

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望

夏俊民 梁超 邢贵川

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

Xia Jun-Min Liang Chao Xing Gui-Chuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 158807 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190302

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池近期进展

Recent research progress in perovskite solar cells

物理学报. 2016, 65(23): 237902 <https://doi.org/10.7498/aps.65.237902>

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 in application of perovskite solar cells

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

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells

物理学报. 2015, 64(3): 033301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.033301>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell

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

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 <https://doi.org/10.7498/aps.64.038803>

专题：钙钛矿光电器件与物理

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望*

夏俊民[#] 梁超[#] 邢贵川[†]

(澳门大学应用物理及材料工程研究所, 教育部联合重点实验室, 澳门 999078)

(2019年3月5日收到; 2019年3月24日收到修改稿)

作为近年来光伏领域最具竞争力的材料之一, 有机-无机杂化钙钛矿受到了广泛的关注. 然而, 由于薄膜制备手段的限制, 工业化大面积生产钙钛矿太阳能电池仍处于起步阶段. 喷墨打印技术是由家庭和办公室印刷发展而来的一种重要的工业制造技术, 广泛应用于各种印刷电子行业. 与其他沉积方法相比, 它具有成本低、材料利用率高和图案化精度高等优势. 作为一种直接书写技术, 喷墨打印已经显示出了巨大的工业化潜力, 并有望在钙钛矿太阳能电池产业化中获得应用. 本文回顾了喷墨打印钙钛矿太阳能电池的发展进程, 对喷墨打印技术应用到钙钛矿太阳能电池的各个功能层(电极、空穴传输层、电子传输层、钙钛矿活性层)的情况进行了总结, 并分析了喷墨打印钙钛矿太阳能电池的现状. 最后, 讨论了现阶段喷墨打印钙钛矿太阳能电池所面临的挑战, 并对未来喷墨打印技术在钙钛矿材料的商业化应用方面进行了展望.

关键词: 喷墨打印技术, 钙钛矿, 太阳能电池, 大面积制造

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190302

1 引言

作为一种新型的光电材料, 有机-无机杂化卤化铅钙钛矿受到光伏界高度瞩目, 并迅速成为了光伏研究的热点. 目前为止, 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PeSCs)的研究和发展已创造了前所未有的纪录: 1) 器件性能发展最快. 在短短的10年内, 电池能量转换效率从3.8%^[1]急速提升至当前的23.7%. 2) 电池结构最为灵活、多样. PeSCs发展初期类似于染料敏化太阳能电池(dye sensitized cells, DSSCs), 为介孔结构. 然而, 随着对材料性能的开发与研究, 它逐步形成了介孔-平面杂化结构、平面异质结结构、无空穴传输层结构等. 3) 器件制备简单、快捷, 成本较低. 其薄膜可基

于简单的溶液法制备, 且脱离了传统太阳能电池对真空条件的要求, 为以后的大面积工业化生产提供了可能.

钙钛矿是一种矿物名称, 描述了钛酸钙(CaTiO_3)的晶体结构, 化学式为 ABX_3 . 它是由德国矿物学家Gustav Rose于1839年发现的, 并以俄罗斯矿物学家Lev Perovski的名字命名^[2]. 在太阳能电池领域中, 钙钛矿主要描述的是由金属卤化物与阳离子杂化形成的光敏材料, A 通常为有机阳离子甲基胺(MA^+ , CH_3NH_3^+)、甲脒(FA^+ , $\text{NH}=\text{CH}-\text{NH}_3^+$)或无机金属阳离子 Cs^+ 等, 而八面体中 B 位置被较小的二价金属阳离子(Pb^{2+} , Sn^{2+} 或 Cu^{2+} 等)或一价阳离子(Ag^+ 等)与三价阳离子(Bi^{3+} , Sb^{3+} 等)共同占据, X 则为 Cl^- , Br^- , I^- 等卤素阴离子(图1(a)). 目前, 在高效PeSCs研究中,

* 澳门科技发展基金(批准号: FDCT-116/2016/A3, FDCT-091/2017/A2, FDCT-014/2017/AMJ)、澳门大学研究基金(批准号: SRG2016-00087-FST, MYRG2018-00148-IAPME)、国家自然科学基金(批准号: 91733302, 61605073, 2015CB932200)和国家青年千人计划资助的课题.

[#] 共同第一作者.

[†] 通信作者. E-mail: gcxing@umac.mo

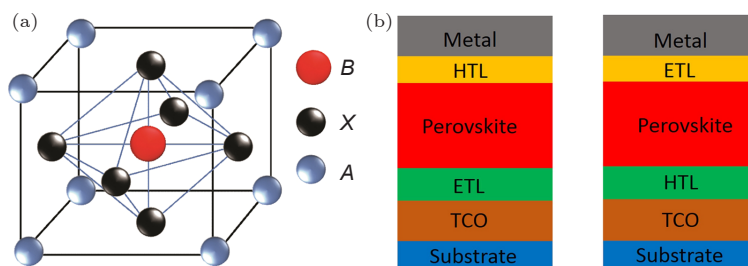


图 1 (a) 钙钛矿晶体结构; (b) PeSCs 器件结构, n-i-p (左) 和 p-i-n (右).

Fig. 1. (a) Structure of perovskite crystal; (b) device structure of PeSCs, n-i-p (left) and p-i-n (right).

通过这些组分不同比例的组合, 出现了众多的有机-无机杂化金属卤化物材料, 此类钙钛矿材料表现出合适的可调谐带隙^[3]、光吸收强^[4]、长载流子扩散长度^[5]和高的缺陷容忍度^[6]等诸多优异性能. PeSCs 起源于 DSSCs, 并在后来借鉴有机太阳能电池 (organic solar cells, OSCs) 领域的发展, 目前已发展出多种器件结构. PeSCs 结构^[7]通常可以分为常规结构 (n-i-p) 和反向结构 (p-i-n), 主要由五部分组成: 导电玻璃、电子传输层 (electron transport layers, ETLs)、钙钛矿光吸收层、空穴传输层 (hole transport layers, HTLs)、电极 (图 1 (b)).

