

钙钛矿太阳能电池综述

姚鑫 丁艳丽 张晓丹 赵颖

A review of the perovskite solar cells

Yao Xin Ding Yan-Li Zhang Xiao-Dan Zhao Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038805 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038805

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

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

高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials for application at perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池

Pre-synthesized quantum dots deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳能电池研究

Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

Factors influencing the stability of perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

## 专题: 新型太阳能电池专题

## 钙钛矿太阳能电池综述\*

姚鑫 丁艳丽 张晓丹<sup>†</sup> 赵颖

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(2014年10月17日收到; 2014年12月3日收到修改稿)

基于有机-无机杂化钙钛矿材料( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ )制备的太阳电池效率自2009年从3.8%增长到19.6%, 因其较高的光吸收系数, 较低的成本及易于制备等优势获得了广泛关注. 钙钛矿材料不仅可以作为光吸收层, 还可用作电子和空穴传输层, 以此制备出不同结构的钙钛矿太阳电池: 介孔结构、介观超结构、平面结构、无HTM层结构和有机结构. 除此之外, 钙钛矿材料制备方法的多样性使其更具吸引力, 目前已有一步溶液法、两步连续沉积法、双源共蒸发法和溶液-气相沉积法. 本文主要介绍了钙钛矿太阳电池的发展历程、工作原理及钙钛矿薄膜的制备方法等. 详细阐述了电池每一层的具体作用和针对现有的钙钛矿结构各层材料的优化, 最后介绍了钙钛矿太阳电池所面临的问题和发展前景, 以期对钙钛矿太阳电池有进一步的了解, 为制备新型高效的钙钛矿太阳电池打下坚实的基础.

**关键词:** 钙钛矿材料, 太阳电池, 晶体结构, 电荷传输层

**PACS:** 88.40.H-, 84.40.J-, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.64.038805

## 1 引言

面对目前能源危机及环境污染, 太阳能作为一种可再生能源, 是满足全球范围内日益增长的能源需求的重要方法之一. 将太阳能转换为电能的一种有效的方法是制备基于光生伏特效应的太阳电池. 研发高效低成本的新型太阳电池, 是实现太阳能光伏发电广泛应用的技术基础.

一种基于钙钛矿结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X代表卤族元素)材料的太阳电池引起了全世界的关注. 自2009年制备出第一块电池<sup>[1]</sup>, 到现在为止, 钙钛矿太阳电池的最高效率已达到20.2%.

钙钛矿太阳电池是由染料敏化电池演化而来.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料吸收系数高达 $10^5$ ; 通过调节钙钛矿材料的组成, 可改变其带隙<sup>[2]</sup>和电池的颜色, 制备彩色电池<sup>[3]</sup>. 另外, 钙钛矿太阳电池还具有成

本低, 制备工艺简单, 以及可制备柔性<sup>[4]</sup>、透明<sup>[5]</sup>及叠层电池<sup>[6]</sup>等一系列优点, 而且其独特的缺陷特性<sup>[7,8]</sup>, 使钙钛矿晶体材料既可呈现n型半导体的性质, 也可呈现p型半导体的性质, 故而其应用更加多样化. 而且 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 具有廉价、可溶液制备的特点, 便于采用不需要真空条件的卷对卷技术制备, 这为钙钛矿太阳电池的大规模、低成本制造提供可能.

2009年, 日本人Kojima等<sup>[1]</sup>首次将有机、无机杂化的钙钛矿材料应用到量子点敏化太阳电池中, 制备出第一块钙钛矿太阳电池, 并实现了3.8%的效率. 但是这种钙钛矿材料在液态电解质中很容易溶解, 该电池仅仅存在了几分钟即宣告失败. 随后, Park等<sup>[9]</sup>于2011年将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米晶粒改为2—3 nm, 效率提高到6.5%. 但是由于仍然采用液态电解质, 仅仅经过10min, 电池效率就衰减

\* 国家“973”重点基础研究发展计划项目(批准号: 2011CBA00706, 2011CBA00707)、天津市科技支撑项目(批准号: 12ZCZDGX03600)、天津市重大科技支撑计划项目(批准号: 11TXSYGX22100)、高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(批准号: 20120031110039)、科技部863高技术发展计划(批准号: 2013AA050302)和国家自然科学基金(批准号: 61474065)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [xdzhang@nankai.edu.cn](mailto:xdzhang@nankai.edu.cn)

了80%.

为解决钙钛矿太阳电池的稳定性问题, 2012年Kim等人<sup>[10]</sup>将一种固态的空穴传输材料(spiro-OMeTAD)引入到钙钛矿太阳电池中, 制备出第一块全固态钙钛矿太阳电池, 电池效率达到9.7%. 即使未经封装, 电池在经过500 h后, 效率衰减很小. 空穴传输层(hole transport material, HTM)的使用, 初步解决了液态电解质钙钛矿电池不稳定与难封装的问题.

