

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

陈亮 张利伟 陈永生

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

Chen Liang Zhang Li-Wei Chen Yong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 028801 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171956

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20171956>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物 [6,6]-苯基-C61 丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响

Influence of phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

物理学报.2017, 66(11): 118801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118801>

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>

新型碳材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展

Progress of new carbon material research in perovskite solar cells

物理学报.2016, 65(5): 058801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058801>

后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究

Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon

物理学报.2015, 64(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198801>

综述

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿 太阳能电池研究进展*

陈亮¹⁾ 张利伟¹⁾ 陈永生^{2)†}

1) (河南理工大学物理与电子信息学院, 焦作 454000)

2) (郑州大学物理工程学院, 材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(2017年9月4日收到; 2017年9月30日收到修改稿)

基于有机-无机杂化卤化铅材料的钙钛矿太阳能电池的转换效率在短短几年内已迅速突破22%, 为未来能源问题的解决带来了曙光, 同时也引起了高度重视. 但紧随其后的商品化、产业化发展需求极大地增加了对绿色、无毒的高效无铅钙钛矿太阳能电池进行研究和开发的重要性和紧迫性. 为进一步加快环境友好型钙钛矿太阳能电池的研发进度, 对目前无铅和少铅钙钛矿太阳能电池的发展现状进行了综述. 着重讨论了替代元素种类及其浓度、制备工艺等对薄膜和电池性能的影响, 以期对电池的工作机理、替代元素的作用机理有更加深刻的认识, 为新型环保、高效的钙钛矿太阳能电池的制备提供指导.

关键词: 有机-无机杂化钙钛矿材料, 太阳能电池, 无铅材料, 少铅材料

PACS: 88.40.H-, 72.40.+w, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.67.20171956

1 引言

作为一种新型的光伏材料, 基于卤化铅的有机-无机杂化钙钛矿薄膜和单晶受到了全世界光伏界的高度瞩目, 并迅速掀起了一阵研究热潮^[1-6]. 钙钛矿太阳能电池的研究和发展创造了几“最”. 1) 电池效率提升速率最快. 在短短的几年内, 电池效率从3.8%^[1]急速提升至当前的22.1%^[6]. 这一方面得益于高度发达的科研水平和高素质的科研团队, 更重要的是由于材料自身卓越的光伏特性. 2) 电池结构最为灵活、丰富. 因源于染料敏化太阳能电池, 钙钛矿太阳能电池最初为介孔结构. 其后, 随着对材料性能认识的深入, 逐步发展了平面异质结结构、无空穴传输层结构、介孔-平面杂化结构等. 3) 电池成本低(不考虑有机载流子传输材料), 制备工艺简单、快捷, 摆脱了常规电池对真空系统的依赖性, 为

未来的大规模、低成本制造提供了可能.

但是, 要实现钙钛矿太阳能电池的商品化、产业化应用, 仍面临着许多问题^[7,8], 其中之一就是无毒材料的研究和开发. 目前的高效钙钛矿太阳能电池吸光材料中的铅为17种严重危害人类寿命与自然环境的化学物质之一. 不同于CdTe太阳能电池(其熔点为1098 °C, 远高于单质Cd和Te的321和449.5 °C; 且不溶于水, 常温下蒸气压基本为零), 铅基钙钛矿太阳能电池的热稳定性和化学稳定性差, 薄膜中的铅很容易游离出来, 对环境造成污染^[9-11]. 可以通过提高材料和电池的稳定性来抑制钙钛矿材料的分解^[12], 如通过FA⁺离子(CH₃(NH₂)₂⁺)和Cs⁺离子部分取代MA⁺离子(CH₃NH₃⁺), 构成三组分一价阳离子体系或再添加Rb⁺离子形成四组分体系, 增强器件制作的可重复性及稳定性, 同时可增大钙钛矿晶粒的尺寸. You等^[13]利用p型NiO_x和n型ZnO纳米颗粒作为空穴(HTM)

* 国家自然科学基金(批准号: 61574129)和河南省基础与前沿计划(批准号: 152300410035)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chysh2003@zzu.edu.cn

和电子 (ETM) 传输层, 制备了玻璃/ITO/NiO_x/钙钛矿/ZnO/Al 结构太阳电池. 在空气中于室温下保存 60 d 后, 该电池仍然具有 90% 的光伏效率. 同时, 最新研究显示^[14], 在 glass/ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/PCBM/AZO/SnO_x/Ag 结构电池中, 在 AZO(掺 Al 的 ZnO) 纳米颗粒表面, 通过原子层沉积 (ALD) 方法生长的 20 nm 厚 SnO_x 可形成一层致密的气体渗透隔离层, 能够有效地阻止水分进入钙钛矿层, 并防止 MAI, HI 等分解产物的溢出. 最根本的方法是减少或杜绝 Pb 的使用, 开发绿色、环保、高效、低成本的新型钙钛矿材料和太阳电池. 国内外许多研究组在这方面进行了大量的研究, 并取得了显著的成效^[15-20]. 本文旨在对目前无铅和少铅钙钛矿太阳电池的实验结果进行总结和分析, 为今后的进一步研究提供参考和指导.

2 有机-无机杂化钙钛矿材料的结构

钙钛矿材料的结构通式为 ABX₃. 若 X 为 -2 价阴离子, 如第 VI 主族离子, 则 A, B 离子的价态可有 +2, +4 价和 +3, +3 价两种情况; 若 X 为 -1 价阴离子, 如卤素离子, 则 A, B 离子的价态只能是 +1, +2 价. 在晶体中, B 离子被 6 个 X 离子包围形成正八面体对称结构; A 离子则分布在 8 个八面体组成的中心, 被 12 个 X 离子包围, 形成立方体, 从而形成三维周期性结构, 如图 1 所示^[21].

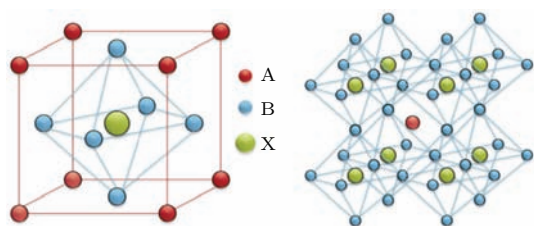


图1 钙钛矿材料的晶体结构^[21]

Fig. 1. Crystal structure of the typical ABX₃ metal halide perovskite^[21].

钙钛矿材料的稳定性以及可能形成的晶体结构主要由容差因子 (t) 和八面体因子 (μ) 决定,

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (2)$$

式中 r_A , r_B , r_X 分别为 A, B 和 X 离子的半径. 满足 $0.8 < t < 1.0$ ^[22] 和 $0.442 < \mu < 0.895$ ^[23] 时,

材料为稳定的钙钛矿结构. 当 $t = 1.0$ 时, 可形成完美的立方相结构 (如 SrTiO₃); 当 t 处于 0.9—1.0 范围内时, 材料主要为立方结构; 当 t 比较小时 ($0.80 < t < 0.89$), 结构可能为正交、四方或三方相; 当 $t < 0.80$ 时, 说明 A 离子太小, 钙钛矿结构不稳定, 因而转变为钛铁矿 (FeTiO₃) 结构; 当 $t > 1.0$ 时, A 离子太大, 转变为六方结构. 当 t 满足条件时, 说明材料为三维网络结构. 但要形成钙钛矿结构, 需要有稳定的 BX₆ 八面体, 即 μ 具有一定的取值范围.

对于常规的有机-无机杂化钙钛矿材料, A 离子通常为有机阳离子, 如 MA⁺ (0.18 nm), FA⁺ (0.19—0.22 nm), EA (CH₃CH₂NH₃⁺, 0.23 nm). B 离子指的是金属阳离子, 如 Pb²⁺ (0.119 nm). X 离子为卤族阴离子, 即 I⁻ (0.220 nm), Cl⁻ (0.181 nm) 和 Br⁻ (0.196 nm).

3 Pb²⁺ 离子的替代

有机-无机杂化钙钛矿材料的优势之一就是可以十分便捷地对材料组分元素进行调控. 这非常有利于采用无毒或低毒元素替代 Pb, 以达到环境友好的目标. 但是, 元素替代要满足结构方面的要求, 即替代后材料的 t 和 μ 值仍在稳定的钙钛矿结构范围内. 另外还有电学方面的要求: 不同于 A 离子 (其主要作用为晶格内的电荷补偿, 但其离子半径的变化可引起整个晶格的扩张或收缩, 从而对材料的光学性质和禁带宽度进行微调)^[24], B 离子可显著改变材料的禁带宽度. 在 MAPbX₃ 材料中, 价带主要由 Pb 的 6s 轨道和 X 的 p 轨道杂化而成, 导带主要由 Pb 的 6p 轨道和微弱的 X 的 s 轨道杂化形成^[25]. 因此, 当完全取代 Pb 时, 替代元素需与卤素元素的最外层轨道进行有效杂化, 以形成相应的导带和价带. 同时, 如果要获得与 MAPbX₃ 电池相当的效率, 还要对替代后材料的带隙、吸收系数、载流子迁移率及寿命等提出更加具体的要求.

通常采用等价元素进行替代^[15,16,20,26,27], 如 Sn²⁺, Ge²⁺, Mg²⁺, V²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ 和 Co²⁺, 既有同族元素, 又有碱土金属元素, 也可为过渡态元素或镧系元素. 图 2 为 52 种材料的 t 和 μ 值分布情况. 可以看出同时满足三维稳定钙钛矿结构的 t 和 μ 值的材料主要为 Pb, Sn, Ca, Sr, Ba, Bi 和 Te. 但事实上, 能够完全取代 Pb 并获得一

定效率的主要为Sn²⁺和Ge²⁺. 这与Yang等[28]根据功能导向采用第一性原理进行高通量计算筛选的结果一致, 其他元素多用于Pb的部分替代. 同时, 也可采用异价元素进行部分替代(如三价元素

In³⁺, Al³⁺, Bi³⁺[29-31], 以及一价元素Ag⁺, K⁺, Na⁺ [32,33]), 并且发现可在一定程度上改善薄膜的形貌和结晶质量, 调控能带结构, 延长载流子寿命, 提高电池效率.

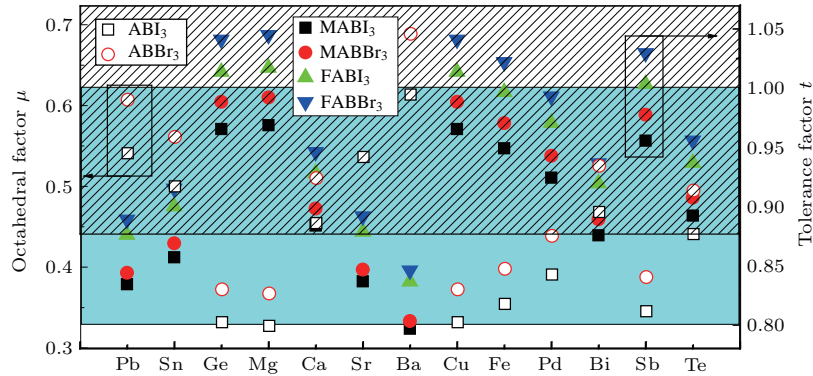


图2 计算的52种材料的t和μ值
Fig. 2. Calculated t and μ values of 52 materials.

4 无铅钙钛矿太阳能电池

4.1 Sn基钙钛矿太阳能电池

与Pb同族且最近邻的Sn元素最先受到关注, 其核外价电子构型和Pb类似, 离子半径(0.110 nm)较小, 较低的原子质量和较高的5s轨道能级使形成的钙钛矿薄膜的带隙减小, 拓宽了电池对太阳光的响应范围[34]. 研究表明MASnI₃材料的结构主要为四方相, 本征载流子浓度和迁移率分别为7.94 × 10¹⁴ cm⁻³和2320 cm²/(V·s), 均高于MAPbI₃的1.5 × 10⁹ cm⁻³和66 cm²/(V·s)[35]; 带隙在1.25—1.3 eV范围内变化[15], 低于Pb基的1.58 eV; 激子束缚能与MAPbI₃相近, 但吸收系数, 特别是带隙附近的吸收系数, 约低一个数量级[36]. 同时, 由于SnI₂与MAI间的反应速度比之PbI₂更迅速, 这使材料的形貌更难控制[37]; 且在异丙醇等极性溶剂中溶解度高, 两步溶液法制备的难度增大[38]. Kanatzidis等[39]发现SnI₂和二甲亚砜(DMSO)间有强配位作用, 可形成SnI₂·3DMSO中间过渡态, 最后经退火后形成均匀、致密、无孔洞的钙钛矿薄膜, 使电池的短路电流(J_{SC})提高到20 mA/cm². 另外, Sn基钙钛矿材料研究的目的是为了寻找更绿色、更环保的太阳电池, 以取代Pb基体系, 但其自身的安全性也受到了广泛的关注和质疑[40].

