

钙钛矿太阳能电池近期进展

柴磊 钟敏

Recent research progress in perovskite solar cells

Chai Lei Zhong Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 237902 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.237902

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.237902>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

2,7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3,2-b] 苯并噻吩在 Cu(100) 上的吸附生长以及能级结构演化

Adsorption, film growth, and electronic structures of 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) on Cu (100)

物理学报.2016, 65(15): 157901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157901>

2,7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3,2-b] 苯并噻吩/Ni(100) 的界面能级结构随薄膜厚度的演化

Thickness-dependent electronic structure of the interface of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1] benzothiophene/Ni(100)

物理学报.2016, 65(4): 047902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047902>

酞菁铜与 MoS₂(0001) 范德瓦耳斯异质结研究

van der Waals heterostructure about CuPc/MoS₂(0001)

物理学报.2014, 63(16): 167903 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167903>

平面型钙钛矿太阳能电池温度相关的光伏性能时间响应特性

Temperature-dependent time response characteristic of photovoltaic performance in planar heterojunction perovskite solar cell

物理学报.2016, 65(18): 188801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188801>

二硒化铁/还原氧化石墨烯的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

Preparation of iron diselenide/reduced graphene oxide composite and its application in dyesensitized solar cells

物理学报.2016, 65(11): 118802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118802>

综述

钙钛矿太阳能电池近期进展*

柴磊 钟敏†

(中国计量大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

(2016年3月15日收到; 2016年9月7日收到修改稿)

近几年来, 基于有机无机金属卤化物钙钛矿 (ABX_3) 的太阳能电池由于其独特的物理化学性质受到了广泛的关注. 这种钙钛矿材料具有很高的消光系数、较强的电荷传递能力、长的载流子寿命、长的载流子扩散距离以及特殊的双极性, 同时低成本易制作. 自2009年至今, 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从最初的3.8%增长到了20.8%, 使之成为最有可能在未来代替传统单晶硅太阳能电池的新型太阳能电池. 同时, 由于钙钛矿具有双极性, 故钙钛矿太阳能电池的结构也有多种, 最常见的结构有介孔结构、平面结构、介观超结构、无空穴传输层结构等. 本文主要介绍钙钛矿太阳能电池的发展、电池结构及其对光电池性能的影响、钙钛矿薄膜的制备方法, 同时探讨了钙钛矿在电子传输层上的吸附模型和电荷在电池界面中的传输机理以及界面工程, 并介绍该类型电池在近期所获得的突破及未来可能的发展方向, 以便对钙钛矿太阳能电池有进一步的了解.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 电池结构, 制备, 界面工程

PACS: 79.60.Jv, 88.40.H-, 88.40.hj, 88.40.fc

DOI: 10.7498/aps.65.237902

1 引言

伴随着世界人口的不断增长和人类工业文明的迅猛发展, 煤、石油、天然气等化石能源被大量使用, 能源危机与环境污染问题逐渐加剧, 人们迫切需要寻找其他新的可替代能源. 太阳能是地球上最充裕的可再生清洁能源. 地球表面每分钟所吸收的太阳能可以满足人类一年的能源需求^[1]. 因此, 制备出高效的光电转换装置, 无疑是解决环境污染问题与能源危机的重要方法之一. 虽然Si太阳能电池有着成熟的制备工艺及不俗的转换效率, 并在过去的几十年里占据了大部分太阳能电池市场^[2], 但其生产过程本身就伴随着大量环境污染及能源损耗. 因此, 必须研发出新的低成本高效率且制备工艺简单的太阳能电池.

钙钛矿材料拥有优越的电荷传输性质、长载流子扩散距离、全光谱吸收和高吸光系数. 这使得这种材料可以有效地吸收太阳光, 并高效地产生

光生载流子, 同时减少在光电转换过程中的能量损失. 基于钙钛矿材料 (ABX_3) 的太阳能电池由于其效率的快速提升引起了人们的广泛关注. 自2009年以来, 其效率从3.8%^[3]增加到了20.8%^[4]. 在效率增加的同时, 通过掺杂钙钛矿以及优化界面结构, 钙钛矿太阳能电池的稳定性也不断提高. 不仅如此, 电池的应用基板也随着市场的要求不断改变: 除了传统的刚性导电玻璃外, 还有柔性基板(导电PET)^[5]. 钙钛矿材料的制备方法简单, 有一步旋涂法(OSM)^[6]、连续沉积法(SDM)^[7]、三步法^[8]、双源气相蒸发法(DSVD)^[9]和溶液-蒸汽沉积法(VASP)^[10]. 与传统的硅太阳能电池以及以钋等有机金属化合物作为光敏化染料的染料敏化太阳能电池相比, 钙钛矿太阳能电池的制备工艺简单且成本更低, 更有利于市场商业化应用.

在2009年, 第一块钙钛矿太阳能电池由日本Kojima等^[3]制备, 但是由于采用了液态电解液, 电解液易挥发, 且能与钙钛矿材料发生反应, 导致电

* 国家自然科学基金(批准号: 21471140, 21101143)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhongmin@cjlu.edu.cn

池的稳定性很低,效率也仅为3.81%.两年以后,Im等^[11]通过提高钙钛矿纳米晶粒的尺寸,将钙钛矿太阳能电池效率提高到了6.5%,但是电池稳定性极差,效率在10 min之内消减了80%.因此可以采用全固态电解质代替液态电解液,来提高电池的稳定性.在2012年,英国Lee等^[12]通过掺杂Cl元素代替部分钙钛矿中的I元素,使电池效率提高到了10.9%.在过去的3年里,钙钛矿太阳能电池的效率以及稳定性不断提高.在2015年,Bi等^[4]通过在制备钙钛矿时同时引入FAI, MABr, PbI₂, PbBr₂制得高协调性的钙钛矿层并将太阳能电池的效率提高到了20.8%.虽然钙钛矿太阳能电池效率得到了快速的发展,但是由于钙钛矿材料对水、氧的敏感性而导致器件的稳定性不高,同时昂贵的空穴传输材料也影响了其商业化.

本综述主要介绍了钙钛矿材料的结构及性质、钙钛矿太阳能电池的发展、不同的钙钛矿太阳能电池的结构以及其对电池光电性能的影响、钙钛矿薄膜的制备方法,同时探讨了钙钛矿在电子传输层上的吸附模型、电荷在电池界面中的传输机理以及界面工程,并介绍该类型电池在近期所获得的突破及未来可能的发展方向,以便读者对钙钛矿太阳能电池有进一步的了解.

2 钙钛矿结构及性质

2.1 钙钛矿结构

钙钛矿的晶体结构为ABX₃型,首次在无机盐CaTiO₃中发现.其晶体结构如图1所示.图中A,

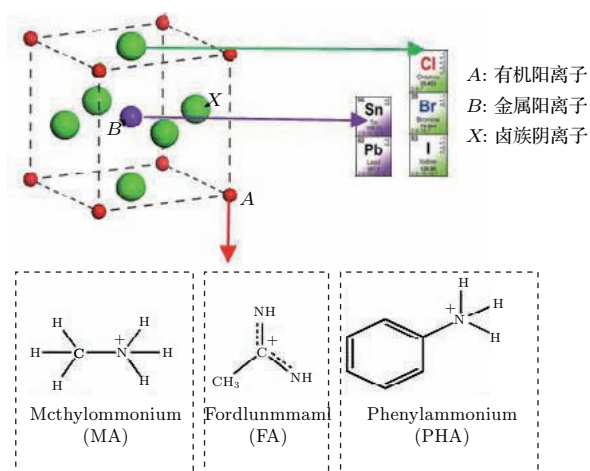


图1 (网刊彩色) 钙钛矿晶体结构示意图

Fig. 1. (color online) Diagram of Perovskite crystal structure.

B, X 分别代表有机阳离子,金属阳离子和卤族阴离子.有机部分与无机部分分别决定了钙钛矿的铁电性质以及半导体性质.一般情况下,有机阳离子部分为FA((CH(NH)₂)₂⁺)型、MA(CH₃NH₃⁺)型以及PHA(C₂H₅NH₃⁺)型,金属阳离子为铅(Pb²⁺)或锡(Sn²⁺),卤族阴离子可分别取氯(Cl⁻),溴(Br⁻),碘(I⁻).在这种晶体结构中,B离子位于立方晶胞的中心,被12个X离子包围形成立方八面体,A离子位于立方晶胞的顶角,被6个X离子包围形成[AX₆]⁴⁻^[3].

2.2 钙钛矿材料的性质

1) 钙钛矿材料拥有优越的电荷传输性质.CH₃NH₃PbI₃型钙钛矿被大量使用在光电装置中.这种材料展示出优越的双极性电荷传输性质^[13],且这种性质可以通过改变卤族离子(Cl⁻, Br⁻)的掺杂条件^[14]、电极界面的优化^[15]、晶体的生长条件等^[16]进一步增强.

2) 载流子的扩散距离很长.载流子在CH₃NH₃PbI₃以及CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x中的扩散长度分别达到了100 nm^[17]和1 μm^[18].长的扩散长度可以降低电子与空穴的复合概率,从而提高光电装置的转换效率.

3) 图2为各种太阳能电池材料的吸收系数曲线图.从图2中可以看出,钙钛矿材料拥有很高的吸收系数,同时有一个合适的能带宽度(约1.5 eV),因此可以有效地吸收太阳光.400 nm厚的钙钛矿薄膜可吸收紫外至近红外光谱内的所有光子^[19],同时通过掺杂,可以进一步调整能带结构,增加其外量子效率.