随后Snaith等<sup>[11]</sup>首次将Cl元素引入钙钛矿中, 并使用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>替代TiO<sub>2</sub>, 证明钙钛矿不仅可作为光吸收层, 还可作为电子传输层(electron transport material, ETM), 所得电池效率为10.9%. 同样是在2012年, 瑞士的Etgar等<sup>[12]</sup>在CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>后直接沉积Au电极, 形成CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>异质结, 所制得的电池效率为7.3%. 这说明钙钛矿材料除可用作光吸收层和电子传输层外, 还可用作空穴传输层.

钙钛矿太阳电池自2013年开始迅猛发展. Gratzel等人<sup>[13]</sup>首次采用两步沉积方法制备钙钛矿薄膜, 电池效率达到15%. 随后Snaith等<sup>[14]</sup>采用共蒸发方法制备钙钛矿薄膜, 形成了一种全新的平面异质结电池, 效率达到15.4%, 引起了全世界的瞩目. 同样是在2013年, Yang等<sup>[15]</sup>采用溶液法和蒸发法相结合的方法制备钙钛矿薄膜, 所得电池效率为12.1%.

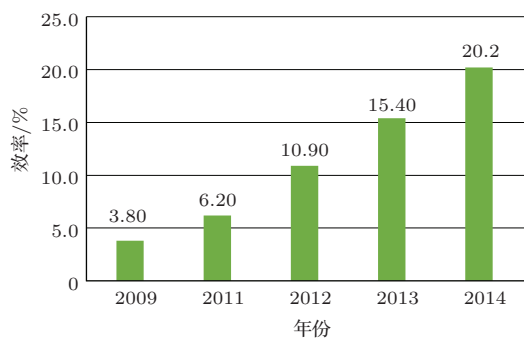


图1 钙钛矿太阳电池效率发展图

2014年初, 韩国的KRICT研究所已经将钙钛矿电池的转换效率提升到17.9%<sup>[16]</sup>. 到5月份, Yang等更是通过掺Y修饰TiO<sub>2</sub>层, 将转换效率提升到19.3%<sup>[17]</sup>. 现在KRICT研究所已经制备出转换效率为20.2%的钙钛矿太阳电池, 并已经过认证, 这种提升速度前所未有.

## 2 钙钛矿太阳电池结构

### 2.1 晶体结构

钙钛矿晶体为ABX<sub>3</sub>结构, 一般为立方体或八面体结构. 在钙钛矿晶体中, A离子位于立方晶胞的中心, 被12个X离子包围成配位立方八面体, 配位数为12; B离子位于立方晶胞的角顶, 被6个X离子包围成配位八面体, 配位数为6, 如图2所示. 其中, A离子和X离子半径相近, 共同构成立方堆积.

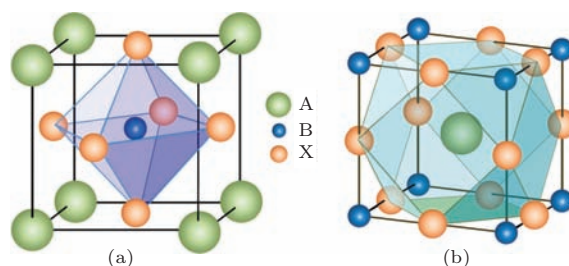


图2 钙钛矿晶体结构<sup>[18]</sup> (a) BX<sub>6</sub>八面体; (b) AX<sub>12</sub>立方八面体

钙钛矿晶体的稳定性以及可能形成的结构主要是由容差因子( $t$ )和八面体因子( $\mu$ )所决定. 其中,  $t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$ ,  $\mu = R_B/R_X$ ,  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_X$ 分别指的是A原子、B原子、X原子的半径. 当满足 $0.81 < t < 1.11$ 和 $0.44 < \mu < 0.90$ 时, ABX<sub>3</sub>化合物为钙钛矿结构, 其中 $t = 1.0$ 时形成对称性最高的立方晶格; 当 $t$ 位于0.89—1.0之间时, 晶格为菱面体(rhombohedral)结构(三方晶系); 当 $t < 0.96$ 时, 对称性转变为正交(orthorhombic)结构<sup>[19]</sup>.

钙钛矿太阳电池中, A离子通常指的是有机阳离子, 最常用的为CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $R_A = 0.18$  nm<sup>[20]</sup>), 其他诸如NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $R_A = 0.23$  nm<sup>[21]</sup>), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $R_A = 0.19$ — $0.22$  nm)也有一定的应用. B离子指的是金属阳离子, 主要有Pb<sup>2+</sup> ( $R_B = 0.119$  nm)和Sn<sup>2+</sup> ( $R_B = 0.110$  nm). X离子为卤族阴离子, 即I<sup>-</sup> ( $R_X = 0.220$  nm)、Cl<sup>-</sup> ( $R_X = 0.181$  nm)和Br<sup>-</sup> ( $R_X = 0.196$  nm).

