

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

王福芝 谭占鳌 戴松元 李永舫

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

Wang Fu-Zhi Tan Zhan-Ao Dai Song-Yuan Li Yong-Fang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

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

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

Recent progress in research on solid organiconorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

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>

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

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展*

王福芝¹⁾²⁾ 谭占鳌^{1)2)†} 戴松元¹⁾²⁾ 李永舫³⁾

1)(华北电力大学新型薄膜太阳能电池北京市重点实验室, 北京 102206)

2)(华北电力大学能源的安全与清洁利用北京市重点实验室, 北京 102206)

3)(中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100190)

(2014年10月20日收到; 2014年11月21日收到修改稿)

高效低成本太阳能电池的研发是太阳能光伏技术大规模推广应用的关键. 近年来兴起的有机-无机杂化钙钛矿(以下简称钙钛矿)太阳能电池因具有光电能量转换效率高、制备工艺简单等优点, 引起了学术界和产业界的广泛关注, 具有广阔的发展前景. 其中平面异质结钙钛矿太阳能电池因具有结构简单, 可低温制备等诸多优点, 成为目前研究的一个重要方向. 平面异质结钙钛矿太阳能电池分为n-i-p型和p-i-n型两种结构. 其中钙钛矿分别与电子传输层和空穴传输层形成两个界面, 在这两个界面上实现电子和空穴的快速分离. 电子传输层和空穴传输层分别为电子和空穴提供了独立的运输通道. 平面异质结结构有利于钙钛矿太阳能电池中电子和空穴的分离、传输和收集. 此外, 该结构不需要高温烧结的多孔结构氧化物骨架, 扩大了电子和空穴传输材料的选择范围. 可以根据钙钛矿材料的能带分布及载流子传输特性, 来选择能级和载流子传输速率更为匹配的传输材料. 本文对钙钛矿的材料特性, 平面异质结结构的由来及发展进行了简要的概述. 其中重点介绍了平面异质结钙钛矿太阳能电池的结构特征、工作机理、钙钛矿/电荷传输层的界面特性, 以及电池性能的优化, 包括钙钛矿薄膜制备、空穴和电子传输层的优化等. 最后对钙钛矿电池的发展前景及存在问题进行了阐述, 为今后高效、稳定钙钛矿太阳能电池的研究提供参考.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 平面异质结, 电子传输层, 空穴传输层

PACS: 84.60.Jt, 79.60.Jv, 84.60.Bk, 82.45.Yz

DOI: 10.7498/aps.64.038401

1 引言

能源和环境是当前人类面临的最迫切需要解决的问题, 加快开发利用可再生能源已成为国际社会的共识. 太阳能以其廉价易得、无污染、应用范围广等优点而成为21世纪最重要的新能源之一. 太阳能光伏发电是近年来太阳能开发利用中发展最快、最具活力的应用方式. 以硅电池为代表的无机光伏发电技术日益成熟, 已经实现了商业化. 为了

丰富太阳能电池的种类和拓展其应用范围, 人们逐渐将目光转向低成本、低能耗、环境友好、原料丰富的新型太阳能电池的开发. 其中聚合物和染料敏化太阳能电池, 由于具有原料成本低和制备工艺技术简单等优点而备受关注, 目前光电转换效率达到10%—13%^[1-2]. 但这两类电池光吸收材料存在激子束缚能大、激子扩散距离短和电荷载流子迁移率低等问题, 效率进一步提升的空间有限. 近年来, 基于有机金属卤化物钙钛矿材料的太阳能电池以其效率高、结构简单、成本低等优点引起了人们的广

* 国家自然科学基金(批准号: 51173040, 91023039, 51303052)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20130036110007)、新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-12-0848)、北京高等学校青年英才计划项目(批准号: YETP0713)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 13ZD11, 2014ZD11, 2014MS35, 2014ZZD07)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanzhanao@ncepu.edu.cn

泛关注, 已经成为太阳能电池领域新的研究热点.

钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 具有高的载流子迁移率、低的激子束缚能、宽的吸收光谱和高的光吸收系数, 这使得它能够充分的吸收太阳光, 并且降低在光电转换过程中的能量损耗. 在来自染料敏化和有机太阳能电池两个研究领域科研工作者的共同推动下, 钙钛矿太阳能电池的性能得到飞速提高. 自2009年首次报道以来, 从光电转化效率不足4% [3], 2013年突破了15% [4,5], 到目前提高到19.3% [6], 光电转换效率平均每年提高3%. Science周刊将“钙钛矿太阳能电池光电转换效率突破15%”评选为2013年世界十大科技突破之一 [7]. 钙钛矿太阳能电池一旦在稳定性方面取得进一步突破, 将极大地改变目前的能源结构, 引发一场新的能源革命, 其市场前景十分巨大. 本文首先简要介绍了钙钛矿材料的特点, 然后分析了平面异质结结构的由来和异质结界面的电荷转移过程, 最后归纳了平面异质结钙钛矿太阳能电池中钙钛矿材料、电子收集材料和空穴收集材料的研究进展, 并将电池的光伏特性数据归纳在表1、表2中, 期望该文能为今后高效、稳定钙钛矿太阳能电池的研究提供参考.

2 钙钛矿材料特性

钙钛矿是指具有 ABX_3 构型的晶体材料. 目前, 应用于太阳能电池的钙钛矿分子中 A, B 和 X 分别代表一价的有机阳离子 (CH_3NH_3^+)、二价金属阳离子 (Pb^{2+} , Sn^{2+}) 和卤素阴离子 (Cl^- , Br^- , I^-). A 阳离子与 12 个 X 阴离子配位形成立方八面体结构, B 阳离子与 6 个 X 阴离子配位形成正八面体结构, 是一种典型的长程有序晶体材料. 通过三维取向, 无机框架把有机组分有序地结合在一个单分子上, 形成杂化的钙钛矿结构, 如图1所示. 与有机半导体材料(有机染料、共轭聚合物)相比, 有机金属卤化物钙钛矿材料因其独特的量子限域结构而表现出特殊的光学和电学特性: 1) 激子束缚能小. 钙钛矿材料的激子束缚能非常小, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的激子结合能只有 $19 \pm 3 \text{ meV}$ [9], 因此其受光激发后产生的激子大部分在室温下就能分离形成自由的电子和空穴. 而有机半导体材料的激子束缚能一般要高于 250 meV, 需要给体和受体的 LUMO 能级之差作为驱动力才能使其有效分离. 2) 激子玻尔半径大. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的玻尔半径分别为 20 和 22 \AA [10], 而有机半导体材料大

约为 1 \AA . 3) 介电常数大. 钙钛矿材料的介电常数高, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的介电常数分别为 4.8 和 6.5. 而有机半导体材料的介电常数大多较低(通常在 2—4 左右), 并且由于激子束缚能高, 使得电荷分离困难, 复合现象严重, 限制了光电性能的提高. 4) 载流子扩散速度快, 扩散距离长. 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中产生的电子和空穴有效质量小 [11], 因此电子和空穴迁移率分别可以达到 $7.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $12.5\text{--}66 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [11]. 电子和空穴的扩散长度都随着晶体结构有所变化, 最高可以达到微米量级 [12], 远高于激子在有机半导体材料中的扩散距离 ($\sim 10 \text{ nm}$). 5) 吸收窗口宽, 且吸收系数高. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为直接禁带半导体, 禁带宽度为 1.5 eV, 吸收边约在 800 nm, 在整个可见光区都有很好的吸收 [13]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在 360 nm 处的光吸收系数高达 $4.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [9], 远高于有机半导体材料 ($\sim 10^3$). 钙钛矿材料的这些特性使其在工作过程中能充分吸收太阳光, 并降低光电转换过程中的能量损失, 使其在各种结构的太阳能电池中均表现出优异的性能. 钙钛矿太阳能电池的显著特性就是具有高的开路电压和短路电流. 基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿吸收层的太阳能电池开路电压普遍在 0.8—1.0 V, 最高可以超过 1.1 V [1,6,14]. 以禁带宽度更大的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 为光吸收层甚至可以将开路电压提高到 1.3 V [15]. 此外, 钙钛矿对太阳光的充分吸收以及激子扩散距离长等特点决定了电池能够输出较高的电流, 可以超过 20 mA/cm^2 [6,16,17].

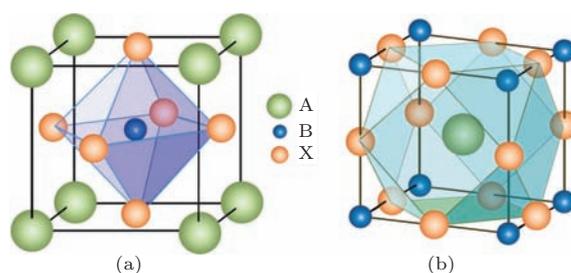


图1 有机金属卤化物钙钛矿晶体结构示意图 (a) BX_6 正八面体结构; (b) AX_{12} 立方八面体结构 [8]

3 平面异质结结构钙钛矿太阳能电池的由来

钙钛矿电池最初是由染料敏化太阳能电池演化而来. 2009年, Miyasaka课题组首次将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 用作敏化剂吸附在 TiO_2 表面,

制备了含液态电解液的钙钛矿敏化太阳电池(如图2(a)所示), 光电转换效率达到3.8%^[3]. 随后, Park 等进一步优化了钙钛矿薄膜的制备工艺以及电解液构成, 使得电池的效率提高到了6.5%^[18]. 但由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) 溶于极性溶剂, 导致使用液态电解液的电池稳定性非常差. 为了解决电池稳定性差的问题, Grätzel 等以 spiro-OMeTAD 固态空穴传输材料取代液态电解质, 结合 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 制作了光电转换效率超过9%的固态钙钛矿太阳电池^[19]. 电池结构由透明电极、 TiO_2 致密层、纳米结构 TiO_2 薄膜、钙钛矿、空穴传输层及金属电极组成(图2(b)). TiO_2 致密层主要作用为收集电子和阻挡空穴; 纳米结构 TiO_2 层起

到骨架支撑钙钛矿材料, 兼具电子传输的作用; 钙钛矿纳米粒子作为光敏剂取代传统的光敏剂附着在 TiO_2 骨架层上, 吸收光并转化为电子和空穴; 空穴传输材料填充到多孔 TiO_2 /钙钛矿层的孔洞内部, 起到输运空穴的作用; 金属电极则负责收集空穴. 固态空穴传输材料的使用大大提高了钙钛矿太阳电池的性能^[20]. 但是对于该类结构的器件, 由于制备工艺的限制, 很难使空穴传输材料充分填充到多孔层的孔隙内部, 因此空穴传输层与钙钛矿接触不够充分, 导致空穴的收集效率下降. 而同时空穴传输材料可以与 TiO_2 骨架直接接触, 导致漏电流的产生.