Noel等[41]首次制备了Sn基钙钛矿薄膜, 其

吸收光谱和光致发光(PL)谱如图3(a)所示. 相比于MAPbI_{3-x}Cl_x薄膜, MASnI₃薄膜具有宽而缓的吸收边, 可至1000 nm的近红外光波段; PL峰值在980 nm处, 光学带隙为1.23 eV. 制备的glass/FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/MASnI₃/Spiro-OMeTAD/Au(c表示致密层, mp为介孔层)结构的太阳电池, 获得了6.4%的效率(开路电压(V_{OC}), J_{SC}和填充因子(F_F)分别为0.88 V, 16.8 mA/cm²和42%), 如图3(b)所示. 当采用Al₂O₃纳米颗粒构筑介孔层时, MASnI₃薄膜电池的效率近乎于零, 说明材料的载流子扩散长度(约30 nm)远低于MAPbI₃. 因此, TiO₂介孔层有助于提高载流子的收集概率, 减少复合. 同时, 材料的扩散长度、薄膜的结晶质量以及前驱物的纯度非常关键. 采用特别提纯的SnI₂制备的MASnI₃薄膜的扩散长度可提高到约200 nm; 掺入20%(物质的量分数)的SnF₂后, 进一步将空穴的扩散长度提高到500 nm以上, 而电子的扩散长度基本不变[36]. Yu等[42]采用共蒸发制备了立方相MASnI₃薄膜, 该薄膜具有<100>择优取向, 质量好, 稳定性高, 应用于反型结构电池中可获得1.7%的转换效率.

Zhao等[43]采用一步热甩法(240 °C)提高了晶粒尺寸和薄膜的致密度, 并制备了效率为3.2%, V_{OC}为0.60 V的反型平面异质结MASnI₃薄膜太阳电池. Song等[44]将旋涂温度降至150 °C, 同时在前驱液中掺入20%(物质的量分数)的SnF₂, 并对沉积的薄膜进行还原气体处理, 制备了效率为3.9%

的常规介孔结构太阳能电池. 在一步旋涂过程中滴加反溶剂(如甲苯), 经 65 °C 低温退火 5 min 后, 薄膜可完全晶化^[45]. 采用 PTAA(聚[双(4-苯基)(2, 4, 6-三甲基苯基)]) 作为 HTM, 电池的效率为 2.3%, 而 J_{SC} 高达 26 mA/cm². 如在高速旋涂中不滴加反溶剂, 而是将旋涂后的样品直接浸泡于反溶剂中, 即采用溶剂萃取法, 同样可获得致密、均匀、高结晶取向的薄膜^[46]. 制备电池的效率为 2.1%, 且具有高重复性. 另外, Yokoyama 等^[47] 发展了低温(衬底温度为 60 °C, 蒸发温度为 150 °C) 气相辅助溶液法(LT-VASP), 制备了高质量的 Sn 基钙钛矿薄膜, 电池效率为 1.9%.

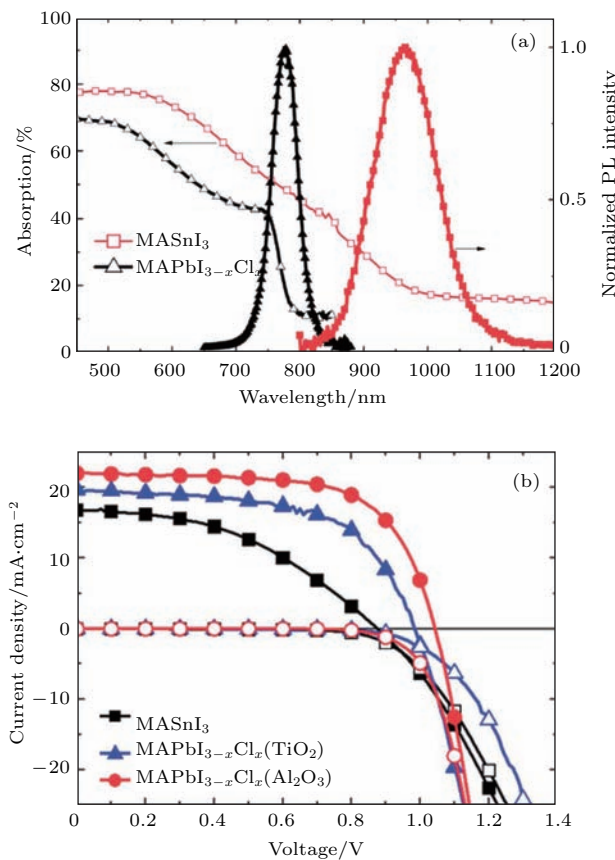


图3 (a) MASnI₃ 和 MAPbI_{3-x}Cl_x 薄膜的吸收和 PL 谱图; (b) 以 MASnI₃ 和 MAPbI_{3-x}Cl_x 薄膜为吸收层制备的太阳能电池的 J - V 曲线^[41]

Fig. 3. (a) Absorbance and PL spectra of the MASnI₃ and MAPbI₃ perovskites; (b) J - V curves of the best Sn-based and Pb-based devices^[41].

MASnBr₃ 材料带隙为 2.1—2.2 eV, 室温下结构为四方或立方相, 且立方相单晶具有非常高的电阻率, 多晶薄膜具有极低的场致迁移率 (10⁻⁵ cm²·V⁻¹·s⁻¹)^[48]. Jung 等^[49] 分别采用共蒸发法和连续溶液法制备了转换效率为 0.35% 和

1.12% 的平面 MASnBr₃(带隙为 2.2 eV) 薄膜太阳能电池. Hao 等^[37] 先合成了 MASnI_{1-x}Br_x 粉体, 然后经一步旋涂制备薄膜, 调控薄膜内 I/Br 的掺杂比例, 带隙可在 1.3—2.2 eV 内变化. 将带隙为 1.75 eV 的 MASnIBr₂ 薄膜应用于介孔结构太阳能电池, 获得了 5.73% 的转换效率. 而纯 MASnBr₃, MASnI₃ 太阳能电池的效率分别为 4.3% ($V_{OC} = 0.88$ V) 和 5.23%. 图 4 (a) 为电池的扫描电子显微镜 (SEM) 截面图, 介孔层的厚度约为 350 nm, HTM 层的厚度约为 200 nm. 随着薄膜内 I/Br 比例的降低, 薄膜颜色从棕黑色变为暗红色, 最后转为淡黄色. 图 4 (b) 为电池的能带结构. 随着吸收层内 Br 含量的升高, 薄膜的导带能级大幅上移, 而价带能级基本保持不变, 薄膜的带隙增加, 使电池的 V_{OC} 增大、 J_{SC} 减小, 如图 4 (c) 所示. 最近, 该研究组采用气相辅助溶液法 (MAI 蒸气处理预先沉积的 SnBr₂ 薄膜) 沉积 MASnBr₃ 薄膜^[50]. 发现在薄膜生长过程中, MAI 蒸气只有提供 MA 组分的作用. 电池的效率为 0.5%, V_{OC} 为 0.49 V, J_{SC} 仅为 2.2 mA/cm². Ergen 等^[51] 采用与 Hao 等^[37] 相同的方法, 在 GaN 衬底上直接沉积 MASnI₃ 和 MASnIBr₂ 薄膜, 并采用石墨烯气凝胶和 Spiro-OMeTAD 混合物作为 HTM, 电池的平均效率可达 5.3%.

当 MASnI₃ 材料中的 MA⁺ 被半径较大的 FA⁺ 替代后, 即转变为 FASnI₃, 带隙变宽为 1.41 eV. 不同于 FAPbI₃, FASnI₃ 钙钛矿相可在低温下 (< 200 °C) 稳定存在. 正交相结构的 FASnI₃ 具有高的电阻率和低的迁移率, 说明材料内的 Sn 空位密度比较低^[35]. Koh 等^[52] 首次在二甲基甲酰胺 (DMF) 前驱液中添加了物质的量分数为 20% 的 SnF₂ 抑制 Sn²⁺ 离子的氧化, 提高了材料的稳定性和成膜质量, 制备的电池获得了 2.1% 的效率. SnF₂ 的浓度及其在薄膜中的分布对材料性能的影响非常关键, Seok 等^[53] 通过 SnF₂ 和吡嗪之间的强配位作用, 抑制了过量 SnF₂ 造成的相分离 (图 5), 使其在薄膜内均匀分布, 有效减小了 Sn 空位的浓度, 效率提高至 4.8%. 为进一步提高电子的抽取速率并减少复合, Ke 等^[54] 采用连续离子层吸附反应 (SILAR) 在 TiO₂ 介孔层表面沉积了一薄层 ZnS 包覆薄膜, 一方面由于 ZnS 具有高的电子迁移率, 提高了电子的传输速率; 另一方面其导带与 SnF₂ 掺杂的 FASnI₃ 更加匹配, 利于电子的注入; 与此同时, 抑制了 TiO₂/FASnI₃

界面处的复合. 应用于电池中, 获得了5.27%的效率 ($V_{OC} = 0.380$ V, $J_{SC} = 23.09$ mA/cm², $F_F = 60.01%$). 最近, Zhao等^[55]采用DMSO作为溶剂, SnF₂为添加剂, 一步旋涂并滴加氯苯反溶剂, 制备了(FA)_x(MA)_{1-x}SnI₃薄膜. 研究了FA/MA比例及SnF₂含量对薄膜和电池性能的影响, 结果

发现随着FA比例的增大, 薄膜的导带基本不变而价带下移, 使带隙增大. 当 $x = 75%$, SnF₂ 的物质的量为10%时, 薄膜的带隙为1.33 eV, 电池的效率为8.12% ($V_{OC} = 0.61$ V, $J_{SC} = 21.2$ mA/cm², $F_F = 62.7%$), 高于纯MASnI₃的4.29%和FASnI₃的6.60%.

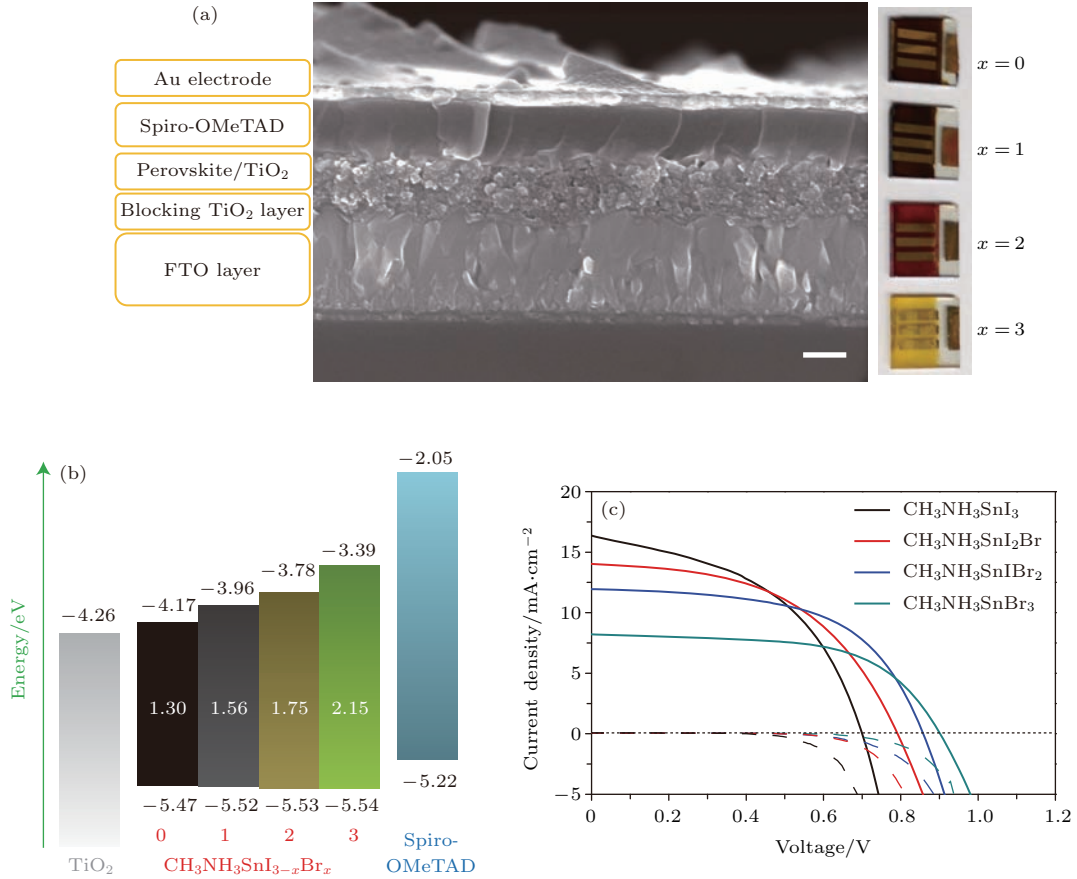


图4 MASn(I, Br)₃ 钙钛矿太阳能电池的 (a) SEM形貌和照片, (b) 能带结构和 (c) J - V 曲线^[37]

Fig. 4. (a) Representative cross-sectional SEM view and photographs, (b) schematic of energy-level, and (c) corresponding J - V curves of devices with MASn(I, Br)₃ perovskite^[37].