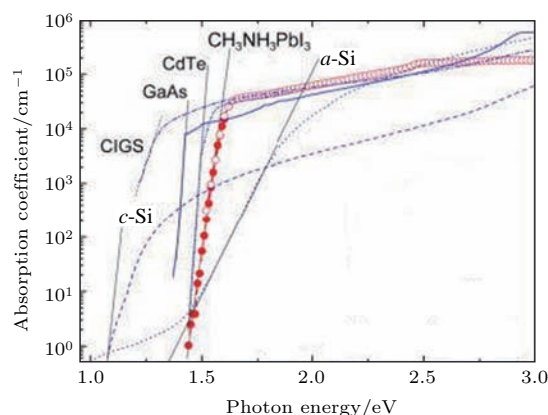


图2 (网刊彩色) 各种太阳能电池材料的吸收系数曲线^[20]

Fig. 2. (color online) The absorption coefficient curve graph of different kinds of materials^[20].

3 钙钛矿太阳能电池的结构和性能

3.1 钙钛矿太阳能电池的结构

由于钙钛矿具有双极性电荷传输的性质, 所以钙钛矿太阳能电池的结构也灵活多变. 至今

为止, 主要有以下几种结构的钙钛矿太阳能电池 (如图 3 所示): 介孔结构 (图 3 (a))、平面结构 (图 3 (b))、介观超结构 (图 3 (c)) 等 [20]. 一般结构的钙钛矿太阳能电池都含有导电玻璃电极 (FTO, ITO)、电子传输层 (ETM)、钙钛矿层、空穴传输层 (HTM) 和金属电极 (Au, Pt, Ag).

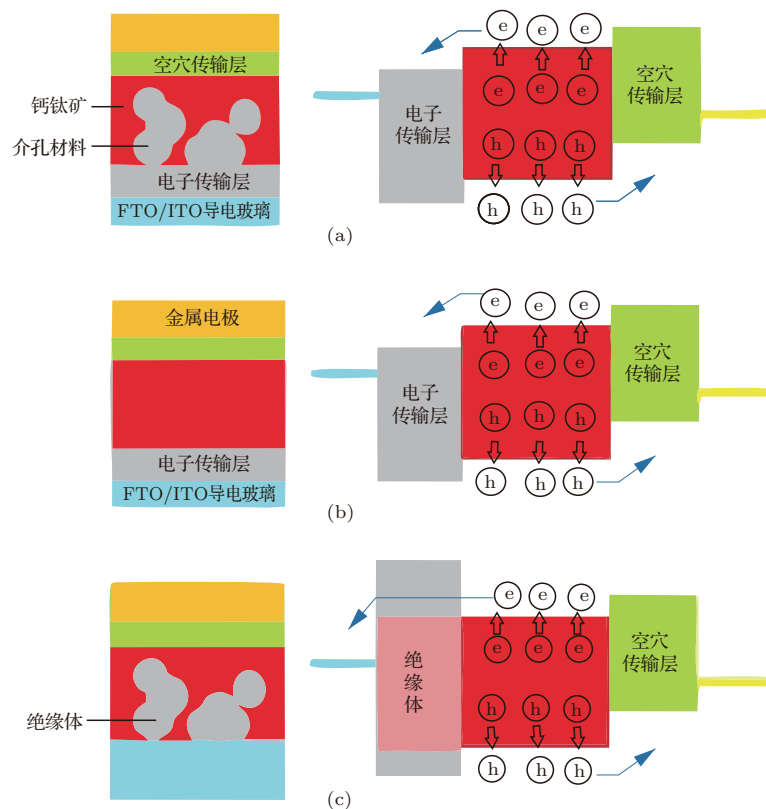


图 3 太阳能电池结构及原理示意图 (a) 介孔结构; (b) 平面结构; (c) 介观超结构

Fig. 3. Constructions of Perovskite solar cells: (a) Mesoscopic device; (b) planar device; (c) meso-superstructured device.

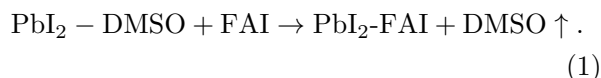
3.1.1 介孔结构

世界上第一块介孔钙钛矿敏化太阳能电池由 Kojima 等 [3] 在 2009 年发明. 这种装置由一个介孔 TiO_2 光电极/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /液态电解液/对电极构成, 并达到了 3.8% 的转换效率. 但是, 这种电池的稳定性非常差. 随后, 随着不断改变电解液的成分以及改进钙钛矿的沉积工艺, 介孔 TiO_2 钙钛矿敏化太阳能电池的效率在 2011 年达到了 6.5% [11], 而稳定性却没有进一步加强.

全固态钙钛矿太阳能电池在 2012 年首次发表 [21], 结构如图 3 (a) 所示. 在该电池中, 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层沉积在 $0.6 \mu\text{m}$ 的介孔 TiO_2 薄膜上, 同时再沉积一层 spiro-OMeTAD 作为空穴传输层. 该电池在标准 AM1.5 的光照下显示出了良好的光电性能参数. 短路电流密度 (J_{sc}) 与开路电压

(V_{oc}) 分别达到了 $17 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 888 mV . 填充因子 (FF) 达到了 0.62, 电池的总效率达到 9.7%, 接近 10%, 电池的稳定性也有了进一步的提高, 同时在太阳光照下连续工作 500 h 以后效率仅衰减了 20%. Heo 等 [22] 进一步改进了空穴传输层, 使用低厚度的 (约 30 nm) 的聚合物 (例如 PTAA) 作为空穴传输层, 代替 spiro-OMeTAD, 获得了 12% 的能量转换效率. 更进一步, 通过在钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中掺杂 Br, 形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$, 电池的转换效率提高到了 12.3%, 同时增加了稳定性 [23]. 为了进一步提高介孔钙钛矿太阳能电池的光电性能, 研究人员对空穴传输层的原子结构, 以及钙钛矿层的掺杂进行了更深入的研究. 在 2013 年, Burschka 等 [7] 利用连续沉积法制备出了转换效率高达 15% 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池. 该设备的短路电流

密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc}) 与填充因子 (FF) 分别达到 20 mA/cm^2 , 993 mV 以及 0.73 . 2015年 Yang 等^[24] 将溶于二甲基亚砜 (DMSO) 的 PbI_2 前驱体溶液旋涂到沉积了介孔 TiO_2 的 FTO 基板上, 随后旋涂 $\text{FAI}((\text{CH}(\text{NH})_2)_2\text{I})$ 溶液, 利用分子内交换过程 (IEP) 制备出了高质量的 FAPbI_3 钙钛矿薄膜. 分子内交换过程如下式所示:



同时利用聚噻吩乙酸 (PTAA) 作为空穴传输层, Au 作为对电极. 最终这种介孔钙钛矿太阳能电池被认证的最高效率为 20.1% , 实验中最高效率达到 20.2% . 图 4 为 Yang 等制备的电池截面的扫描电镜图. 图 4 中可以看出钙钛矿层的厚度大约为 400 nm , 均匀地沉积在介孔 TiO_2 层上, 界面接触良好. 图 5 为用分子内交换过程制备的钙钛矿太阳能电池 (曲线 A) 及传统钙钛矿太阳能电池 (曲线 B) 的 J - V 曲线图. 利用分子内交换过程制备的钙钛矿太阳能电池的短路电流密度及开路电压均大于传统钙钛矿太阳能电池, 说明通过分子内交换过程, 钙钛矿晶粒变大, 薄膜质量明显提高, 增加了其对 $400\text{--}780 \text{ nm}$ 之间的可见光的吸收率, 使得钙钛矿薄膜可以有效产生光生载流子同时减少载流子的复合, 最终提高钙钛矿太阳能电池的效率.

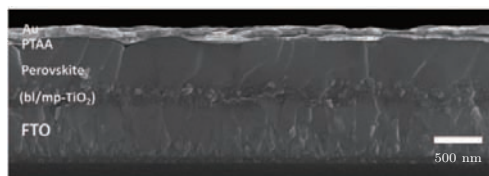


图 4 (网刊彩色) Yang 等制备的介孔电池 SEM 截面图^[24]

Fig. 4. (color online) Cross section image for the mesoscopic perovskite solar cells made by Yang *et al.*^[24].

随后, Bi 等^[4] 通过混合 FAI , PbI_2 , MABr_2 和 PbBr_2 溶液, 利用一步法制备高度协调混合离子的钙钛矿薄膜. 同时采用介孔 TiO_2 材料作为钙钛矿太阳电池的电子传输层, Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层, 制备出了高效稳定的钙钛矿太阳能电池. 电池截面的扫描电镜图如图 6 所示. 一层厚度约为 200 nm 的混合离子钙钛矿薄膜均匀地沉积在介孔 TiO_2 薄膜上. 实验将 PbI_2 与 PbBr_2 溶解于二甲基甲酰胺 (DMF) 与二甲基亚砜 (DMSO) 的混合溶液中, PbI_2 与 PbBr_2 的摩尔比为 $0.85 : 0.15$, 随后

通过改变 FAI 的量来改变 PbI_2 与 FAI 之间的摩尔比. 实验结果发现稍过量的 PbI_2 有利于减少钙钛矿/ TiO_2 界面之间的缺陷, 从而减少载流子在界面的复合. 当前驱体溶液中 PbI_2 与 FAI 之间的比例为 $1.05 : 1$ 时, 钙钛矿太阳能电池的短路电流密度 (J_{sc}) 为 24.6 mA/cm^2 , 开路电压 (V_{oc}) 为 1.16 V , 填充因子 (FF) 为 0.73 , 光电转换效率达到了 20.8% . 电池的 J - V 曲线如图 7 所示.