### 2.2 电池结构介绍

如图3(a)所示, 介孔结构的钙钛矿太阳电池为: FTO导电玻璃、TiO<sub>2</sub>致密层、TiO<sub>2</sub>介孔层、钙钛矿层、HTM层、金属电极. 在此基础上, Snaith等把多孔支架层n型半导体TiO<sub>2</sub>换成绝缘材料

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , 形成如图 3(b) 所示的一种介观超结构的异质结型太阳能电池<sup>[11]</sup>. 更进一步地, 去掉绝缘的支架层, 如图 3(c) 所示, 制备出具有类似于 p-i-n 结构平面型异质结电池<sup>[14]</sup>. Gratzel 等还在介孔结构基础上将 HTM 层直接去掉, 形成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$  异质结, 制备出一种无 HTM 层结构, 如图 3(d) 所示, 获得了 5.5% 的转换效率<sup>[12]</sup>. 中科院的孟庆波教授在此基础上采用两步法制备钙钛矿薄膜, 实现

了 10.49% 的转换效率<sup>[22]</sup>. 随后华中科技大学的韩宏伟教授采用 C 电极来代替有机 HTM 和 Au 电极, 实现了 10.64% 的转换效率<sup>[23]</sup>. 此外, Malinkiewicz 等人<sup>[24]</sup> 把钙钛矿材料作为吸光层用于有机太阳能电池的结构中, 如图 3(e), 用 PCBM, PEDOT:PSS 分别作为 ETM, HTM, 可以实现 12% 以上的效率, 超过了传统有机/聚合物太阳能电池的最好结果.

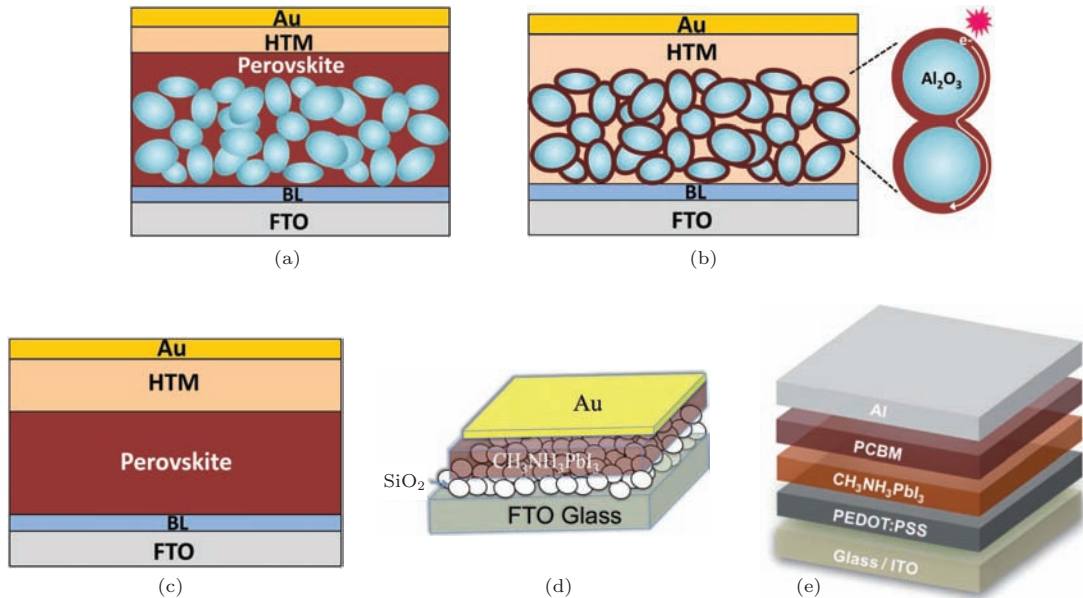


图 3 钙钛矿太阳能电池结构<sup>[25]</sup> (a) 介孔结构; (b) 介观超结构; (c) 平面结构; (d) 无 HTM 结构; (e) 有机结构<sup>[26]</sup> (BL: 致密  $\text{TiO}_2$ ; Perovskite: 钙钛矿)

在钙钛矿太阳能电池中致密  $\text{TiO}_2$  作为阻挡层, 在 FTO 与  $\text{TiO}_2$  之间形成了肖特基势垒, 有效地阻止了电子由 FTO 向 HTM 及空穴由 HTM 向 FTO 的回流. 致密层的厚度<sup>[27]</sup> 对电池的性能起着重要的影响, 一般取 40—70 nm.