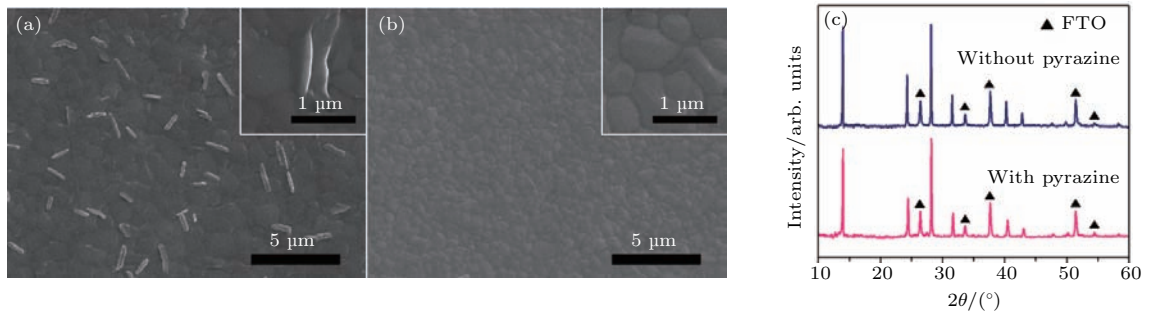


图5 (a) 未加吡嗪时与 (b) 加吡嗪后制备的 FASnI₃ 薄膜的 SEM 形貌; (c) 添加吡嗪前后制备的 FASnI₃ 薄膜的 X 射线衍射图谱^[53]

Fig. 5. SEM images of FASnI₃ films fabricated (a) in the absence and (b) in the presence of pyrazine; (c) corresponding X-ray diffraction patterns^[53].

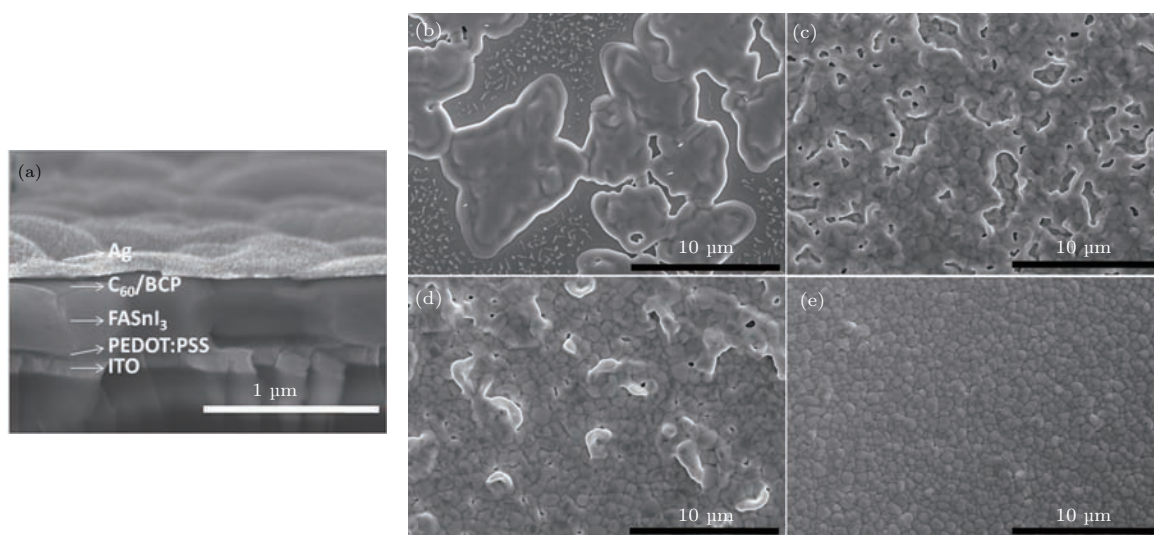


图6 (a) 电池的SEM截面图; (b) 未滴加反溶剂, (c) 添加氯苯, (d) 添加甲苯, (e) 添加乙醚时 FASnI₃ 薄膜的SEM形貌^[56]

Fig. 6. (a) Cross-sectional SEM image of entire device; SEM images of FASnI₃ films deposited on PEDOT:PSS (b) without antisolvent dripping, (c) by adding chlorobenzene, (d) by adding toluene, and (e) by adding diethyl ether^[56].

在常规的n-i-p结构中,作为HTM的Spiro-OMeTAD中的添加剂(Li⁺, Co⁺)会对FASnI₃薄膜产生腐蚀作用.同时,表面氧化生成的SnO₂也不利于空穴的传输^[41]. Zhao等^[56]采用反型钙钛矿太阳能电池结构(图6(a)),提高了吸收层的稳定性;同时在旋涂过程中滴加乙醚反溶剂,增加了薄膜的致密度(图6(b)),将效率提升至6.22% ($V_{OC} = 0.465$ V, $J_{SC} = 22.07$ mA/cm², $F_F = 60.67\%$). Zhang等^[57]采用I, Br共掺制备了带隙为1.68 eV的FASnI₂Br薄膜,以MoO为HTM,制备了效率为1.72%的钙钛矿电池 ($V_{OC} = 0.47$ V, $F_F = 40\%$).最近,宁志军等^[58]通过掺入苯乙胺分子,制备了垂直于基底的定向生长的低维锡基钙钛矿薄膜,并进一步制备了效率约为6%且稳定性较好的太阳能电池器件,在手套箱中放置100 h没有发生明显的衰减. Ke等^[59]在FASnI₃薄膜中添加乙二胺,以此调控薄膜的带隙,并在掺入量为10%时获得了7.14%的效率,且在封装条件下工作1000 h后,效率仍然保持96%.

另外,用Cs⁺替代MA⁺可制得另一种热稳定性更高的钙钛矿材料CsSnI₃,其熔点可达451 °C^[60]. CsSnI₃单晶^[61]的载流子扩散长度约为1 μm,掺杂浓度约为 5×10^{17} cm⁻³,载流子寿命可达6.6 ns;而多晶薄膜的扩散长度仅16 nm. CsSnI₃在室温下存在两种同质异相体^[60-63]:一种为可作为太阳能电池吸收材料的黑色三维正交相结构, B-γ-CsSnI₃, p型,直接带隙($E_g = 1.3$ eV)

半导体,空穴迁移率585 cm²/(V·s),激子束缚能为18 meV,吸收系数高达 10^4 cm⁻¹;放置于潮湿空气中,Sn²⁺大量氧化为Sn⁴⁺,薄膜转变为另一种呈一维双链结构的黄色Y-CsSnI₃相.当Sn⁴⁺密度很高时,生成黑色的Cs₂SnI₆相.依次蒸发SnCl₂和CsI层,后经175 °C热处理,可生成黑色的B-γ-CsSnI₃.采用该方法制备的glass/ITO/CsSnI₃/Au/Ti结构电池的效率仅为0.9%^[64],原因在于过高的串联电阻和高Sn空位缺陷态密度.如在薄膜生长过程中提供富Sn状态,理论上有助于抑制Sn空位的产生,降低空穴浓度,但是由于Sn²⁺在旋涂和退火过程中易于挥发,因而容易造成损失.同时,过量的Sn会占据I位,形成Sn_I替位缺陷,从而成为复合中心^[65].另外,Sn²⁺易氧化为Sn⁴⁺,产生n型掺杂.在薄膜中添加20 mol.%的SnF₂,可有效降低材料缺陷,并将电池效率提高到2.02% ($V_{OC} = 0.24$ V, $J_{SC} = 22$ mA/cm², $F_F = 37\%$)^[66].同时,对沉积的薄膜进行联氨还原气体后处理,减少Sn²⁺的氧化,有效抑制黄相的生成.最后制备的薄膜带隙为1.25 eV,构筑的FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/CsSnI₃/PTAA/Au结构电池的效率为1.83%^[44],虽然 V_{OC} 仅为0.17 V,但 J_{SC} 高于30 mA/cm².进一步研究发现,在介孔结构太阳能电池中,由于介孔材料和吸收材料结构和性质的不匹配,杂相(如Y-CsSnI₃, Cs₂SnI₆)易于生成,使材料的晶化率降低.孙小卫等^[67]利用固相熔融反应预先制备了纯相的无机B-γ-CsSnI₃钙钛矿材料,随

后配制前驱液, 后经 150 °C 退火制备的平面异质结太阳能电池 (NiO_x 为 HTM, PCBM(一种富勒烯衍生物) 为 ETM) 获得了 3.31% 的效率 ($V_{OC} = 0.52 \text{ V}$). 同时, Marshall 等 [62] 报道了一种可同时提高电池稳定性和效率的方法. 该方法通过微过量的 SnI_2 和 CsI 反应生成 CsSnI_3 , 有效地抑制 Cs_2SnI_6 的生成, 制备的 $\text{ITO}/\text{CuI}/\text{CsSnI}_3/\text{fullerene}/\text{BCP}/\text{Al}$ 结构的电池的效率达到了 2.8%, V_{OC} 最高可达 0.55 V. 当用 SnCl_2 替代 SnI_2 后, 电池的初始效率仅约 1%. 但是在氮气中放置 5 个月后, 效率提高至 3.6%, 且电池稳定性也得到很大的提高 [68].

为进一步提高 CsSnI_3 太阳电池的 V_{OC} , Mathews 研究组通过 Br 掺杂有效减少了 Sn 空位缺陷 (估计的载流子浓度约为 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) [69], 增大了复合电阻, 从而将 V_{OC} 提高到 0.4 V 以上, 电池效率为 1.3%; 同时发现, 引入过量的 SnF_2 有助于抑制 CsSn_2Br_5 等二次相的形成. Moghe 等 [70] 通过对连续多次气相沉积的 SnBr_2 , SnF 和 CsBr 层进行退火, 制备了 CsSnBr_3 薄膜; 其反型结构电池效率约为 0.6%, V_{OC} 为 0.4 V. Li 等 [71] 通过在钙钛矿前驱液中添加次磷酸 (HPA), 抑制了 SnF_2 的相分离, 有效降低了载流子迁移率 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 和电荷载流子密度 ($1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 将 CsSnI_3 ($E_g = 1.63 \text{ eV}$) 电池效率提高至 3.2% ($J_{SC} = 17.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{OC} = 0.31 \text{ V}$, $F_F = 56\%$). 300 s 后效率稳定在 3.3%, 且电池的湿度和温度稳定性也大幅提升 (图 7). 当 I 被 Br 完全取代后, 即材料转变为 CsSnBr_3 , 由于带隙的增加 (1.75 eV), 材料颜色由黑色变为淡黄色, 晶体结构由正交相转变为立方相. Gupta 等 [72] 制备的纯 CsSnBr_3 钙钛矿太阳能电池的效率可达 2.1%, 但由于材料间 (TiO_2 , CsSnBr_3 , Spiro-OMeTAD) 能级的不匹配, V_{OC} 较低. 因此, 要获得高效率的 CsSnBr_3 钙钛矿太阳能电池, 需要探寻适合的载流子传输层.

另外, 可直接采用 Sn^{4+} 构筑钙钛矿材料, 即 A_2SnX_6 . 其中 Cs_2SnI_6 具有高空气和湿度稳定性, 为 n 型双钙钛矿结构半导体, 电子迁移率可高达 $310 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [35,73]. 对材料进行 Sn^{2+} 掺杂时, 可转变为 p 型特性, 空穴迁移率为 $42 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 常用作空穴传输材料, 如 Lee 等 [74] 将其应用于燃料敏化太阳能电池并获得了 7.8% 的效率. Qiu 等 [75,76] 采用溶液法制备了带隙为 1.48 eV 的 Cs_2SnI_6 薄膜, 其 $\text{FTO}/\text{c-ZnO}/\text{nanorods}/\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{P3HT}/\text{Ag}$

结构电池的效率为 0.86% ($V_{OC} = 0.52 \text{ V}$); $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{Cs}_2\text{SnI}_6/\text{P3HT}/\text{Ag}$ 平面结构的电池的效率为 0.96% ($V_{OC} = 0.51 \text{ V}$). 可以看出 Cs_2SnI_6 电池的 V_{OC} 与 CsSnI_3 电池相当, 说明 Sn^{4+} 离子材料可以作为电池的吸收层. 这使我们产生了困惑: Sn^{2+} 材料中含一定的 Sn^{4+} 离子, 即发生一定的氧化, 究竟是有利还是有害. 因此, 需要进一步对 Sn^{4+} 离子的作用机理进行深入、透彻的研究.