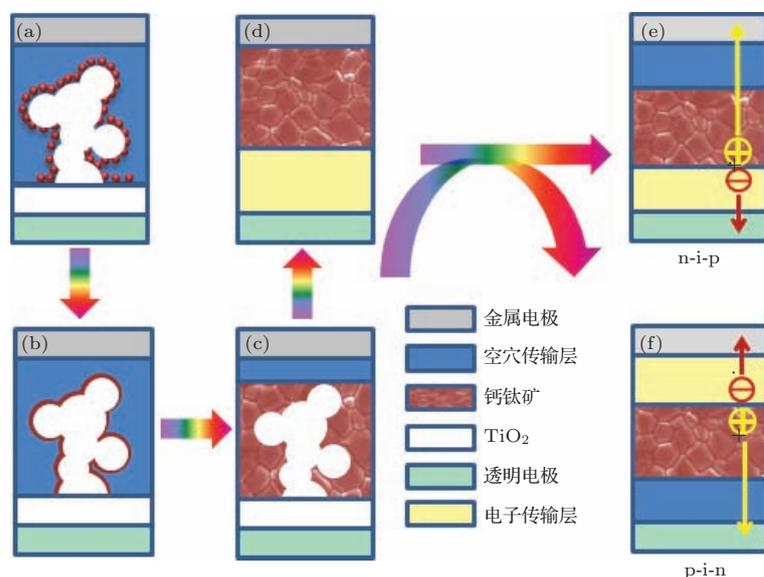


图2 钙钛矿太阳电池器件结构的发展和演变

Snaith 等通过对介孔材料及钙钛矿材料的优选, 使用纳米 Al_2O_3 多孔层取代 TiO_2 多孔层, 构筑了“介孔超结构杂化太阳电池”, 将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 包覆在 Al_2O_3 骨架的表面, 将电池效率从7.8%提高到了10.9%^[14]. 研究发现, 多孔 Al_2O_3 在钙钛矿电池中主要起到骨架支撑作用, 其孔洞大小可以限制钙钛矿的结晶尺寸. 在基于 Al_2O_3 骨架的电池中, Al_2O_3 具有很宽的禁带宽度, 表现出绝缘体的特性, 不能传输电子. 稳态荧光光谱测试也证实, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面, 由于两种材料的导带能级不匹配, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中产生的自由电子并不能转移到 Al_2O_3 , 导致电荷滞留在钙钛矿内, 并沿着包覆在 Al_2O_3 表层的钙钛矿内部传输. 使用 Al_2O_3 作为惰性的骨架可以避免电子由钙钛

矿向 TiO_2 转移过程中造成的能量损耗, 因此, 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的能带宽度只有1.5 V的条件下, 可以将电池输出的开路电压提高到1.1 V以上^[14]. 由于电子在钙钛矿内部传输速率远高于在 TiO_2 中的传输速率, 因此, 以 Al_2O_3 为骨架可以减少电子传输引起的损耗, 使得器件电荷收集效率远远高于 TiO_2 多孔层的器件. 进一步的研究发现, 降低电池介孔层的厚度可显著提高器件的光电转换效率. 由于 Al_2O_3 只起到骨架支撑的作用, 因此不需要高温退火处理实现骨架之间的连接^[21]. 实验证实, 具有钙钛矿包覆骨架结构的器件能够避免空穴传输层与骨架直接接触产生漏电流, 因此有利于器件开路电压和填充因子的提高^[15]. 介孔 ZrO_2 也被用来作为骨架制备钙钛矿电池^[22,23]. 电池的工作机理与

基于 Al_2O_3 骨架结构的电池相似. 华中科技大学的韩宏伟教授课题组以多孔 TiO_2 和 ZrO_2 双层骨架层, 以混合阳离子型钙钛矿 $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ 作为光吸收层, 经过优化制备工艺后光电转换效率可以提高到 12% [24]. 这些研究推动了钙钛矿太阳能电池器件结构的进一步发展.

Grätzel 等将钙钛矿材料充分填充到多孔 TiO_2 的空隙中, 形成连续相 (图 2(c)), 后面再沉积聚合物空穴传输材料. 得到的多孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层厚度大概为 200—300 nm, 能够充分吸收太阳光, 器件光电转换效率可以达到 12%. 荧光光谱结果显示, 钙钛矿中的光生载流子主要在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面实现分离, 而只有很少一部分在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /空穴传输层界面分离. 分离的电子能够顺利地传递到 TiO_2 层的导带. 分离得到大量的空穴则是穿过钙钛矿层, 再传递到空穴传输层 [25]. 这一结果为“平面异质结 (planar hetero-junction)”钙钛矿电池的出现提供了可能性 [14].

为了进一步研究钙钛矿的电荷传输特性, 研究人员将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 制备成薄膜晶体管 (TFT), 实验结果表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 具有双极性电荷传输特性, 并且其中 p 型传导特征更明显 [25]. 这就意味着, 钙钛矿在器件中除了能起到光吸收材料的作用, 同时还能承担电子和空穴传输层的功能. 具体功能的体现取决于与之相接触半导体层的特性. Etgar 等进一步简化了电池的结构. 在透明电极上制备 TiO_2 层, 使之与后续制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 形成平面异质结, 结构如图 2(d) 所示. TiO_2 层作为电子传输层, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收层兼空穴传

输层, 不再使用空穴传输材料. 这种无空穴传输层的 n-i 型平面异质结钙钛矿太阳电池获得了 5.5% 的光电转换效率 [26]. 虽然电池效率并不高, 但是这种平面异质结结构不再需要多孔金属氧化物骨架, 简化了电池制备工艺, 为构建 n-i-p 及 p-i-n 型平面异质结钙钛矿太阳电池奠定了基础.

直接采用结构简单的平面异质结结构, 是目前钙钛矿型太阳电池研究的一个新的发展方向. 平面异质结钙钛矿太阳电池可以分为 n-i-p 型 (图 2(e)) 和 p-i-n 型 (图 2(f)) 两种结构. n-i-p 型结构是在 n-i 型平面异质结钙钛矿太阳电池的基础上直接发展而来, 这类类似于本体异质结有机/聚合物太阳电池的反向器件结构, 所不同的是使用钙钛矿材料用作活性层. 在钙钛矿层与金属电极之间引入一层空穴传输层, 有助于实现电子和空穴的平衡收集. Snaith 等采用双源共蒸发法将钙钛矿层直接制备在 TiO_2 致密层之上, 并引入 spiro-OMeTAD 为空穴传输层, 制备了第一个 n-i-p 型的平面异质结钙钛矿电池 [5]. 电池工作机理如图 3(a) 所示, 当太阳光照射到电池内部, 钙钛矿层吸收光产生激子, 激子在钙钛矿/ TiO_2 和钙钛矿/空穴传输层界面实现分离, 电子由钙钛矿层的导带转移到 TiO_2 的导带, 同时, 分离后的空穴则沿着钙钛矿传递到钙钛矿/空穴传输层界面, 被转移到空穴传输层的 HOMO 能级, 最终被金属电极所收集. 在这种平面异质结电池中, 载流子各自具有独立的运输通道, 有利于电子和空穴的分离、传输和收集. 并且不再需要高温烧结的多孔金属氧化物骨架层, 使得电子

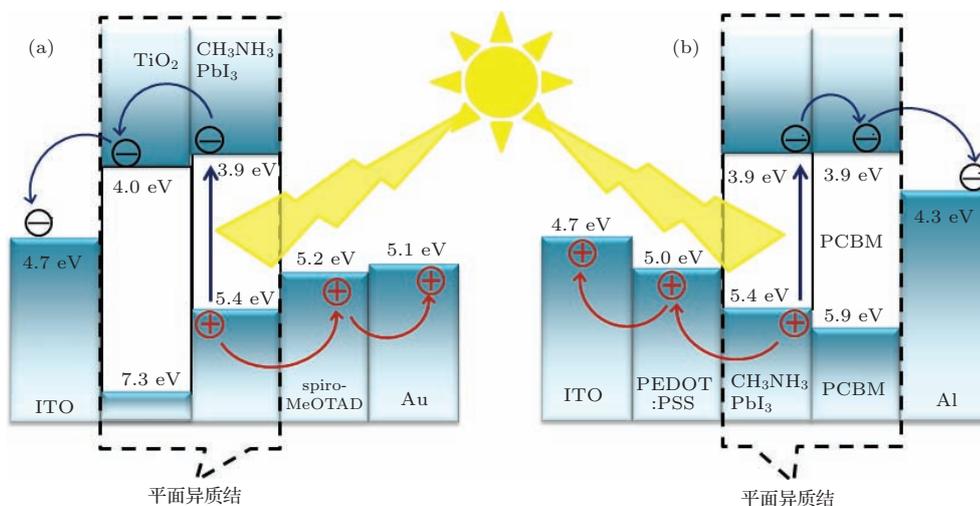


图 3 (a) n-i-p 及 (b) p-i-n 型平面异质结钙钛矿太阳电池能级结构及工作原理示意图

和空穴传输材料的选择范围更为广阔,可以根据钙钛矿材料的能带分布及载流子传输特性,选择能级和载流子传输速率更为匹配的传输材料.近期,Yang 课题组通过优化钙钛矿层的生长过程及优化电子传输层,制备出结构为FTO/PEIE/Y-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au 的 n-i-p 型平面异质结电池,将光电转换效率提高到了 19.3% [6].

受 n-i 型平面异质结结构的启发,Guo 等借鉴聚合物太阳电池的 p-i-n 平面异质结结构,首次将富勒烯衍生物([6, 6]-苯基-C61-丁酸甲酯,PC₆₀BM)作为电子传输层,并辅以 PEDOT:PSS 作为空穴传输层,制备出第一个 p-i-n 型钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳电池,其结构为 ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₀BM/BCP/Al [27]. 工作机理如图 3 (b) 所示,钙钛矿吸光后产生的激子在钙钛矿/空穴传输层和钙钛矿/电子传输层界面发生分离,电子由钙钛矿层的导带转移到 PC₆₀BM 的 LUMO 能级,而空穴则穿过钙钛矿层在 PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃ 界面转移到 PEDOT:PSS 层,最终被 ITO 收集.但在 p-i-n 型钙钛矿电池的制备过程中,在 PEDOT:PSS 表面很难通过一步旋涂法制备均匀且具有足够厚度的钙钛矿光吸收层,因此制得的钙钛矿层只有 20—30 nm 厚,远远不能对太阳光充分吸收,因此电池的效率较低,只有 3.9%. 利用相同器件结构,增加钙钛矿活性层的厚度可以有效提高对太阳光的吸收效率.将钙钛矿薄膜厚度增大到 110 nm,器件的光电转换效率可以提高到 7.41% [9]. 这种 p-i-n 型平面异质结型钙钛矿电池中没有 TiO₂ 电子传输层,有望解决由其引起的紫外光致衰减问题.此外,各功能层都能够在低温下制备,有利于实现低成本大面积柔性钙钛矿太阳电池的制备.经过从电池结构到制备工艺上的不断优化,目前, p-i-n 型平面异质结太阳电池的光电转换效率已经超过了 12% [28–34],通过进一步优化,该结构电池效率已提升到 16.31% [32].

4 平面异质结界面电荷转移

在 n-i-p 和 p-i-n 两种平面异质结钙钛矿太阳电池中,都存在多个界面,其中钙钛矿/空穴传输层和钙钛矿/电子传输层这两个界面对于光生激子的分离和电荷转移至关重要.平面异质结钙钛矿电池表现出优异的光伏特性,主要原因在于钙钛矿/空穴

传输层和钙钛矿/电子传输层界面处材料之间能够形成良好的能级匹配.以 p-i-n 结构钙钛矿电池为例,从能量角度看,PC₆₀BM 的 LUMO 能级 (~3.9 eV) 与钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ 的导带能级 (3.9 eV) 非常匹配,能量上利于电子顺利的传递到 PC₆₀BM 获得较高的光电压输出.同时,PC₆₀BM 具有很高的电子迁移率,约为 1 cm²·V⁻¹·s⁻¹) [35],使得转入的电子能快速迁移到金属电极并被收集.

稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱测试都可以观察到异质结处电子、空穴分离的信息 [6,12,36–40]. Grätzel 等和 Snaith 等都利用时间分辨荧光光谱研究了不同材料(包括电子传输材料 PC₆₀BM 和空穴传输材料 spiro-OMeTAD)对钙钛矿荧光的猝灭作用,进而研究了在界面处电子和空穴的转移过程 [6,30]. 将 spiro-OMeTAD 作为空穴猝灭层,PC₆₀BM 作为电子猝灭层沉积在由相同条件制备的 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿表面.通过测试三个样品 (CH₃NH₃PbI₃, CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD 与 CH₃NH₃PbI₃/PC₆₀BM) 的荧光量子产量(图 4 (a))可知,当 spiro-OMeTAD 或 PC₆₀BM 与 CH₃NH₃PbI₃ 接触形成异质结界面后,能够大幅度降低 CH₃NH₃PbI₃ 的荧光量子产率.CH₃NH₃PbI₃ 与 spiro-OMeTAD 形成异质结结构后,荧光强度猝灭为原始强度的 8%,而 PC₆₀BM 对 CH₃NH₃PbI₃ 的荧光猝灭能力更强,可将荧光强度猝灭为原始的 2%. 如此强的荧光猝灭说明在 CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD 或 CH₃NH₃PbI₃/PC₆₀BM 界面处能实现激子的高效电荷分离.以波长为 600 nm 脉冲激发光源对三个样品进行激发,测试其在 760±10 nm 处荧光的衰减(图 4),得到 CH₃NH₃PbI₃ 的荧光寿命为 4.5±0.3 ns. 根据该寿命及电子和空穴的扩散系数 D ,可以依据 $L_D = \sqrt{Dt_e}$ 推导出电子和空穴的扩散长度分别为 130 nm 和 110 nm,两者大致相当.当在 CH₃NH₃PbI₃ 表面沉积 spiro-OMeTAD 或 PC₆₀BM 猝灭层后,能有效加速钙钛矿的荧光衰减,可以将荧光寿命分别降低到 0.64±0.03 和 0.37±0.02 ns. 这也说明在 CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD 界面或 CH₃NH₃PbI₃/PC₆₀BM 界面,CH₃NH₃PbI₃ 受到光激发所产生的激子能够快速有效地在钙钛矿层与 spiro-OMeTAD 或 PC₆₀BM 层的界面上发生电荷分离(电子转移到电子传输层 PCBM 上,空穴转移到空穴传输层 spiro-OMeTAD

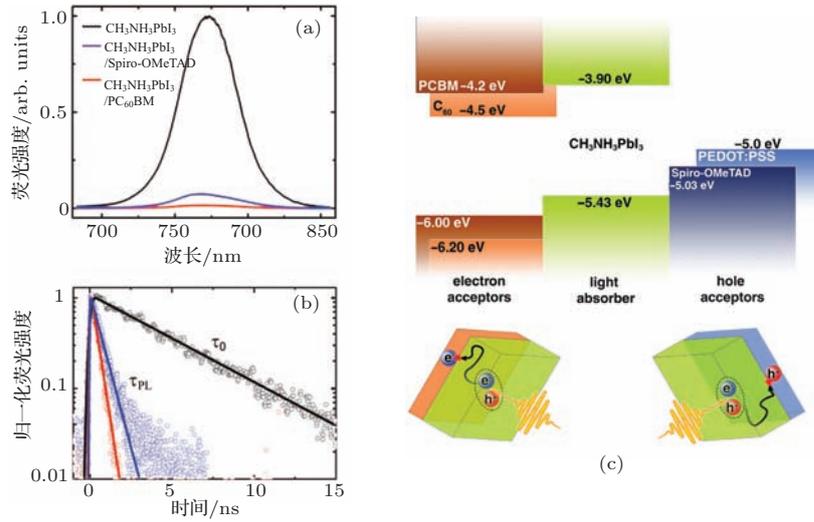


图4 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的稳态荧光光谱与 (b) $760 \pm 10 \text{ nm}$ 处的时间分辨荧光光谱; (c) 异质结能级排列、激子产生及双层结构激子猝灭过程示意图 [36]

上). 利用公式 $(1/\tau_{\text{Heterojunction}} = 1/\tau_{\text{Perovskite}} + 1/\tau_{\text{CT}})$ 可以计算出在界面处的电荷转移时间. 经过计算可得, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PC}_{60}\text{BM}$ 界面的电子转移过程非常快速, 时间大概在 0.4 ns [36], 对荧光的猝灭效率可以高达 92% [36], 远高于 TiO_2 对钙钛矿荧光的猝灭作用 (47%) [41]. 而在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}$ 界面空穴由钙钛矿传递到 spiro-OMeTAD 需要 0.75 ns , 猝灭效率为 86% [36].

Snaith 等也用相同的方法研究了在钙钛矿/传输层界面处电子和空穴的转移, 并比较了由不同制备方法对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 内部载流子的迁移及扩散距离的影响. 其时间分辨荧光光谱如图 5 所示. 以含氯前驱体制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 荧光寿命为 273.7 ns . 计算得到由含氯前驱体 (PbCl_2) 制备得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中电子和空穴的扩散距离都超过了 $1 \mu\text{m}$, 远高于钙钛矿的光吸收深度. 也远高于以 PbI_2 为前驱体制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中电子和空穴的扩散距离 ($\sim 100 \text{ nm}$). 该结果也从侧面证实, 在前驱体中引入含氯化合物能改善 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的结晶程度, 降低钙钛矿薄膜的缺陷态, 从而能提高载流子扩散距离.

在 p-i-n 结构钙钛矿电池中, 常用富勒烯作为电子传输层. 富勒烯除了能与钙钛矿之间形成异质结界面, 促进电子转移外, 还能起到钝化钙钛矿层表面及晶粒间界的陷阱、减少陷阱态密度的重要作用. 霍尔效应测试显示, PC_{60}BM 的钝化作用能够降低钙钛矿薄膜中由溶液反应所导致的非本征空穴浓度, 并将载流子迁移率提高 3 倍 [34]. 热导纳谱

(thermal admittance spectroscopy, TAS) 被广泛用

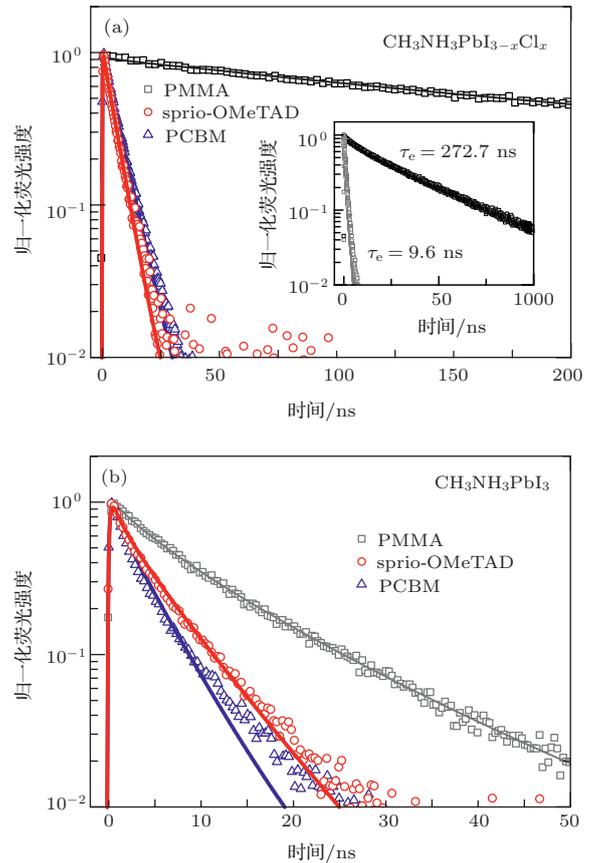


图5 由前驱体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbCl_2 (a) 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbI_2 (b) 制备得到的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 表面沉积不同猝灭层 (PC_{60}BM 电子猝灭层、spiro-OMeTAD 空穴猝灭层) 的时间分辨荧光光谱及以扩散模型拟合的曲线 (实线). 取荧光强度衰减为初始强度的 $1/e$ 对应的时间为荧光寿命 (τ_e). 为了避免空气和水分对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的影响, 没有覆盖猝灭层的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层面旋涂一层聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 来隔绝空气和水分 [12]

来分析薄膜电池和有机电池中的缺陷. Huang 等利用热导纳谱定量分析了PC₆₀BM和C₆₀对钙钛矿缺陷态的钝化作用^[33]. 结果如图6(b)所示, 没有富勒烯钝化层的器件具有最高的陷阱态密度(DOS), 在 1×10^{17} — $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 范围. 将陷阱态密度依据能量的高低可分为三个区间. 在钙钛矿表面沉积一层PC₆₀BM或C₆₀能够明显使钙钛矿中的缺陷态钝化. 在不同的能量区间, 两种富勒烯表现出不同的钝化能力, 并且呈现互补趋势. PC₆₀BM主要钝化能量范围在0.40—0.50 eV陷阱态, 而C₆₀在能量更高的范围表现出较强的钝化能力. 使用PC₆₀BM/C₆₀双层结构能够在较大的能量范围内实现对钙钛矿缺陷态的充分钝化. 这种对钙钛矿表面及晶粒间界缺陷态的钝化作用有利于增加载流子的扩散距离, 从而降低载流子的复合概率^[34].

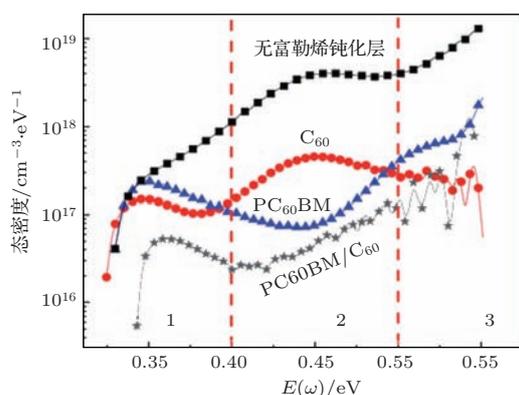


图6 具有不同富勒烯钝化层的钙钛矿电池的陷阱态密度^[33]

5 平面异质结钙钛矿太阳能电池的研究进展

平面异质结钙钛矿太阳能电池最近两年获得了快速发展, 光电能量转换效率得到大幅度提升. 表1和表2分别列出迄今文献报道的p-i-n和n-i-p型平面异质结钙钛矿太阳能电池的组成和光伏性能. 下面分别就器件的钙钛矿活性层制备方法、电子传输层和空穴传输层等的研究进展进行介绍.

5.1 活性层制备方法及形貌的优化

获得高性能器件的关键在于钙钛矿晶体薄膜的质量优劣^[42,43]. 评价钙钛矿光吸收层质量的因素包括材料的纯度、晶粒大小及分布均匀度、薄膜

的厚度及对基底覆盖率等, 这些因素都在一定程度上影响着器件的性能.

5.1.1 一步湿法及其优化

早期的文献报道中, 钙钛矿薄膜的制备方法主要是通过一步旋涂法完成: 通过将一定配比的CH₃NH₃I和PbI₂前驱体在合适的溶剂中进行溶解混合, 将其沉积到基底上使溶剂蒸发, 促使两种前驱体饱和析出并反应生成钙钛矿晶体. 溶剂蒸发、钙钛矿结晶化及有机溶剂挥发几个过程同时发生. 一步法反应速度快, 工艺简单, 因此被广泛应用于钙钛矿太阳能电池的制备^[9,27,33,44]. 但在一步法中, 由于薄膜沉积过程中溶剂挥发快, 溶液浓缩迅速, 因此CH₃NH₃I与PbI₂之间的反应速度非常快, 容易导致生成的钙钛矿晶体大小不均匀, 造成活性层具有较多的针孔. 这些针孔的存在使得钙钛矿不能对基底完全覆盖, 因此产生较大的漏电流^[4,45]. 改变前驱体的比例可以调节一步法制备得到的钙钛矿膜形貌, 获得对基底更高的覆盖率^[42]. 对于p-i-n型钙钛矿/富勒烯平面异质结电池, 在PEDOT:PSS空穴传输层表面通过一步法制备分布均匀, 且具有足够厚度的钙钛矿光吸收层具有更大的难度^[27]. 过薄的钙钛矿活性层对太阳光吸收不够充分, 导致电池的效率非常低^[27], 增大钙钛矿吸光层的厚度可以有效提高对太阳光的吸收效率, 提高电池光电转换效率^[9].