电子传输层需要具有较高的电子迁移率, 其导带最小值要低于钙钛矿材料的导带最小值, 便于接收由钙钛矿层传输的电子, 并将其传输到 FTO 电极中. 目前, 钙钛矿太阳能电池中多采用介孔  $\text{TiO}_2$  作为 ETM. 介孔  $\text{TiO}_2$  层的厚度对电池的短路电流 ( $J_{sc}$ ) 影响不大, 但对开路电压 ( $V_{oc}$ ) 影响显著<sup>[28]</sup>. 但是  $\text{TiO}_2$  的制备过程需要经过 500 °C 的高温热处理, 这使得电池衬底的选择受到很大限制. Liu 等人<sup>[29]</sup> 采用溶胶-凝胶的方法制备 ZnO 来代替  $\text{TiO}_2$  作为电子传输层, 迁移率要明显高于  $\text{TiO}_2$ , 室温下即可制备, 不但可选择聚酰亚胺等柔性衬底, 而且还免去了制备介孔层, 简化了工艺. Snaith 采用介孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代替  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在电池中并不参与电子

的传输, 仅起支架作用, 电子是在钙钛矿中进行传输的, 如图 4 所示, 而且与  $\text{TiO}_2$  相比电子在钙钛矿中的传输更快. Bi 等人<sup>[30]</sup> 采用  $\text{ZrO}_2$  纳米颗粒代替  $\text{TiO}_2$  充当电极,  $\text{ZrO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相同都不参与电子的传输, 制备所得的电池开压与载流子寿命都要

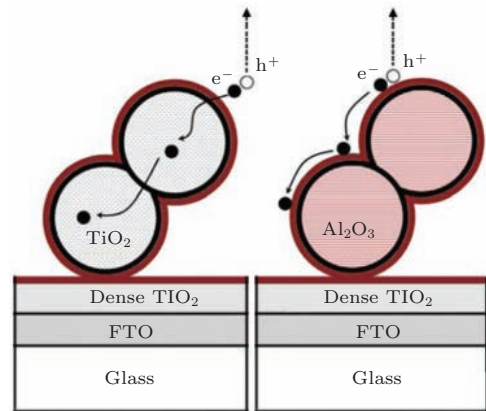


图 4 介孔  $\text{TiO}_2$  (左图) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (右图) 中的电子传输机理<sup>[28]</sup>

高于TiO<sub>2</sub>衬底. Wang等人<sup>[31]</sup>采用PCBM/C60富勒烯双分子层用作ETM,降低了缺陷态密度,减小了载流子复合,并将填充因子(FF)提高到了80%.

钙钛矿作为吸收层,在电池中起着至关重要的作用.以CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>为例,钙钛矿薄膜作为直接带隙半导体,禁带宽度为1.55 eV,电导率为10<sup>-3</sup> S/m<sup>3</sup>,载流子迁移率为50 cm<sup>2</sup>/(V·s),吸收系数10<sup>5</sup>,消光系数较高,几百纳米厚薄膜就可以充分吸收800 nm以内的太阳光,对蓝光和绿光的吸收明显要强于硅电池.且钙钛矿晶体具有近乎完美的结晶度,极大地减小了载流子复合,增加了载流子扩散长度,可高达1 μm(掺Cl),这些特性使得钙钛矿太阳电池表现出优异的性能.

在化合物ABX<sub>3</sub>中,A离子用于晶格内的电荷补偿<sup>[32]</sup>,而且改变粒子的大小可影响材料的光学性质<sup>[33]</sup>和禁带宽度. B离子可影响半导体的禁带宽度,满足ASnX<sub>3</sub> < APbX<sub>3</sub>.采用Sn<sup>2+</sup>代替Pb<sup>2+</sup>,不仅减小了重金属Pb造成的污染,利于钙钛矿太阳电池的商业化生产;还将材料的吸收光谱拓展到了1060 nm<sup>[34]</sup>.随X<sup>-</sup>半径的增加,吸收光谱向长波段方向移动.研究还发现,CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>中掺Cl,材料的载流子扩散长度由100 nm增长到1 μm<sup>[35]</sup>,进而使所制备钙钛矿电池的V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub>和FF均有提升,电池性能得到明显改善.掺Br后,通过调节Br含量<sup>[36]</sup>,禁带宽度可在1.5—2.2 eV之间

调整,这为制备基于钙钛矿电池为顶电池的叠层电池提供了很好的基础.

