiO) and PEDOT:PSS, etc. More over this review article introduces the charge transport materials, including P3HT, spiro-OMeTAD, PTAA, and PCBM, as well as different photoabsorption material, such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, etc. aiming to analyze their performance characteristic in the perovskite solar cells with different configurations; and the main factor related to the performance. Finally, this review elaborates the perspective and understanding of the perovskite solar cells and points out the critical point and expectation for improving the performance of perovskite solar cells further.

Keywords: perovskite, solar cells, power conversion efficiency**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.hj, 88.40.jp, 88.40.Hj**DOI:** 10.7498/aps.64.038405

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CBA00703), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 201173091), the 2014 Renewable Energy Development Project of Yunnan Provincial Department of Finance and Industry & Information Technology Commission, and the CME with the Program of New Century Excellent Talents in University of China (Grant No. NCET-10-0416).

† Corresponding author. E-mail: mingkui.wang@mail.hust.edu.cn