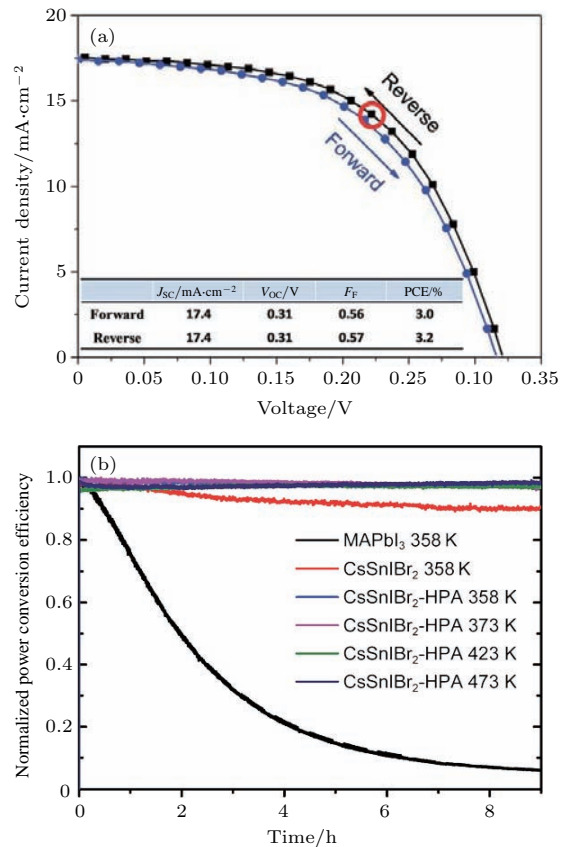


图 7 (a) 电池的正、反 J - V 曲线; (b) 热处理条件下电池的稳定性 [71]

Fig. 7. (a) J - V curves and (b) normalized power conversion efficiency evolution of devices with 9 h of thermal treatment [71].

4.2 Ge 基钙钛矿太阳能电池

与 Pb^{2+} 同族的次近邻元素 Ge^{2+} 具有低的电负性和更小的离子半径 (0.073 nm). 完全替代 Pb 形成的材料 MAGeX_3 的容忍因子 t 分别为 1.005 (MAGeCl_3), 0.988 (MAGeBr_3) 和 0.965 (MAGeI_3), 处于理想的钙钛矿结构的数值范围 [77]. 采用第一性原理计算得到三种材料的带隙分别为 3.74—3.76 eV (MAGeCl_3), 2.76—2.81 eV (MAGeBr_3) 和 1.48—2.16 eV (MAGeI_3). 该类材

料的缺点与Sn基钙钛矿相同,主要为易于氧化和成膜形貌难以调控。

改变A离子可调控材料的带隙,且带隙随着A离子半径的减小而增加,如实验制备的CsGeI₃的带隙为1.63 eV, MAgGeI₃为2.0 eV, FAgGeI₃为2.35 eV(图8(a))^[78],与Pb基钙钛矿材料相反。通过添加HPA以提高前驱物在有机溶剂中的溶解度,制备的介孔结构太阳电池的*J-V*曲线如图8(b)所示。MAgGeI₃, CsGeI₃太阳电池的*J_{SC}*分别为4.0和5.7 mA/cm²,效率分别为0.11%和0.2%,远低于理论计算值27.9%。因此,要制备高效的Sn基和Ge基钙钛矿太阳电池,需要:1)优化电池的结构和载流子传输材料,以实现彼此能级的匹配,利于载流子的传输;2)优化薄膜的制备工艺,实现薄膜的可控制备;3)进一步提高Sn²⁺, Ge²⁺离子的稳定性,提高电池的重复率和寿命。

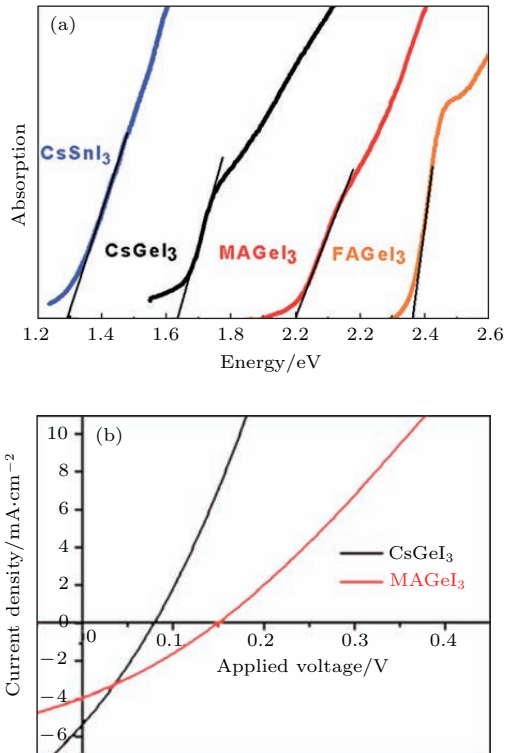


图8 (a) 材料的吸收光谱; (b) 电池的*J-V*曲线^[78]

Fig. 8. (a) Absorption spectra of Sn- and Ge-based perovskite materials; (b) *J-V* curves of devices^[78].

4.3 其他金属基钙钛矿材料

完全替代Pb后仍能保持稳定钙钛矿结构的元素除了同族的Sn和Ge外,还有碱土金属,如Mg, Ca, Sr和Ba。这些元素具有稳定的+2价,储量

丰富,是理想的Pb替代材料^[79,80]。Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺和Ba²⁺的半径分别为0.072, 0.100, 0.118, 0.135 nm。随着B离子半径的增加,功函数减小,电负性降低,带隙增大^[81]: FAMgI₃, MAMgI₃和CsMgI₃的带隙分别为0.9, 1.5, 1.7 eV;密度泛函理论(DFT)计算^[80]得到的MACaI₃, MASrI₃和MABaI₃的带隙分别为2.95, 3.6, 3.3 eV。由于材料的带隙大,吸湿性强,不适合作为太阳电池的吸收材料。

Pb还可以被同价的过渡金属(如Cu²⁺, Fe²⁺, Pd²⁺)和单价稀土金属(如Bi³⁺, Sb³⁺, Te⁴⁺)所替代^[16,17,20,82]。值得关注的是,基于无机碘化碲的钙钛矿材料A₂TeI₆(A为K, Rb, Cs, Tl),其带隙主要在1.38—1.52 eV低能量范围内^[83]。如Cs₂TeI₆,为双钙钛矿结构(A₂B^IB^{II}I_{X6}),其中B^{II}位为Te⁴⁺离子占据, B^I位为空位,从而构成空位有序的立方相结构;材料带隙在1.52—1.59 eV范围内^[84]。另外,最新报道表明Cs₂PdBr₆也为空位有序的双钙钛矿结构,带隙为1.6 eV,单晶呈黑色,且具有很强的结构稳定性和耐湿性^[85]。

同时,也可以采用异价混合阳离子对Pb²⁺进行替代。阳离子可以为不同价态的同种离子(如Ti⁺和Ti³⁺, Au⁺和Au³⁺^[86,87]),也可以为不同价态的不同离子(如Ag⁺和Bi³⁺, Ag⁺和Sb³⁺, Ag⁺和In³⁺^[88-91])。张立军课题组系统研究了60余种理论设计的A₂B^IB^{III}X₆(B^I为+1价阳离子, B^{III}为+3价阳离子)双钙钛矿材料,最终发现11种含Sb³⁺/Bi³⁺离子的新型、具有潜在优异性能的双钙钛矿光伏材料,其中Cs₂InSbCl₆和Cs₂InBiCl₆具有直接带隙,室温下晶格动力学稳定性好,且理论最大光电转化效率可与MAPbI₃比拟^[92]。Cs₂AgBiBr₆为间接带隙半导体材料,带隙为1.95—2.19 eV,具有长载流子复合寿命和高稳定性^[88,93]。Greul等^[94]采用溶液法,经250 °C退火后成功制备了Cs₂AgBiBr₆薄膜,应用于常规介孔结构太阳电池中,获得了2.5%的转换效率, V_{OC}约为1 V。这与Cs₂AgBiBr₆/TiO₂间有效的载流子注入有密切的关系^[95]。除了上述材料,另外需要关注的一类空位有序钙钛矿材料为A₃B₂X₉。但由于这些替代离子半径较小,材料带隙较大,且常以2D, 1D或0D结构存在,不在本文论述范围内。

5 少Pb钙钛矿太阳电池

5.1 Sn掺杂

对于MAPb(I_{1-x}Br_x)₃材料,随着x的增大,即随着薄膜中Br含量的增加,材料的带隙从纯MAPbI₃的1.56 eV逐步增加到纯MAPbBr₃的2.3 eV [96].而当MAPbI₃中的Pb被Sn部分取代后,在高Sn掺杂时,材料的带隙会低于纯MASnI₃,如MAPb_{0.25}Sn_{0.75}I₃薄膜的带隙低于1.2 eV [97,98].相同的现象也出现在了FASn_xPb_{1-x}I₃材料中 [99].理论计算表明,掺杂材料带隙的异常降低源于Sn在材料中的无序分布 [99].

2014年, Hao等 [97]研究了Sn取代比例对薄膜和介孔结构电池性能的影响,如图9所示.随着Sn取代比例的增加,薄膜的吸收截止边向长波方向移动,说明薄膜的带隙降低,致使以Spiro-OMeTAD为HTM的电池的V_{OC}降低, J_{SC}增加.当取代比例为25%, 50%和75%时,获得的效率分别为7.37%, 7.27%和3.74%. Ogomi等 [100]以P3HT为HTM,仅在Sn掺杂浓度为50%时获得了最高效率,为4.18%.这可能与配制前驱液时未添加HPA,使Sn²⁺被大量氧化有关.在薄膜中掺Cl(采用PbCl₂, SnCl₂作为前驱物)可提高薄膜的覆盖率,利于激子的解离和电荷的传输,在Sn掺杂浓度为15%时电池效率提高至10.1% [101],高于MAPbI₃的7.33%.而当掺杂浓度高于50%时,效率低于0.11%.这说明致密的、大晶粒尺寸的、高结晶取向的薄膜的制备是提高效率的关键. Zhu等 [102]采用两步溶液法制备了MASn_xPb_{1-x}I₃薄膜,并研究了不同退火工艺对材料性能的影响.经常规热退火、DMF蒸气退火和DMSO蒸气退火后,薄膜的晶粒尺寸分别约为150, 220, 500 nm. Sn含量为10%时,薄膜的带隙为1.31 eV;经DMSO蒸气退火后,电池效率从6.57%提高至10.25%.而当Sn含量为25%时,薄膜带隙减小至1.24 eV;经DMSO蒸气退火后电池效率反而从直接热退火的8.83%降至7.76%.主要原因在于电池对400—700 nm波长光的外量子效率(EQE)降低,从而使J_{SC}减小.麦耀华研究组通过溶剂工程对前驱液进行调控,获得了效率为14.12%的MAPb_{0.75}Sn_{0.25}I₃太阳电池 [98]. Yang等 [103]采用GBL(γ-丁内酯)和DMSO混合溶液作为溶剂,并在一步旋涂过程

中滴加甲苯反溶剂,改善了薄膜的形貌.同时还发现,当采用PEDOT:PSS作为HTM时,电池的性能优于NiO_x作为HTM的电池.当Sn含量为25%时,薄膜的带隙为1.35 eV,电池的效率为14.35% (V_{OC} = 0.82 V, J_{SC} = 22.44 mA/cm², F_F = 78%); Sn含量为75%时,电池效率为2.4%.而对于FAPb_{1-x}Sn_xI₃薄膜,当Sn含量为25%时,薄膜的带隙降至1.31 eV,电池效率约为7.3%.这可能与薄膜中非钙钛矿的黄相FAPbI₃的生成有关.当在薄膜中掺入50% MA⁺后,即形成MA_{0.5}FA_{0.5}Pb_{0.75}Sn_{0.25}I₃结构(E_g = 1.33 eV),电

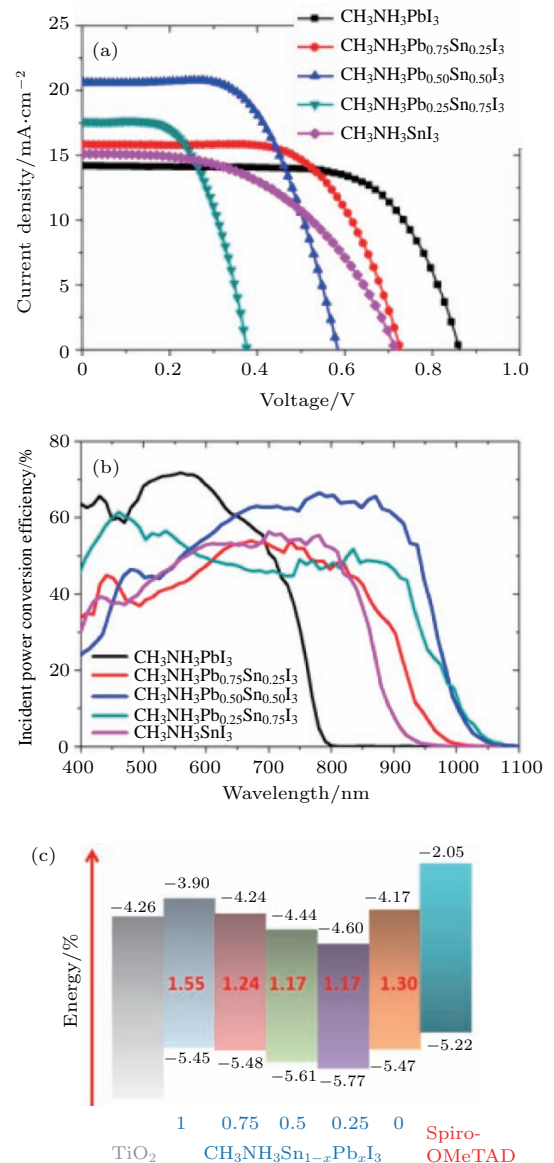


图9 不同Sn取代量形成电池的(a) J-V曲线, (b)量子效率和(c)能带图 [97]

Fig. 9. (a) J-V characteristics, (b) incident power conversion efficiency, and (c) energy level diagram of the devices based on MASn_{1-x}Pb_xI₃ perovskites [97].