HTM作为空穴传输层,必须满足以下条件:1)HOMO能级要高于钙钛矿材料的价带最大值,以便于将空穴从钙钛矿层传输到金属电极;2)具有较高的电导率,这样可以减小串联电阻及提高FF;3)HTM层和钙钛矿层需紧密接触.目前应用最广泛的HTM层材料spiro-OMeTAD是小分子结构<sup>[37]</sup>,可与钙钛矿层保持良好的接触,能够更好地实现空穴的传输.另外HTM的选择可以影响电池的填充因子,韩国的Seok小组<sup>[38]</sup>采用不同的材料(spiro-OMeTAD, PTAA, PCDTBT等)作为空穴传输层,做了一系列的对比试验.结果表明采用spiro-OMeTAD作为HTM层PCE=8%,FF=58.8%;PTAA作为HTM, PCE=12%,FF=72.7%.即通过提高填充因子,电池效率得到了较大提升.虽然钙钛矿材料相对便宜,但spiro-OMeTAD价格昂贵,而且空穴迁移率较低.Christians等<sup>[39]</sup>发现采用CuI制成的无机空穴导电材料可以替代spiro-OMeTAD. CuI的空穴迁移率要比spiro-OMeTAD高两个数量级,所得电池串联电阻变小,但是电池的开压较小(仅为0.62 V),因此电池效率仅为8.3%.除CuI外, CuSCN<sup>[40]</sup>, NiO<sup>[41]</sup>也被用作HTM层,这些无机HTM层的应用提高了电池的稳定性.图5具体给出了钙钛矿太阳电池中目前所涉及材料的能带图.

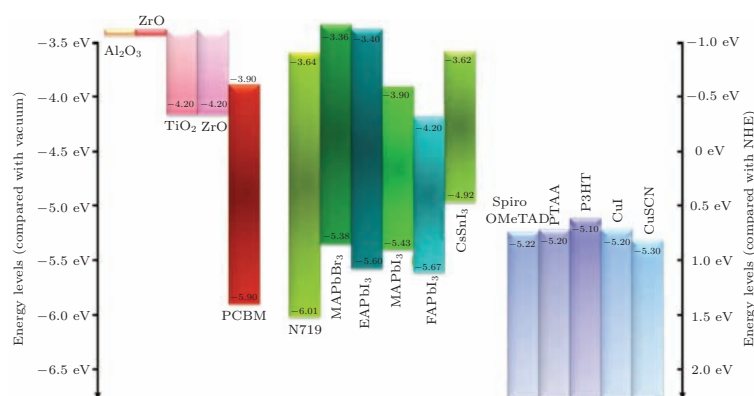


图5 不同材料的能带结构图<sup>[18]</sup>

对于单晶硅电池来说,将一个电子从紧密束缚的硅原子中挣脱出来形成自由电荷所需要的光子能量至少为1.1 eV,当这些电子到达电极进入电流回路中后电压下降到0.7 eV,仅仅损失了0.4 eV,这是硅电池商业化成功的一部分原因.而钙钛矿电池的

损失为0.4 eV<sup>[42]</sup>,前文中提到过钙钛矿材料禁带宽度较大,这也是钙钛矿电池开路电压较高的一部分原因.

钙钛矿太阳电池虽取得了快速发展,但对于钙钛矿太阳电池工作机理的研究还远远不

足. 对于钙钛矿材料吸收光子后产生电子-空穴对的分离, 也是各持己见. Marchioro 等人<sup>[43]</sup>认为电子-空穴对在 TiO<sub>2</sub>/Perovskite 和 Spiro-OMeTAD/Perovskite 两异质结处同时分离, 随后电子注入到 TiO<sub>2</sub>(1), 空穴注入到 HTM(2) 中实现电荷的传输. 同时, 还会发生诸如光致发光 (3)、载流子复合 (4)、电子和空穴的反向传输 (5, 6) 以及 TiO<sub>2</sub>/HTM 界面处的载流子复合 (7) 这一系列不利于电池性能的行为 (参见图 6).

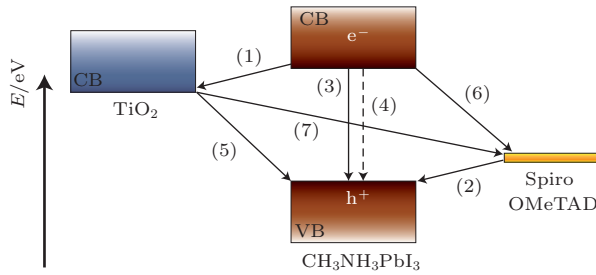


图6 钙钛矿太阳能电池中的电子传输机制<sup>[43]</sup> (CB: 导带最小值, VB: 价带最大值)

### 3 钙钛矿薄膜的制备方法

钙钛矿材料可以采用多种方法进行制备, 比较常见的有一步溶液法、两步溶液法、蒸发法以及溶液-气相沉积法等, 如图 7 所示.

一步法是目前应用最广泛的制备方法, 以 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> 为例, 将 PbX<sub>2</sub> 与 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 以一定的摩尔比例混合 (PbCl<sub>2</sub>: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I=1:3<sup>[44]</sup>, PbI<sub>2</sub>: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I=1:1<sup>[37]</sup>) 溶于 DMF(γ-丁内酯) 溶液中,

搅拌溶液至澄清, 以旋涂<sup>[45]</sup>或是滴涂<sup>[46]</sup>的方式将溶液沉积到 ETM 中. 随后对薄膜进行热处理, 即可形成钙钛矿薄膜材料. 目前采用一步法制备的电池最高效率达 19.3%<sup>[17]</sup>.