2009 年, Kojima 等^[4]首次将钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为太阳能电池的光活性材料, 制备了第一块 PeSCs, 但由于他们采用了液态电解质, 导致器件稳定性低, 光电转换效率仅为 3.8%. 2011 年, Im 等^[8]通过旋涂技术在 TiO_2 表面沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点 (quantum dots, QDs), 利用 2—3 nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 纳米晶粒将器件效率提高到 6.54%, 但仅经过 10 min, 仍采用液态电解质的器件效率就衰退了 80%. 2012 年, Kim 等^[9]采用 Spiro-MeOTAD 作为 HTLs, 制备出首块全固态 PeSCs, 在效率提高达 9.7% 的同时, 也极大地改善了器件稳定性, 这一突破使钙钛矿材料得到了更广泛的关注. 同年 Lee 等^[10]将介孔层中 TiO_2 替换为绝缘的 Al_2O_3 , 证明了钙钛矿不仅可作为光活性层, 还可以代替载流子传输层, 并且他们首次在钙钛矿前驱体中引入了 Cl 元素, 制备出效率为 10.9% 的器件. 之后, Heo 等^[11]将空穴材料调整为聚三芳胺 (PTAA), 在介孔 TiO_2 中填入钙钛矿前驱体, 制备出渗入介孔层的均匀钙钛矿薄膜, 增强了光吸收和载流子收集性能, 进一步将效率提升至 12%. 2013 年, Liu 等^[12]采用共蒸法制备钙钛矿薄膜, 形成了一种全新的平面异质结结构, 电池效率高达 15.4%. Nie 等^[13]采用一种溶液

热铸技术, 将毫米级的钙钛矿晶粒团聚成连续致密的薄膜, 从而制备出效率接近 18% 的平面太阳能电池. 此后, 通过在不同 HTLs 上沉积大尺寸晶粒, 减少晶界电荷团聚, 他们将效率又提高到 18.3%. 2017 年, 中国科学院半导体研究所游经碧团队^[14]采用两步连续沉积法在低温条件下制备出高效率的平面结构 PeSCs, 通过对薄膜中 PbI_2 含量进行调控, 他们发现改变 PbI_2 含量可以对器件效率及稳定性产生很大的影响, 经优化后器件效率可达到 20.9%. 同年, Yang 等^[15]制备的器件效率达到 22.7%. 2018 年末, 游经碧团队进一步刷新了钙钛矿电池的光电转换效率, 经美国可再生能源实验室权威认证, 其效率达到 23.7%, 这是目前为止报道的小面积 PeSCs 的最高效率^[16].

尽管 PeSCs 快速地实现了高效率, 然而在实际产业化中仍面临众多挑战, 比如薄膜的可重复性^[17]、大面积制备^[18]、稳定性^[19]等. 另外, 采用小面积器件的旋涂工艺, 在产业化中会造成极大的浪费, 从而造成了高的制造成本^[20–22]. 为了克服这些障碍, 研究人员尝试采用一些其他的制备方式去替代这种典型的旋涂工艺. 截止目前, 除了旋涂法以外^[23], 浸涂^[24]、蒸镀^[12]、印刷^[7]、旋涂蒸镀交替沉积^[25]等方法都被尝试应用于 PeSCs. 其中, 喷墨打印 (inkjet printing, IJP) 由于可实现薄膜的精准操控, 并且可以达到极高的材料利用率, 从而被视为一种非常有前景的制备大面积 PeSCs 的方法.

2 喷墨打印技术

IJP 是一种材料节约型技术, 用于控制不同悬浮液或溶液的沉积过程, 使功能材料可以在各种基质上快速、容易地成膜^[26]; 还可以在高分辨的条件下形成精细的打印油墨图案. 另外, 配合电子图形还可以按需制作和修改打印图像, 有非常高的灵活

性. 这种灵活性是传统印刷方法 (如柔印或凹印) 所不具备的. 传统印刷方法中, 印版的分辨率有限、制作成本高、耗时长. 而依靠直径范围为 20—100 μm 的喷头, IJP 可实现高达每英寸 5000 像素 (dots per inch, DPI) 的打印分辨率. 廉价、可靠、快速、方便的 IJP 技术更可以从实验室

进一步应用至工业化的生产中^[27]. 近年来, 随着计算机技术的出现, IJP 经历了爆炸式的发展. 目前最常用的 IJP 方法可分为如下两类: 连续喷墨打印 (continuous inkjet printing, CIJP) (图 2(a)) 和按需喷墨打印 (drop-on-demand inkjet printing, DODIJP) (图 2(b))^[28].

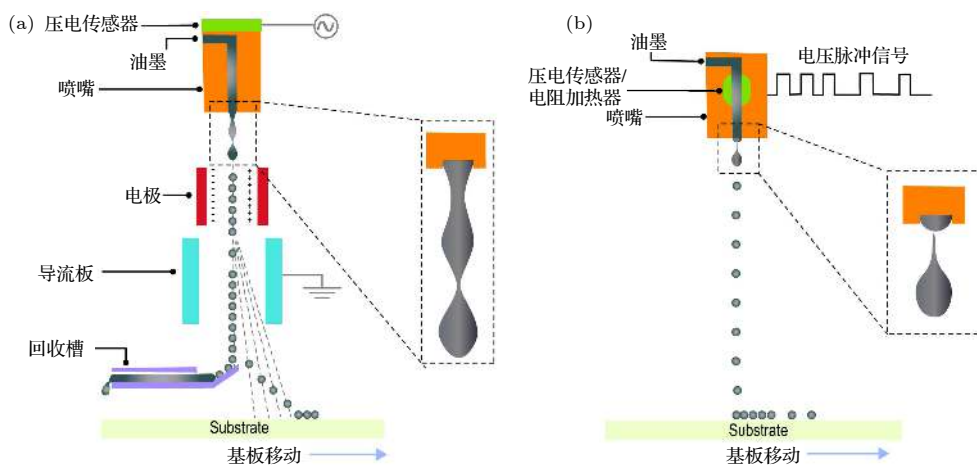


图 2 IJP 示意图 (a) CIJP; (b) DODIJP^[28]
 Fig. 2. Schematic diagram of IJP: (a) CIJP; (b) DODIJP^[28].

2.1 连续喷墨打印技术

CIJP 技术^[29]中打印油墨在压力下产生连续液流, 然后通过一定高度的喷嘴喷射出来. 当液流从喷嘴喷出时, 它会在重力的作用下分解成小液滴, 落到衬底上. 在下降过程中, 液滴通过电极时, 电极向每个液滴传递少量电荷. 然后带电荷的液滴在导流板之间经过, 通过电场的输入信号控制导流板距离来控制液滴的方向, 最终液滴沉积在静止或移动的衬底上. 喷嘴处的液体压力一般由压电传感器控制, 采用一个较小的压电波动最终形成连续喷墨的液滴.

2.2 按需喷墨打印技术

顾名思义, DODIJP 技术^[29]中液滴按需喷出, 因此极大地节约了喷墨材料. DODIJP 又分为热敏式和压电式. 在热敏式 DODIJP 中, 在流体室中设置了一个小电阻加热器薄膜. 电流通过加热器, 使液体加热到高于沸点的温度, 而形成一个小气泡. 当电流被移除时, 气泡会因为传热到周围温度较低的油墨而迅速坍塌. 气泡的快速膨胀和坍塌会产生液滴注入所需的压力脉冲. 热敏式 DODIJP 技术仅在台式或家用打印机中广泛使用.

压电式 DODIJP 技术的压力脉冲是由压电传感器的机械变形引起的. 脉冲电流作用于压电传感器, 使其产生周期性变形, 使液滴从喷嘴喷出. 目前, 绝大多数工业化生产都是使用压电式 DODIJP 技术^[29], 原因在于: 1) 在工业化的高压环境中较难生成蒸汽气泡; 2) 液滴大小和流速可以更精确地通过调整驱动脉冲来控制.