为了获得良好的钙钛矿薄膜形貌, Snaith等首次以摩尔比为3:1的CH₃NH₃I和PbCl₂作为前驱体制备钙钛矿^[14]. 该方法被广泛用于制备各种结构的钙钛矿太阳能电池^[6,9,12,23,38,46-52]. Zhu等^[53]也将CH₃NH₃Cl加入到标准前驱体(等摩尔量混合的CH₃NH₃I和PbI₂)中制备CH₃NH₃PbI₃. 相比由传统CH₃NH₃I和PbI₂前驱体材料一步法制备的CH₃NH₃PbI₃, 引入含氯前驱体(PbCl₂或CH₃NH₃Cl)能够提高钙钛矿光吸收层的结晶度及其对基底的覆盖程度, 因此器件性能更好. 研究初期, 人们一直认为含氯前驱体(PbCl₂或CH₃NH₃Cl)的使用可以在反应过程中使部分氯原子取代晶格中的碘原子, 最终生成碘-氯混合的钙钛矿. 但是近期通过XRD和元素分析表明, 即使以含氯化合物作为前驱体, 氯原子也不能最终在CH₃NH₃PbI₃晶格中代替碘原子中实现掺杂^[54]. 氯原子在反应中会与铅原子作用形成无定形相, 并在103°融化^[54]. 对CH₃NH₃PbI₃物理特

性进行研究发现,以不同前驱体制备的钙钛矿材料的晶格参数类似,但是在前驱体中引入氯原子可以将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的电荷迁移率由 $8\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高到 $12\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,同时将双分子复合概率降低一个量级^[55].在电荷迁移率提高和双分子复合概率下降两个因素共同作用下,载流子在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的扩散距离可以由 100 nm 提高到微米的量级^[55].这说明在合成过程引入含氯前驱体的主要作用是有益于调节反应进程,降低钙钛矿晶体缺陷,从而能提高载流子扩散距离.对于平面异质结构电池, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 对 $600\text{--}700\text{ nm}$ 的光的吸收厚度约为 250 nm ,当载流子扩散长度高于光吸收层厚度时有利于电荷收集效率的提高.

为了降低前驱体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbI_2 之间的反应速率,改善钙钛矿晶粒大小及分布均匀度,使

用混合溶剂是一个有效的方法. Seok等在 γ -丁内酯(GBL)中按比例混合二甲基亚砜(DMSO)作为前驱体溶剂,制备出了均匀致密的钙钛矿薄膜^[57](图7). DMSO的主要作用是与前驱体作用生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-PbI}_2\text{-DMSO}$ 中间体,再通过热退火除去DMSO生成钙钛矿晶体.中间体的生成能减缓两种前驱体间的反应速率,有益于生成均匀致密的活性层薄膜. Kim等在DMF溶剂中掺入3%的 γ -丁内酯,也能够明显降低钙钛矿晶粒的大小,能得到均匀,粗糙度低的活性层^[56]. γ -丁内酯作为添加剂可以有效调节溶剂在成膜过程中的挥发速度,优化钙钛矿膜的形貌.均匀平滑的活性层薄膜有利于钙钛矿与后续 PC_{60}BM 层的界面接触,减小两层之间的间隙,提高电子收集效率.

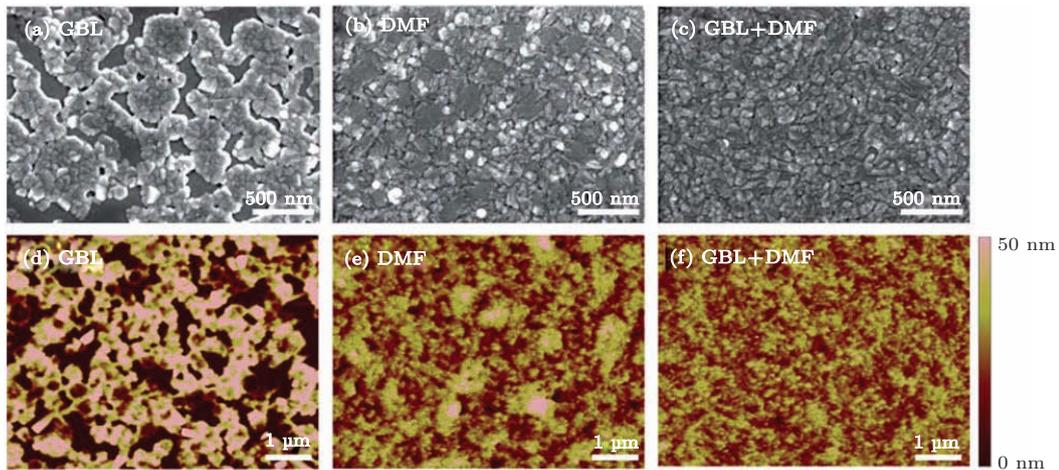


图7 不同溶剂对钙钛矿形貌的影响,扫描电子显微镜照片(上)和原子力显微镜照片(下)^[56]

Spiccia等提出一种改善钙钛矿形貌的快速结晶沉积法^[17].将钙钛矿前驱体的DMF溶液通过一步法旋涂制备在 TiO_2 表面.待DMF溶剂大量蒸发,得到高浓度超饱和的钙钛矿溶液且未发生结晶的瞬间,将另外一种溶剂(如氯苯、苯、二甲苯和甲苯)快速滴加到其表面,能够诱导钙钛矿快速结晶.这种方法制备的钙钛矿晶体尺寸可达微米量级,膜更加均匀致密,如图8所示.

1, 8-二碘辛烷(DIO)是聚合物太阳能电池中最常用的优化活性层形貌的高沸点添加剂. Jen等将其引入到钙钛矿前驱体溶液中,来改善钙钛矿光吸收层的形貌^[52].研究发现, DIO的加入能够降低反应速度,使成核更均匀,并且能够改变界面能,使得晶体更倾向于沿着基底表面生长.因此能够降低钙钛矿层的粗糙度,同时提高钙钛矿层对基底的

覆盖率(图9). Jen等进一步改变前驱体组成,引入含溴前驱体(PbBr_2 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)制备钙钛矿,同时加入DIO添加剂^[38].得到结晶度高且表面均匀的钙钛矿薄膜,其电子和空穴的扩散距离都能达到 $700\text{--}800\text{ nm}$,远超过钙钛矿薄膜的厚度.在产物的XRD谱图中观察到了衍射峰的位移.并观察到了产物的能带宽度随着含溴前驱体的加入而增大,有利于电池开路电压的提高,最高可达 1.06 V .因此作者推测,有可能发生了Cl原子和Br原子对I碘原子的取代^[38].但是鉴于对单纯引入含氯前驱体所起到的作用,是否发生了晶格原子的取代还有待进一步深入研究.

Lidzey等将配置好的前驱体溶液利用超声喷涂方法喷涂到预热的基底上,再经过热退火使其充分反应生成钙钛矿晶体,将其应用于钙钛

表1 p-i-n 型平面异质结钙钛矿太阳能电池性能列表

透明电极	空穴传输层	钙钛矿层	制备方法	电子传输层	金属电极	开路电压/V	短路电流/ mA·cm ⁻²	填充因子/%	最大光电 转换效率/%	文献
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	C ₆₀ /BCP	Al	0.55	9.02	61	3.0	[27]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	PC ₆₀ BM/BCP	Al	0.60	10.32	63	3.9	[27]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	ICBA/BCP	Al	0.58	10.03	58	3.4	[27]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	PC ₆₀ BM	Al	0.91	10.8	76	7.41	[9]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	混合溶剂一步法	PC ₆₀ BM	Al	0.92	8.74	76	6.16	[56]
FTO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	DIO 添加剂, 含 氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM/Bis-C ₆₀	Ag	0.92	17.5	73	11.8	[52]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ Pb(I _{0.8} Br _{0.2}) _x Cl _{3-x}	DIO 添加剂, 含溴、 氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM/Bis-C ₆₀	Ag	0.99	14.9	68	10.0 ^{a)}	[38]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体超声喷涂法	PC ₆₀ BM	Ca/Al	0.92	16.8	72	11.1 ^{a)}	[47]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	两步法	PC ₇₀ BM	Ca/Al	1.05	19.98	78	16.31 ^{a)}	[32]
ITO	PEDOT:PSS/PolyTPD	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	双源共蒸法	PC ₆₀ BM	Al	1.05	16.12	67	12.04	[29]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM/TiO _x	Al	0.94	15.8	66	9.8	[41]
ITO	PEDOT:PSS(Nafion)	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM	Al	0.87	18.5	72	11.5	[50]
PET/ITO	PEDOT:PSS(Nafion)	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM	Al	0.86	16.5	64	9.2	[50]
ITO	NiO _x	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	PC ₆₀ BM/BCP	Al	0.92	12.43	68	7.8	[40]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	PC ₆₀ BM/C ₆₀ /BCP	Al	0.89	14.5	71.4	9.22 ^{a)}	[33]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	ICBA/C ₆₀ /BCP	Al	0.97	15.7	80.1	12.2 ^{a)}	[33]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	一步旋涂法	C ₆₀ /BCP	Al	0.53	12.2	33.1	2.14 ^{a)}	[33]
ITO	Graphene Oxide	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM/ZnO	Al	0.99	15.59	72	11.11	[46]
ITO	—	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	连续气相法	C ₆₀	Ag	0.8	13.6	50	5.4	[63]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	连续沉积法	PC ₆₀ BM	Al	0.84	14.1	68.5	8.1	[69]
ITO	PEDOT:PSS(Nafion)	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	连续沉积法	PC ₆₀ BM	Al	0.98	16.7	70.5	11.7	[69]
PET/ITO	PEDOT:PSS(Nafion)	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	连续沉积法	PC ₆₀ BM	Al	1.04	15.5	49.9	8.0	[69]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	混合溶剂一步法	PC ₆₀ BM	Al	0.866	20.7	78.3	14.1 ^{a)}	[31]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	连续沉积法	PC ₆₀ BM/C ₆₀ /BCP	Al	0.99	19.6	79.3	15.4 ^{a)}	[34]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM/PEIE	Ag	0.90	17.32	77.1	12.01	[28]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM/P3TMAHT	Ag	0.90	17.1	74.1	11.28	[28]
ITO	PEDOT:PSS	CH ₃ NH ₃ Pb _{1-x} Sn _x I _{3-x} Cl _x	含氯前驱体一步法	PC ₆₀ BM/Bis-C ₆₀	Ag	0.77	19.5	67	10.1	[62]

a) 器件无迟滞现象, 正、反向扫描器件性能相同。

表2 n-i-p型平面异质结钙钛矿太阳能电池性能列表

透明电极	电子传输层	钙钛矿层	制备方法	空穴传输层	金属电极	开路电压/V	短路电流/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	填充因子/%	最大光电转换效率/%	文献
FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	spiro-OMeTAD	Au	0	20.3	64	11.4	[42]
FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	spiro-OMeTAD	Au	0.97	17.9	70	12.2	[12]
FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	双源共蒸发法	spiro-OMeTAD	Ag	1.07	21.5	68	15.4	[5]
FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	蒸汽辅助溶液法	spiro-OMeTAD	Ag	0.924	19.8	66	12.1	[66]
FTO	Y-TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	含氯前驱体一步法	spiro-OMeTAD	Au	1.13	22.75	75	19.3 ^{a)}	[6]
FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	快速结晶沉积法	spiro-OMeTAD	Ag	1.04	21.1	74	16.2 ^{a)}	[17]
ITO	ZnO	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	两步浸渍法	PTB7-Th/MoO ₃	Ag	1.03	20.4	74.9	15.7	[74]
PET/ITO	ZnO	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	两步浸渍法	PTB7-Th/MoO ₃	Ag	1.03	13.4	73.9	10.2	[74]
ITO	ZnO	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	两步浸渍法	PTB7-Th/MoO ₃	Ag	0.86	14.31	68	8.37	[30]
ITO	ZnO/PC ₆₀ BM	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	两步浸渍法	PTB7-Th/MoO ₃	Ag	1.03	15.10	71	11.04	[30]
ITO	ZnO/PC ₆₀ BM	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	两步浸渍法	spiro-OMeTAD	Ag	1.00	18.18	67	12.2	[30]
FTO	TiO ₂	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	两步浸渍法	spiro-OMeTAD	Au	1.02	20.71	64	13.5	[65]

a) 反向扫描。

矿/PC₆₀BM平面异质结太阳能电池^[47], 并研究了基底温度、溶剂的挥发性及退火温度对器件性能的影响. 研究发现当钙钛矿对基底的覆盖率为85%左右时, 器件的最高效率可以达到11.1%.