Gratzel 等人<sup>[13]</sup>在 2013 年第一次将两步法引入到钙钛矿太阳电池的制备中, 即取得 15.0% 的效率, 随后越来越多的研究人员开始采用该方法来制备钙钛矿太阳电池. 两步法是指先将 PbI<sub>2</sub> 粉末溶于 DMF 溶液中, 70 °C 加热搅拌至澄清后旋涂到介孔 TiO<sub>2</sub> 上; 晾干后, 将衬底浸入含 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 的异丙醇溶液 (10 mg/mL) 中, 随后热处理即可制得钙钛矿薄膜. 与一步法相比, 两步法能够更好的控制薄膜的表面形貌.

2013 年, Snaith 等<sup>[14]</sup>首次采用双源共蒸发的方法来制备钙钛矿薄膜, 通过控制 PbI<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 的蒸发速率来控制钙钛矿薄膜的组成, 并由此形成了一种新型的平面异质结型钙钛矿太阳电池. 与溶液法制备所得的薄膜相比, 采用蒸发法制备的钙钛矿薄膜表面更加均匀, 且薄膜覆盖率高, 避免了 HTM 与 ETM 的直接接触.

Yang 等采用溶液法与蒸发法混合的新方法<sup>[15]</sup>来制备钙钛矿薄膜. 该方法先以旋涂的方式将含 PbI<sub>2</sub> 的 DMF 溶液涂到 TiO<sub>2</sub> 上, 再将之在 150 °C 的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 蒸汽 (N<sub>2</sub> 氛围) 中热处理 2 h, 即可得到钙钛矿薄膜. 这种方法制备的钙钛矿薄膜覆盖率较高, 表面均匀. 进一步改善了共蒸发过程中蒸发速率过快的问题, 电池薄膜覆盖率高达 100%; 与溶液法相比, 所得的薄膜粗糙度降低, 晶粒尺寸变大.

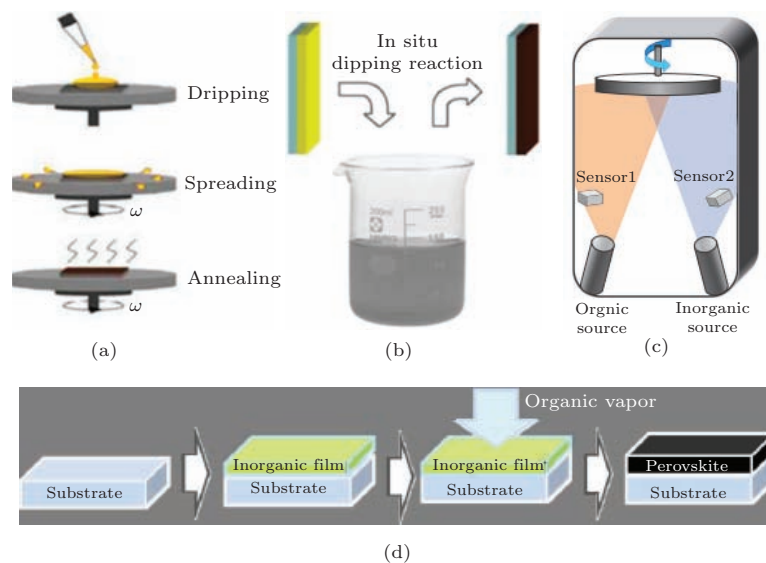
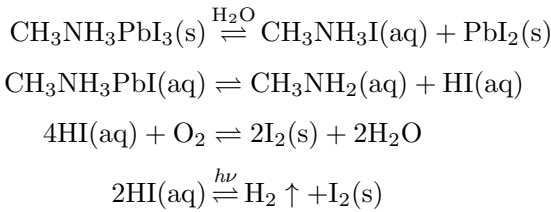


图7 钙钛矿的不同制备方法<sup>[18]</sup> (a) 一步溶液法; (b) 两步溶液法; (c) 蒸发法; (d) 溶液-气相沉积法

#### 4 面临的问题及发展趋势

钙钛矿太阳能电池发展现状良好, 但仍有若干关键因素可能制约钙钛矿太阳能电池的发展: 1) 电池的稳定性问题, 钙钛矿太阳能电池在大气中效率衰减严重; 2) 吸收层中含有可溶性重金属Pb, 易对环境造成污染; 3) 现今钙钛矿应用最广的为旋涂法, 但是旋涂法难于沉积大面积、连续的钙钛矿薄膜, 故还需对其他方法进行改进, 以期能制备高效的大面积钙钛矿太阳能电池, 便于以后的商业化生产; 4) 钙钛矿太阳能电池的理论研究还有待增强.