IJP 技术的主要优点在于喷嘴与衬底没有直接接触, 因此它适用于粗糙表面、曲面和对压力敏感表面的打印. 然而, CIJP 工艺的主要缺点是喷墨材料在沉积过程中不可避免的浪费^[30]. 虽然不需要的印刷材料可以收集和回收成为油墨的一部分, 但这种回收油墨可能受到污染. 而 DODIJP 可控性好、节约材料, 且设备简单. 此外, CIJP 技术与 DODIJP 技术等更先进的系统相比, 分辨率较低, DODIJP 技术可以达到高达 5000 DPI 的分辨率. 因此, CIJP 一般只用于普通标签的打印, 而 DODIJP 则用于高分辨率的打印.

尽管可图案化的 IJP 技术具有提高产品质量, 降低制造成本等优势, 在工业化生产中具有很广阔的前景, 然而在实际应用中却也存在诸多难点: 1) 油墨选择较难^[30-32]. 由于喷头堵塞等问题,

IJP 油墨对溶剂和溶质的选择性有较高要求. 2) 精度控制较难^[33]. 除喷头的定位精度外, 液滴产生的电压波形、喷嘴与基底的距离和角度、工作环境的扰动等各种参数都会影响油墨在基板上的定位精度. 3) 基材表面性能与墨滴性能的优化较难^[34]. 墨滴的黏度、挥发性和基材表面粗糙度等参数的相互作用决定了膜的形成过程. 4) 咖啡环效应^[35]. 由于液滴表面张力作用, 溶质更容易在液滴边缘沉积, 容易导致薄膜厚度出现边缘较厚、中间较薄的现象. 5) 图案分辨率提升较难^[36]. 虽然 IJP 是分辨率最高的印刷技术, 但是由于喷嘴的限制, IJP 的最小尺寸仍然很难小于 20 μm . 尽管 IJP 技术还有一些缺点, 但是通过钙钛矿前驱体的控制和基底的优化, 已经有很多课题组制备出了高性能的 IJP PeSCs^[37]. 进一步充分发挥 IJP 的优势, 大面积高性能的 IJP 电池一定可以实现.

3 喷墨打印钙钛矿太阳能电池

3.1 喷墨打印制备钙钛矿层

2014 年, Wei 等^[38]首次报道了 IJP 法制备的 PeSCs. 他们比较了两种制备无金属电极的 PeSCs 制备工艺. 在第一种工艺中, 他们在致密的 TiO_2 层上旋涂 PbI_2 层, 再在之上打印一种由碳和甲基碘化胺 (methylazanium iodide, MAI) 组成的混合油墨. 加热 1 h 后, PbI_2 转化为 MAPbI_3 钙钛矿吸光层, 形成平面结构的 PeSCs. 第二种工艺中, 在旋涂的 PbI_2 层上 IJP 上碳黑, 加热 1 h 后, 浸泡在 MAI 的溶液中, 得到 MAPbI_3 层. 相比之下, 前者采用碳墨与 MAI 墨混合的方法, 使得 MAPbI_3 薄膜的结晶度更高. 该方法可以提升电极和钙钛矿活性层之间的界面接触面积, 进一步抑制了界面处电荷复合, 从而有效地提高了层间电荷传输能力. 表征结果直接表明了混合墨水法 (能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 为 11.60%, 开路电压 $V_{\text{oc}} = 0.95$ V, 短路电流密度 $J_{\text{sc}} = 17.20$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子 (fill factor, FF) 为 71%) 较浸泡法 (PCE = 8.51%, $V_{\text{oc}} = 0.90$ V, $J_{\text{sc}} = 15$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF = 63%) 具有更好的器件性能.

之后, Li 等^[39]使用 IJP 法成功地在介孔 TiO_2 上制备了 MAPbI_3 钙钛矿薄膜, 并研究了衬底温度和油墨成分对器件性能的影响. 他们以 $(1-x) : 1 : x$ ($x = 0-0.9$) 的比例将 MAI,

PbI_2 和 MAI 混合, 配成浓度为 35% 丁内酯 (GBL) 溶液, 通过一步 IJP 法在旋涂的 TiO_2 层上制备了钙钛矿活性层, 并发现衬底温度 (25, 40, 50 和 60 $^\circ\text{C}$) 对薄膜形貌有很大的影响. 在室温下, 钙钛矿薄膜结晶不均匀, 会出现较多孔洞, 而较高的衬底温度可以促进溶剂的挥发, 从而抑制溶质的扩散, 形成更加致密均匀的钙钛矿薄膜. 研究发现 50 $^\circ\text{C}$ 下, 得到了高表面覆盖率薄膜, 最适合用来制备太阳能电池, 并且得到了 7.9% 的效率. 这项研究说明了 IJP 过程中衬底温度对器件的影响很大. 同时, 研究发现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 作为添加剂对钙钛矿薄膜的形貌有较大影响, 证明了油墨的组分也会很大程度上影响器件效率. 0.4 : 1 : 0.6 的组成可以得到最高器件的效率 (PCE = 12.3%, $V_{\text{oc}} = 0.91$ V, $J_{\text{sc}} = 19.55$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FF = 69%). 该效率高于相同条件的一步旋涂法制备的器件效率 (PCE = 11.60%).

Hashmi 等^[40]进一步报道了空气中可全印刷的无 HTLs PeSCs. 此器件结构为 glass/FTO/ TiO_2 / ZrO_2 /MAPbI₃/carbon. TiO_2 , ZrO_2 和碳层都是采用连续丝网印刷法制备. 之后, 通过 IJP 将 MAPbI_3 前驱体油墨渗透到基体中. 钙钛矿前驱液是基于 5-胺基戊酸碘 (5-AVAI) 作为添加剂的 PbI_2 和 MAI 的混合物. 研究表明, 5-AVAI 作为添加剂能够改善 MAPbI_3 的薄膜形貌, 从而提升载流子寿命. 此外, 此添加剂可以减缓钙钛矿前驱体的结晶从而防止喷嘴堵塞. 在正向偏置扫描和反向偏置扫描中, 这种器件的 PCE 最高分别为 7.83% 和 8.74%. 器件在无封装情况下, 光照 1046 h, 器件效率仅下降了 0.3%, 且经 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 证实钙钛矿薄膜无任何分解. 在随后的研究中, Hashmi 等^[41]使用环氧树脂直接涂在碳层上, 进一步研究了这些器件在恒定的紫外线 (ultraviolet, UV) 照射下的长期稳定性. 器件在 45% 相对湿度下, 紫外老化 1002 h 后, 封装器件仍未发生分解.