池效率提高至14.19%，放置15 d后，效率仍可保持最初效率的75%左右。与MAPbI₃ 组装为四端子叠层电池后，效率可达到19.08%。当在薄膜内掺入Cs后^[104]，制备的FA_{0.8}Cs_{0.2}Pb_{0.75}Sn_{0.25}I₃和MA_{0.9}Cs_{0.1}Pb_{0.75}Sn_{0.25}I₃ 电池的效率可提高到14.5%—14.6%。在MAPb_{0.75}Sn_{0.25}I₃ 薄膜中掺入Br后^[105]，随着掺入量的增加，薄膜的带隙增大。当Br含量为60%时(MAPb_{0.75}Sn_{0.25}(I_{0.4}Br_{0.6})₃)，薄膜的带隙为1.73 eV，电池的效率为12.59%；当Br或Sn含量继续增加时，电池效率迅速降低。Zhu等^[106]通过简单调控混合溶剂中DMSO的比例，优化电池的结构，将MAPb_{0.75}Sn_{0.25}I₃ 钙钛矿太阳能电池的效率提高至15.2%。同时，由于掺Sn后电池带隙减小，可以作为叠层电池的底电池。最近，Li等^[107]将溶剂工程和溶剂蒸气退火工艺相结合，平均晶粒尺寸可增大至870 nm，MASn_{0.25}Pb_{0.75}I₃ 电池的效率可达12.08%。在大气中放置15 h后，效率还可以保持最初效率的73%。

第一性原理计算表明^[108]，当Sn与Pb含量相同时，薄膜的带隙较窄，可拓宽对太阳光谱的响应范围；电子和空穴的传输特性相当，有利于载流子的收集。同时，材料的抗氧化性增强。Lin等^[109]对薄膜的制备工艺以及ETM层进行了优化，发现MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ 的吸收带边可达1050 nm，且具有杂化的Frenkel-Wannier-Mott 激子特征，当采用PCBM作为ETM时，电池效率为6.1%；而当采用BPB-M(一种富勒烯衍生物)作为ETM时，电池效率可达到10%以上($V_{OC} = 0.69$ V, $J_{SC} = 22.8$ mA/cm²)。Lyu等^[110]在旋涂过程中滴加反溶剂提高了成膜质量($E_g = 1.23$ eV)，最后采用C₆₀作为ETM，制备了效率为7%的电池。李云龙等^[111]采用两步溶液法制备了致密的带隙为1.18 eV的MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ 薄膜，并在其后热蒸发C₆₀/BCP/Ag，将电池效率提高至13.6%。而采用PCBM作为ETM时，电池效率不到5%，再次说明了载流子传输材料的选择及能带匹配的重要性。Liu等^[112]发现，在FAPbI₃ 薄膜中掺Sn后，有助于钙钛矿相的低温生成和稳定性的提高，并制备了效率为10.76% ($V_{OC} = 0.695$ mV, $J_{SC} = 28.37$ mA/cm², $F_F = 54.6\%$)的反型FASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ 薄膜($E_g = 1.28$ eV)太阳能电池，在氮气中存放100 h后电池效率仍可保持在最初效率的85%以上。Eperon等^[99]通过溶剂工程和溶剂

萃取(苯甲醚)相结合的方法分别获得了均匀、平整、结晶质量高、致密的FA_{0.75}Cs_{0.25}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃和FASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ 薄膜。掺Cs后，薄膜的带隙(1.22 eV)不变，但材料的电子亲和能减小，费米能级向价带顶偏移，说明属于p型掺杂。扩散长度分别为190和210 nm，以C₆₀/BCM/Ag为ETM的电池效率分别为14.8% ($V_{OC} = 0.74$ V, $J_{SC} = 26.7$ mA/cm², $F_F = 71\%$)和10.9% ($V_{OC} = 0.70$ V, $J_{SC} = 21.9$ mA/cm², $F_F = 66\%$)。与带隙为1.6 eV的FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃ 构筑四端子叠层电池后，小面积(0.2 cm²)效率可达到20.3%，大面积效率(1 cm²)为16.0%。Liu等^[104]也发现在MAPb_{0.5}Sn_{0.5}I₃ 材料中掺入10% Cs后(1.28 eV)，电池效率从6.36%提高至10.07%(最高为12.7%)，同时电池的稳定性也得到了提高。其原因为：一方面，Cs的引入提高了成膜质量，薄膜更加致密；另一方面，由于Cs离子半径较小(0.188 nm)，使晶格收缩，不利于外来氧原子和水分子的扩散和渗透，使Sn²⁺不易氧化。最近，Xu等^[113]为抑制Sn的氧化，在前驱液中引入了常规的抗氧化剂抗坏血酸，使MA_{0.5}FA_{0.5}Pb_{0.5}Sn_{0.5}I₃ 薄膜内的光生载流子寿命提高了约2倍，电池效率达到了14.01%，稳定性也得到了改善。

为进一步提高薄膜中Sn的含量，Liao等^[114]分别配制了FASnI₃ (掺入SnF₂的物质的量分数为10%)和MAPbI₃ (掺入Pb(SCN)₂的物质的量分数为3.5%)的DMF和DMSO混合溶剂溶液，随后按比例进行混合旋涂，并在旋涂过程中滴加乙醚反溶剂进行形貌调控。沉积的(FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4} 薄膜的带隙约为1.2 eV，结构为正交相，与FASnI₃相同。最后，采用C₆₀/BCP/Ag作为ETM制备了效率为15.08%的反型平面异质结太阳能电池($V_{OC} = 0.795$ V, $J_{SC} = 26.86$ mA/cm², $F_F = 70.6\%$)，且50片电池的平均效率可达14.39%±0.33%。进一步增加薄膜的厚度，效率可达17.6%^[115]。将其与带隙为1.58 eV的FA_{0.3}MA_{0.7}PbI₃ 顶电池构成四端子全钙钛矿叠层电池时，效率可达21.0% (图10)。Zhao等^[43]采用热甩法制备了微米级的大晶粒MAPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃ 薄膜，其结构为四方相，带隙为1.27 eV，电子扩散长度约为650 nm。以PCBM/Al为ETM，电池的效率为10.0% ($V_{OC} = 0.77$ V, $J_{SC} = 20.5$ mA/cm²)。当Sn含量提高到80%时，薄膜带隙进一步降低至1.19 eV，电池效率可

达7.6% ($V_{OC} = 0.66$ V). 当在 $FASn_{0.75}Pb_{0.25}I_3$ 薄膜中掺入20% Cs后可有效地改善薄膜的形貌, 电池效率从5.3%提高到7.8%. 另外,

$MASn_{0.75}Pb_{0.25}I_3$ 薄膜可进行有效的Cl掺杂, 使带隙从1.18 eV增大至1.25 eV, 电池的平均效率达到5.0%^[55].

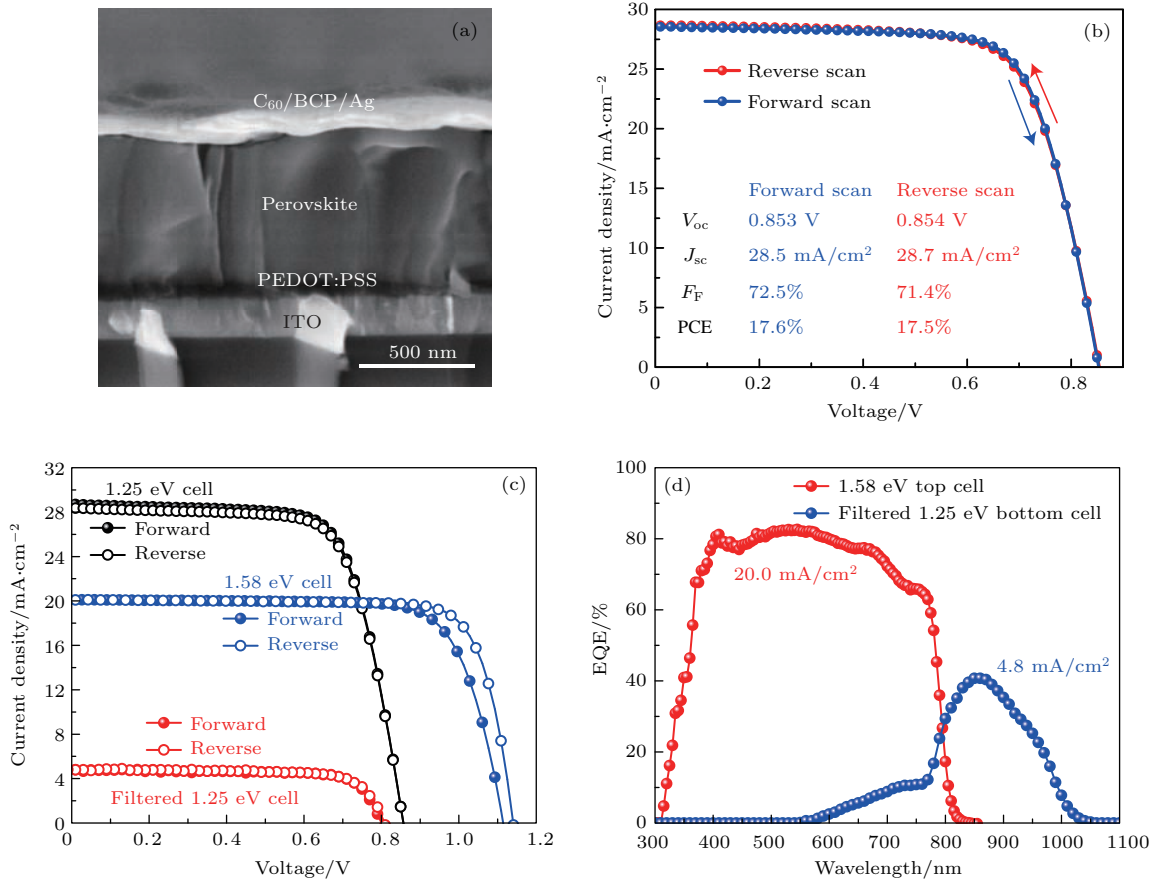


图10 (FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4} 电池的 (a) 截面SEM 和 (b) J - V 曲线; 叠层电池的 (c) J - V 曲线和 (d) 量子效率^[115]
 Fig. 10. (a) Cross-sectional SEM image and (b) J - V curves of (FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4} device; (c) J - V curves and (d) EQE of all-perovskite tandem solar cells^[115].

5.2 非Sn掺杂

Ca²⁺ 和 Sr²⁺ 的离子半径与 Pb²⁺ 相近, 可以部分替代Pb而保持薄膜的3D 钙钛矿结构. 当 Sr²⁺ 掺杂量比较低时 (<5%), 改变SrI₂ 的掺杂浓度, 可以在不影响薄膜带隙、费米能级位置的情况下, 调控薄膜的亲合能、表面形貌和结晶质量, 使载流子寿命增加, 器件能级更加匹配, 增大电池的效率(最佳掺杂浓度为2%)^[116]. 特别是在钙钛矿/ETM界面处Sr(C₂H₃O₂)₂ 的形成, 将电池的填充因子提高至约85%. 当Sr²⁺ 掺杂浓度较高时 (> 5%), 薄膜的带隙减小, 易产生杂相, 电池性能特别是短路电流骤然下降^[117]. 不同于Sr²⁺ 掺杂, 当薄膜中掺入Ca²⁺ 后, 薄膜结构由四方相转变为立方相, 带隙略有

下降. 最近, Shai等^[118] 和 Zhang等^[119] 分别采用SrCl₂ 作为掺杂源, 制备了效率为16.3%的ITO/*c*-TiO₂/MASr_aPb_{1-a}I_{3-x}Cl_x/Spiro-OMeTAD/Au ($a = 0.05$) 平面结构和效率为15.9%的FTO/*c*-TiO₂/*m*-TiO₂/*m*-Al₂O₃/MAPbI₃(SrCl₂)_{0.1}/*m*-Carbon无空穴传输层介孔结构太阳电池, 如图11所示. 电池的 V_{OC} 均得到显著提高, 说明薄膜中SrCl₂ 的引入减少了复合, 提高了载流子的收集效率.