现在越来越多的人开始关注钙钛矿太阳能电池的稳定性问题. 清华大学的 Niu 等人<sup>[47]</sup>认为当钙钛矿太阳能电池暴露在空气中时会与水发生如下反应:



使得钙钛矿太阳能电池很容易发生衰退. 为解决这一问题, 他们在钙钛矿层与HTM层之间增加了一

层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 既阻止了钙钛矿层与周围空气中的水分接触而产生衰退效应, 也有效地阻止了  $\text{TiO}_2$  与 spiro-OMeTAD 之间的直接接触, 抑制了界面间的复合. Snaith 小组<sup>[48]</sup>则认为电池衰退是钙钛矿薄膜表面离子的不饱和态造成的. 他们认为钙钛矿薄膜表面若金属阳离子处于不饱和状态, 暴露在空气中时, 会与氧气和水反应生成氧化铅或氢氧化物; 若有机阳离子处于不饱和态, 会与水通过氢键发生水合反应. 通过比较, 卤族阴离子在空气中就相对稳定得多, 因此他们采用 IPFB(碘五氟苯) 处理 HTM 层, 使其与卤族阴离子发生相互作用生成卤键, 既可增强电池的稳定性, 又有效地抑制了 spiro-OMeTAD 中的空穴复合. 除此之外, Leijtens 等人通过对电池进行封装<sup>[48]</sup>来抑制衰退问题.

提高电池的效率 and 稳定性, 寻找低成本高性能的 ETM, HTM 层, 并进一步简化电池结构、实现大面积制备电池工艺是未来主要的研究内容. 如前文所述, 采用  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  等代替  $\text{TiO}_2$  充当 ETM 层及用 PTAA, P3HT, CuI, CuSCN 等代替 spiro-OMeTAD 充当 HTM 层, 虽已取得了一定进展, 还需寻找新的替代材料以能更好地与钙钛矿太阳能电池相匹配.

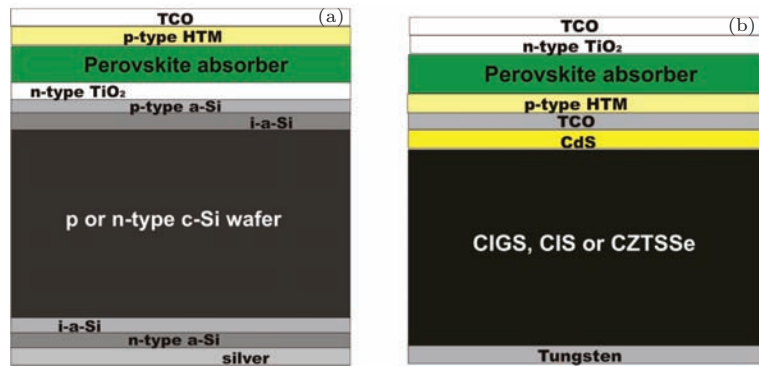


图8 钙钛矿与硅电池 (a)、CIGS, CIS, CZTSSe(b) 组成叠层电池的设想图<sup>[6]</sup>

上文曾提到过, 改变钙钛矿薄膜的组成可调节材料的禁带宽度, 这对于制备叠层电池非常有利. 钙钛矿太阳能电池的开路电压很高 ( $> 1 \text{ V}$ ), 电流密度较大 ( $> 20 \text{ mA/cm}^2$ ), 非常适于做叠层电池中的顶电池. 由  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  构成的钙钛矿电池可与硅电池、CIGS 电池匹配, 构建高效叠层电池, 如图 8 所示. Snaith 曾提出制备钙钛矿多结电池, 即叠层电池由具有不同禁带宽度的钙钛矿太阳能电池组成.

钙钛矿太阳能电池虽由染料敏化电池演变而来, 但在短短的 5 年时间内已取得骄人成绩. 人们将注意力更多的放在如何改进薄膜的合成方法或者材料性能、以及提高电池特性等方面, 尚缺乏对钙钛矿太阳能电池微观物理机制的深层认识, 我们需要更多地关注材料的基本性质和电池工作原理的深入研究和理解, 这不仅有助于进一步提高钙钛矿型电池性能, 也能为人们寻找更简单或更高效的新结构提供思路.