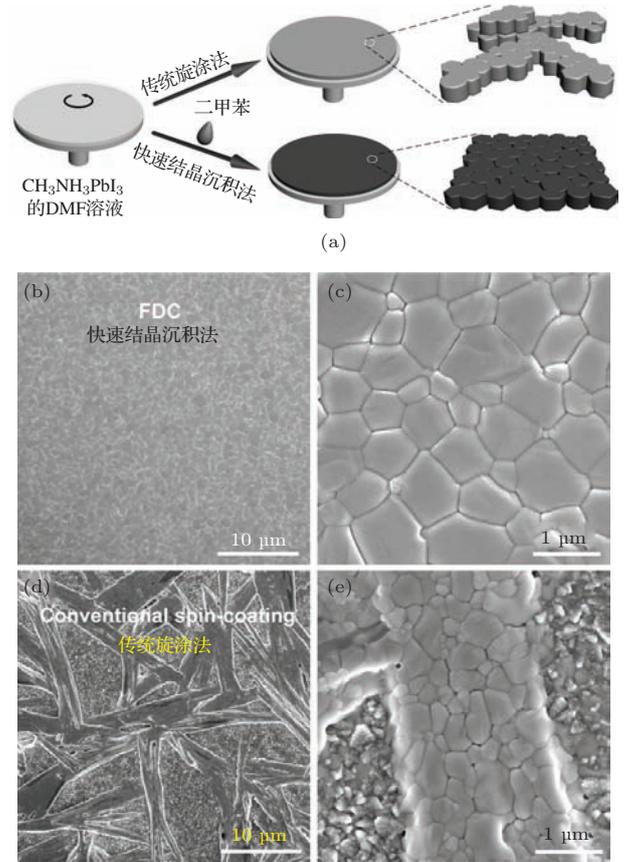


图8 (a) 快速结晶沉积法(FDC)及传统旋涂法制备钙钛矿层示意图. 以FDC法制备的CH₃NH₃PbI₃膜的(b)低分辨和(c)高分辨扫描电镜照片. 以传统旋涂法直接制备的CH₃NH₃PbI₃膜的(d)低分辨和(e)高分辨扫描电镜照片^[17]

Yang 课题组以CH₃NH₃I和PbCl₂为前驱体, DMF为溶剂, 溶液法一步制备得到CH₃NH₃PbI₃钙钛矿. 为了获得高质量的钙钛矿薄膜, 薄膜的生长氛围非常关键, 整个生长过程控制在30%相对湿度下进行. XRD监测发现, 薄膜的组分在退火过程中经历了三个阶段的变化, 中间经历了大量CH₃NH₃PbCl₃中间相的生成, 最终生成CH₃NH₃PbI₃晶体. 通过测试薄膜的时间分辨荧光光谱发现, 以此法制备的钙钛矿薄膜的荧光光谱衰减寿命为736 ns, 远高于在干燥空气中制备的薄膜荧光光谱衰减寿命(382 ns). 说明以此种方法可以有效控制薄膜的生长过程, 降低晶体缺陷态密度, 从而有效抑制非辐射复合通道.

为了提高电池的稳定性, 含锡钙钛矿也被作光

吸收层制备介孔结构钙钛矿太阳能电池, 但是效率只有5%—6%^[58-61]. Jen等将铅-锡复合金属钙钛矿材料应用于平面异质结结构, 并研究了锡取代对薄膜生长及光电特性的影响^[62]. 复合钙钛矿光吸收层的制备以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, PbCl_2 和 SnCl_2 为前驱体, 得到组成为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-a}\text{Sn}_a\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的晶体. Sn

的引入可以使钙钛矿的吸收带边由800 nm红移到900 nm, 并且大幅度增强600—800 nm范围光的吸收. 该电池对330—900 nm范围的光都有很强的响应, 并且在450 nm处, 外量子效率超过了80%. 此外Sn的掺杂还可以改善钙钛矿的成膜质量, 增加对基底的覆盖率.

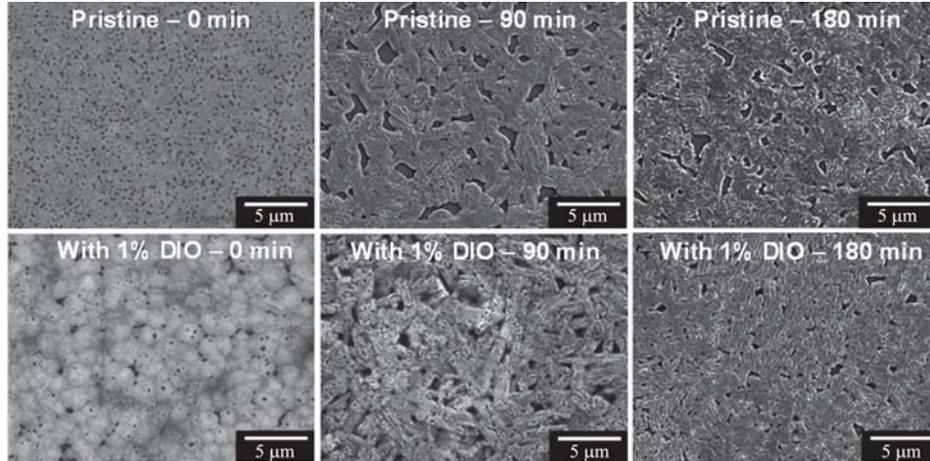


图9 钙钛矿前驱体溶液中不添加DIO(上)与添加DIO(下)的薄膜形貌随时间变化的扫描电镜照片^[52]

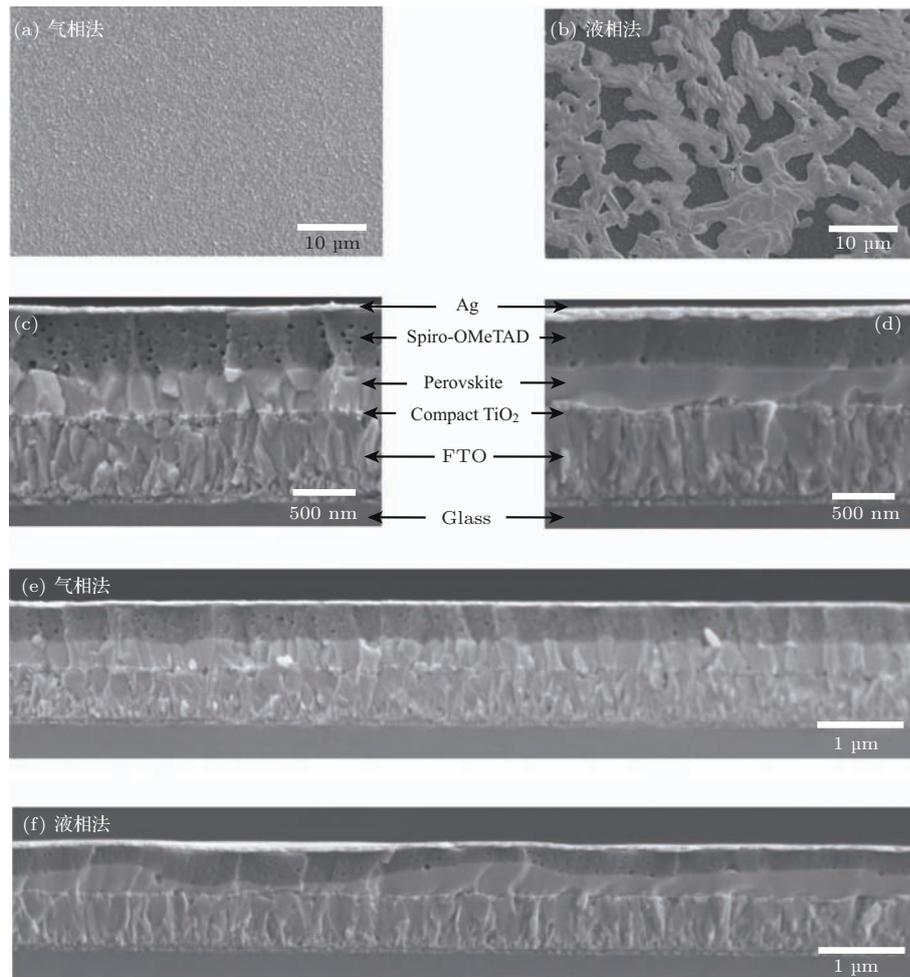


图10 气相法及溶液法制备的钙钛矿薄膜形貌 (a), (b) 钙钛矿薄膜的扫描电镜照片; (c), (d), (e), (f) 电池的断面扫描电镜照片^[5]

5.1.2 气相沉积法

在研究过程中发现, 通过一步湿法沉积的钙钛矿薄膜只能部分覆盖基底, 连续性差, 因此会产生部分“针孔”, 造成后续功能层与基底的直接接触, 导致电池的开路电压和填充因子较低; 因此, 研究人员引入了真空蒸镀的方法来制备钙钛矿薄膜. 气相沉积与溶液方法制备的钙钛矿薄膜在表面形貌上通常具有很大的差别, 如图 10 所示. 气相沉积的钙钛矿薄膜更加均匀, 连续性好并且厚度均一, 能在几百纳米的范围内都表现出良好的结晶特性, 以其为光吸收层制备的器件通常表现出更好的性能. 除此之外, 在控制膜厚及制备多层结构器件方面, 甚至在设计制备多结电池方面, 真空蒸镀也具有突出的优势.

Snaith 等首次采用双源共蒸发法制备出光电转换效率为 15.4% 的平面异质结钙钛矿太阳能电池. Bolink 等利用双源共蒸法制备了无针孔的高质量钙钛矿薄膜, 并引入 PolyTPD 作为电子阻挡层, 制备了钙钛矿/PC₆₀BM 平面异质结电池, 将效率提高到 12.04%, 器件开路电压高达 1.05 V [29]. 但是双源共蒸法在操作过程中需要严格控制两个蒸发源的蒸发速率, 以控制活性层有机、无机组分的化学计量比. 连续气相沉积法从工艺上解决了以上的问题. Cui 等利用真空蒸镀依次在 ITO 基底上沉积 PbI₂ 和 CH₃NH₃I 双层后, 在 100 °C 退火使其互扩散发生反应生成厚度约为 350 nm 的 CH₃NH₃PbI₃ [63]. 器件没有再额外引入其他的空穴材料, 直接利用 CH₃NH₃PbI₃ 同时作为光吸收传输层和空穴传输层, 简化了制备工艺. 器件开路电压和效率可以分别达到 0.8 V 和 5.4%. 说明连续气相沉积能够制备出性能良好的钙钛矿薄膜, 为今后实现在复杂结构中沉积高质量钙钛矿薄膜提供了可能. 但是真空工艺设备昂贵, 不适于大规模连续生产, 这严重制约了钙钛矿太阳能电池的低成本、大规模制备.