Al³⁺ 的离子半径为0.0535 nm, 远低于Pb²⁺ 的离子半径, 完全取代Pb后, 很难保持稳定的钙钛矿结构. 2016年, Snaith研究组采用乙酰丙酮铝作为Al源(Al(AcAc)₃), 醋酸铅作为铅源(PbAc₂·3H₂O), HPA为添加剂, DMF为溶剂, 经一步溶液法制备了Al掺杂的钙钛矿薄膜^[30]. 研

究发现(图 12), 当掺入适量的 Al^{3+} (0.15%) 后, 薄膜的微应力降低, 从而使晶界缺陷减少, 薄膜的结晶质量提高, 光吸收增强, 载流子的非辐射复

合速率降低、寿命增加. 应用于平面 p-i-n 结构电池中, 使效率从不掺杂时的 17.1% 提高到掺杂后的 19.1%.

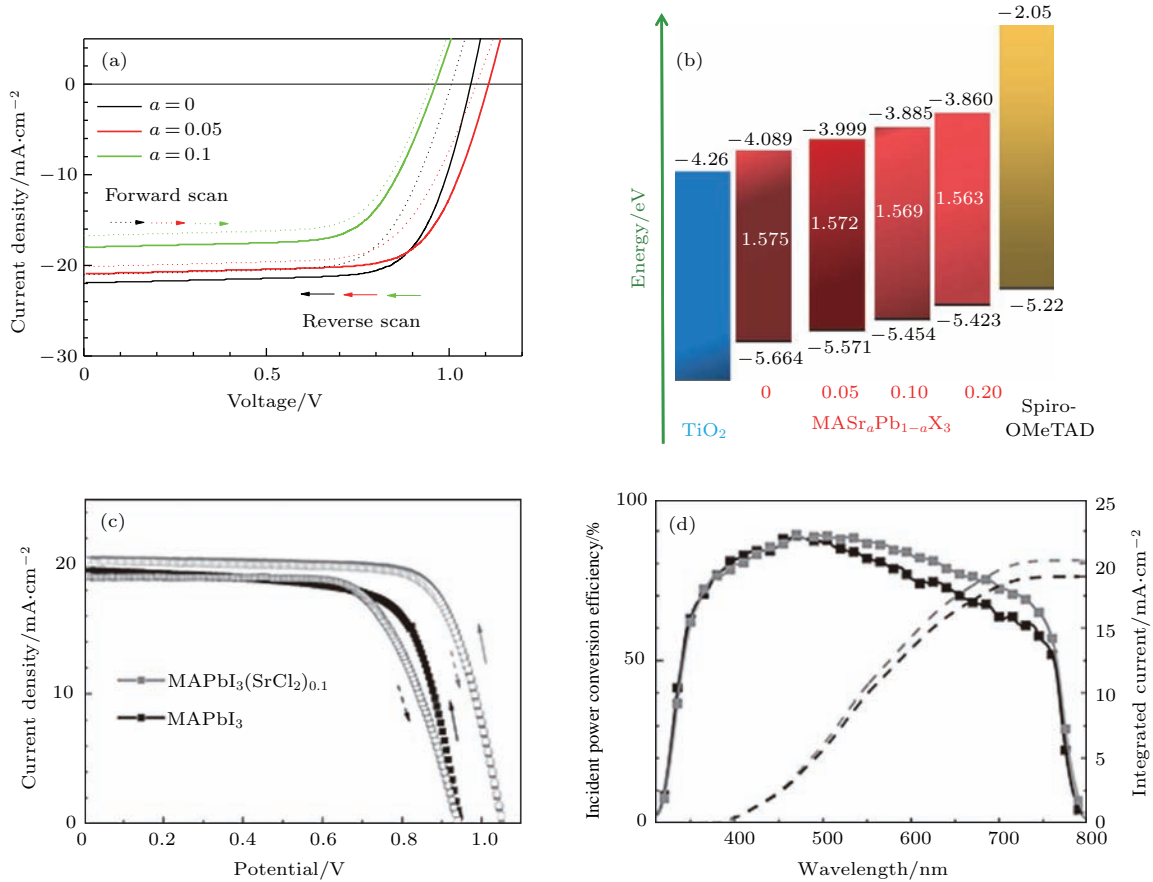


图 11 $\text{MASr}_a\text{Pb}_{1-a}\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳能电池的 (a) J - V 曲线和 (b) 能级分布 [118]; $\text{MAPbI}_3(\text{SrCl}_2)_{0.1}$ 钙钛矿太阳能电池的 (c) J - V 曲线和 (d) 量子效率曲线 (实线) 及光电流曲线 (虚线) [119]

Fig. 11. (a) J - V curves and (b) energy band level diagram of $\text{MASr}_a\text{Pb}_{1-a}\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ devices [118]; (c) J - V curves and (d) incident power conversion efficiency curves (solid lines) and integrated photocurrents (dashed lines) for $\text{MAPbI}_3(\text{SrCl}_2)_{0.1}$ devices [119].

In^{3+} 的离子半径为 0.081 nm, 约为 Al^{3+} 半径的 1.5 倍. 廖良生研究组以 InCl_3 为掺杂源, 对钙钛矿薄膜中的 Pb 进行部分替代, 并对制备工艺、器件结构进行了优化 [29]. 研究发现, 当用适量的 In 代替 Pb 时, 薄膜的择优生长取向、表面形貌发生了显著变化; 同时, 薄膜中 Cl^- 的存在有助于薄膜光学和电学质量的提升. 最后, 当 In 取用量为 15% 时, 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率可以从纯 Pb 体系的 12.61% 提高到 Pb-In 二元体系的 17.55%. 掠入射 X 射线衍射进一步表征发现, Pb-In 二元体系钙钛矿薄膜具有多重有序的结晶取向和多重电荷传输通道, 使得电池效率和稳定性得到提高.

Bi^{3+} 的离子半径为 0.103 nm, 与 Pb^{2+} 比较接近. 在 MAPbBr_3 中掺入 BiBr_3 时, 立方相结构保

持不变. 随着掺入量的增加, 薄膜的 (200) 晶向得到增强. 同时, 导带下移, 价带基本保持不变, 导致带隙减小. 掺杂浓度为 10% 时, 带隙从不掺杂时的 2.17 eV 降低至 1.89 eV, 下降了近 0.3 eV. 薄膜的电阻率降低了近 4 个数量级, 载流子浓度增加了 2—3 个量级 [31]. 在 MAPbI_3 中掺入 BiI_3 时 [120], 材料带隙从不掺杂时的 1.52 eV 减小至掺杂浓度为 1.6% 时的 1.38 eV; 载流子寿命从 157 μs 增加至 280 μs , 提高了近 1 倍. 这些研究为高效钙钛矿太阳能电池的设计提供了新的途径.

过渡金属具有未充满的 d 轨道, 可以和最外层的 s, p 轨道进行杂化从而生成多配物. 在 MAPbI_3 钙钛矿结构中, $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体可以看作 Pb^{2+} 与 I^- 间形成的 6 配物. 从该角度出发, 采用过渡金

属离子部分替代 Pb^{2+} 具有主族元素难以比拟的优势. Klug 等^[121]采用醋酸盐作为前驱物,对过渡金属元素离子(Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})部分取代Pb的实验进行了筛选研究. 研究发现,钙钛矿材料对替代离子具有很强的容忍度. 尽管过渡金属离子半径较小(约0.07 nm),部分替代Pb后,晶胞体积变小. 但替代比例较低时,电池效率基本保持不变,甚至会有所增加,特别是 Co^{2+} , Zn^{2+} 作为替代元素时. 当Co与Pb原子数

比为63 : 1时,电池效率从纯Pb时的16.6%提高至17.2%,特别是 V_{oc} 可高达1.08 V. 当替代元素为 Fe^{2+} 时,电池效率特别敏感,微量掺入便可使电池性能衰退. Williams 等^[122]也发现在 $MAPbI_3$ 中掺入Fe后,缺陷密度增加,使薄膜的光致发光强度骤降. 但是,掺Mn后光致发光强度反而增加. Jahandar 等^[123]采用 $CuBr_2$ 作为掺杂前驱物,制备了 $MAI(PbI_2)_{1-x}(CuBr_2)_x$ ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$)薄膜. 实验发现随着掺杂量的增加,薄

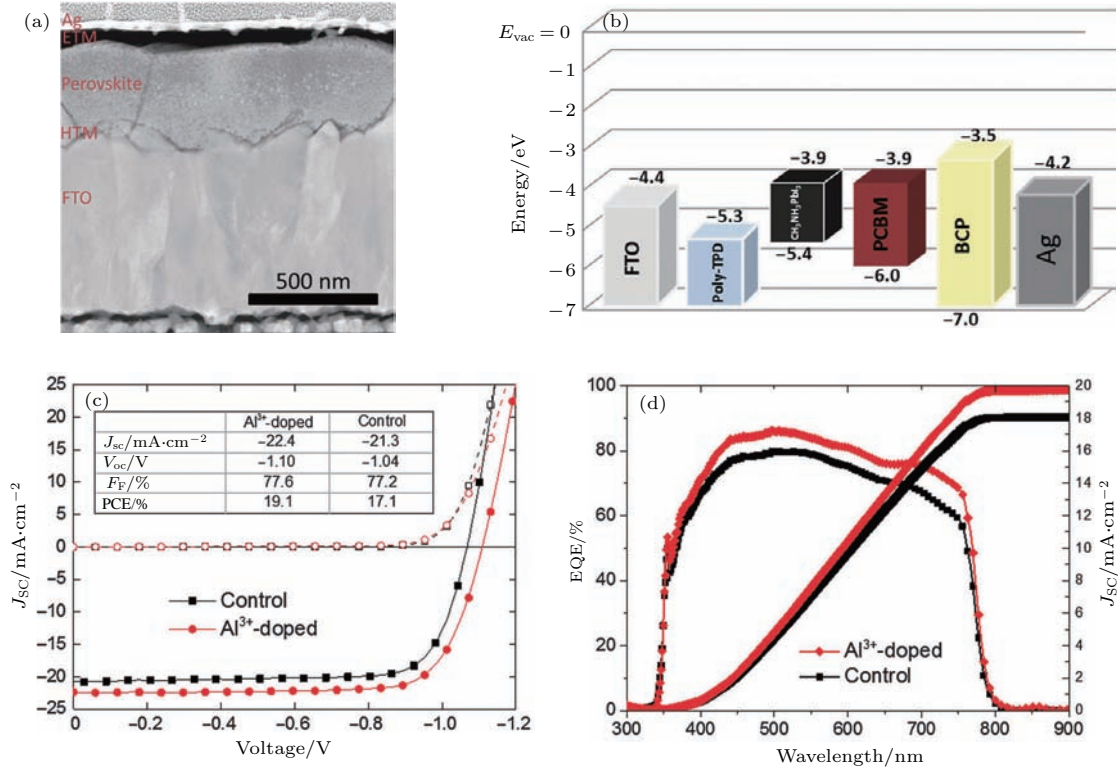


图 12 电池的 (a) 截面扫描透射电子显微镜 (STEM) 形貌, (b) 能带结构, (c) $J-V$ 曲线, (d) 量子效率与积分 J_{SC} ^[30]
 Fig. 12. (a) Cross-sectional STEM image, (b) energy level diagram, (c) $J-V$ curves, and (d) EQE and the integrated J_{SC} of devices^[30].

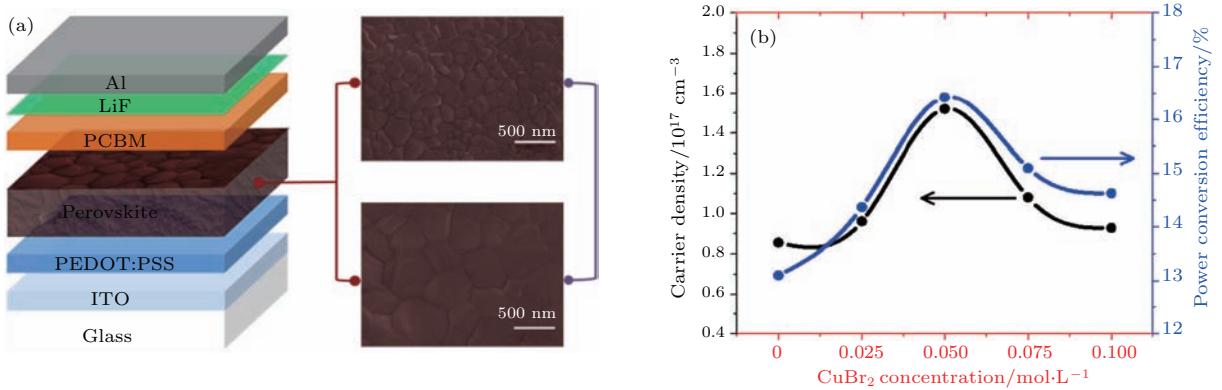


图 13 MAI(PbI_2)_{1-x}($CuBr_2$)_x 钙钛矿太阳电池的 (a) 结构与薄膜形貌及 (b) 载流子浓度、电池效率随 $CuBr_2$ 掺杂浓度的变化^[123]
 Fig. 13. (a) Device architecture and film morphologies, and (b) carrier density and corresponding power conversion efficiency as a function of doping concentration of $CuBr_2$ in the $MAI(PbI_2)_{1-x}(CuBr_2)_x$ devices^[123].