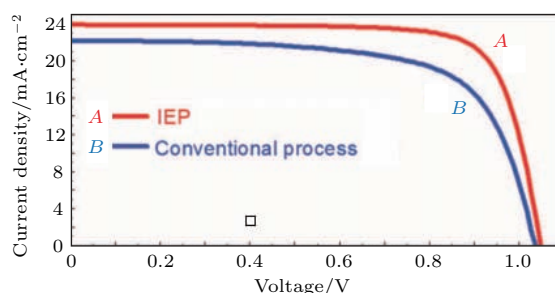


图 5 (网刊彩色) Yang 等用 IEP 处理过的钙钛矿太阳能电池 (A) 的 J - V 曲线以及传统钙钛矿太阳能电池 (B) 的 J - V 曲线^[24]

Fig. 5. (color online) J - V curves of perovskite solar cells modified by IEP(A) and conventional process(B)^[24].

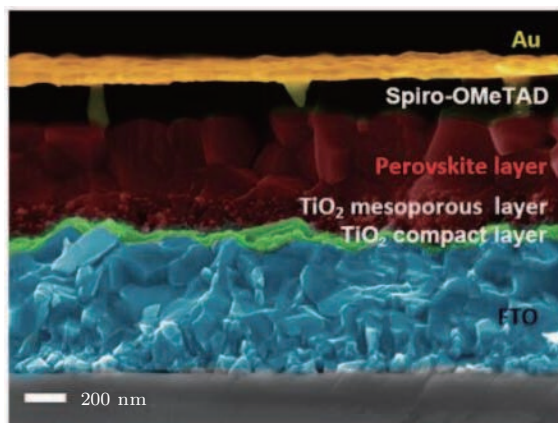


图 6 (网刊彩色) Bi 等制备的钙钛矿太阳能电池截面 SEM 图^[4]

Fig. 6. (color online) Cross section image for the mesoscopic perovskite solar cells made by Bi *et al.*^[4].

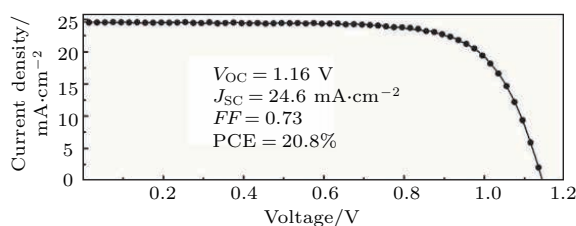


图 7 Bi 等制备的钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线^[4]

Fig. 7. J - V curve of perovskite solar cells made by Bi *et al.*^[4].

最初, 介孔结构的钙钛矿太阳能电池的效率通过改变介孔 TiO_2 薄膜的厚度来调整控制. 通过对光吸收性能以及载流子扩散长度的研究, 300 nm 左右的钙钛矿层就可以吸收足够多的光, 200 nm 厚度的 TiO_2 介孔层可以消除太阳能电池装置的 J - V 迟滞现象^[25].

3.1.2 平面结构

由于钙钛矿具有载流子长寿命及扩散长度长等特点, 钙钛矿太阳能电池即使没有介孔 TiO_2 层也可以工作. 平面结构是钙钛矿太阳能电池结构中最简单的, 与有机太阳能电池 (OPV) 的结构相类似 (如图 3 (b)). 然而, 在这种结构中, 如果沉积的钙钛矿层不够连续致密, 电池的效率将远不如介孔结构. 空穴传输层直接与阻挡层接触, 将造成空穴和电子的大量复合, 而在介孔结构中, 由于钙钛矿材料渗透入介孔中, 使空穴传输层和阻挡层的直接接触概率大大减小. 因此, 必须在透明电极上沉积高质量、高密度、高覆盖率的钙钛矿层, 才能使这种结构达到一定的效率并保持稳定. 最早通过蒸汽沉积法制备的平面钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 结构太阳能电池的转换效率为 15%^[10]. 随后, Malinkiewicz 等^[26] 利用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料作为施主材料, 代替 OPV 中的有机电子半导体, 制得的太阳能电池效率约为 12%. 随着研究的不断深入, 平面钙钛矿太阳能电池开始通过溶液旋涂法制备, 这类方法制备的钙钛矿层密度更高, 同时更为方便. Liu 和 Kelly^[15] 制备出 ITO 玻璃/ $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 结构的平面太阳能电池, 效率达到 15.7%. Xiao 等^[27] 通过连续沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 并进行溶剂退火的方法, 获得了 15.6% 的转换效率. Im 等^[28] 通过两步旋涂法, 获得了 17% 的转换效率. Seo 等^[29] 使用旋涂法以及在旋涂过程时滴加甲苯的方法制备出了高密度的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层, 并制造出效率约为 14% 的 ITO/PEDOT: PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/LiF/Al 结构的太阳能电池. 2015 年, Zhou 等^[30] 通过控制旋涂法制备掺杂 Cl 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 时的湿度, 优化钙钛矿薄膜的性能. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的价带顶和导带底的位置分别在 5.3 和 3.75 eV, 为了提高电池各层结构之间的能级匹配度, Zhou 等通过旋涂法在 ITO 玻璃基底上旋涂一层聚乙烯亚

胺 (PEIE) 修饰 ITO 功函数, 使其由 4.6 eV 下降到 4.0 eV, 同时利用一种非水解的溶胶凝胶法, 通过在溶胶凝胶的前驱液中加入 YCl_3 在 150 °C 条件下退火 30 min 制备钇掺杂的 TiO_2 纳米晶, 使其导带的最低位置达到 4.0 eV. 利用这种 Y- TiO_2 作为电池的电子传输层, spiro-OMeTAD 作为电池的空穴传输层, Au 作为对电极, 使太阳电池的各项参数有所提升. 电池截面的扫描电镜图如图 8 所示. 平面结构钙钛矿太阳能电池的钙钛矿层厚度大约为 300 nm. 图 9 为在大小为 0.1 cm^2 面积下钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线图. 从图中可见太阳能电池的光电性能参数: 电池的短路电流密度 (J_{sc}) 为 22.75 mA/cm^2 , 开路电压 (V_{oc}) 为 1.13 V, 填充因子 (FF) 为 0.7501, 光电转换效率达到了 19.3%.



图 8 (网刊彩色) Zhou 等制备的平面太阳能电池的 SEM 图^[30]

Fig. 8. (color online) Cross section image for the planar perovskite solar cells made by Zhou *et al.*^[30].

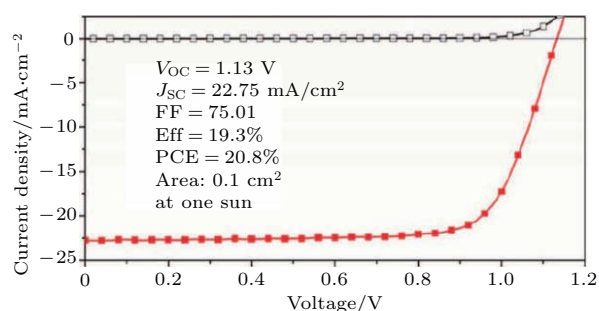


图 9 (网刊彩色) Zhou 等制备的平面太阳能电池的 J - V 曲线^[30]

Fig. 9. (color online) J - V curve of planar perovskite solar cells made by Zhou *et al.*^[30].

除了使用无机的 ZnO , TiO_2 等材料作为电子传输层, Li 等^[5] 使用富勒烯衍生物 PCBM 作为电子传输层, 电池也有 14% 的效率.

3.1.3 介观超结构

在 2012 年, 由 Lee 等^[12] 首次发表了介观超结构钙钛矿太阳能电池, 电池结构如图 3 (c) 所示.

电池使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 作为钙钛矿层并获得了 10.9% 的转换效率. 与介孔结构和平面结构不同, 介观超结构钙钛矿太阳能电池一般使用绝缘支撑层 (例如 Al_2O_3 和 ZrO_2) 来代替电子传输层 (ZnO 和 TiO_2), 因为钙钛矿具有双极性, 本身就可以有效地传输电子和空穴. Ball 等 [31] 将这种结构的电池效率提高到了 12.3%. Bi 等 [32] 发现使用介观超结构钙钛矿太阳能电池的开路电压会比介孔结构的大. 这主要是由于介观超结构钙钛矿太阳能电池没有采用介孔结构的电子注入模式. Mei 等 [33] 利用喷雾热解法首先沉积一层致密 TiO_2 层, 然后利用丝网印刷法沉积一层多孔的 $1\ \mu\text{m}$ 厚度的 TiO_2 , 进行 $450\ ^\circ\text{C}$ 高温退火. 之后再次利用丝网印刷法将一层 $2\ \mu\text{m}$ 厚度的 ZrO_2 沉积在多孔 TiO_2 层上, 最后将一层厚度约为 $10\ \mu\text{m}$ 的碳电极印刷至 ZrO_2 层上, 高温热处理. 利用这种介孔 TiO_2 与 ZrO_2 结合的双层支撑层来支撑渗透 $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ 型钙钛矿进行钙钛矿的沉积 (太阳能电池结构如图 10 所示), 同时由于这种钙钛矿太阳能电池无需昂贵的空穴传输层以及贵金属作为对电极, 可以有效降低钙钛矿太阳能电池的成本, 这种钙钛矿太阳能电池效率达到了 12.8% 并具有很好的稳定性. 进一步地, Chen 等 [34] 利用 BF_4^- 代替钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的部分 I^- 形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}(\text{BF}_4)_x$, 并沿用之前的 TiO_2 与 ZrO_2 的双层支撑层制备出了效率为 13.24% 的无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池.