5.1.3 两步法

为了改善溶液法制备钙钛矿膜的质量, Grätzel 等开发了浸渍两步法制备钙钛矿薄膜, 先将 PbI₂ 旋涂到介孔 TiO₂ 层上, 通过控制溶液浓度和转速使 PbI₂ 尽可能的渗透到 TiO₂ 介孔层内部. 再将其浸渍到 CH₃NH₃I 溶液中原位生成 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿活性层 [4,30,64]. 反应速率取决于 PbI₂ 层的形

貌, 形貌越粗糙越利于反应的快速进行. 但是这种浸渍的方法并不适用于平面异质结结构活性层的制备, 平面异质结结构缺少介孔 TiO₂ 作为骨架层, 两种前驱体的反应时间会比较长、反应不完全, 并且浸渍过程容易破坏 PEDOT:PSS/PbI₂ 界面, 导致钙钛矿薄膜粗糙度很大并且容易脱落. 因此研究开发适用于平面异质结结构的钙钛矿薄膜制备方法是目前的一个重要研究方向.

在基底上依次旋涂制备 PbI₂ 及 CH₃NH₃I 双层膜并使其发生反应是平面异质结电池中制备钙钛矿活性层常用的方法 [32,34]. 将依次旋涂制备 PbI₂ 和 CH₃NH₃I 双层膜在 100° 下退火处理, 高温作用下使得两个前驱体层相互渗透, CH₃NH₃I 能充分渗透到 PbI₂ 内部并与之反应. 得到连续的无针孔薄膜. 相比于一步溶液法, 利用该法制备的钙钛矿薄膜的形貌更好, 对基底的覆盖率更高. 通过二次离子质谱测试证实(图 11), Pb 和 I 元素在整个钙钛矿层内分布均匀, 实现了充分的渗透反应 [34]. Wu 等以两步法制备的 CH₃NH₃PbI₃, 辅以 ITO/PEDOT:PSS 及 PC₇₀BM 分别作为空穴传输层及电子传输层, 实现了钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池目前的最高光电转换效率 16.31% [32].

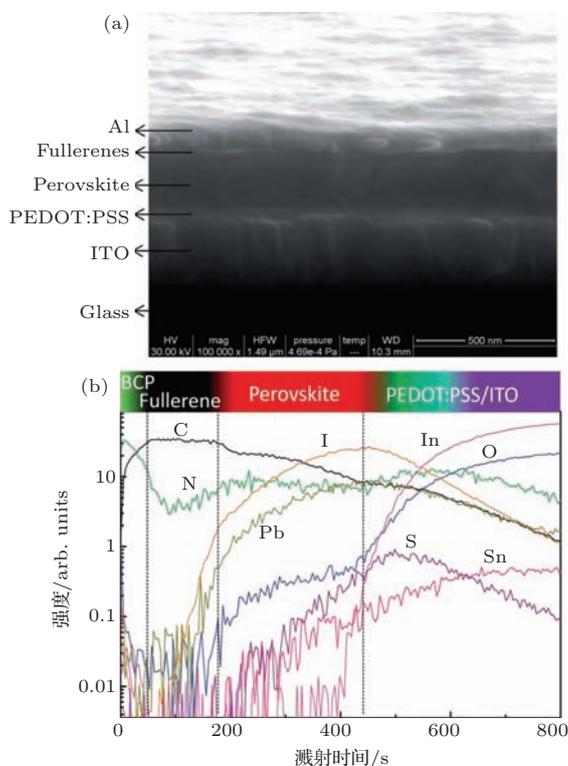


图 11 (a) 两步连续沉积法制备的钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池的截面扫描电镜照片; (b) 电池不同元素组成的 SIMS 深度剖析 [34]

上海交通大学的韩礼元教授课题组以DMSO溶剂制备PbI₂层, DMSO与Pb²⁺离子之间较强的相互作用延缓了PbI₂的结晶过程,可以得到均匀的无定形PbI₂层. 这种无定形的薄膜有利于与CH₃NH₃I溶液快速充分反应,生成晶粒大小分布均匀且表面平滑的钙钛矿层. 以此种方法制备的钙钛矿薄膜组装而成的n-i-p型钙钛矿太阳能电池表现出良好的重复性,光电转换效率可达13.5%^[65].

Yang课题组利用蒸汽辅助溶液法原位反应制备了高质量钙钛矿薄膜^[66]. 将溶液法旋涂制

备得到的PbI₂膜置于由CH₃NH₃I粉末加热得到的CH₃NH₃I气氛中,退火促使其原位反应生成CH₃NH₃PbI₃. 得到的CH₃NH₃PbI₃层的XRD谱图、扫描电镜照片及原子力显微镜照片如图12所示,可以看出CH₃NH₃PbI₃晶体结晶度高、晶粒尺寸大(达微米量级)、基底覆盖完全、厚度均匀并且表面粗糙度小. 辅以spiro-OMeTAD为空穴传输层制备了n-i-p型平面异质结型电池,效率达到12.1%.

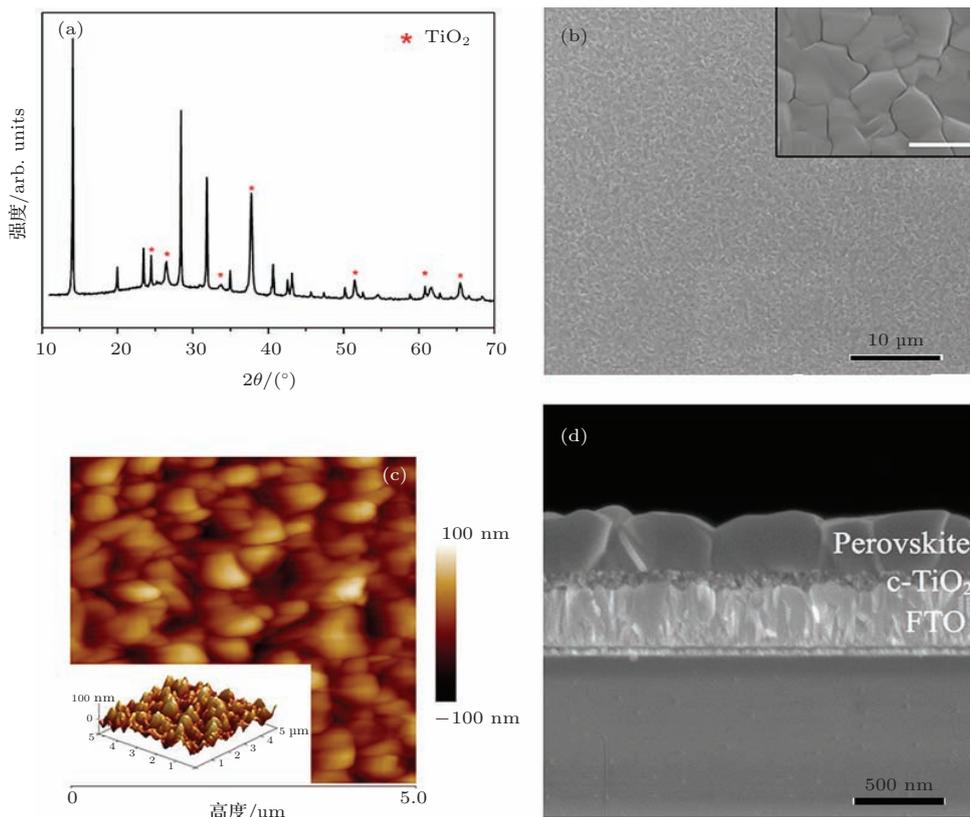


图12 FTO/c-TiO₂基底钙钛矿层,通过PbI₂层在CH₃NH₃I气氛中150 °C退火2 h原位反应制备得到 (a) X射线衍射图谱; (b) CH₃NH₃PbI₃层的表面扫描电镜照片(插图为高分辨电镜照片); (c) 轻敲模式原子力显微镜照片(插图为相应的三维模式图); (d) 截面扫描电镜照片^[66]

5.2 电子传输层的优化

在p-i-n型钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池中,常用的富勒烯衍生物传输层材料有PC₆₀BM, C₆₀, PC₇₀BM及ICBA,其中最常用的为PC₆₀BM. 电池在工作过程中,富勒烯受体的LUMO能级的高低会对电池的输出电压产生影响. 由于ICBA的LUMO为3.74 eV^[67],高于PC₆₀BM的LUMO能级(3.9 eV),因此,钙钛矿/ICBA异质结电池能获得比钙钛矿/PC₆₀BM电池高0.1—0.2 V的开路电压^[27,33]. Huang以ICBA作为受体可以将电池

的开路电压提高到1.06 V^[33]. 而相比之下, C₆₀的LUMO能级只有4.5 eV,远低于PC₆₀BM和ICBA,因此以C₆₀直接与钙钛矿层相接触,单独为受体和电子传输层会严重影响光电压的输出^[27]. 富勒烯在钙钛矿电池中起到的另一个重要作用是钝化钙钛矿层表面及晶粒间界的陷阱. 由于不同的富勒烯衍生物对钙钛矿缺陷态还表现出不同的钝化作用,因此,多层富勒烯层也被用作电子传输层实现对钙钛矿缺陷态的充分钝化^[33,34].

Seok等研究了PC₆₀BM的厚度对器件性能的影响^[31]. 过厚的PC₆₀BM层会增加电子的传输距

离, 从而增加电池的串联电阻和电荷复合概率, 导致效率降低. PC_{60}BM 层厚度适当时, 电池的填充因子和短路电流都得到了提高. 但是继续降低厚度会使 PC_{60}BM 对钙钛矿层的覆盖不够完全, 电极与钙钛矿层直接接触, 导致漏电流升高. 经过 PC_{60}BM 厚度优化后, 为了降低电子收集的势垒, 在经过厚度优化的 PC_{60}BM 层与 Al 电极之间再蒸镀一层 LiF, 可以将电池的效率提高到 14.1%.

对电子传输层的进一步优化可以增强阻挡空穴的能力、提高其对钙钛矿层的钝化作用及改善富勒烯层与金属电极间的接触特性. 常用的富勒烯衍生物 PC_{60}BM 和 ICBA 的 HOMO 能级分别只有 5.9 eV 和 5.67 eV, 不具备较好的空穴阻挡能力. 因此, 多种空穴阻挡材料被引入到钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池中. Snaith 等以钛酸异丙酯为前驱体, 在 PC_{60}BM 与 Al 电极中间插入一层 TiO_x 形成 $\text{PC}_{60}\text{BM}/\text{TiO}_x$ 双层电子收集层, 以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为活性层, 将效率提高到 9.8% [41]. 有机电致发光器件中常用的空穴阻挡材料 BCP 也被引入到富勒烯与金属 Al 电极之间, 形成双层电子传输/空穴阻挡层 [27,33,40]. 这种双层结构还能降低在沉积金属电极过程中对富勒烯层的破坏 [33].