2016 年, Venkataraman 课题组^[42]创造性地使用桌面式多通道打印机的红绿蓝 (RGB) 颜色编码来控制墨盒, 调整钙钛矿前驱体中阳离子 (MA^+ 和 FA^+) 的混合比例, 来优化器件性能. 他们研究发现当 $n_{(\text{FAI})} : n_{(\text{MAI})} = 2 : 1$ 时, 可以 IJP 出晶粒尺寸相似, 分布相对均匀, 形貌较好的钙钛矿薄膜, 制备的器件效率最高 (PCE = 11.1%,

$V_{oc} = 0.87$ V, $J_{sc} = 18.77$ mA·cm⁻², FF = 68%). 为解决 IJP 中喷头容易堵塞和墨水选择困难的问题, Venkataraman 课题组^[43] 又进一步将钙钛矿前驱体与反应性喷墨打印 (reactive inkjet printing, RIJP) 技术相结合, 采用多通道 IJP 机 (图 3(a)) 将三水合醋酸铅 (II)[Pb(OAc)₂·3H₂O] 和碘化甲胺 (CH₃NH₃I) 分别沉积在固体基体的同一点上. 尽管实验成功制备了钙钛矿薄膜, 但由于钙钛矿薄膜非常薄且不均匀, 因此效率相对较低 ($V_{oc} = 0.50$ V, $J_{sc} = 4.28$ mA·cm⁻², FF = 44.4%, PCE = 0.94%).

此外, Mathies 等^[44] 使用多通道 IJP 机, 制备了以 MAPbI₃ 为吸收层的 n-i-p 结构的 PeSCs. 为了制备均匀的钙钛矿薄膜, 他们首次将 IJP 跟真空处理结合起来, 并且使用 GBL 和二甲基亚砜 (DMSO) 作为混合溶剂. 实验人员发现真空处理步骤对打印的薄膜质量有至关重要的影响. 同时, 研究人员对打印钙钛矿层数和墨滴间距进行了研究. 经过优化, 当打印三层钙钛矿层和墨滴间距设为 45 μm 时, 可制备出厚度约为 480 nm、晶粒尺寸约为 220 nm 的钙钛矿薄膜, PeSCs 的性能最佳 ($V_{oc} = 1.0$ V, $J_{sc} = 18.4$ mA·cm⁻², FF = 56%, PCE = 11.3%).

2018 年 IJP PeSCs 发展十分迅速. Liang 等^[45] 利用真空辅助热退火后处理工艺和优化的溶剂组成, 采用一步 IJP 法制备了大面积 (> 2 cm × 2 cm) 高质量的钙钛矿薄膜 (图 3 (b)). 经 XRD 检测, 这个方法制备的钙钛矿层为纯的钙钛矿相, 无 PbI₂ 残留. 实验采用混合 DMSO/GBL 作为打印前驱体溶剂, 采用低温 (< 100 °C) 化学浴沉积的亲水性 TiO₂, 加一层疏水性 C₆₀ 作为打印衬底. 最终, 基于一部 IJP 法打印单层 MAPbI₃ 获得了高性能的 PeSCs (0.04 cm²: $V_{oc} = 1.08$ V, $J_{sc} = 22.71$ mA·cm⁻², FF = 69.58%, PCE = 17.04%; 4 cm²: $V_{oc} = 1.04$ V, $J_{sc} = 20.40$ mA·cm⁻², FF = 62.57%, PCE = 13.27%), 更重要的是器件的回滞效应可以大大降低 (< 1.0%). 这种高性能和可以忽略的回滞效应主要是由于 C₆₀ 层可以最大化地减少载流子复合, 从而促进钙钛矿层向 ETLs 的电荷转移.

除一步 IJP 法制备之外, Li 等^[46] 报道了两步 IJP 法制备高性能 PeSCs. 他们先将 PbI₂ 溶液 IJP 在介孔 TiO₂ 层之上, 之后利用 MAI 进行熏

蒸, 将 PbI₂ 转化为 MAPbI₃, 从而得到了大面积高质量的钙钛矿薄膜. 这个方法解决了一步 IJP 法中由于 MAI 和 PbI₂ 的溶解度不同, 导致钙钛矿薄膜不均的问题. 同时研究人员对墨滴在介孔衬底上的润湿行为、液体黏度和挥发性进行了详细的研究, 探索了形成高质量钙钛矿薄膜的内在机理. 介孔衬底保证了基体与前驱体墨水的快速结合, 避免了前驱体溶液的随机扩散和对流. 均匀的 PbI₂ 薄膜 (图 3(c)) 反应生成均匀致密的、具有微米级晶粒的钙钛矿薄膜. 这种大粒径 (> 2 μm)、少晶界的钙钛矿微晶则使得太阳能电池器件有了优异的性能 ($V_{oc} = 1.067$ V, $J_{sc} = 22.51$ mA·cm⁻², FF = 75.1%, PCE = 18.64%).

Mathies 等^[47] 通过打印三阳离子钙钛矿前驱体, 制备出了高稳定性高性能 PeSCs. 他们在传统的 ETLs 即致密 TiO₂ 的衬底上, 沉积了掺杂 10% 铯的甲脒/甲胺/碘化铅/溴化铅的混合物, 制备出高质量的混合阳离子 Cs_{0.1}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.9}Pb(Br_{0.17}I_{0.83})₃ 钙钛矿层. 并通过改变墨滴间距来控制 IJP 的三阳离子钙钛矿吸收层的厚度 (175—780 nm)、晶粒尺寸和表面粗糙度 (图 3(d)). 他们的器件获得了 12.9% 的光电转换效率. 此外, IJP 的三阳离子 PeSCs 在潮湿和热稳定性方面都优于基于 MAPbI₃ 的打印的器件. 无封装的三阳离子器件在 80 °C 的温度下加热约 120 min 后, PCE 只有 10% 左右的下降, 而纯 MAPbI₃ 器件几乎完全失效.

在 Mathies 等^[47] 工作的基础上, Schliske 等^[48] 将 PeSCs 与荧光下转化 (luminescent downshifting, LDS) 材料相结合, 使用 IJP 技术先在相同的 PeSCs 玻璃衬底背面打印上 LDS 材料层, 再制备相应的器件 (图 3(e)). 利用具有下转换机制的荧光粉末将未充分利用的高能量光子转换成太阳能电池光谱响应较佳的低能光子. 这项工作表明了通过 IJP LDS 层可以调节 PeSCs 的颜色 (图 3(f)). IJP 的 LDS 层可以获得 80% 以上的高荧光量子效率 (photoluminescence quantum yield, PLQY). 但由于染料不可避免的光吸收, 使得这些彩色的 PeSCs 的 PCE 仅从 11.5% 下降到 9.4%.