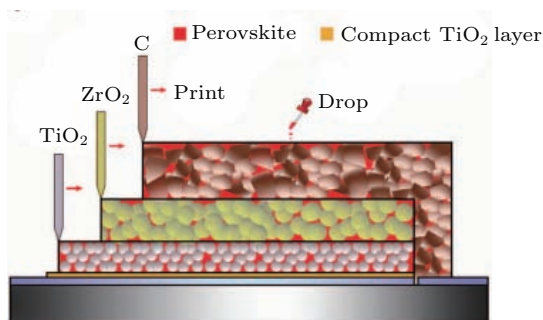


图 10 (网刊彩色) Mei 等制备的无空穴传输层钙钛矿太阳能电池的结构示意图 [33]

Fig. 10. (color online) Device structure for HTM-free perovskite solar cells made by Mei *et al.* [33].

此外, Etgar 等 [35] 在介孔结构的基础上将空穴传输层直接舍去, 形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 的异质结结构, 制备出了无空穴传输层的钙钛矿太阳能电

池, 并获得了 5.5% 的效率. 中国科学院的 Shi 等 [36] 在此基础上, 使用两步旋涂法制备钙钛矿薄膜层, 最终无空穴传输层的太阳能电池获得了 10.49% 的转换效率.

4 钙钛矿薄膜的制备工艺

无论何种结构的钙钛矿太阳能电池, 制备一层高覆盖率、高质量、致密的钙钛矿层都是使钙钛矿太阳能电池获得高效率的决定性因素之一. 图 11 是钙钛矿材料的沉积方法原理图. 从图中可见钙钛矿材料的沉积方法大概可分为四种, 分别为一步旋涂法 (OSM) [6] (图 11 (a))、连续沉积法 (SDM) [7] (图 11 (b))、双源气相蒸发法 (DSVD) [9] (图 11 (c)) 和溶液-蒸汽沉积法 (VASP) [10] (图 11 (d)). 其中一步旋涂法与连续沉积法均为溶液法, 双源气相蒸发法与溶液-蒸汽沉积法为蒸汽法. 溶液法主要使用旋涂工艺获得钙钛矿薄膜, 成本低、工艺简单, 但薄膜的质量一般. 蒸汽法制备的钙钛矿薄膜质量较高, 但是需要在真空条件下, 提高了成本.

4.1 溶液法

4.1.1 溶液法机理

从图 11 中可以看出, 一步旋涂法 (图 11 (a)) 和连续沉积法 (图 11 (b)) 都需要一个旋涂的过程. 一步旋涂法需要旋涂钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层, 而连续沉积法需要旋涂金属卤化物层, 例如 PbI_2 层. 因此, 弄清楚旋涂法的原理将给实验带来很大帮助. 图 12 为旋涂法的原理示意图 [37]. 在旋涂过程中, 将钙钛矿溶液滴落到基底上就使其散开, 然后将基底加快到一定的转速, 使多余的钙钛矿溶液甩掉, 最后通过热处理将留在基底上的湿钙钛矿薄膜形成晶体. 如果将钙钛矿溶液看成是牛顿流体, 薄膜的厚度 $h(\text{m})$ 和旋涂时间 $t(\text{s})$ 之间的关系如下式所示 [38]:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta}h^3 - k_g(C_v^i - C_v^0), \quad (2)$$

式中 ω 代表转速 (rad/s), ρ 代表溶液的密度 (kg/m^3), η 代表溶液的黏度 ($\text{kg/m}\cdot\text{s}$), k_g 代表传质系数, C_v^i 代表界面溶剂浓度, C_v^0 代表气相浓度.

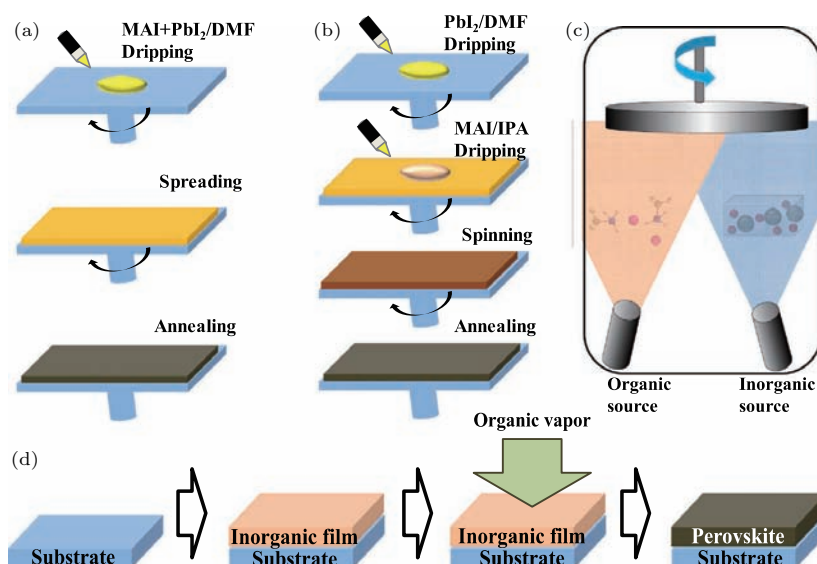


图 11 钙钛矿材料沉积方法原理图^[1] (a) 一步旋涂法; (b) 连续沉积法; (c) 双源气相蒸发法; (d) 溶液-蒸汽沉积法
 Fig. 11. Principle diagram of the deposition methods of perovskite thin film^[1]: (a) One-step spin-coating method; (b) sequential deposition method; (c) dual-source vapour deposition; (d) vapour-assisted solution process.

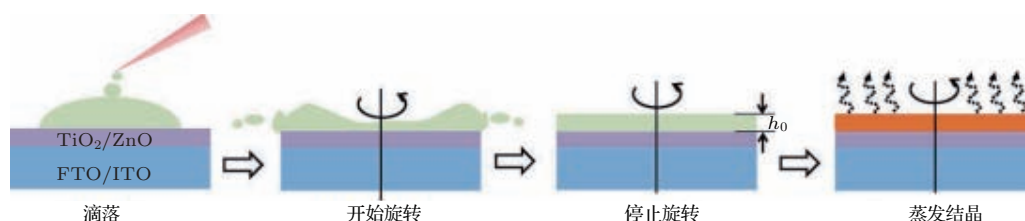


图 12 (网刊彩色) 旋涂法的原理示意图^[37]

Fig. 12. (color online) Schematic diagram of the spin-coating method^[37].

最终的钙钛矿薄膜厚度 h 是由钙钛矿溶液及其固化条件共同决定的. 一般来说, 结晶过程包括成核和生长两步, 而成核由过饱和状态浓度决定. 为了获得高覆盖率、致密的钙钛矿薄膜, 结晶速率必须比钙钛矿层生长的速率慢^[37]. 为此, 研究人员减少了溶液蒸发速率, 同时增加了溶剂的溶解度. 通过以上步骤, 为更好地生长钙钛矿薄膜奠定了基础.

4.1.2 一步旋涂法

一步法由于其简便性, 是目前最常用的制备方法. 图 11 (a) 为一步法的具体工艺流程图. 从图中可得: 以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例, 将 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 以一定的摩尔比 (1 : 1 或者 1 : 3) 混合溶于非极性溶剂中 (例如 DMF, DMSO 等), 然后将溶液搅拌至澄清状态, 用旋涂法将之沉积在之前制备的电子传输层上, 并通过进一步的热处理, 使其形成钙钛矿薄膜. 然而, 一步法制备的钙钛矿薄膜往往存在大量的孔洞, 减少了光吸收, 同时增加了载流子的复

合, 使得最终制备的太阳能电池效率受到限制. 另一方面, 由于旋涂法制备的钙钛矿薄膜层主要为不定型, 难以控制其成分.

通过在前驱体溶液中引入其他离子, 可以获得更为光滑的钙钛矿薄膜表面及均一度更高的钙钛矿晶体. 通过引入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 以及 NH_4Cl , 电池的效率分别达到了 12%^[39] 和 9.93%^[40]. 通过进一步优化溶剂, Xiao 等^[41] 通过加入氯苯使钙钛矿晶体加快结晶速率, 在 TiO_2 基底上制备出了效率为 13.9% 的电池. 在改进一步法的工艺中, Sun^[42] 提到 Grätzel 课题组用 4-ABPACl 修饰钙钛矿可以进一步提高钙钛矿材料的稳定性. 目前采用一步法, Zhou 等^[30] 达到的最佳效率为 19.3%.

4.1.3 连续沉积法

连续沉积法首次由 Burschka 等^[7] 应用于制备钙钛矿太阳能电池中. 其工艺流程如图 11 (b) 所示. 从图中可见, 研究者先将 PbI_2 粉末在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解于 DMF 中, 然后加热搅拌旋涂到介孔 TiO_2

基底上,干燥后将基底浸入含有 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的异丙醇溶液中,进一步通过热处理获得钙钛矿薄膜.与一步法相比,二步法可以更好地控制钙钛矿薄膜的形貌.