膜的晶粒尺寸增大, 结晶质量提高, 电阻率降低, 载流子浓度增加, 材料带隙微弱蓝移, 而导电能级基本不变. 制备的ITO/PEDOT:PSS/MAI(PbI₂)_{1-x}(CuBr₂)_x/PCBM/LiF/Al 平面结构钙钛矿太阳电池的效率从未掺杂时的13.18%提高到17.09%, 如图13所示.

Ag⁺的离子半径为0.129 nm, 与Pb²⁺非常接近, 部分替代后可保持稳定的3D钙钛矿结构. Abdi-Jalebi等^[32]发现在两步法制备的MAPbI₃薄膜中掺入Ag⁺后, 其作用类似于Cl⁻, 提高了TiO₂介孔的表面覆盖率, 可在其上形成连续、均匀的钙钛矿薄膜, 增强了电荷的传输, 降低亚带隙吸收. 掺杂后, 介孔结构电池(FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au)的效率从14.01%提高至14.18%, V_{OC}从0.95 V提高到1.02 V. 掺入Cu⁺和Na⁺后, 电子、空穴的迁移率增大, 使J_{SC}明显提高, 电池效率分别达到15.61%和15.14%. Shahbazi等^[124]以AgI为掺杂源, 研究了Ag⁺掺杂浓度对一步法制备的薄膜和电池性能的影响. 随着掺杂浓度的增加, 薄膜的晶粒尺寸增大, 表面均匀性、致密度增加; 且Ag⁺的掺入使空穴密度增加, 薄膜由弱n型半导体转变为弱p型. 当掺杂浓度为1%时, 制备的ITO/PEDOT:PSS/(MAPbI₃+AgI)/PCBM/Ag平面结构太阳电池的效率为12.0% (J_{SC} = 20.02 mA·cm⁻², V_{OC} = 829 mV, F_F = 72.1%), 相比纯MAPbI₃电池的效率9.5%, 效率提高了约30%. 对于常规的FTO/c-TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag结构太阳电池, 掺Ag⁺后电池效率不升反降. 蔡金华研究组也发现随着Ag掺杂浓度的增加, 费米能级下移, 电子密度降低, 而带隙不变^[125]. 同时, 改变掺杂浓度可优化薄膜的表面和结晶度. 最后, 基于MAPbI₃的ITO/NiO_x/perovskite/PCBM/Ag结构的电池在Ag掺杂后效率从16.0%提升到18.4%, 基于MAPbI_{3-x}Cl_x的ITO/PEDOT:PSS/perovskite/PCBM/TiO_x/Al结构的电池的效率从11.2%提升到15.4%.

6 结束语

钙钛矿太阳电池经过几年的高速发展, 已接近或正处于一个缓冲期. 这为我们解决其产业化所面临的其他关键问题, 如大面积问题、稳定性问题、

环境友好问题, 预留了相对充裕的时间. 相比于其他结构, 3D钙钛矿基太阳电池具有更高的转化效率. 因此, 在完全取代Pb后, 材料应保持稳定的3D钙钛矿结构, 同时电池效率应保持同等水平甚至更高. 对于当前的Sn基和Ge基无铅钙钛矿太阳电池而言, 一方面其电池效率远低于Pb基电池, 另一方面电池的稳定性问题更加突出. 这要求对新的电池结构设计和工艺、材料进行优化, 对电池封装条件的要求也更加苛刻, 增加了产业化难度. 相对简便的方法就是对钙钛矿材料中的Pb进行部分替代, 如在Sn替代量为60%时, 获得了17.6%的效率, 证实了替代方案的可行性. 但仍需要进一步提高电池的效率 and 稳定性, 特别是阐明Sn⁴⁺离子的作用机理以及如何有效控制Sn⁴⁺的产生. 当采用其他元素进行替代时, 虽可有效提高薄膜的形貌和结晶质量, 抑制载流子的复合, 增加载流子的寿命, 调控薄膜的能带, 从而使电池效率得到提升, 但掺杂浓度很低, 未能大幅度降低Pb用量. 掺杂前驱物的选择对电池性能也有直接影响, 卤化物作为前驱物效果优于醋酸盐作为前驱物. 此外, 从大面积、实用化出发, 还要求掺杂元素或前驱物廉价、无毒. 这需要我们材料的基本性质和电池工作原理进行更加深入、细致的研究, 积极推进环境友好型钙钛矿太阳电池的发展.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Jiang Q, Zhang L Q, Wang H L, Yang X L, Yin Z G, Wu J L, Meng J H, Liu H, Zhang X W, You J B 2016 *Nat. Energy* **2** 16177
- [3] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, Lim S S, Lam Y M, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [4] Shin S S, Yeom E J, Yang W S, Hur S, Kim M G, Im J, Seo J, Noh J H, Seok S I 2017 *Science* **356** 167
- [5] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Gratzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [6] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S I 2017 *Science* **356** 1376
- [7] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物理学报 **64** 038805]
- [8] Yang X D, Chen H, Bi E B, Han L Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038404 (in Chinese) [杨旭东, 陈汉, 毕恩兵, 韩礼元 2015 物理学报 **64** 038404]

- [9] Wang Z, Shi Z, Li T, Chen Y, Huang W 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 1190
- [10] Li B, Li Y, Zheng C, Gao D, Huang W 2016 *RSC Adv.* **6** 38079
- [11] Slavney A H, Smaha R W, Smith I C, Jaffe A, Umeyama D, Karunadasa H I 2017 *Inorg. Chem.* **56** 46
- [12] Chen J, Cai X, Yang D, Song D, Wang J, Jiang J, Ma A, Lv S, Hu M Z, Ni C 2017 *J. Power Sources* **355** 98
- [13] You J, Meng L, Song T B, Guo T F, Yang Y, Chang W H, Hong Z, Chen H, Zhou H, Chen Q, Liu Y, Marco N D, Yang Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 75
- [14] Brinkmann K O, Zhao J, Pourdavoud N, Becker T, Hu T, Olthof S, Meerholz K, Hoffmann L, Gahlmann T, Heiderhoff R, Oszajca M F, Luechinger N A, Rogalla D, Chen Y, Cheng B, Riedl T 2017 *Nat. Commun.* **8** 13938
- [15] Konstantakou M, Stergiopoulos T 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 11518
- [16] Shi Z, Guo J, Chen Y, Li Q, Pan Y, Zhang H, Xia Y, Huang W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605005
- [17] Boix P P, Agarwala S, Koh T M, Mathews N, Mhaisalkar S G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 898
- [18] Zhang M, Lyu M, Chen P, Hao M, Yun J H, Wang L 2016 *J. Chem. Eng.* **11** 392
- [19] Yang S, Fu W, Zhang Z, Chen H, Li C Z 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 11462
- [20] Hoefler S F, Trimmel G, Rath T 2017 *Monatsh. Chem.* **148** 795
- [21] Ma Y Z, Wang S F, Zheng L L, Lu Z L, Zhang D F, Bian Z Q, Huang C H, Xiao L X 2014 *Chin. J. Chem.* **32** 957
- [22] Travis W, Glover E N K, Bronstein H, Scanlon D O, Palgrave R G 2016 *Chem. Sci.* **7** 4548
- [23] Li C, Lu X, Ding W, Feng L, Gao Y, Guo Z 2008 *Acta Cryst.* **64** 702
- [24] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [25] Brivio F, Walker A B, Walsh A 2013 *APL Mater.* **1** 042111
- [26] Cortecchia D, Dewi H A, Yin J, Bruno A, Chen S, Baikie T, Boix P P, Grätzel M, Mhaisalkar S, Soci C, Mathews N 2016 *Inorg. Chem.* **55** 1044
- [27] Cui X P, Jiang K J, Huang J H, Zhang Q Q, Su M J, Yang L M, Song Y L, Zhou X Q 2015 *Synth. Met.* **209** 247
- [28] Yang D, Lv J, Zhao X, Xu Q, Fu Y, Zhan Y, Zunger A, Zhang L 2017 *Chem. Mater.* **29** 524
- [29] Wang Z K, Li M, Yang Y G, Hu Y, Ma H, Gao X Y, Liao L S 2016 *Adv. Mater.* **28** 6695
- [30] Wang J T W, Wang Z, Pathak S, Zhang W, deQuilettes D W, Wisnivesky-Rocca-Rivarola F, Huang J, Nayak P K, Patel J B, Yusof H A M, Vaynzof Y, Zhu R, Ramirez I, Zhang J, Ducati C, Grovenor C, Johnston M B, Ginger D S, Nicholas R J, Snaith H J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2892
- [31] Abdelhady A L, Saidaminov M I, Murali B, Adinolfi V, Voznyy O, Katsiev K, Alarousu E, Comin R, Dursun I, Sinatra L, Sargent E H, Mohammed O F, Bakr O M 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 295
- [32] Abdi-Jalebi M, Dar M I, Sadhanala A, Senanayak S P, Franckevičius M, Arora N, Hu Y, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S M, Grätzel M, Friend R H 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502472
- [33] Chang J, Lin Z, Zhu H, Isikgor F H, Xu Q H, Zhang C, Hao Y, Ouyang J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 16546
- [34] Even J, Pedesseau L, Jancu J M, Katan C 2014 *Phys. Status Solidi RRL* **8** 31
- [35] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [36] Ma L, Hao F, Stoumpos C C, Phelan B T, Wasielewski M R, Kanatzidis M G 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14750
- [37] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photonics* **8** 489
- [38] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 *Science* **348** 1234
- [39] Hao F, Stoumpos C C, Guo P, Zhou N, Marks T J, Chang R P H, Kanatzidis M G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11445
- [40] Sutherland B R, Hoogland S, Adachi M M, Kanjanaboos P, Wong C T O, McDowell J J, Xu J, Voznyy O, Ning Z, Houtepen A J, Sargent E H 2015 *Adv. Mater.* **27** 53
- [41] Noel N K, Stranks S D, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghighirad A A, Sadhanala A, Eperon G E, Pathak S K, Johnston M B, Petrozza A, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3061
- [42] Yu Y, Zhao D, Grice C R, Meng W, Wang C, Liao W, Cimaroli A J, Zhang H, Zhu K, Yan Y 2016 *RSC Adv.* **6** 90248
- [43] Zhao B, Abdi-Jalebi M, Tabachnyk M, Glass H, Kamboj V S, Nie W A, Pearson J, Puttison Y, Gödel K C, Beere H E, Ritchie D A, Mohite A D, Dutton S E, Friend R H, Sadhanala A 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604744
- [44] Song T B, Yokoyama T, Stoumpos C C, Logsdon J, Cao D H, Wasielewski M R, Aramaki S, Kanatzidis M G 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 836
- [45] Kim H D, Miyamoto Y, Kubota H, Yamanari T, Ohkita H 2017 *Chem. Lett.* **46** 253
- [46] Fujihara T, Terakawa S, Matsushima T, Qin C, Yahiroa M, Adachi C 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 1121
- [47] Yokoyama T, Cao D H, Stoumpos C C, Song T B, Sato Y, Aramaki S, Kanatzidis M G 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 776
- [48] Chiarella F, Ferro P, Licci F, Barra M, Biasucci M, Cassinese A, Vaglio R 2007 *Appl. Phys. A* **86** 89
- [49] Jung M C, Raga S R, Qi Y 2016 *RSC Adv.* **6** 2819
- [50] Yokoyama T, Song T B, Cao D H, Stoumpos C C, Aramaki S, Kanatzidis M G 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 22
- [51] Ergen O, Gilbert S M, Pham T, Turner S J, Tan M T Z, Worsley M A, Zettl A 2017 *Nat. Mater.* **16** 522
- [52] Koh T M, Krishnamoorthy T, Yantara N, Shi C, Leong W L, Boix P P, Grimsdale A C, Mhaisalkar S G, Mathews N 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 14996
- [53] Lee S J, Shin S S, Kim Y C, Kim D, Ahn T K, Noh J H, Seo J, Seok S I 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3974