最近, Abzieher 等^[49] 通过电子束蒸发氧化镍 (NiO_x) 作为 HTLs, 制备出了高效率 (PCE = 20.7%) 的 IJP PeSCs. 他们通过加入氧气作为工艺气体, 优化层厚, 制备出透明高效的 NiO_x HTLs, 平均吸

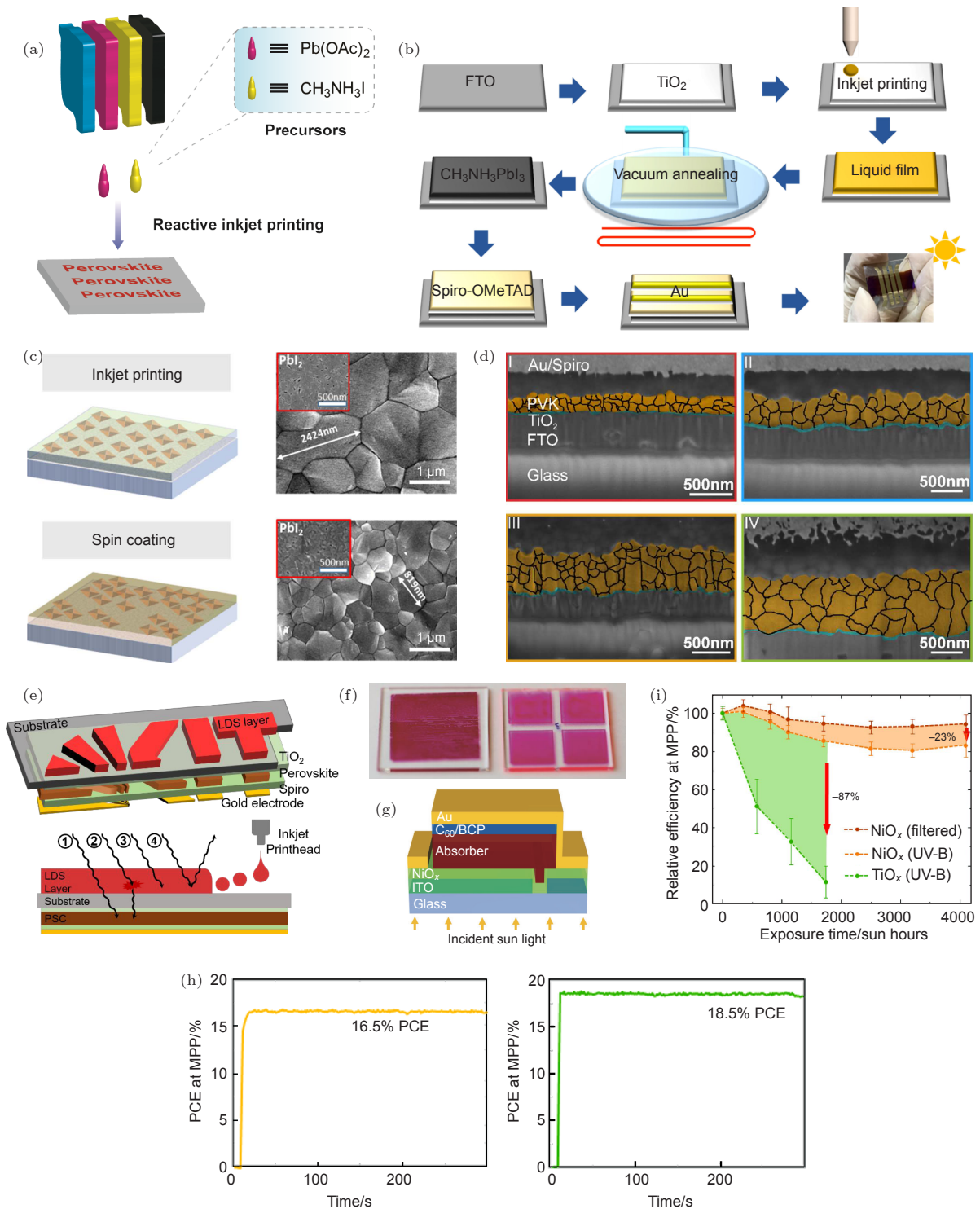


图3 IJP法制备钙钛矿薄膜 (a) RLJP^[43]; (b) 一步 IJP 法^[45]; (c) 两步 IJP 法与旋涂法制备薄膜的对比^[46]; (d) IJP 三阳离子 PeSCs 的断面扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图^[47]; (e) 结合 LDS 层的 PeSCs 器件结构^[48]; (f) 在室灯下掺杂浓度分别为 5 wt% (左) 和 0.5 wt% (右) 的 IJP LDS 层照片^[48]; (g) NiO_x 作为 HTLs 的器件结构^[49]; (h) 使用不同方法 (旋涂和 IJP) 在 NiO_x 上沉积钙钛矿层的电池性能比较^[49]; (i) 紫外照射下器件降解情况^[49]

Fig. 3. Inkjet printed perovskite thin films: (a) Schematic diagram of RLJP^[43]; (b) fabrication process of one-step inkjet printing^[45]; (c) comparison of thin films on mesoporous TiO_2 layer using inkjet printing and spin-coating^[46]; (d) cross-sectional SEM images of inkjet-printed triple cation perovskite solar cells^[47]; (e) device structure of LDS based perovskite solar cells^[48]; (f) photograph of inkjet-printed LDS layers with a doping concentration of 5 wt% (left) and 0.5 wt% (right) under room light^[48]; (g) structure of the perovskite solar cells with the NiO_x as the HTLs^[49]; (h) performance comparison of inkjet-printed and spin-coated perovskite solar cells with the NiO_x as the HTLs^[49]; (i) device degradation under intense UV radiation^[49].

光度仅为 1%。Cs_x(FA_{0.83}MA_{0.17})_{1-x}Pb(Br_{0.15}I_{0.85})₃ 作为钙钛矿吸收层, 分别采用旋涂法 ($x = 0.1$) 和 IJP 法 ($x = 0.11$) 在平整的氧化镍层上进行了研究 (图 3(g)). 均匀而光滑的氧化镍层阻止了液滴的扩散, 辅助形成了均匀的钙钛矿结晶层, 确保了良好的器件性能 (IJP: $V_{oc} = 1.09$ V, $J_{sc} = 22.7$ mA·cm⁻², FF = 79.0%, PCE = 19.5 %; 旋涂: $V_{oc} = 1.09$ V, $J_{sc} = 21.2$ mA·cm⁻², FF = 75%, PCE = 17.3%). 在得到较好的器件效率之外 (图 3(h)), 此方法制备的器件稳定性也有了较大提升, 在 75 °C 下老化 40 h 后器件效率无明显降低, 并且与使用其他传统金属氧化物载流子传输层 (如 TiO₂) 的 PeSCs 结构相比, UV 照射下的器件稳定性也得到了显著改善 (图 3(i)).