4.1.4 三步沉积法

在连续沉积法的基础上,Zhao和Zhu^[8]将溶解了等摩尔比 PbI_2 以及 MACl 的DMF溶液旋涂到 TiO_2 介孔层上,然后对旋涂了前驱液的 TiO_2 进行 130°C 退火处理,使钙钛矿薄膜分解转变为黄色的 PbI_2 ,冷却至室温后浸入 10 mg/mL 的MAI的异丙醇溶液中,浸渍一段时间后取出,用异丙醇冲洗,在 N_2 气流中吹干, 70°C 下热处理,最终获得高质量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜.

4.2 蒸汽法

4.2.1 双源气相蒸发法

通过蒸汽沉积法制备钙钛矿薄膜由Salau和Sol^[43]以及Mitzi等^[44]提出.除了被广泛使用的溶液-蒸汽沉积法,Liu等^[9]在2013年使用了双源气相蒸发法,通过将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 分别加热到 120°C 和 325°C ,然后在高度针孔的条件下同时将两种物质沉积到 TiO_2/FTO 基底上(如图11(c)所示).这种方法制得的钙钛矿薄膜与溶液法制得的相比具有更高的均一性,表面更加光滑,同时覆盖率也非常高,达到了15.4%的效率.Roldn-Carmona等^[45]使用同样的方法,制备出了倒置结构的钙钛矿太阳能电池并获得了12%的效率.蒸汽沉积法为钙钛矿薄膜性能高重现性、大尺寸生产提供了途径.然而,这种方法需要在真空条件下实施,提高了制备成本,阻碍其进一步市场化发展.

4.2.2 溶液-蒸汽沉积法

为了解决双源气相蒸发法中所提到的问题,Chen等^[10]报道了一种在低温下沉积钙钛矿层的方法,称为溶液-蒸汽沉积法,这种方法将蒸汽法和连续沉积法结合.其工艺流程如图11(d)所示.从图中可见,研究者首先将含有 PbI_2 的DMF溶液旋涂到 TiO_2/FTO 基底上,然后在 150°C 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸汽中(N_2 氛围)热处理2h获得钙钛矿薄膜.使用这种方法制得的钙钛矿薄膜覆盖率达到100%,表面均匀、具有较大的晶粒尺寸,同时解决了双源气相蒸发法高温、真空等高要求制备条件

的限制.最终制得的钙钛矿太阳能电池的效率达到12.1%.

5 钙钛矿太阳能电池工作机理与界面工程

在钙钛矿太阳能电池中,电荷的产生层、收集层、传输层被放置在一起,出现了多个界面.因此,除了太阳能电池中这些层本身的质量,界面也是影响钙钛矿太阳能电池效率的重要因素^[46].光生载流子需要通过这些界面才可以被电极收集.由于界面存在缺陷等原因,载流子的复合也往往发生在这些界面上.因此,在优化制备工艺流程,增加钙钛矿晶体薄膜的均一性和覆盖率,提高钙钛矿晶体薄膜质量的同时,必须通过阐明钙钛矿太阳能电池工作机理,提高能级匹配,优化界面等手段,才能使太阳能电池的效率进一步提高^[47].

5.1 钙钛矿太阳能电池工作机理

图13是钙钛矿太阳能电池的结构及界面示意图,图中的箭头代表电荷运动方向.从图中可见钙钛矿太阳能电池中界面的电荷转移过程(图中 e 代表电子, h 代表空穴).当太阳光子被钙钛矿吸光层吸收后,在钙钛矿层中产生光生载流子.通过钙钛矿材料与相邻两种材料之间的能级匹配,使得这些电子-空穴分离并被电荷传输层有效收集,空穴从

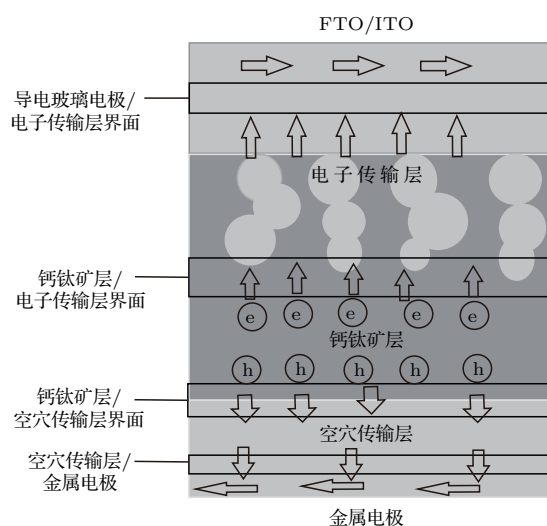


图13 钙钛矿太阳能电池的结构和界面示意图

Fig. 13. Schematic of structure and interface of perovskite solar cells.

钙钛矿层出发, 通过空穴传输层最后被金属电极收集, 而电子恰恰相反, 从钙钛矿层出发通过电子传输层最终被导电玻璃电极收集, 将钙钛矿太阳能电池接入外电路后可以构成回路, 从而形成电流.

5.2 电池界面处的原子结构和电子结构

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 异质结中存在一阶导数斯塔克效应, 说明在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面处存在一个静态的偶极矩. 因此, 通过基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算, Shi 等^[48] 提出了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面可能的原子结构, 如图 14 所示. 图 14(a) 所示 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面的原子结构是碘原子和钛原子相结合. 锐钛矿相 TiO_2 主要暴露的晶面是 (101) 面, 氧原子位于 (101) 面的上方, 在 (101) 面下方与氧原子配位的钛原子仅暴露了一点. 对于钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体, 碘原子被认为是暴露在 (101) 面上. 在此基础上, Roiati 等^[49] 通过模拟计算发现在界面处 80% 的原子间作用为碘原子和钛原子之间的相互作用, 因此碘原子和钛原子可能主导了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面处的原子结构. 在这种情

况下, 电荷将发生位移, 同时导致一个较强的界面极化以及静态的偶极矩. 同时研究发现界面处氯原子的存在可能进一步增强界面间的相互作用, 改善钙钛矿与 TiO_2 之间的结合力. 图 14(b) 则说明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面处的原子结构可能还存在另一种情况: 即铅原子与氧原子相结合. Geng 等^[50] 则认为铅原子对钙钛矿材料的结构稳定性与电子性能有至关重要的作用, 铅原子与氧原子之间的电荷传输使得 Pb-p 和 Ti-d 带边对齐, 更利于电荷的分配. 除此之外, Yella 等^[51] 发现金红石型 $\text{TiO}_2(001)$ 晶面由于其特殊的结构与原子排布, 更适合与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 材料匹配, 因此在这个界面的电荷收集能力高, 所制得的钙钛矿太阳能电池的开路电压也更大. 由于界面处系统的复杂性, 至今还不能确定钙钛矿太阳能电池中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面处的原子结构, 界面原子也可能存在更为复杂的复合型结构. 同时, 由于存在大量晶格失配与化学反应, 与 TiO_2 相比, ZnO 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面原子之间结合力更低^[52]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{HTM}$ 之间的原子结构同样也会影响太阳能电池的性能^[53].

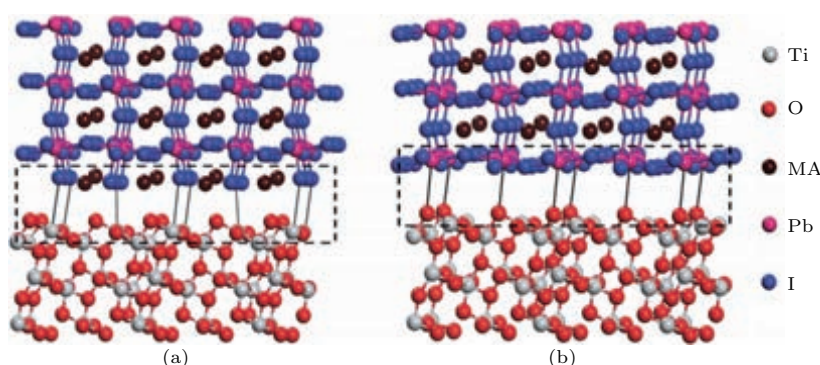


图 14 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面可能的原子结构^[48] (a) 碘原子与钛原子相结合; (b) 铅原子与氧原子相结合

Fig. 14. Possible interfacial atomic structures at perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ interface^[48]: (a) Iodine atoms coordinate with titanium atoms; (b) lead atoms coordinate with oxygen atoms.

除了原子结构以外, 界面处的电子以及能带结构会直接影响电池中载流子的传输以及收集. 因此, 研究者们利用 X 射线以及 UV 光电子光谱来测试并阐述钙钛矿太阳能电池中界面之间的能级排列, 测试结果如图 15 所示^[54]. 从图中可以看出, 在 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面处, 两者价带顶 (VBM) 之间的能级差约为 2.1 eV, 而导带底 (CBM) 之间的能级差约为 0.4 eV, 这些能级差异将会影响自由电荷的移动. 同时, 从图 15 中可以观察到 HTM

的最高占据分子轨道能级 (HOMO) 有细微的弯曲, 这可能使界面间电子发生相互作用并导致电荷的集聚, 不利于界面间电子的传输. 此外, 研究者们还发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的能带位置会随着载体基底类型的改变而改变. 当钙钛矿沉积在 n 型基底上时, 费米能级 (E_F) 与价带顶 (VBM) 之间的能级差会比其沉积在 p 型基底上时大很多. 与此同时, 钙钛矿材料的功函数也会随着基底类型的改变而改变.