- [54] Ke W, Stoumpos C C, Logsdon J L, Wasielewski M R, Yan Y, Fang G, Kanatzidis M G 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14998
- [55] Zhao Z, Gu F, Li Y, Sun W, Ye S, Rao H, Liu Z, Bian Z, Huang C 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700204
- [56] Liao W, Zhao D, Yu Y, Grice C R, Wang C, Cimaroli A J, Schulz P, Meng W, Zhu K, Xiong R G, Yan Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 9333
- [57] Zhang M, Lyu M, Yun J H, Noori M, Zhou X, Cooling N A, Wang Q, Yu H, Dastoor P C, Wang L 2016 *Nano Res.* **9** 1570
- [58] Liao Y, Liu H, Zhou W, Yang D, Shang Y, Shi Z, Li B, Jiang X, Zhang L, Quan L N, Quintero-Bermudez R, Sutherland B R, Mi Q, Sargent E H, Ning Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6693
- [59] Ke W, Stoumpos C C, Zhu M, Mao L, Spanopoulos I, Liu J, Kontsevoi O Y, Chen M, Sarma D, Zhang Y, Wasielewski M R, Kanatzidis M G 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701293
- [60] Chung I, Lee B, He J, Chang R P H, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **485** 486
- [61] Wu B, Zhou Y, Xing G, Xu Q, Garces H F, Solanki A, Goh T W, Pature N P, Sum T C 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604818
- [62] Marshall K P, Walton R I, Hatton R A 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 11631
- [63] Zhou Y, Garces H F, Senturk B S, Ortiz A L, Pature N P 2013 *Mater. Lett.* **110** 127
- [64] Chen Z, Wang J J, Ren Y, Yu C, Shum K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 093901
- [65] Xu P, Chen S, Xiang H J, Gong X G, Wei S H 2014 *Chem. Mater.* **26** 6068
- [66] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, Boix P P, Prabhakar R R, Baikie T, Shi C, Ding H, Ramesh R, Asta M, Graetzel M, Mhaisalkar S G, Mathews N 2014 *Adv. Mater.* **26** 7122
- [67] Wang N, Zhou Y, Ju M G, Garces H F, Ding T, Pang S, Zeng X C, Pature N P, Sun X W 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1601130
- [68] Marshall K P, Walker M, Walton R I, Hatton R A 2016 *Nat. Energy* **1** 16178
- [69] Sabba D, Mulmudi H K, Prabhakar R R, Krishnamoorthy T, Baikie T, Boix P P, Mhaisalkar S, Mathews N 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 1763
- [70] Moghe D, Wang L, Traverse C J, Redoute A, Sponseller M, Brown P R, Bulović V, Lunt R R 2016 *Nano Energy* **28** 469
- [71] Li W, Li J, Li J, Fan J, Mai Y, Wang L 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 17104
- [72] Gupta S, Bendikov T, Hodes G, Cahen D 2016 *ACS Energy Lett.* **1** 1028
- [73] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751
- [74] Lee B, Stoumpos C C, Zhou N, Hao F, Malliakas C, Yeh C Y, Marks T J, Kanatzidis M G, Chang R P H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 15379
- [75] Qiu X, Jiang Y, Zhang H, Qiu Z, Yuan S, Wang P, Cao B 2016 *Phys. Status Solidi RRL* **10** 587
- [76] Qiu X, Cao B, Yuan S, Chen X, Qiu Z, Jiang Y, Ye Q, Wang H, Zeng H, Liu J, Kanatzidis M G 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **159** 227
- [77] Sun P P, Li Q S, Yang L N, Li Z S 2016 *Nanoscale* **8** 1503
- [78] Krishnamoorthy T, Ding H, Yan C, Leong W L, Baikie T, Zhang Z, Sherburne M, Li S, Asta M, Mathews N, Mhaisalkar S G 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 23829
- [79] Uribe J I, Ramirez D, Osorio-Guilleín J M, Osorio J, Jaramillo F 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 16393
- [80] Pazoki M, Jacobsson T J, Hagfeldt A, Boschloo G, Edvinsson T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 144105
- [81] Filip M R, Giustino F 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 166
- [82] Hamdeh U H, Nelson R D, Ryan B J, Bhattacharjee U, Petrich J W, Panthani M G 2016 *Chem. Mater.* **28** 6567
- [83] Peresh E Y, Sidei V I, Zubaka O V, Stercho I P 2011 *Inorg. Mater.* **47** 208
- [84] Maughan A E, Ganose A M, Bordelon M M, Miller E M, Scanlon D O, Neilson J R 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 8453
- [85] Sakai N, Haghighirad A A, Filip M R, Nayak P K, Nayak S, Ramadan A, Wang Z, Giustino F, Snaith H J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6030
- [86] Retuerto M, Emge T, Hadermann J, Stephens P W, Li M R, Yin Z P, Croft M, Ignatov A, Zhang S J, Yuan Z, Jin C, Simonson J W, Aronson M C, Pan A, Basov D N, Kotliar G, Greenblatt M 2013 *Chem. Mater.* **25** 4071
- [87] Riggs S C, Shapiro M C, Corredor F, Geballe T H, Fisher I R, McCandless G T, Chan J Y 2012 *J. Cryst. Growth* **355** 13
- [88] Slavney A H, Hu T, Lindenberg A M, Karunadasa H I 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2138
- [89] Volonakis G, Filip M R, Haghighirad A A, Sakai N, Wenger B, Snaith H J, Giustino F 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 1254
- [90] Volonakis G, Haghighirad A A, Milot R L, Sio W H, Filip M R, Wenger B, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J, Giustino F 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 772
- [91] Zhao X G, Yang D, Sun Y, Li T, Zhang L, Yu L, Zunger A 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6718
- [92] Zhao X G, Yang J, Fu Y, Yang D, Xu Q, Yu L, Wei S H, Zhang L 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2630
- [93] McClure E T, Ball M R, Windl W, Woodward P M 2016 *Chem. Mater.* **28** 1348
- [94] Greul E, Petrus M L, Binek A, Docampo P, Bein T 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 19972
- [95] Feng H J, Deng W, Yang K, Huang J, Zeng X C 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 4471
- [96] Kulkarni S A, Baikie T, Boix P P, Yantara N, Mathews N, Mhaisalkar S 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 9221
- [97] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8094
- [98] Liu C, Fan J, Li H, Zhang C, Mai Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 35705
- [99] Eperon G E, Leijtens T, Bush K A, Prasanna R, Green T, Wang J T W, McMeekin D P, Volonakis G, Milot R L, May R, Palmstrom A, Slotcavage D J, Belisle R A,

- Patel J B, Parrott E S, Sutton R J, Ma W, Moghadam F, Conings B, Babayigit A, Boyen H G, Bent S, Giustino F, Herz L M, Johnston M B, McGehee M D, Snaith H J 2016 *Science* **354** 861
- [100] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Fujikawa N, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T, Hayase S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1004
- [101] Zuo F, Williams S T, Liang P W, Chueh C C, Liao C Y, Jen A K Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 6454
- [102] Zhu L, Yuh B, Schoen S, Li X, Aldighaithir M, Richardson B J, Alamer A, Yu Q 2016 *Nanoscale* **8** 7621
- [103] Yang Z, Rajagopal A, Chueh C C, Jo S B, Liu B, Zhao T, Jen A K Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 8990
- [104] Liu X, Yang Z, Chueh C C, Rajagopal A, Williams S T, Sun Y, Jen A K Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 17939
- [105] Yang Z, Rajagopal A, Jo S B, Chueh C C, Williams S, Huang C C, Katahara J K, Hillhouse H W, Jen A K Y 2016 *Nano Lett.* **16** 7739
- [106] Zhu H L, Xiao J, Mao J, Zhang H, Zhao Y, Choy W C H 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605489
- [107] Li L, Zhang F, Hao Y, Sun Q, Li Z, Hua W, Cui Y, Zhu F 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 2360
- [108] Mosconi E, Umari P, de Angelis F 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9208
- [109] Lin G, Lin Y, Huang H, Cui R, Guo X, Liu B, Dong J, Guo X, Sun B 2016 *Nano Energy* **27** 638
- [110] Lyu M, Zhang M, Cooling N A, Jiao Y, Wang Q, Yun J H, Vaughan B, Triani G, Evans P, Zhou X, Feron K, Du A, Dastoor P, Wang L 2016 *Sci. Bull.* **61** 1558
- [111] Li Y, Sun W, Yan W, Ye S, Rao H, Peng H, Zhao Z, Bian Z, Liu Z, Zhou H, Huang C 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1601353
- [112] Liu J, Wang G, Song Z, He X, Luo K, Ye Q, Liao C, Mei J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 9097
- [113] Xu X, Chueh C C, Yang Z, Rajagopal A, Xu J, Jo S B, Jen A K Y 2017 *Nano Energy* **34** 392
- [114] Liao W, Zhao D, Yu Y, Shrestha N, Ghimire K, Grice C R, Wang C, Xiao Y, Cimaroli A J, Ellingson R J, Podraza N J, Zhu K, Xiong R G, Yan Y 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 12360
- [115] Zhao D, Yu Y, Wang C, Liao W, Shrestha N, Grice C R, Cimaroli A J, Guan L, Ellingson R J, Zhu K, Zhao X, Xiong R G, Yan Y 2017 *Nat. Energy* **2** 17018
- [116] Pérez-del-Rey D, Forgács D, Hutter E M, Savenije T J, Nordlund D, Schulz P, Berry J J, Sessolo M, Bolink H J 2016 *Adv. Mater.* **28** 9839
- [117] Navas J, Sánchez-Coronilla A, Gallardo J J, Hernández N C, Piñero J C, Alcántara R, Fernández-Lorenzo C, de los Santos D M, Aguilar T, Martín-Calleja J 2015 *Nanoscale* **7** 6216
- [118] Shai X, Zuo L, Sun P, Liao P, Huang W, Yao E P, Lia H, Liu S, Shen Y, Yang Y, Wang M 2017 *Nano Energy* **36** 213
- [119] Zhang H, Wang H, Williams S T, Xiong D, Zhang W, Chueh C C, Chen W, Jen A K Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606608
- [120] Wang R, Zhang X, He J, Ma C, Xu L, Sheng P, Huang F 2017 *J. Alloy. Compd.* **695** 555
- [121] Klug M T, Osherov A, Haghighirad A A, Stranks S D, Brown P R, Bai S, Wang J T W, Dang X, Bulovic V, Snaith H J, Belcher A M 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 236
- [122] Williams S T, Rajagopal A, Jo S B, Chueh C C, Tang T F L, Kraegera A, Jen A K Y 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 10640
- [123] Jahandar M, Heo J H, Song C E, Kong K J, Shin W S, Lee J C, Im S H, Moon S J 2016 *Nano Energy* **27** 330
- [124] Shahbazi S, Tsai C M, Narra S, Wang C Y, Shiu H S, Afshar S, Taghavinia N, Diao E W G 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 3673
- [125] Chen Q, Chen L, Ye F, Zhao T, Tang F, Rajagopal A, Jiang Z, Jiang S, Jen A K Y, Xie Y, Cai J, Chen L 2017 *Nano Lett.* **17** 3231

REVIEW

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells*

Chen Liang¹⁾ Zhang Li-Wei¹⁾ Chen Yong-Sheng^{2)†}

1) (School of Physics & Electronic Information Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

2) (Key Laboratory of Material Physics, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 4 September 2017; revised manuscript received 30 September 2017)

Abstract

The conversion efficiencies of perovskite solar cells based on organic-inorganic hybrid metal halide materials have broken through 22% in just a few years, which provides a ray of hope in solving the future energy problem, and receives great attention and research enthusiasm from the academic circle. However, what is followed is commercialization and industrialization process, which will greatly enhance the importance and urgency of the research and development of the green, non-toxic, highly-efficient, and lead-free perovskite solar cells. In order to speed up the development of these environment-friendly perovskite solar cells, we summarize the recent research progress in the perovskite solar cells from the two categories of Pb-free and less-Pb materials. In the Pb-free aspect Sn-based perovskite solar cells are emphatically introduced. A maximum efficiency of 8.12% is obtained for the solar cells based on $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$, but it lags far behind the Pb-based competitors. This may be caused mainly by the oxidation of Sn^{2+} ions and the band mismatch with carrier transport materials, etc. So, for further improving the efficiency, it is very important to optimize the device structure and material properties, and understand the role played by Sn^{4+} ions in films. In addition, more attention should be paid to the inorganic halide double perovskite materials as potential solutions for the toxicity and stability issues. In the less-Pb part, Sn-doping contributes to a large reduction of lead content in the film, and a maximum efficiency of 17.6% for the $(\text{FASnI}_3)_{0.6}(\text{MAPbI}_3)_{0.4}$ perovskite solar cells is achieved with good long-term stability. What is even more interesting is that it can be utilized to construct tandem cells through the bandgap regulation after doping. However, it is very difficult to determine the optimum Sn-doping ratio. More systematic, rigorous and normative experiments are extremely necessary to reveal the interaction mechanism between Pb^{2+} and Sn^{2+} . For other doped elements, the effects of their concentrations on the properties of thin films and the performance of solar cells are also emphatically discussed, and it is very urgent to have a further understanding of the working principles of devices and the fundamental functions of substitution elements. Thus, this review highlights the recent research efforts in the development of Pb-free and less-Pb perovskite solar cells and also provides a perspective of future development of new environment-friendly and high performance perovskite solar cells.

Keywords: organic-inorganic hybrid perovskite material, solar cells, Pb-free material, less-Pb material**PACS:** 88.40.H-, 72.40.+w, 73.50.Pz**DOI:** [10.7498/aps.67.20171956](https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61574129) and the Basic and Frontier Project of Henan Province, China (Grant No. 152300410035).

† Corresponding author. E-mail: chysh2003@zzu.edu.cn