3.2 喷墨打印制备非钙钛矿层

Xie 等 [50] 采用 IJP 制备出了透明银纳米线 (AgNW) 电极, 成功完成了 PeSCs 的全溶液制备, 电池结构为 ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbCl_{3-x}/PC₆₁BM/metal. 他们将 1 mg/mL 的 AgNW 墨水直接打印在 PC₆₁BM 层之上, 但是由于 AgNW 电极与 PC₆₁BM 层的功函数不匹配, 以及卤素阴离子对 AgNW 电极的化学腐蚀, 器件性能不佳,

FF 低. 之后, 他们通过在 PC₆₁BM 层和 AgNW 电极之间引入一层薄的聚乙烯亚胺 (polyethylenimine, PEI), 从而减小了载流子的传输势垒. 此外, PEI 层在印刷过程中抑制了 AgNW 电极的化学腐蚀, 形成了均匀的 AgNW 网络 (图 4(a)), 平均透光率为 21.2%, PEI/AgNW 电池的性能得到优化 ($U_{oc} = 1.04$ V, $J_{sc} = 18.17$ mA·cm⁻², FF = 75%, PCE = 14.17%). 同时, 因为 PEI 层可以阻止水分对钙钛矿层的侵蚀, PEI/AgNW 器件性能稳定性得到了改善, 实验结果显示无 PEI 层器件老化 30 h 后器件效率下降 50%, 而有 PEI 器件老化 100 h 后效率仍无明显变化.

在 IJP 电极之外, IJP ETLs 的研究也取了进步. Huckaba 等 [51] 利用 DODIJP 技术制备出了同时 IJP 介孔 TiO₂ 薄膜和钙钛矿薄膜的高效率太阳能电池. 他们对 IJP TiO₂ 层进行了优化, 研究了墨滴间距和打印层数对薄膜质量的影响, 并使用了三芳胺 (triarylamine, TAA) 溶液作为添加剂. 之后, 研究者将 IJP TiO₂ 层与旋涂 TiO₂ 层制备的钙钛矿器件进行了比较, 发现采用 IJP (未掺杂) TiO₂ 层的 PeSCs 性能 ($V_{oc} = 1.058$ V, $J_{sc} = 22.65$ mA·cm⁻², FF = 76.3%, PCE = 18.29%) 优于采用旋涂 TiO₂ 层的电池 (PCE = 16.91%)

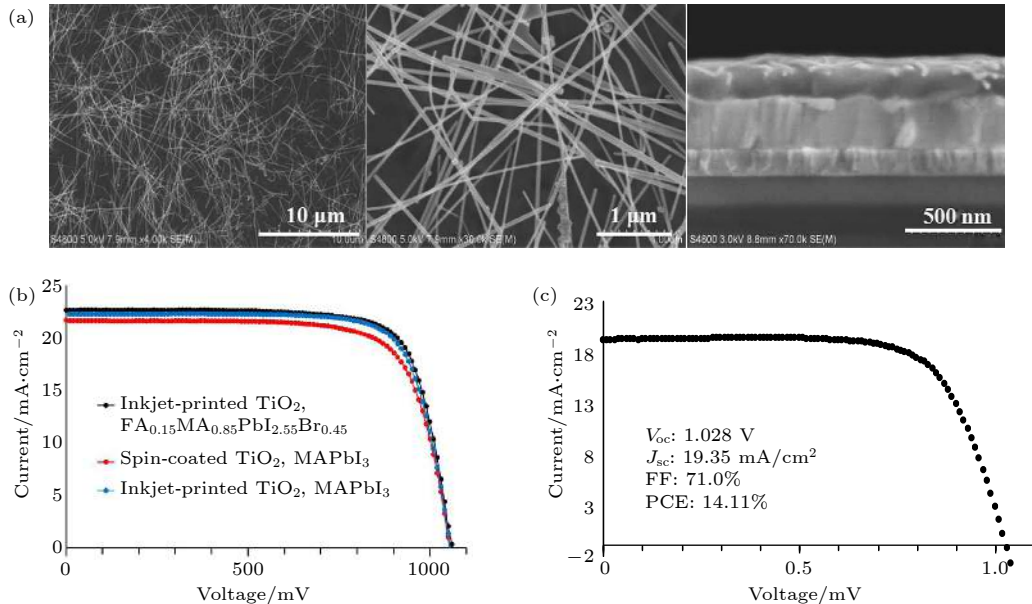


图 4 IJP 法制备载流子传输层和电极 (a) IJP AgNW 沉积于 PVSK/PC₆₁BM/PEI 表面 SEM 照片 [50]; (b) 采用旋涂法和 IJP 法制备的介孔 TiO₂ 器件的伏安特性曲线 [51]; (c) IJP TiO₂ 及钙钛矿层的器件伏安特性曲线 [51].

Fig. 4. Inkjet printed carrier transport layer and electrode: (a) SEM image of printed AgNW electrode on PVSK/PC₆₁BM/PEI surface [50]; (b) voltage-current characteristic curves of solar cells with spin-coated and inkjet-printed mesoporous TiO₂ [51]; (c) voltage-current characteristic curve of the solar cell with inkjet printed TiO₂ and perovskite layers [51].

(图 4(b)). 在此基础上, 研究人员又将含有 Cs⁺、甲脒、甲胺、胍丁胺四种阳离子掺杂的钙钛矿吸收层打印在 IJP 制备的 TiO₂ 层上, 经过优化得到了平均效率接近 12% 的 PeSCs, 最优器件效率达到 14.11% (图 4(c), 其中 $V_{oc} = 1.028$ V, $J_{sc} = 19.35$ mA·cm⁻², FF = 71%).

为了解决 TiO₂ ETLs 需要高温烧结而无法选用柔性衬底的问题, Gheno 等 [52] 人将传统的 TiO₂ 层替换为 WO_x, 并第一次利用 IJP 技术制备了 HTLs (spiro-MeOTAD), 实现了 PeSCs (除电极外) 在低温 (< 90 °C) 大气环境下的全喷墨打印. 同时, 他们利用 Owens-Wendt-Rabel and Kaelble (OWRK) 法分析了油墨的卤素离子化学配比、衬底表面能与油墨黏度对润湿过程的影响. 经过研究发现: 与只含碘的钙钛矿油墨相比, 氯离子可以提高钙钛矿油墨的润湿性, 会使油墨更好地浸渍到衬

底表面; 将印刷有 WO_x 的衬底储存在氮气环境中也有利于油墨的扩散; 经过优化, 质量浓度为 50% 的钙钛矿油墨具有相对较高的黏度, 最适合于 IJP 工艺. 此后, 通过对各层打印参数的调整, 他们制备了满足工业化流程要求的高效 PeSCs 器件 ($U_{oc} = 0.744$ V, $J_{sc} = 22.1$ mA·cm⁻², FF = 65%, PCE = 10.7%), 但此类器件的回滞效应十分明显, 仍待进一步优化.

4 总结与展望

IJP 传统上用于图形和出版行业, 已被证明是一种有效的制造太阳能电池技术. 虽然 IJP 在 PeSCs 制造方面的探索才刚刚开始, 但是已经有很多研究者进行了不同方面的研究. 基于 IJP 技术制备的 PeSCs 的性能与结构如表 1 所列. 利用 IJP

表 1 基于 IJP 技术制备的 PeSCs 的性能与结构
Table 1. Summary of structure and performance of inkjet printed PeSCs.