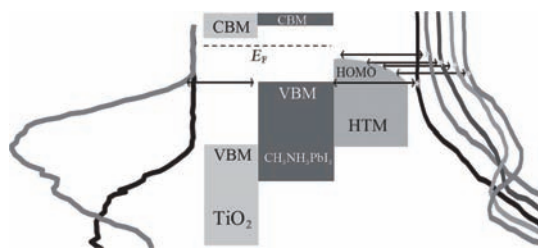


图 15 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面可能的电子结构 [54]
Fig. 15. Possible interfacial electronic structures at perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ interface [54].

5.3 界面工程

如上所述, 钙钛矿太阳能电池中的界面与能带结构会直接影响电池中载流子的传输与收集. 常见钙钛矿材料的能带图如图 16 所示. 不同的材料之间导带顶和价带底之间往往有一个能级差. 只有通过界面工程, 优化匹配钙钛矿太阳能电池中各种材料的能级, 利用有效的能级差, 才能实现载流子在钙钛矿太阳能电池中的有效传输, 同时避免载流子的复合, 最终提高钙钛矿太阳能电池的光电性能.

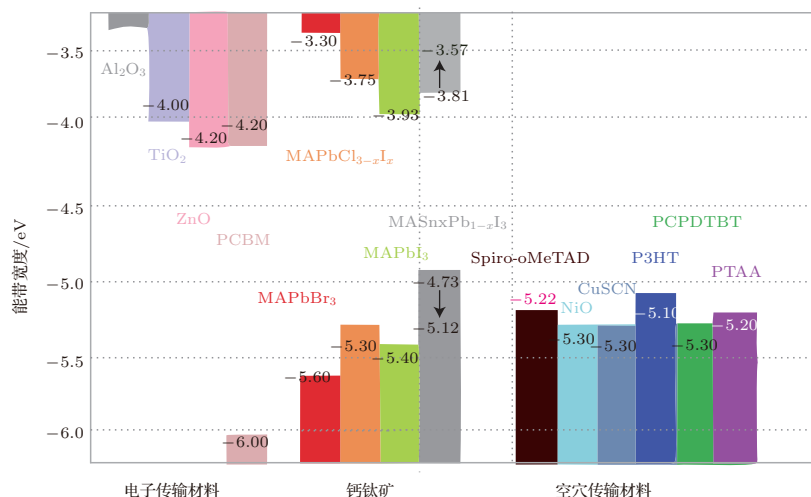


图 16 传统钙钛矿太阳能电池各层材料的能级图

Fig. 16. Energy level diagram of the different materials used in perovskite solar cells.

5.3.1 透明导电玻璃/电子传输层界面

在透明导电玻璃/电子传输层界面区域, 自由电荷的传输过程分为两步: 首先纵向地通过高电阻 n 型半导体区域, 随后进入低电阻电极横向传输, 并最终被收集. 高、低电阻区域的共存, 可以有效提高自由电荷的提取率, 减少其在界面的复合, 同时减少整个电池的电阻. 因此, 导电玻璃与电子传输层之间的能级匹配是十分重要的.

在钙钛矿太阳能电池中, 主要使用 FTO 以及 ITO 作为低电阻电极. 从半导体物理学的角度来看, 它们与 TiO_2 或者 ZnO 之间往往存在一个肖特基势垒, 势垒过大会影响太阳能电池的性能. 可以通过调节 FTO 或 ITO 的功函数使之与电子传输层的费米能级接近, 从而提高电子的收集率. 例如在 ITO 上旋涂一层聚乙烯亚胺 (PEIE), ITO 的功函数将下降至 4.0 eV, 同时 PEIE 有利于钙钛矿的成膜. 而且在 TiO_2 内掺杂钪, 可以使之与 ITO 的能级更加匹配 [30]. 除了聚乙烯亚胺以外, 也有报

道利用 CsCO_3 作为缓冲层可以达到优化能级的目的 [55].

5.3.2 电子传输层/钙钛矿层界面

在钙钛矿太阳能电池中, 钙钛矿层起到吸收太阳光产生光生载流子的作用. 电子传输层主要起到接收传递电子、阻挡空穴的作用 [56]. 两者之间的接触面积越大, 电荷的分离与注入效率越高. 因此钙钛矿材料在电子传输层材料上的成膜性及覆盖率在很大程度上影响钙钛矿太阳能电池的效率. 利用一步法制备的钙钛矿薄膜覆盖率较低, 将导致钙钛矿/电子传输层界面电子注入效率的下降. 利用二步法可以制备出高覆盖率的钙钛矿薄膜, 从而使器件效率提升, 光电转换效率达到 15% [7]. 此外, 还需要使电子传输层和钙钛矿层之间的能级匹配 (图 16 所示), 通过优化能级, 提高电荷收集效率, 减少电荷在界面处的积聚. 最常用的电子传输层为 TiO_2 介孔层. 虽然自由电荷在 TiO_2 介孔层中的提取率可以达到 $10^9/\text{s}$, 然而与自由电荷在染料敏

化太阳能电池中的提取率相比还有很大差距. 因此, 可以通过在TiO₂/钙钛矿层界面间引入石墨烯量子点的方法, 增加自由电荷的提取率^[57]. Wojciechowski等^[58]通过在TiO₂/钙钛矿层界面引入富勒烯单层以减少电子在界面处的耦合, 增加电荷的迁移率, 太阳能电池的最终效率达到了17.3%, 同时电池的迟滞效应被有效抑制. 此外, 还可以利用Pb掺杂的TiO₂作为电子传输层^[59], 或者利用一层超薄的MgO层修饰TiO₂薄膜等^[60]方式, 以改变TiO₂的能级, 进一步提高电荷的注入率, 从而增加电池的光电性能. 由于TiO₂材料主要用旋涂法^[61]或气溶胶喷雾热解法^[62]制备, 其晶化需要经过450 °C的烧结, 高温热处理不仅会增加成本及改变导电玻璃电学性能, 同时也会限制电池在柔性基板上的应用. 为解决柔性基板的问题, Wang等^[63]通过把低温下制备的不定型WO_x作为电子传输层, 成功获得了效率为9%的钙钛矿太阳能电池. Yang等^[64]通过磁控溅射法在室温下制备出了无定型TiO₂电子传输层, 并最终制得效率为15.07%的钙钛矿太阳能电池. 与TiO₂相比, ZnO具有更高的电子迁移率以及更简单的制备技术^[44]. Fu等^[65]在低温(< 50 °C)下利用ZnO/PCBM(富勒烯衍生物)成功制备出了效率14.7%的半透明钙钛矿太阳能电池. 介孔Al₂O₃材料是一种绝缘材料, 导带能级略高于CH₃NH₃PbI₃. 当钙钛矿吸收光子产生电子时, 电子无法通过介孔Al₂O₃, 而是在钙钛矿内部传输, 因此电子的扩散速率较高, 这种介观超结构电池的效率也可以达到10%^[36]. 此外, 通过在钙钛矿中进行掺杂(例如用FA离子代替MA离子^[24], 用Cl, Br等卤素代替I^[18,37], 用Sn代替重金属Pb^[65]), 也可以进一步调节钙钛矿的能带结构及其物理化学性质, 不仅可以使钙钛矿层与电子传输层能级匹配, 增加载流子的输运能力, 同时又有利于提高器件的吸光性和稳定性, 进一步增加钙钛矿太阳能电池的效率.

5.3.3 钙钛矿层/空穴传输层界面

与电子传输层相对, 空穴传输层主要起到阻挡电子增加空穴收集、传递的作用^[66]. 在钙钛矿太阳能电池中, 除了钙钛矿材料自身的带宽, 空穴传输材料的最高已占轨道(HOMO)能级的位置对钙钛矿太阳能电池的开路电压有很大的影响. 调控钙钛矿层/空穴传输层界面, 降低钙钛矿价带项与空穴传输层最高已占轨道能级之间的能级差, 从而降

低势垒, 可以有效增加太阳能电池的开路电压, 提升电池器件的性能. 以CH₃NH₃PbI₃作为光吸收层, 使用具有不同HOMO能级的材料例如Spiro-OMeTAD (-5.22 eV), OMeTPA-FA (-5.14 eV), OMeTPA-TPA (-5.13 eV), 将分别获得0.996, 0.946, 0.905 V的开路电压^[67].

表1 不同空穴材料所制备的钙钛矿太阳能电池的光电性能参数

Table. 1 Compilation of high efficiency (>9%) perovskite solar cells used different HTMs.