Zhang 等在 PC_{60}BM 与 Ag 间引入聚电解质 [28]. 聚电解质能够形成界面偶极, 降低金属电极的功函数, 从而降低电子由 PC_{60}BM 向金属电极注入的势垒, 提高了电子的收集效率 [28]. Bis- C_{60} 是一种富勒烯衍生物季铵盐, 在聚合物太阳能电池中修饰阴极界面可调节能带排列, 选择性的收集电子 [68]. Jen 等将其应用于钙钛矿太阳能电池中电子传输层 PC_{60}BM 和 Ag 金属电极界面的修饰 [38,52]. Bis- C_{60} 在该界面上也同样起到了调节界面能带排列的作用, 在使用稳定 Ag 电极的条件下获得了理想的光电转换效率.

在 n-i-p 型平面异质结太阳能电池中电子传输层主要使用的是致密 TiO_2 , 但是本征 TiO_2 的电子传输迁移率较低, 与空穴材料的空穴传输不匹配, 容易导致能量的损失. 通过金属钪掺杂, 可以使 TiO_2 的电导率由 $6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 提高到 $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 该值与 spiro-OMeTAD 的电导率更匹配, 有利于平衡电子和空穴的传输并减少欧姆损失, 从而提高器件的光电转换效率. ZnO 因具有远高于 TiO_2 的电子迁移率被用来代替致密 TiO_2 层作为电子传输层. Lee 等用溶胶-凝胶法在 ITO 表面制备了 ZnO 层作为电子传输层 [30]. 为了提高

电子/空穴分离效率及输出电压, 在 ZnO 与钙钛矿层中间又旋涂了一层 PC_{60}BM . 从能级角度上 PC_{60}BM 能顺利的使钙钛矿中产生的电子与空穴有效分离, 再传输到 ZnO , 从而被 ITO 收集. 同时 ZnO 的价带深达 6.89 eV, 能够有效阻挡空穴. 以 spiro-OMeTAD 为空穴传输层时, 电池的效率可以达到 12.2%. Kelly 等以 ZnO 纳米粒子制备了电子传输层, 获得了理想的电子传输效果, 在玻璃/ITO 基底上制备的电池效率高达 15.7%, 在柔性基底上的电池效率也达到了 10.2%.

5.3 空穴传输层的优化

在钙钛矿型太阳能电池中, 空穴传输材料也是电池的关键组成部分. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的价带在 5.4 eV, 与常用的收集空穴的电极功函数并不匹配, 会影响光电压的输出. 在 n-i-p 型电池中, spiro-OMeTAD 是最常用的空穴传输材料. 通过时间分辨荧光光谱研究发现, spiro-OMeTAD 能够较好的猝灭钙钛矿中产生的光生激子, 使空穴能够很好的从钙钛矿中转移到空穴传输层, 实现电荷分离. 但是 spiro-OMeTAD 价格昂贵, 同时其吸收光谱与钙钛矿光吸收层的部分光谱重叠, 不利于器件对光的利用.

Lee 等使用 PBDTTT 类的窄带隙共轭聚合物 PTB7-Th 代替 spiro-OMeTAD, 制备了 n-i-p 型的平面异质结电池 [30]. PTB7-Th 具有优异的空穴传输性能和能级结构, 其空穴迁移率可以达到 $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 5.2 eV 的 HOMO 能级使空穴能够由钙钛矿顺利的传递到 PTB7-Th 层. 一层半导体 MoO_x 层被置于 PTB7-Th 与 Ag 电极之间来降低界面电阻, 电池的转换效率可达与 11.04%, 与以 spiro-OMeTAD 为空穴传输层的器件性能相近. 这为将来空穴传输材料的选择也提供了新的思路.

在 p-i-n 型钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池中, 钙钛矿的价带为 5.4 eV, 与 ITO 的功函数 (4.8 eV) 之间有 0.6 eV 的能量差, 使用 ITO 作为电极直接与钙钛矿光吸收层接触会严重降低光电压输出 [46], 并导致较大的漏电流. 在聚合物光电器件中最常用的阳极修饰材料 PEDOT:PSS 被成功的移植到钙钛矿太阳能电池中用来修饰 ITO 阳极 [27,29,41]. PEDOT:PSS 修饰 ITO 可以获得较高的功函数, 使得由钙钛矿层传递来的空穴能够传递到 PEDOT:PSS 被 ITO 有效的收集.

PEDOT:PSS的功函数为4.9—5.2 eV, 与 $\text{CH}_3\text{-NH}_3\text{PbI}_3$ 的HOMO能级之间存在着0.2—0.5 eV的能级差. 因此, 在PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中还是存在着能量损失. 为了降低界面的能量损失, 提高电池的转换效率, Lee等将Nafion以不同比例掺入PEDOT:PSS, 在ITO表面旋涂成膜^[69]. Nafion是一种全氟离子, 具有很强的自组装特性, 在成膜过程中会在膜的表面发生富集. 通过紫外光电子能谱(UPS)测试表明, 通过调节Nafion比例, 可以将PEDOT:PSS的功函数由4.9 eV最高提高到5.4 eV, 增强内建电场, 使得其与钙钛矿的界面接触更易于空穴转移, 能够提高器件的整流比.

在PEDOT:PSS传输空穴的基础上, 为了更有效的防止电子传输到阳极, 还可以引入电子阻挡/空穴传输层提高电荷的分离效率, 如PolyTPD^[29]. PolyTPD的HOMO能级为5.4 eV, 与钙钛矿的价带匹配, 分离得到空穴能够顺利传递到polyTPD的HOMO能级上. 同时, PolyTPD的LUMO能级为2.4 eV, 远高于钙钛矿的导带能级(3.9 eV), 因此具有良好的电子阻挡能力, 能够有效的阻挡电子由钙钛矿层传递到阳极.

PEDOT:PSS应用于钙钛矿电池会带来一些不利影响, PEDOT:PSS具有吸湿性, 而钙钛矿材料对水很敏感, 因此使用PEDOT:PSS会影响器件的长期工作稳定性. 在聚合物太阳电池中, NiO_x 常被用来代替PEDOT:PSS来修饰ITO, 表现出良好的空穴收集特性^[70-73]. NiO_x 具有良好的透光性, 化学稳定性, 空穴传输性, 并且功函数可以通过氧等离子体处理的方式在5.0—5.6之间进行调节. 钙钛矿的价带与 NiO_x 的功函数之间的匹配能够降低空穴传输过程中的能量损失, 得到较高的开路电压^[40]. 并且 NiO_x 禁带宽度大, 导带能级约为2.1 eV, 远高于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的导带(CB, 3.9 eV), 能有效的阻挡电子传输到阳极. 通过 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在ITO/ NiO_x 基底上的稳态荧光光谱可知(图13), NiO_x 对钙钛矿的荧光有很强的猝灭作用, 说明空穴能够由钙钛矿向 NiO_x 发生快速有效的转移^[40]. Guo等曾利用 NiO_x 制备成致密层/骨架层双层结构制备了介孔钙钛矿太阳电池, 获得了将近10%的光电转换效率^[44,64]. 但是如何在 NiO_x 致密层基底上制备连续、覆盖率高, 针孔少的钙钛矿薄膜有一定的难度. Docampo等曾在研究中发现NiO对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 有荧光猝灭作用, 但是由于在 NiO_x 基底上很难形成高质量的钙钛矿薄膜, 覆盖率不

高, 导致 PC_{60}BM 层与 NiO_x 层直接接触, 器件光伏性能比较差^[41]. 对 NiO_x 表面用UVO处理可以提高功函数, 并改善表面的润湿性, 有利于高质量钙钛矿薄膜的形成. 经过UVO处理的 NiO_x 表面, 功函数可以达到5.4 eV, 与PEDOT:PSS的功函数5.1 eV相比, 与钙钛矿的价带能级更加匹配. 除此之外, 表面润湿性的改善有利于得到高质量的钙钛矿薄膜, 提高其对覆盖率更高, 减少漏电通道. 因此, 电池开路电压由0.62 V提高到0.92 V^[40].

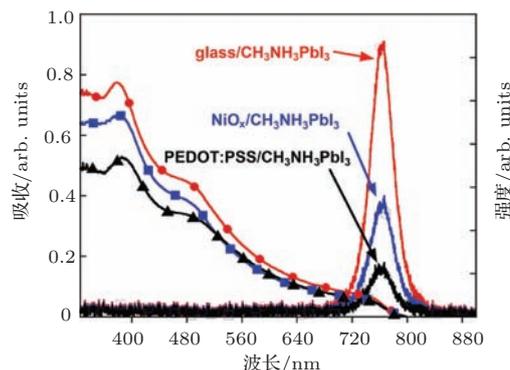


图13 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在玻璃、玻璃/ITO/ NiO_x 及ITO/PEDOT:PSS三种不同基底上的紫外可见吸收光谱及荧光光谱^[40]

氧化石墨烯(GO)也被用作钙钛矿/ PC_{60}BM 电池的空穴传输层^[46]. 通过测试氧化石墨烯对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 荧光光谱的猝灭可知两者间能够发生有效的电荷转移, 如图14所示. 溶液法在氧化石墨烯表面制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 表现出很好的结晶性及基底覆盖率, 在氧化石墨烯厚度为2 nm时, 电池最高效率可达12.4%.

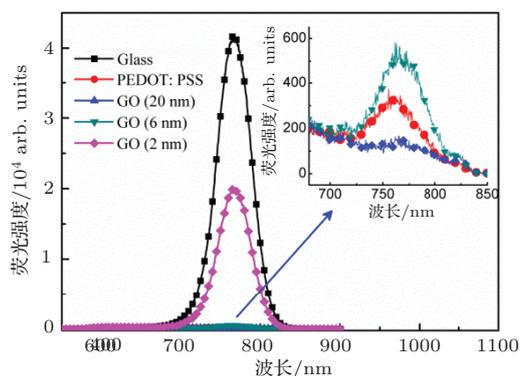


图14 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在玻璃、玻璃/GO及ITO/PEDOT:PSS三种不同基底上的紫外可见吸收光谱及荧光光谱^[46]

6 前景与展望

目前, 钙钛矿电池的光电转换效率已经提高到

了将近 20%，已经达到了商业化晶硅电池的指标。其制作工艺简单、成本低廉，具有商业化的潜力。但其实现大规模商业化仍然面临诸多的问题：首先就是钙钛矿的稳定性问题。CH₃NH₃PbI₃ 易溶解于极性溶剂，因此在潮湿环境下容易分解，即使经过封装，电池衰减速度仍很快；其次，这类钙钛矿材料还存在热稳定性问题；另外，目前常用的高效钙钛矿中含有毒的 Pb 元素。利用同族的电子结构与铅类似的 Sn 和 Ge 可以代替 Pb，目前以含锡钙钛矿为吸光层制备的电池效率最高已经提高到 10.1%；再次，溶液法制备钙钛矿层的过程中，由于晶粒的无序生长会导致晶粒大小和缺陷、薄膜的连续性和厚度的不可控，因而导致电池面积增大使得光电转换效率大幅度下降。综上所述，研究开发不含铅的稳定、高效的新型钙钛矿材料以及开发大面积制备均匀钙钛矿薄膜的新工艺都是目前亟待解决的问题。