IJP层	器件结构	面积/cm ²	性能				参考文献
			V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF/%	PCE/%	
Top electrode and active layer	Glass/FTO/TiO ₂ /MAPbI ₃ (IJP)/C(IJP)	0.15	0.95	17.20	71.0	11.60	[38]
Active layer	Glass/FTO/com-TiO ₂ /meso-TiO ₂ /MAPbI ₃ (IJP)/spiro-MeOTAD/Au	0.04	0.91	19.55	69.0	12.30	[39]
Active layer	Glass/FTO/com-TiO ₂ /meso-TiO ₂ /ZrO ₂ /Perovskite (IJP)/C	0.16	0.84	15.30	65.7	8.47	[40]
Active layer	Glass/ITO/PEDOT:PSS/PbI ₂ -(2MA:1FA)I(IJP)/PCBM/Al	—	0.87	18.77	68.0	11.10	[42]
Active layer	Glass/ITO/PEDOT:PSS/Pb(OAc) ₂ -CH ₃ NH ₃ I(IJP)/PCBM/Al	—	0.50	4.28	44.4	0.94	[43]
Active layer	Glass/FTO/com-TiO ₂ /MAPbI ₃ (IJP)/spiro-MeOTAD/Au	0.09	1.00	18.40	56	11.30	[44]
Active layer	Glass/FTO/TiO ₂ /C ₆₀ /MAPbI ₃ (IJP)/spiro-MeOTAD/Au	0.04	1.08	22.71	69.58	17.04	[45]
Active layer	Glass/FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /PbI ₂ (IJP) + MAI(Vapor)/Au	4	1.04	20.40	62.57	13.27	[45]
		2.02	1.06	21.88	76.5	17.74	
Active layer	Glass/FTO/TiO ₂ /Cs _{0.1} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.9} Pb(Br _{0.17} I _{0.83}) ₃ (IJP)/spiro-MeOTAD/Au	0.09	1.06	21.5	67	12.9	[47]
Active layer	LDS(IJP)/Glass/FTO/TiO ₂ /Cs _{0.1} (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{0.9} Pb(Br _{0.17} I _{0.83}) ₃ (IJP)/spiro-MeOTAD/Au	0.09	1.06	21.5	67	9.4	[48]
Active layer	glass/ITO/NiO _x /Cs _x (FA _{0.83} MA _{0.17}) _{1-x} Pb(Br _{0.15} I _{0.85}) ₃ (IJP)/C ₆₀ /BCP/Au	0.105	1.09	22.7	79.0	19.5	[49]
Top electrode	ITO/PEDOT: PSS/CH ₃ NH ₃ PbCl _{3-x} I _x /PC ₆₁ BM/PEI/AgNW(IJP)	0.09	1.04	18.17	75	14.17	[50]
ETLs and active layer	Glass/FTO/com-TiO ₂ /meso-TiO ₂ (IJP)/perovskite (IJP)/spiro-MeOTAD/Au	<1	1.05	22.65	76.3	18.29	[51]
ETLs, active layer and HTLs	ITO/WO _x (IJP)/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x (IJP)/spiro-MeOTAD(IJP)/Au	—	0.744	22.1	65	10.7	[52]

技术将钙钛矿前驱体渗透至介孔结构中, 已取得了良好的效果. 油墨的进一步发展表明, 碳电极和钙钛矿前驱体等多种功能材料可以使用一步 IJP 法, 简化了生产流程, 节约了成本. 此外, IJP 在平面 n-i-p 和 p-i-n 器件方面也取得了一定的成功. 通常, 钙钛矿薄膜的形成需要额外的溶剂萃取步骤, 然而打印后立即执行真空退火步骤已被证明可以改善薄膜形貌, 从而去除了溶剂萃取过程. 到目前为止, 关于 IJP 技术在 PeSCs 的应用中除了一部分关于钙钛矿油墨的研究外, 只有少量的关于电极、HTLs 和 ETLs 的报道. 因此关于 IJP PeSCs 还需要进一步研究.

可以预见的是, 无论钙钛矿层本身的打印, 还是载流子传输层或者其他功能层的打印, 都需要开发专门用于 IJP 的油墨. 特别是想要在平面结构中形成无缺陷的均匀薄膜, 仍然具有很强的挑战性. 目前来讲, 使用 IJP 制作 PeSCs 最大的困难在于油墨的早期开发和印刷参数的优化. 成功的 IJP 依赖于的一组复杂参数的相互作用, 如液滴产生的电压波形、液滴间距和体积、印刷层数、衬底的表面温度、印刷时的环境条件、油墨黏度和沉积温度等. 特别是油墨的波形和接触角很少被深入研究. 在 IJP 中优化打印条件需要大量的工作, 对于每一组新油墨, 都必须重复这些工作. 另外, 如何打印形成不受腐蚀反应的高稳定性电极, 也有待进一步的研究. 此外, 值得注意的是, 目前处于实验阶段的 PeSCs 衬底仍普遍是刚性的玻璃, 其脆性不仅限制了最终产品的柔性, 而且对工业化的卷对卷生产形成很大的制约. 因此, 开发出更适合的廉价柔性基板 (如金属网格) 也是 IJP 技术急需解决的问题.

总之, IJP 因具备图案化功能、提高产品质量、降低制造成本、操作环境简单等优点, 其在 PeSCs 制造从实验室规模转化为大规模生产中扮演了不可替代的角色. 为尽快推进 PeSCs 的商业化, 今后 IJP PeSCs 研究的热点可能会集中在: 1) 效率的进一步提升; 2) 稳定性的进一步提升; 3) 完全避免电池的回滞效应; 4) 模块化电池的优化; 5) 柔性器件的开发.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Chilvery A K, Batra A K, Yang B, Xiao K, Guggilla P, Aggarwal M D, Surabhi R, Lal R B, Currie J R, Penn B G 2015 *J. Photon. Energy* **5** 57402
- [3] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [4] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [5] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [6] Kim J, Lee S H, Lee J H, Hong K H 2014 *Phys. Chem. Lett.* **5** 1312
- [7] Peng X J, Yuan J, Shen S, Gao M, Chesman A S R, Yin H, Cheng J S, Zhang Q, Angmo D 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703704
- [8] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [9] 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
- [10] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [11] 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 I 2013 *Nature Photon.* **7** 486
- [12] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [13] Nie W, Tsai H, Asadpour R, Neukirch A J, Gupta G, Crochet J J, Chhowalla M, Tretiak S, Alam M, Wang H, Blancon J C, Neukirch A J, Gupta G, Crochet J J, Chhowalla M, Tretiak S, Alam M, Wang H, Mohite A D, 2015 *Science* **347** 522
- [14] Jiang Q, Chu Z, Wang P, Yang X, Liu H, Wang Y, Yin Z, Wu J, Zhang X, You J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703852
- [15] 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 2017 *Science* **356** 1376
- [16] NREL 2019 *Best Research-Cell Efficiencies* <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2019-03-04]
- [17] Liang C, Zhao D, Li Y, Li X, Peng S, Shao G, Xing G 2018 *Energy Environ. Mater.* **1** 221
- [18] Liu T, Chen K, Hu Q, Zhu R, Gong Q 2016 *Adv. Energy Mater.* 1600457
- [19] Niu G, Guo X, Wang L 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8970
- [20] Wu Y, Islam A, Yang X, Qin C, Liu J, Zhang K, Peng W, Han L 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2934
- [21] Liu T, Zhou Y, Hu Q, Chen K, Zhang Y, Yang W, Wu J, Ye F, Luo D, Zhu K, Padture N P, Liu F, Russell T, Zhu R, Gong Q 2017 *Sci. China: Mater.* **60** 608
- [22] Liu J, Wu Y, Qin C, Yang X, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W, Chen W, Han L 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2963
- [23] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2448
- [24] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [25] Chen Q, Zhou H P, Hong Z R, Luo S, Duan H S, Wang H H, Liu Y S, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [26] Singh M, Haverinen H M, Dhagat P, Jabbour G E 2010 *Adv. Mater.* **22** 673
- [27] Roldán-Carmona C, 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
- [28] Basaran O A, Gao H, Bhat P P 2013 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **45** 85
- [29] Derby B 2010 *Annu. Rev. Mater. Res.* **40** 395
- [30] Clay K, Gardner I, Bresler E, Seal M, Speakman S 2002 *Circuit World* **28** 24