空穴传输材料	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	PCE/%	文献
2TPA-2-DP	16.3	0.94	0.597	9.1	[70]
HTM1	18.1	0.921	0.68	11.34	[71]
HTM2	17.9	0.942	0.69	11.63	[71]
KTM3	13.0	1.08	0.783	11.0	[72]
H101	20.5	1.04	0.65	13.8	[73]
T103	20.3	0.985	0.619	12.38	[74]
OMeTPA-FA	20.98	0.972	0.67	13.63	[67]
OMeTPA-TPA	20.88	0.946	0.62	12.31	[67]
PNBA	17.5	0.945	0.689	11.4	[75]
Py-B	20.4	0.95	0.637	12.3	[76]
Py-C	20.2	0.89	0.694	12.4	[76]
TTF-1	19.9	0.86	0.644	11.03	[77]
Fused-F	17.9	1.036	0.68	12.8	[78]
P3 HT	22.71	1.02	0.66	15.3	[79]
PEDOT: PSS	19.98	1.05	0.78	16.31	[80]
PDPPDBTE	14.4	0.855	0.749	9.2	[81]
聚噻吩	16.2	1.03	0.77	11.8	[82]
PTAA	21.3	1.04	0.73	16.2	[83]
CuSCN	19.7	1.016	0.62	12.4	[84]
NiO	13.24	1.040	0.69	9.51	[85]

Spiro-OMeTAD是一种性能优越的空穴传输材料, 但其制备成本较高, 工艺复杂, 无法大规模生产. 因此, 通过修饰Spiro制备Spiro核的空穴传输材料, 可以有效降低实验成本. Xu等^[68]利用两步工艺制备出低价Spiro核基空穴传输材料, 并命名为X-60, 使用这种空穴传输材料的器件获得了19.84%的光电转换效率, 效率优于使用Spiro-OMeTAD的同结构器件. 此外, Spiro-OMeTAD在本征状态下导电率较低^[69], 需要加入P型掺杂

剂(例如 Li-TFSI) 来提高其空穴传输性能. Wang 等^[69]发明一种基于 Spiro 核的三苯胺分子作为空穴传输层, 这种材料无需掺杂, 电池的效率可以达到 12.39%, 并且具有一定的稳定性. 此外, 科研工作者研究出了其他种类的空穴传输材料, 如表 1 所示(电池效率不低于 9%). 从表中可以看出, 不仅小分子材料(Spiro-OMeTAD, HTM1, HTM2 等)可以用于传输空穴, 含硫聚合物(P3HT 等)、含氮聚合物(PTAA 等)、无机空穴传输材料(NiO 等)也表现出不俗的空穴传输能力, 为钙钛矿电池的商业化提供了机遇.

6 钙钛矿太阳能电池面临的挑战及近期成果

由于钙钛矿太阳能电池的发展时间较短, 所以对其研究在很多方面并不充分, 例如对太阳能电池各层材料的选择、电池的结构、钙钛矿的制备工艺等. 同时存在大量问题, 例如: 1) 传统钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 是含有 Pb 的, 而 Pb 本身就是一种重金属, 容易对环境造成污染. 使用 Sn, Cu, Fe 代替 Pb 将会是更好的选择. Feng 等^[86]制备出了不含 Pb 的基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的全固态钙钛矿太阳能电池, 这种钙钛矿材料与 spiro-OMeTAD 结合后, 可以将吸收光谱红移至 950 nm, 同时获得了 5.73% 的电池效率. 2) 报道中大多数钙钛矿太阳能电池的效率都是在很小的受照面积 ($< 0.1 \text{ cm}^2$) 下获得的, 受照面积过小不仅可能使实验数据出现误差, 也会影响实验的可重复性. Chen 等^[87]通过掺杂电荷收集层, 使得平面钙钛矿太阳能电池即使在 10—20 nm 薄的收集层中也可以有很快的电荷收集速度, 同时消除了大面积使用时的结构性缺陷, 使得最终制得的平面钙钛矿太阳能电池的有效面积大于 1 cm^2 , 同时效率高达 15%, 在工作 1000 h 以后效率仍有原来的 90% 左右. 3) 器件的稳定性很差, 钙钛矿材料容易水解, 严重影响电池效率和寿命. 4) 随着钙钛矿太阳能电池的不断发展, 其效率值已接近理论值. 进一步提高钙钛矿太阳能电池的效率需要在结构上进行创新, McMeekin 等^[88]利用 Sr 代替钙钛矿中部分 FA 离子, 形成 $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 晶体, 进一步提高了电池的稳定性, 同时将其与 Si 电池结合形成叠层电池, 最高效率达到 25.2%, 并在理论上可能

超过 30%.

7 总结与展望

自 2009 年以来, 仅仅用了 6 年时间, 钙钛矿太阳能电池就获得令人难以置信的发展, 被《Science》杂志评为 2013 年的十大科学发现之一, 目前最高效率逼近 21%. 这种高效率主要来源于全固态钙钛矿材料特殊的物理化学性质, 使得其可以同时高效地完成入射光的吸收、光生载流子的激发、运输分离等过程, 同时它的载流子扩散寿命以及扩散长度也远远超过第一、第二代太阳能电池. 另外, 钙钛矿电池的制备工艺都在低温下即可进行, 为实现大规模生产低成本、低能耗、高效率、环境友好的太阳能电池提供了可靠保证. 随着科技的不断进步, 我们有理由相信钙钛矿太阳能电池将成为真正的新一代绿色能源的主流.

参考文献

- [1] Cui J, Yuan H L, Li J P, Xu X B, Shen Y, Lin H, Wang M K 2015 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** 036004
- [2] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop E D 2012 *Prog. Photovoltaics* **20** 12
- [3] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [4] Bi D Q, Tress W G, Dar M I, Gao P, Luo J S, Renevier C, Schenk K, Abate A, Giordano F, Baena J P, Decoppe J, Zakeeruddin S M, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Hagfeldt A 2016 *Sci. Adv. Mater.* **2** e1501170
- [5] Li Y W, Meng L, Yang Y, Xu G Y, Hong Z, Chen Q, You J B, Li G, Yang Y, Li Y F 2015 *Nat. Commun.* **7** 10214
- [6] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2448
- [7] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Baker R H, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [8] Zhao Y X, Zhu K 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9086
- [9] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [10] Chen Q, Zhou H P, Hong Z, Luo S, Duan H S, Wang H H, Liu Y S, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [11] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [12] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [13] Zhang W, Eperson G E, Snaith H J 2016 *Nature Energy* **1** 60 48
- [14] Hsiao Y C, Wu T, Li M X, Liu Q, Wei Q, Hu B 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 15372
- [15] Liu D Y, Kelly T L 2014 *Nat. Photonics* **8** 133

- [16] D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J, Kandada A R, Stranks S D, Lee M M, Lanzani G, Snaith H J, Petrozza A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3586
- [17] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [18] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [19] Hardin B E, Snaith H J, McGehee M D 2012 *Nat. Photonics* **6** 162
- [20] Heo J H, Song D H, Patil B R, Im S H 2015 *Isr. J. Chem.* **55** 966
- [21] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Yum J H, Moser J E, Gratzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [22] Heo J H, Im S H, Noh J H, Madal T N, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Kim H J, Sarkar A, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Seok S I 2013 *Nat. Photonics* **7** 486
- [23] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [24] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S 2015 *Science* **348** 6240
- [25] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [26] Malinkiewicz O, Yella A, Lee Y H, Espallargas G M, Gratzel M, Nazeeruddin M K, Bolink H J 2014 *Nat. Photonics* **8** 128
- [27] Xiao Z G, Dong Q F, Bi C, Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S 2014 *Adv. Mater.* **26** 6503
- [28] Im J H, Jang I H, Pellet N, Gratzel M, Park N G 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 927
- [29] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [30] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2015 *Science* **345** 6196
- [31] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [32] Bi D, Moon S J, Higgman L, Boschloo G, Yang L, Johansson E M J, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2013 *RSC Adv.* **3** 18762
- [33] Mei A, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2015 *Science* **345** 6194
- [34] Chen J Z, Rong Y G, Mei A Y, Xiong Y L, Liu T F, Sheng Y S, Jiang P, Hong L, Guan Y J, Zhu X T, Hou X M, Duan M, Zhao J Q, Li X, Han H W 2015 *Adv. Energy Mater.* **15** 02009
- [35] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [36] Shi J, Dong J, Lü S, Xu Y, Zhu L, Xiao J, Xu X, Wu H, Li D, Luo Y, Meng Q 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063901
- [37] Heo J H, Song D H, Im S H 2014 *Adv. Mater.* **26** 8179
- [38] Lawrence C J 1988 *Phys. Fluids* **31** 2786
- [39] Zhao Y, Zhu K 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 9412
- [40] Zuo C, Ding L 2014 *Nanoscale* **6** 9935
- [41] Xiao M, Huang F Z, Huang W C, Dkhissi Y, Zhu Y, Etheridge J, G-Weale A, Bach U, Cheng Y B, Spiccia L 2014 *Angew. Chem.* **126** 10056
- [42] Sun L C 2015 *Nat. Chem.* **7** 684
- [43] Salau A M, Sol 1980 *Energy Mater.* **2** 327
- [44] Mitzi D B, Prikas M T, Chondroudis K 1999 *Chem. Mater.* **11** 542
- [45] Roldn-Carmona C, Malinkiewicz O, Soriano A, Mnguez Espallargas G, Garcia A, Reinecke P, Kroyer T, Dar M I, Nazeeruddin M K, Bolink H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 994
- [46] Shao Z P, Pan X, Zhang X H, Ye J J, Zhu L Z, Li Y, Ma Y M, Huang Y, Zhu J, Hu L H, Dai S Y 2015 *Acta Chim. Sin.* **73** 267 (in Chinese) [邵志鹏, 潘旭, 张旭辉, 叶加久, 朱梁正, 李毅, 马艳梅, 黄阳, 朱俊, 胡林华, 孔凡太, 戴松元 2015 化学学报 **73** 267]
- [47] Xue Q F, Sun C, Hu Z C, Huang F, Ye X L, Cao Y 2015 *Acta Chim. Sin.* **73** 179 (in Chinese) [薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 黄飞, 叶轩立, 曹镛 2015 化学学报 **73** 179]
- [48] Shi J J, Xu X, Li D M, Meng Q B 2015 *Small* **2014** 03534
- [49] Roiati V, Mosconi E, Listorti A, Colella S, Gigli G, Angelis F D 2014 *Nano Lett.* **14** 2168
- [50] Geng W, Tong C J, Liu J, Zhu W J, Lau W M, Liu L M 2016 *Sci. Rep.* **6** 20131
- [51] Yella A, Heiniger L P, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nano Lett.* **14** 2591
- [52] Dong X, Hu H, Lin B, Ding J, Yuan N 2014 *Chem. Commun.* **50** 14405
- [53] Snaith H J, Grätzel M 2006 *Adv. Mater.* **18** 1910
- [54] Wang L, McCleese C, Kovalsky A, Zhao Y, Burda C 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12205
- [55] Hu Q, Wu J, Jiang C, Liu T, Que X, Zhu R, Gong Q 2014 *ACS Nano* **8** 10161
- [56] Ding X J, Ni L, Ma S B, Ma Y S, Xiao L X, Chen Z J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038802 (in Chinese) [丁雄傑, 倪露, 马圣博, 马英壮, 肖立新, 陈志坚 2015 物理学报 **64** 038802]
- [57] Zhu Z, Ma J, Wang Z, Mu C, Fan Z, Du L, Bai Y, Fan L, Yan H, Phillips D L, Yang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 3760
- [58] Wojciechowski K, Stranks S D, Abate A, Sadoughi G, Sadhanala A, Kopidakis N, Rumbles G, Li C, Friend R H, Jen A K Y, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 12701
- [59] Xiao Y, Han G, Li Y, Li M, Wu J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 16856
- [60] 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
- [61] Eperon G E, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 591
- [62] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, Ihara T, Sugihara S, Takeuchi E 2000 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **161** 205
- [63] Wang K, Shi Y T, Dong Q S, Li Y, Wang S F, Yu X F, Wu M Y, Ma T L 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 755
- [64] Yang D, Yang R X, Zhang J, Yang Z, Liu S Z, Li C 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 3208