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [3] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [4] Carmona C R, Malinkiewicz O, Soriano A, Espallargas G M, Garcia A, Reinecke P, Kroyer T, Dar M I, Nazeeruddin M K, Bolink H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 994
- [5] Eperon G E, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2013 *ACS Nano* **8** 591
- [6] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [7] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [8] Kim J, Lee S H, Lee J H, Hong K H. 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1312
- [9] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [10] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Baker R H, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [11] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [12] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [13] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Baker R H, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [14] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [15] Chen Q, Zhou H, Hong Z, Luo S, Duan H, Wang H, Liu Y, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [16] The National Renewable Energy Laboratory (NREL) 2013 [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
- [17] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T, Duan H-S, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [18] Kim H S, Im S H, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5615
- [19] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nature Photonics* **8** 506
- [20] McKinnon N K, Reeves D C, Akabas M H 2011 *JGP* **138** 453
- [21] Koh T M, Fu K, Fang Y, Chen S, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G, Boix P P, Baikie T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16458
- [22] Shi J, Dong J, Lv S, Xu Y, Zhu L, Xiao J, Xu X, Wu H, Li D, Luo Y, Meng Q 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063901
- [23] Rong Y, Ku Z, Mei A, Liu T, Xu M, Ko S, Li X, Han H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2160
- [24] Malinkiewicz O, Yella A, Lee Y H, Espallargas G M, Grätzel M, Nazeeruddin M K, Bolink H J 2014 *Nature Photonics* **8** 128
- [25] Grätzel M, N. G. Park 2014 *Nano* **9** 1440002
- [26] Kim H-B, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim J Y 2014 *Nanoscale* **6** 6679
- [27] Park N G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2423
- [28] Zhang W H, Cai B 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2092
- [29] Liu D, Kelly T L 2014 *Nature Photon* **8** 133
- [30] Bi D, Moon S J, Häggman L, Boschloo G, Yang L, Johansson E M J, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Hagfeldt A 2013 *RSC Adv.* **3** 18762
- [31] Wang Q, Shao Y, Dong Q, Xiao Z, Yuan Y, Huanget J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- [32] Borriello I, Cantele G, Ninno D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235214
- [33] 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
- [34] Ogomi H, 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
- [35] 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
- [36] Zhao Y, Zhu K 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12241
- [37] Bi D, Yang L, Boschloo G, Hagfeldt A, Johansson E M G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1532
- [38] 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, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S 2013 *Nature Photon* **7** 486
- [39] Christians J A, Fung R C M, Kamat P V 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [40] Pattanasattayavong P, Yaacobi-Gross N, Zhao K, Ndjawa G O N, Li J, Yan F, Regan B C O, Amassian A, Anthopoulos T D 2013 *Adv. Mater.* **25** 1504
- [41] Subbiah A S, Halder A, Ghosh S, Mahuli N, Hodes G, Sarkar S K 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1748
- [42] Robert F. 2013 *Science* **342** 794
- [43] Marchioro A, Teuscher J, Friedrich D, Kunst M, van de Krol R, Moehl T, Grätzel M, Moser J E 2014 *Nature Photon.* **8** 250
- [44] You J, Hong Z, Yang Y, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S, Liu Y, Zhou H, Yang Y 2014 *ACS Nano* **8** 1674
- [45] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [46] 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
- [47] Niu G, Li W, Meng F, Wang L, Dong H, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A.* **2** 705
- [48] Abate A, Saliba M, Hollman D J, Stranks S D, Wojciechowski K, Avolio R, Grancini G, Petrozza A, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 3247
- [49] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885



SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

# A review of the perovskite solar cells\*

Yao Xin Ding Yan-Li Zhang Xiao-Dan<sup>†</sup> Zhao Ying

(*Institute of Photo Electronics Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Tianjin 300071, China*)

( Received 17 October 2014; revised manuscript received 3 December 2014 )

## Abstract

The efficiency of solar cells based on organic-inorganic hybrid perovskite materials has a rapid growth from 3.8% in 2009 to 19.3%. The perovskite material ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ) exhibits advantages of high absorbing coefficient, low cost, and easily synthesised, which achieved extremely rapid development in recent years and gains great concern from the academic circle. As we know, perovskite materials not only serve as light absorption layer, but also can be used as either electron or hole transport layer. Consequently, various structures are designed based on the function of the perovskite, such as the solid-state mesoscopic heterojunction, meso-superstructured planar-heterojunction, HTM-free and the organic structured layers. Besides, it is also attractive for its versatility in fabrication techniques: one-step precursor solution deposition, two-step sequential deposition, dual-source vapor deposition, and vapor-assisted solution processing etc. This review mainly introduces the development and mechanism of the perovskite solar cells performance and the fabrication methods of perovskite films, briefly describes the specific function and improvement of each layer, and finally discusses the challenges we are facing and the development prospects, in order to have a further understanding of perovskite solar cells and lay a solid foundation for the preparation of new structures of the perovskite solar cells.

**Keywords:** perovskite, solar cells, crystal structure, carrier transport material

**PACS:** 88.40.H-, 84.40.J-, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.64.038805

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00706, 2011CBA00707), the Science and Technology Support Program of Tianjin, China (Grant No. 12ZCZDGX03600), the Major Science and Technology Support Project of Tianjin City of China (Grant No. 11TXSYGX22100), the Specialized Research Fund for the PhD Program of Higher Education of China (Grant No. 20120031110039), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA050302), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 621474065).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xdzhang@nankai.edu.cn](mailto:xdzhang@nankai.edu.cn)