- [31] van den Berg A M, de Laat A W, Smith P J, Perelaer J, Schubert U S 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 677
- [32] Tian D L, Song Y L, Jiang L 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 5184
- [33] Yin Z, Huang Y, Bu N, Wang X, Xiong Y 2010 *Sci. Bull.* **55** 3383
- [34] Cao X, Wu F, Lau C, Liu Y, Liu Q, Zhou C 2017 *ACS Nano* **11** 2008
- [35] Kuang M X, Wang L B, Song Y L 2014 *Adv. Mat.* **26** 6950
- [36] Calvert P 2001 *Chem. Mater.* **13** 3299
- [37] Hwang K, Jung Y S, Heo Y J, Scholes F H, Watkins S E, Subbiah J, Jones D J, Kim D Y, Vak D 2015 *Adv. Mater.* **27** 1241
- [38] Wei Z H, Chen H N, Yan K Y, Yang S L 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 13239
- [39] Li S G, Jiang K J, Su M J, Cui X P, Huang J H, Zhang Q Q, Zhou X Q, Yang L M, Song Y L 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9092
- [40] Hashmi S G, Martineau D, Li X, Ozkan M, Tiihonen A, Dar M I, Sarikka T, Zakeeruddin S M, Paltakari J, Lund P D 2017 *Adv. Mater. Technol.* **2** 1600183
- [41] Hashmi S G, Tiihonen A, Martineau D, Ozkan M, Vivo P, Kaunisto K, Ulla V, Zakeeruddin S M, Grätzel M 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4797
- [42] Bag M, Jiang Z, Renna L A, Jeong S P, Rotello V M, Venkataraman D 2016 *Mater. Lett.* **164** 472
- [43] Jiang Z, Bag M, Renna L, Jeong S P, Rotello V, Venkataraman D 2016 *HAL* 01386295
- [44] Mathies F, Abzieher T, Hochstuhl A, Glaser K, Colsmann A, Paetzold U W, Hernandez-Sosa G, Lemmer U, Quintilla A 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 19207
- [45] Liang C, Li P, Gu H, Zhang Y, Li F, Song Y, Shao G, Mathews N, Xing G 2018 *Solar RRL* **2** 1700217
- [46] Li P, Liang C, Bao B, Li Y, Hu X, Wang Y, Zhang Y, Li F, Shao G, Song Y 2018 *Nano Energy* **46** 203
- [47] Mathies F, Eggers H, Richards B S, Hernandez-Sosa G, Lemmer U, Paetzold U W 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 1834
- [48] Schliske S, Mathies F, Busko D, Strobel N, Rödlmeier T, Richards B S, Lemmer U, Paetzold U W, Hernandez-Sosa G, Klampaftis E 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 764
- [49] Abzieher T, Moghadamzadeh S, Schackmar F, Eggers H, Sutterlüti F, Farooq A, Kojda D, Habicht K, Schmager R, Mertens A, Azmi R, Klohr L, Schwenzer J A, Hetterich M, Lemmer U, Richards B S, Powalla M, Paetzold U W 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1802995
- [50] Xie M, Lu H, Zhang L, Wang J, Luo Q, Lin J, Ba L, Liu H, Shen W, Shi L 2018 *Solar RRL* **2** 1700184
- [51] Huckaba A J, Lee Y, Xia R, Paek S, Bassetto V C, Oveisi E, Lesch A, Kinge S, Dyson P J, Girault H 2019 *Energy Technol.* **7** 317
- [52] Gheno A, Huang Y, Bouclé J, Ratier B, Rolland A, Even J, Vedraïne S 2018 *Solar RRL* **2** 1800191

SPECIAL TOPIC—Perovskite optoelectronic devices and physics

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects^{*}Xia Jun-Min[#] Liang Chao[#] Xing Gui-Chuan[†]

(Joint Key Laboratory of the Ministry of Education, Institute of Applied Physics and Materials Engineering,
University of Macau, Macau 999078, China)

(Received 5 March 2019; revised manuscript received 24 March 2019)

Abstract

In the field of photovoltaic materials, perovskite has attracted extensive attention during the past years, owing to its excellent photovoltaic properties, including high charge carrier mobility, low exciton binding energy, long charge carrier diffusion length, broad light absorption spectrum, large absorption coefficient, and low-cost solution processability. However, due to the limitations of film preparation methods (typical spin coating), industrial large-scale production of perovskite solar cells is still in infancy. The inkjet printing technology is a significant manufacturing technology developed from home and office printing and widely used in various printing electronics industries. Compared with other deposition methods, it possesses many advantages, including low cost, high material utilization, high patterning precision, etc. As a direct writing technology, the inkjet printing has shown great industrial potential and is expected to be employed in the industrialization of perovskite solar cells. In this paper, we review the research progress of perovskite solar cells fabricated via the inkjet printing and the application of inkjet printing technology to various functional layers (electrode, hole transport layer, electron transport layer, perovskite active layer). Finally, the challenges of inkjet printed perovskite solar cells at this stage are discussed, and the commercialization direction of inkjet printed perovskite solar cells is also pointed out.

Keywords: inkjet printing technology, perovskite, solar cells, large-scale manufacturing

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190302

^{*} Project supported by the Macau Science and Technology Development Funds, China (Grant Nos. FDCT-116/2016/A3, FDCT-091/2017/A2, FDCT-014/2017/AMJ), the Research Grants from University of Macau, China (Grant Nos. SRG2016-00087-FST, MYRG2018-00148-IAPME), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91733302, 61605073, 2015CB932200), and the Young 1000 Talents Global Recruitment Program of China.

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: gxing@umac.mo