- [65] Fu F, Feurer T, Jager T, Avancini E, Bissig B, Yoon S, Buecheler S, Tiwari A N 2015 *Nat. Commun.* **6** 8932
- [66] Song Z H, Wang S R, Xiao Y, Li X G 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 033301 (in Chinese) [宋志浩, 王世荣, 肖殷, 李祥高 2015 物理学报 **64** 033301]
- [67] Choi H, Paek S, Lim N, Lee Y, Nazeeruddin M K, Ko J 2014 *Chem. Eur. J.* **20** 10894
- [68] Xu B, Bi D Q, Hua Y, Liu P, Cheng M, Grätzel M, Kloo L, Hagfeldt A, Sun L C 2016 *Energy Environ. Sci.* DOI: 10.1039/C6EE00056H
- [69] Wang Y K, Yuan Z C, Shi G Z, Li Y X, Li Q, Hui F, Sun B Q, Jiang Z Q, Liao L S 2016 *Adv. Funct. Mater.* DOI: 10.1002/adfm.201504245
- [70] Wang J J, Wang S R, Li X G, Zhu L F, Meng Q B, Xiao Y, Li D M 2014 *Chem. Commun.* **50** 5829
- [71] Lv S T, Han L Y, Xiao J Y, Zhu L F, Shi J J, Wei H Y, Xu Y Z, Dong J, Xu X, Li D M, Wang S R, Luo Y H, Meng Q B, Li X G 2014 *Chem. Commun.* **50** 6931
- [72] Krishnamoorthy T, Kunwu F, Boix P P, Li H, Koh T M, Leong W L, Powar S, Grimsdale A, Grätzel M, Mathews N, Mhaisalkar S G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 6305
- [73] Li H R, Fu K, Hagfeldt A, Grätzel M, Mhaisalkar S G, Grimsdale A C 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4085
- [74] Krishna A, Sabba D, Li H R, Yin J, Boix P P, Soci C, Mhaisalkar S G, Grimsdale A C 2014 *Chem. Sci.* **5** 2702
- [75] Xiao J Y, Han L Y, Zhu L F, Lv S T, Shi J J, Wei H Y, Xu Y Z, Dong J, Xu X, Xiao Y, Li D M, Wang S R, Luo Y H, Li X G, Meng Q B 2014 *RSC Adv.* **4** 32918
- [76] Jeon N J, Lee J, Noh J H, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S I 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 19087
- [77] Liu J, Wu Y Z, Qin C J, Yang X D, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W Q, Chen W, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2963
- [78] Qin P, Paek S, Dar M I, Pellet N, Ko J, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **8** 516
- [79] Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, Stranks S D, Nicholas R J, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 5561
- [80] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 15897
- [81] Kwon Y S, Lim J, Yun H J, Kim Y H, Park T 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1454
- [82] Yan W B, Li Y L, Sun W H, Peng H T, Ye S Y, Liu Z W, Bian Z Q, Huang C H 2014 *RSC Adv.* **4** 33039
- [83] Ryu S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Yang W S, Seo J W, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2614
- [84] Qin P, Tanaka S, Ito S, Tetreault N, Manabe K, Nishino H, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nat. Commun.* **5** 3834
- [85] Wang K C, Jeng J Y, Shen P S, Chang Y C, Diao E W, Tsai C H, Chao T Y, Hsu H C, Lin P Y, Chen P, Guo T F, Wen T C 2014 *Sci. Rep.* **4** 4756
- [86] Feng H, Stoumpos C, Cao D H, Chang P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photonics* **8** 489
- [87] Chen W, Wu Y Z, Yue Y F, Liu J, Zhang W J, Yang X D, Chen H, Bi E, Ashraful I, Grätzel M, Han L Y 2015 *Science* **350** 6263
- [88] McMeekin D P, Sadoughi G, Rehman W, Eperon G E, Saliba M, Hörantner T M, Haghighirad A, Sakai N, Korthe L, Rech B, Johnston B M, Herz M L, Snaith H J 2016 *Science* **351** 6269

REVIEW

Recent research progress in perovskite solar cells*

Chai Lei Zhong Min[†]

(School of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 15 March 2016; revised manuscript received 7 September 2016)

Abstract

Recently, all-solid state hybrid solar cells based on organic-inorganic metal halide perovskite (ABX_3) materials have received much attention from the academic circle all over the world due to their unique physical and chemical properties. The perovskite materials exhibit advantages of high extinction coefficient, high charge mobility, long carrier lifetime, and long carrier diffusion distance. Furthermore, they are low cost and easily synthesized. The power conversion efficiency (PCE) has exceeded 20.8% since the PCE of 3.8% was first reported in 2009, making the perovskite solar cells the best potential candidate of the new generation solar cells to replace the high-cost and highly polluting silicon solar cells in the future. Meanwhile, because of the well-known special bipolar properties of the perovskite materials, various structures are designed such as the all-solid state mesoscopic heterojunctions, planar-heterojunctions, meso-superstructures, and HTM-free structures. In this review, we first introduce the development of the perovskite solar cells and then focus on the cell structure and its influence on the cell performance. Besides, the synthesis methods of the perovskite films and the performance characteristics and advantages of the perovskite solar cells with different cell structures are also discussed. It is found that although the perovskite crystals prepared by a one-step spin-coating method have bigger grain sizes, their morphologies are rougher and uncontrollable, which may suppress the charge carrier extraction efficiency and lead to a relatively low power conversion efficiency. Meanwhile, vapor-assisted method needs vacuum conditions, which significantly increases the manufacture cost of PSC. Compared with these methods mentioned above, solution-based sequential deposition method can not only enhance the reproducibility of PSC, but also obtain a higher PCE with a lower cost. Afterwards, the photogenerated carrier transport mechanism of the perovskite solar cells is discussed. The possible atomic interaction model and the electron structure between perovskite film and electron transport layer are proposed. There are two possible interface atomic structures at the interface of perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and TiO_2 . It is supposed that the interaction between iodine atoms and titanium atoms dominates the atomic structure at the interface of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and TiO_2 , while the lead atoms are believed to bond to oxygen atoms. As is well known, charge extraction, transfer and recombination mainly occur at the interface of a cell. Therefore, the interface engineering including the design for energy level matching is important and necessary to enhance the charge transport efficiency, suppress the charge recombination and eventually improve the performance of perovskite solar cells. Moreover, the properties of the main electron transport layer (ZnO, TiO_2 , PCBM, Al_2O_3) and hole transport layer (spiro-OMeTAD, P3 HT, NiO, PTAA) and their influences on the PCE of the perovskite solar cells are discussed. The main challenges of the all-solid state hybrid perovskite solar cells such as environment pollution, the extremely small working areas and the instability are introduced. Finally, the development prospects of perovskite solar cells in the future are proposed in order to have a better understanding of the perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cells, cell structures, synthesis, interface engineering**PACS:** 79.60.Jv, 88.40.H-, 88.40.hj, 88.40.fc**DOI:** 10.7498/aps.65.237902

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21471140, 21101143).

[†] Corresponding author. E-mail: zhongmin@cjlu.edu.cn