参考文献

- [1] Yella A, Lee H W, Tsao H N, Yi C, Chandiran A K, Nazeeruddin M K, Diau E W, Yeh C Y, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2011 *Science* **334** 629
- [2] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod-Basile F E, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin Md K, Grätzel M 2014 *Nat. Chem.* **6** 242
- [3] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [4] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [5] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [6] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [7] Albert V A, Barbazuk W B, dePamphilis C W, Der J P, Leebens-Mack J, Ma H, Palmer J D, Rounsley S, Sankoff D, Schuster S C, Soltis D E, Soltis P S, Wessler S R, Wing R A, Albert V A, Ammiraju J S, Barbazuk W B, Chamala S, Chanderbali A S, dePamphilis C W, Der J P, Determann R, Leebens-Mack J, Ma H, Ralph P, Rounsley S, Schuster S C, Soltis D E, Soltis P S, Talag J, Tomsho L, Walts B, Wanke S, Wing R A, Albert V A, Barbazuk W B, Chamala S, Chanderbali A S, Chang T H, Determann R, Lan T, Soltis D E, Soltis P S, Arikiti S, Axtell M J, Ayyampalayam S, Barbazuk W B, Burnette J M 3rd, Chamala S, De Paoli E, dePamphilis C W, Der J P, Estill J C, Farrell N P, Harkess A, Jiao Y, Leebens-Mack J, Liu K, Mei W, Meyers B C, Shahid S, Wafula E, Walts B, Wessler S R, Zhai J, Zhang X, Albert V A, Carretero-Paulet L, dePamphilis C W, Der J P, Jiao Y, Leebens-Mack J, Lyons E, Sankoff D, Tang H, Wafula E, Zheng C, Albert V A, Altman N S, Barbazuk W B, Carretero-Paulet L, dePamphilis C W, Der J P, Estill J C, Jiao Y, Leebens-Mack J, Liu K, Mei W, Wafula E, Altman NS, Arikiti S, Axtell M J, Chamala S, Chanderbali A S, Chen F, Chen J Q, Chiang V, De Paoli E, dePamphilis C W, Der J P, Determann R, Fogliani B, Guo C, Harholt J, Harkess A, Job C, Job D, Kim S, Kong H, Leebens-Mack J, Li G, Li L, Liu J, Ma H, Meyers B C, Park J, Qi X, Rajjou L, Burtet-Sarramegna V, Sederoff R, Shahid S, Soltis D E, Soltis P S, Sun Y H, Ulvskov P, Villegente M, Xue J Y, Yeh T F, Yu X, Zhai J, Acosta J J, Albert VA, Barbazuk W B, Bruenn R A, Chamala S, de Kochko A, dePamphilis C W, Der JP, Herrera-Estrella LR, Ibarra-Laclette E, Kirst M, Leebens-Mack J, Pissis S P, Poncet V, Schuster S C, Soltis D E, Soltis P S, Tomsho L 2013 *Science* **342** 1438
- [8] Kim H S, Im S H, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5615
- [9] Sun S, Salim T, Mathews N, Duchamp M, Boothroyd C, Xing G, Sum T C, Lam Y M 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 399
- [10] Tanaka K, Takahashi T, Ban T, Kondo T, Uchida K, Miura N 2003 *Solid State Commun.* **127** 619
- [11] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [12] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [13] Baikie T, Fang Y, Kadro J M, Schreyer M, Wei F, Mhaisalkar S G, Graetzel M, White T J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [14] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [15] Edri E, Kirmayer S, Cahen D, Hodes G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 897
- [16] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 1142
- [17] Xiao M, Huang F, Huang W, Dkhissi Y, Zhu Y, Etheridge J, Gray-Weale A, Bach U, Cheng Y B, Spiccia L 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** 9898
- [18] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [19] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [20] Chen H, Pan X, Liu W, Cai M, Kou D, Huo Z, Fang X, Dai S 2013 *Chem. Commun.* **49** 7277
- [21] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energ. Environ. Sci.* **6** 1739
- [22] Kim H S, Mora-Sero I, Gonzalez-Pedro V, Fabregat-Santiago F, Juarez-Perez E J, Park N G, Bisquert J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2242
- [23] Bi D, Moon S-J, Häggman L, Boschloo G, Yang L, Johansson E M J, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Hagfeldt A 2013 *RSC Advances* **3** 18762
- [24] 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

- [25] Heo J H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Kim H j, Sarkar A, NazeeruddinMd K, Gratzel M, Seok S I 2013 *Nat Photon.* **7** 486
- [26] 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
- [27] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, Peng S R, Guo T F, Chen P, Wen T C 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727
- [28] Zhang H, Azimi H, Hou Y, Ameri T, Przybilla T, Spiecker E, Kraft M, Scherf U, Brabec C J 2014 *Chem. Mater.* **26** 5190
- [29] Malinkiewicz O, Yella A, Lee Y H, Espallargas G M, Graetzel M, Nazeeruddin M K, Bolink H J 2014 *Nat. Photon.* **8** 128
- [30] Kim J, Kim G, Kim T K, Kwon S, Back H, Lee J, Lee S H, Kang H, Lee K 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 17291
- [31] Seo J, Park S, Chan Kim Y, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 2642
- [32] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 15897
- [33] Wang Q, Shao Y, Dong Q, Xiao Z, Yuan Y, Huang J 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 2359
- [34] Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 2619
- [35] Singh T B, Marjanovi?N, Matt G J, Günes S, Sariciftci N S, Montaigne Ramil A, Andreev A, Sitter H, Schwödiauer R, Bauer S 2005 *Org. Electron.* **6** 105
- [36] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [37] Ponceca C S, Savenije T J, Abdellah M, Zheng K, Yartsev A, Pascher T, Harlang T, Chabera P, Pullerits T, Stepanov A, Wolf J P, Sundström V 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5189
- [38] Liang P W, Chueh C C, Xin X K, Zuo F, Williams S T, Liao C Y, Jen A K Y 2014 *Adv. Energy. Mater.* DOI:10.1002/aenm.201400960
- [39] Conings B, Baeten L, De Dobbelaere C, D'Haen J, Manca J, Boyen H G 2013 *Adv. Mater.* **26** 2041
- [40] Jeng J Y, Chen K C, Chiang T Y, Lin P Y, Tsai T D, Chang Y C, Guo T F, Chen P, Wen T C, Hsu Y J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4107
- [41] Docampo P, Ball J M, Darwich M, Eperon G E, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2761
- [42] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [43] Choi J J, Yang X, Norman Z M, Billinge S J L, Owen J S 2013 *Nano. Lett.* **14** 127
- [44] Wang K C, Jeng J Y, Shen P S, Chang Y C, Diau 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
- [45] Chen Q, Zhou H, Hong Z, Luo S, Duan H S, Wang H H, Liu Y, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [46] Wu Z, Bai S, Xiang J, Yuan Z, Yang Y, Cui W, Gao X, Liu Z, Jin Y, Sun B 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [47] Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, Dunbar A D F, Buckley A R, Lidzey D G 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 2944
- [48] Hsu H-L, Chen C, Chang J-Y, Yu Y-Y, Shen Y-K 2014 *Nanoscale* **6** 10281
- [49] Bi D, Boschloo G, Schwarzmuller S, Yang L, Johansson E M, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [50] You J, Hong Z, Yang Y, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S, Liu Y, Zhou H 2014 *ACS Nano* **8** 1674
- [51] Abrusci A, Stranks S D, Docampo P, Yip H L, Jen A K, Snaith H J 2013 *Nano. Lett.* **13** 3124
- [52] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, Zuo F, Williams S T, Xin X K, Lin J, Jen A K 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [53] Zhao Y, Zhu K 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 9412
- [54] Grätzel M 2014 *Nat. Mater.* **13** 838
- [55] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [56] Kim H B, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim J Y 2014 *Nanoscale* **6** 6679
- [57] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [58] 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
- [59] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8094
- [60] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photon.* **8** 489
- [61] Noel N K, Stranks S D, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghhighrad A A, Sadhanala A, Eperon G E, Pathak S K, Johnston M B, Petrozza A, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 3061
- [62] Zuo F, Williams S T, Liang P W, Chueh C C, Liao C Y, Jen A K 2014 *Adv. Mater.* **26** 6454
- [63] Hu H, Wang D, Zhou Y, Zhang J, Lv S, Pang S, Chen X, Liu Z, Pature N P, Cui G 2014 *RSC Advances* **4** 28964
- [64] Wang K C, Shen P S, Li M H, Chen S, Lin M W, Chen P, Guo T F 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11851
- [65] Chen Q, Zhou H, Hong Z, Luo S, Duan H S, Wang H-H, Liu Y, Li G, Yang Y 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [66] O'Malley K M, Li C Z, Yip H L, Jen A K Y 2012 *Adv. Energy. Mater.* **2** 82
- [67] Lim K G, Kim H B, Jeong J, Kim H, Kim J Y, Lee T W 2014 *Adv. Mater.* **26** 6461
- [68] Yip H L, Jen A K Y 2012 *Energ. Environ. Sci.* **5** 5994
- [69] Chen S, Manders J R, Tsang S W, So F 2012 *J. Mater. Chem. A* **22** 24202
- [70] Meyer J, Hamwi S, Kroger M, Kowalsky W, Riedl T, Kahn A 2012 *Adv. Mater.* **24** 5408
- [71] Wang F Z, Sun G, Li C, Liu J Y, Hu S Q, Zheng H, Tan Z A, Li Y F 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 9458
- [72] Liu D, Kelly T L 2013 *Nat. Photon.* **8** 133
- [73] Wu Y, Islam A, Yang X, Qin C, Liu J, Zhang K, Peng W, Han L 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 2934
- [74] He Y J, Chen H Y, Hou J H, Li Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1377

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

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

Wang Fu-Zhi¹⁾²⁾ Tan Zhan-Ao^{1)2)†} Dai Song-Yuan¹⁾²⁾ Li Yong-Fang³⁾

1) (*Beijing Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

2) (*Beijing Key Laboratory of Energy Security and Clean Utilization, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

3) (*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 21 November 2014)

Abstract

The development of highly efficient and low-cost solar cells is the key to large-scale application of solar photovoltaic technology. In recent years, the solution-processed organic-inorganic perovskite solar cells attracted considerable attention because of their advantages of high energy conversion efficiency, low cost, and ease of processing. The ambipolar semiconducting characteristic of perovskite enables the construction of planar heterojunction architecture to be possible in perovskite-based solar cells. This kind of architecture avoids the use of mesoporous metal oxide film, which simplifies the processing route and makes it easier to fabricate flexible and tandem perovskite-based solar cells. Planar heterojunction perovskite solar cells can be divided into n-i-p type and p-i-n type according to the charge flow direction. Two interfaces are formed between perovskite film and hole/electron transport layer, where efficient charge separation can be realized. Hole and electron transport layers can form separated continuous paths for the transport of holes and electrons, thus beneficial to improving exciton separation, charge transportation, and collection efficiency. In addition, this planar architecture avoids the use of high temperature sintered mesoporous metal oxide framework; this is beneficial to expanding the choice of the charge transport materials. In this paper, we review the recent progress on the planar heterojunction perovskite solar cells. First, we introduce the material properties of perovskite, the evolution of device architecture, and the working principle of p-i-n type and n-i-p type planar heterojunction perovskite solar cells. Then, we review the recent progress and optimization of planar heterojunction perovskite solar cells from every aspect of perovskite preparation and the selection of electron/hole transport materials. Finally, we would like to give a perspective view on and address the concerns about perovskite solar cells.

Keywords: perovskite solar cells, planar heterojunction, electron transport layer, hole transport layer

PACS: 84.60.Jt, 79.60.Jv, 84.60.Bk, 82.45.Yz

DOI: 10.7498/aps.64.038401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51173040, 91023039, 51303052), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program (Grant No. 20130036110007), the Program for New Century Excellent Talents in University of China (Grant No. NCET-12-0848), Beijing Higher Education Young Elite Program (Grant No. YETP0713), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 13ZD11, 2014ZD11, 2014MS35, 2014ZZD07).

† Corresponding author. E-mail: tanzhanao@ncepu.edu.cn